

300.0 30

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

PLANK JENŐ
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUZÁGH ALADÁR CSÚRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTÉK

PLANK JENŐ majd BASKAI ERNŐ

L. ÉVFOLYAM.

BUDAPEST
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY UTCA 16. SZ.)

1948

TARTALOMJEGYZÉK.

Közlemények.

	Oldal.
<i>Baskai Ernő</i> : Érdekes berlinikék reakció... ..	41
<i>Baskai Ernő</i> : Munkatársainkhoz és olvasóinkhoz	61
<i>Bitskei József</i> : Tizednormál nátriumhipoklorit oldat készítése és eltartása	97
<i>Bitskei József és Főrhénc Magdolna</i> : Karminsav és indol mint oxidimetriás indikátor	99
<i>Bitskei József és Kottász József</i> : Ólommeghatározás feltárásos módszerrel	44
<i>Bitskei Zoltán és Petrich Károly</i> : A hidrazin-szulfát meghatározása hipokloritos titrálással	150
<i>Csűrös Zoltán</i> : Nitro csoportos előhívott festékek alkáli érzékenysége	26
<i>Csűrös Zoltán</i> : Karbamidos nyomópép maró hatása fémszítán	33
<i>Csűrös Zoltán és Rusznák István</i> : Xanthogenátok termékei aromás nitro- és amino-vegyületekkel	66
<i>Fvva Ferenc</i> : Elektród potenciál mérések az olvadék elektrolízisnél	113
<i>Főrhénc Magdolna</i> : L. <i>Bitskei József</i>	99
<i>Győrffy Zsuzsánna</i> : L. <i>Vargha László</i>	6
<i>Hanák Mária</i> : L. <i>Rapszky</i>	38
<i>Hertelendi László</i> : A nikotinsav (β -piridinkarbonsav) oldáscsökkenő hatása fémekre	89
<i>Hertelendi László</i> : A nikotinsav (β -piridinkarbonsav) oldhatóságáról	135
<i>Kottász József</i> : L. <i>Bitskei József</i>	44
<i>Lányi Béla</i> : A Grote—Krekeler-féle kénmeghatározó készülék módosítása	109
<i>Mester László</i> : Glükozidok bontása ózonnal	125
<i>Mérei Kálmán</i> : Néhány új kémiai előadási kísérlet, eszköz és szemléltetési mód	81
<i>Mérei Kálmán</i> : Néhány új elektrokémiai előadási kísérlet ...	146
<i>Náray-Szabó István</i> : Izomorfia és testvérszerkezetek	63
<i>Neugebauer Jenő</i> : A nézsai bauxit nehéz feltárhatóságának magyarázata krisztallográfiai vizsgálat alapján	102
<i>Papp Elemér és H. Pogány Judit</i> : Vizsgálatok a K_2CO_3 — $KHCO_3$ -oldatok kémiai egyensúlyának változásával kapcsolatban.	12
<i>Petrich Károly</i> : L. <i>Bitskei József</i>	150

<i>Plank Jenő</i> : Az ötvenedik évfolyam	1
<i>Plank Jenő</i> : Cérium koloriméteres meghatározása. (II.)	141
<i>Pogány Judit</i> : <i>L. Papp Elemér</i>	12
<i>Rapszkiné, dr. Hanák Mária</i> : Nagyági hessit kémiai vizsgálata	38
<i>Rusznák István</i> : <i>L. Csűrös Zoltán</i>	66
<i>Vargha László és Györffy Zsuzsánna</i> : Új alkamin-származékok szintézise	6

Szakirodalom.

Bölcész vagy műszaki doktori értekezés.

<i>Bozó János</i> : Lupinus magvak alkaloid mentesítése. Közli: <i>Schwalm György</i>	136
<i>Érdi Henrik</i> : A vas rozsdásodása és a védőréteggépződés. Közli: <i>Schwalm György</i>	21
<i>Csiba Lajos</i> : A <i>Septoria lycopersici</i> Spg. biokémiája és a kártetele elleni védekezés. Közli: <i>Beyer Ottó</i>	104
<i>Vastagh Gábor</i> : Az aneurin (B ₁ -vitamin) meghatározása élelmiszerekben és vitamin-készítményekben. Közli: <i>Zakar Pál</i>	55

Könyvismertetés.

<i>Erdey-Gruz Tibor</i> : Vegyszerismeret. Közli: <i>Plank Jenő</i>	23
<i>Mérei Kálmán és Zádor Ernő</i> : Áruismeret és vegytan. Közli: <i>Csűrös Zoltán</i>	139
<i>Plank Jenő</i> : Szervetlen kémiai elemzési módszerek. — I. rész. Minőségi elemzés. Közli: <i>Baskai Ernő</i>	57
<i>Vas Károly</i> : Élelmiszerek és élvezeti cikkek vizsgálata. Közli: <i>Becker Jenő</i>	106

Lapszemle.

37, 54, 58—60, 96, 98, 103, 107—8, 112, 124, 140, 152

Jelentés a szakosztály üléseiről 60, 108, 152

300.038

E 1726

(1939-1944)

50
944

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

PLANK JENŐ
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA BUZÁGH ALADÁR CSÜRÖS ZOLTÁN
DOBY GÉZA SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1944. JANUÁR—FEBRUÁR

L. ÉVFOLYAM, 1—2. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1944

TARTALOM.

	Oldal
<i>Plank Jenő</i> : Az ötvenedik évfolyam	1
<i>Vargha László és Györffy Zsuzsánna</i> : Új alkamin-származékok szintézise	6
— Über die Synthese von neuen Alkamin-Derivaten	11
<i>Papp Elemér és H. Pogány Judit</i> : Vizsgálatok a K_2CO_3 — $KHCO_3$ -oldatok kémiai egyensúlyának változásával kapcsolatban	12
— Untersuchungen über die Veränderung des chemischen Gleichgewichtes von K_2CO_3 — $KHCO_3$ Lösungen	21
<i>Érdi Henrik</i> : A vas rozsdásodása és a védőrétegképződés	21
Könyvismertetés	23

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

L. KÖTET.

1944. JANUÁR—FEBRUÁR.

1—2. FÜZET.

Az ötvenedik évfolyam.

A Magyar Chemiai Folyóirat ötvenedik évfolyama indul meg e füzetel.

A most dúló világháború hatodik esztendejében, amikor a megpróbáltatások és háborús nehézségek nyomasztó súllyal borulnak ráink, néhány percre felejtjük el mindezt és örülünk, hogy az ismételt feltornyosuló akadályok ellenére is sikerült az elsőnek megindult magyar kémiai szaklapot megszakítás nélkül fenntartani és az 50. évfolyamig eljutni.

Ez alkalommal tekintsünk vissza a multra, a folyóirat megindulásától, a küzdelmes éveken végig, a mai napig.

Amikor a Királyi Magyar Természettudományi Társulat kebelében *Ilosvay Lajos* indítványára szakosztályok létesültek, *Than Károly* vezetésével chemia-ásványtani szakértekezlet alakult (1891). Rövidesen kitünt, hogy az eredményes működéshez nagyobb függetlenség szükséges és chemiai szaklap nélkülözhetetlen. Ezért az 1893 év októberében *Than Károly* a Társulat választmánya elé terjesztett javaslatában a chemia-ásványtani szakértekezletnek szakosztállyá való átalakulását és a szakosztály értesítőjeként megjelenő kémiai szaklap megindítását indítványozta. Előterjesztésében a szaklap megindításához szükséges anyagi alapot 500 előfizető esetében 1000—1500 forint társulati segéllyel biztosítottak jelentette ki. A választmány 1894 évi januári ülésén elfogadta az indítványt és a megindítandó kémiai szaklap támogatására legfeljebb évi 1500 forint segélyt engedélyezett.

Ilyen előzmények után és *Than Károly* 1000 forintos alapítványával biztosítva volt az anyagi alap és 1895 év januárjában megjelent a *Magyar Chemiai Folyóirat* első füzete. Ennek első lapján az „Olvasóinkhoz” című beköszöntőben a következőket olvashatjuk:

„A Kir. Magyar Természettudományi Társulatnak, a magyarországi Gyógyszerész-egyletnek, a hazai chemikusoknak, gyógyszerészeknek és általában a chemia pártolóinak erkölcsi és anyagi támogatása lehetővé tette e szaklapnak, a Magyar Chemiai Folyóiratnak létesítését.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakértekezlete még 1893-ban bizottságot jelölt ki az előmunkálatokra; ugyane bizottságot egyelőre azzal is megbízta, hogy a lap szellemi irányára felügyeljen és mint szerkesztő-bizottság is működjék.

E bizottság elnöke *Dr. Than Károly* főrendiházi tag, a tud. egyetemen a chemia r. tanára.

A szaklap szerkesztő-bizottságának tagjai a következő szak-
férfiak:

Dr. Ilosvay Lajos a műegyetemen a chemia r. tanára,

Dr. Jármay Gyula fő- és székvárosi gyógyszerész,

K. Karlovsky Geyza a „Gyógyszerészi Közlöny“ szerkesztője,

Dr. Lengyel Béla a tud. egyetemen a chemia r. tanára,

Dr. Wartha Vince a műegyetemen a chemia r. tanára.

A lap szerkesztésével **Dr. Winkler Lajos** tud. egyetemi m. ta-
nárt bízták meg.

A továbbiakban arról van szó, hogy a folyóirat havonként két
ívnyi terjedelemben jelenik meg, ebből egy ív a szoros értelemben
vett folyóirat. A folyóiratban közlésre kerülnek: 1. önálló kisebb
eredeti chemiai dolgozatok, 2. rövid kivonata minden hazai chemiai
dolgozatnak, mely más helyen jelent meg, 3. kivonatos ismertetése a
korszakot alkotó bel- és külföldi fölfedezéseknek és vizsgálatoknak,
4. fontosabb chemiai szakmunkák ismertetése, 5. vegyes rovat a be-
érkezett kérdésekre adandó válaszok számára.

A havonként kiadandó második ív „Melléklet“ címen nagyobb
terjedelemben és összefüggőleg a chemia valamely speciális részét
tárgyalja. Így lehetőleg évfolyamonként egy-egy szakmunkához jut-
nak az előfizetők.

Ugyanezen évfolyam második füzetében „A Magyar chemiai
folyóirat szellemi munkájának szervezete“ cím alatt megtaláljuk a
munkatársaknak szóló utasításokat, valamint a szerkesztés gyakorlati
lebonyolításának tervezetét.

„Főszempont lesz, kivált kezdetben, hogy a folyóirat tekintetbe
vegye az olvasók nagy részének tudományos színvonalát és gyakor-
lati igényeit. Ehhez képest, kivált eleintén, nem annyira az új tár-
gyak megválasztására fektetendő a főszűly, mint inkább olyanokra,
amelyek igen fontosak, ha régebbiek is, de az olvasók érdeklődését
felkeltik. A folyóirat főfeladata lesz eleintén olyan szakemberek
színvonalának emelése, kik pályájuknál fogva chemiai oktatásban
már részesültek, de ekkor szakmájuknak fontosabb részeibe a kivá-
natos részletességgel és közvetlenséggel be nem hatolhattak. Ennél-
fogva az első években irányadónak kell lenni a didaktikai szem-
pontnak.“

Ugyanitt körvonalazza a szerkesztő-bizottság a külföldi dolgo-
zatok kivonatainak közlésére vonatkozó szempontokat. Az ismertetésre
szakférfiak kérettek fel, akik saját szűkebb tudományszakukat érintő
nevezetes eseteket figyelemmel kísérik és referálják. A szerkesztő-
bizottság 14 szakcsoportot (általános-, anorganikus-, organikus-, fizikai-,
analitikai-, gyógyszerészi-, törvényszéki-chemia, stb.) állapított meg
és a munka elvégzésére rovatvezetőket kért fel.

A harmadik évfolyammal **Ilosvay Lajos** és **Molnár Nándor**
vették át a szerkesztés feladatát. Beköszöntőjükben a felmerült nehéz-
ségekre utalva, ezt írják:

„... Szaklapunk a kezdet nehézségeivel szerencsésen megküzdött,
de azért sorsát még mindig nem mondhatjuk biztosnak. A munkatársak
érdeklődése talán nagyobb ma, mint volt kezdetben, ellenben

a pártolók száma fogyóban van... Közművelődési állapotainkról nem szabad olyan bizonyítványt állítani ki, hogy Magyarországon a XIX. század végén még egyetlen chemiai szaklap sem tartható fenn... Lehetetlennek tartjuk, hogy Magyarország chemikusai, gyógyszerészei, tanárai, orvosai s általában azok, akik a chemiát önmagáért vagy az általa segített célokért művelik, oly kevesen legyenek, vagy szellemi és anyagi tőkének oly csekély értékével rendelkezzenek, hogy egy havi folyóirat sorsát ne biztosíthassák...“

A szerkesztők és a lap munkatársainak lelkes és fáradszaktalan tevékenysége azonban elhárította a veszélyt, a folyóirat, ha néha késedelemmel is, az ígért terjedelemben megjelent.

A XII. kötetben jelentik a szerkesztők, hogy haladás észlelhető. Az önálló vizsgálatokon alapuló munkák száma mind nagyobb, de ezeknek közlésével a külföldi dolgozatok ismertetésére alig marad hely. Ennek áthidalására kérik a munkatársakat, hogy közleményeiket fogalmazzák még tömörebben, különben a kitűzött célokat nem tudják megvalósítani.

A III—XVII. évfolyamig *Ilosvay Lajos* és *Molnár Nándor* együttesen látták el szerkesztői teendőket. A XVIII—XIX. évfolyamot *Ilosvay* egyedül szerkesztette, majd *Lengyel Béla* halála után a chemia-ásványtani szakosztály elnökévé választatván, 17 évi érdemdús szerkesztői tevékenysége után egy évig *Zemplén Géza*, utána két évig *Halmi Gyula* volt a szerkesztő. 1917-ben *Balló Rezső* vette át a szerkesztést. Az 1919-es évben *Incze György* volt a szerkesztő és amikor 1920 évi június 2-án a Tanácsköztársaság idejében feloszlott szakosztály újból megalakult, a szakosztály bizalma felém fordult és a XXVI. évfolyammal átvettem a folyóirat szerkesztését.

A folyóirat megindulásakor a szervező-bizottság mint szerkesztő-bizottság működött tovább. Ezt a megoldást továbbra is fenntartani célszerűnek látszott oly módon, hogy 5—7 bizottsági tag a mindenkori szakosztályi elnök vezetésével a szerkesztőt munkájában segítették, ha erre szükség volt, illetve vállalták a lap szellemi irányáért a felelősséget. A szerkesztő-bizottság az évek folyamán természetesen változott a tagok lemondása, vagy elhalálozása miatt. Az eltelt 49 év alatt a már említettekén kívül helyet foglaltak a szerkesztő-bizottságban *Franzenau Ágoston*, *Winkler Lajos*, *Fabinyi Rudolf*, *Nuricsán József*, *Kosutány Tamás*, *Szarvasy Imre*, *Weszelszky Gyula*, *Buchböck Gusztáv*, *Pfeiffer Ignác*, *Bugarszky István*, *Sigmond Elek*, *Varga József*, *Zemplén Géza*, *Doby Géza*, *Mauthner Nándor*, *Széki Tibor*, *Csürös Zoltán* és *Binder-Kotrba Géza*.

A XII. évfolyamban bejelentett örvendetes fejlődés tovább tartott, az eredeti dolgozatok száma folytonosan növekedett és a folyóirat lassan valóságos magyar nyelvű tudományos folyóirattá alakult. Ezzel, miután terjedelmét növelni nem volt lehetséges, a külföldi dolgozatok referálása mindjobban csökkent. A XXI. évfolyamban (1915) már alig jelent meg néhány kivonatot és két évvel később a külföldi lapszemle teljesen megszűnt.

A folyóirat megindulásakor tervbe vett mellékletek kiadása eredményesnek bizonyult, mert az önálló kötetek a magyar szakrodalom hiányait pótolták. Az első évfolyam mellékleteként megjelent

Than Károly-nak „*A qualitativ chemiai analysis elemei*“ c. munkája, nem az ígért 12, hanem 14½ iv terjedelemben. Ugyanilyen lapszámmal jelent meg „*A quantitativ chemiai analysis elemei*“ c. munka Lengyel Bélától, mint a II. évfolyam melléklete. A III. évfolyam melléklete volt Felletár Emil és Jáhn József-nek „*A törvénytudományi chemia elemei*“ c. 243 oldalas könyve, Nurincsan József pedig megírta a két kiadást is megért „*Útmutatás a chemiai kísérletezésben*“ c. 251 oldalas könyvet, mint a IV. évfolyam mellékletét. E szép, zavartalan sorban azután zökkenő következett be. Tervbe volt véve Winkler Lajos-nak „*Gyógyszerészi chemia*“ c. munkája két kötetben az V. és VI. évfolyam mellékleteként. Sajnálatos körülmények folytán az ívek nagyon vontatottan jelentek meg, végül teljesen abba-maradtak és a könyv nem készült el soha. A szerkesztők sokszor kérték az előfizetők türelmét, végül Wartha Vince írt mellékletet „*Chemiai technologia*“ címmel. Ez a 177 oldalas könyv csak az első kötet volt, megjelenése a szerző betegeskedése miatt elhúzódott és a második kötetre már nem kerülhetett sor Wartha elhalálozása miatt. Eközben a szerkesztők újabb mellékleteket voltak kénytelenek megindítani, úgyhogy egyidejűleg 2—3 munkának ívei jelentek meg. Kiadásra került ily módon Sigmond Elek „*Mezőgazdasági chemia*“ja (292 lap), Ruzitska Béla „*Élelmiszerek vizsgálata*“ c. könyve (226 lap) és Kosutány Tamás „*Mezőgazdasági chemiai technologia*“ c. munkája (374 lap). A XIV—XV. évfolyam melléklete volt Bartal Aurél-nak „*Szerves készítmények előállítására*“ c. 336 oldalas könyve. A XVI—XVII. évfolyamhoz Scheitz Pál írta meg „*A minőségi chemiai analízis*“ címmel a mellékletet 258 lap terjedelemben, mely második kiadásban a szerző korai halála után, 1924-ben közreműködésemmel jelent meg. A XVII—XVIII. évfolyamhoz Gsell János írta a mellékletet „*A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*“ címmel 295 lapon, Zemplén Géza a XIX—XX. évfolyam mellékletét írta „*Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*“ címmel (349 lap). A XXI—XXII. évfolyam mellékletéül szánt „*Phisikai-chemiai mérőműszerek*“ c. munkát Buchböck Gusztáv írta, de az utolsó ívek a szerző betegeskedése miatt csak 1922-ben jelentek meg. E kötetnél jóval hamarabb készült el a XXIII. évfolyam melléklete „*A radioaktivitás*“, amit Weszelszky Gyula írt meg.

Az első világháborúnak utolsó éveiben mutatkoztak tulajdonképpen az első komoly nehézségek. Elsőizben történt meg akkor, hogy a folyóirat terjedelme nem érte el a 12 ívet. A XXIII. évfolyam 180, a XXIV. pedig már csak 155 oldalnyi. Ennek oka a súlyos gazdasági helyzet, a munkatársak katonai szolgálata és a mindennapi gondok óriási növekedése. A legválságosabb évek pedig csak ezután következtek. Már-már úgy látszott, hogy a folyóirat a koronaromlás és a „béke“ áldozata lesz. A legsilányabb papíron, vékony kötetekben jelenhetett csak meg 88, 68, 64 és 62 oldal terjedelemben. Lassú, fokozatos javulás után a XXXIII. évfolyam megint elérte a 12 ívet. Azóta egy-egy évfolyam hol néhány lappal kevesebb 12 ívnél, hol 1—2 ívvel több.

Ilyen körülmények között érthető, hogy a mellékletek is elmaradtak. Az előfizetésekből és a Társulat megcsappant segélyéből alig

lehetett a folyóirat megjelenését biztosítani. Éveken keresztül kuporgattuk a csekély pénztári maradékokat és így végre a Társulat kölcsönével a XXXVII—XXXVIII. évfolyamhoz 1931-ben megint sikerült egy mellékletet nyújtani: *Buzágh Aladár*-nak „*A kolloidok természettudományi jelentősége*“ c. munkáját (212 lap), azonban gyakorlati szempontból nem ivenként adtuk előfizetőinknek, hanem a kész kötetet továbbítottuk. A szerkesztő-bizottság azóta többször foglalkozott újabb melléklet kiadásának gondolatával. Amikor a Társulat kölcsönét visszafizetve, újabb tőkét gyűjtöttünk és egy új melléklet megírására megbízást adtunk, megint közbejött a háború.

A folyóirat szerkesztését a legválságosabb időben vettem át. Az általános fásultság a tudományos munkára is átragadt, sokszor úgyszólván könyörögnöm kellett cikkekért és így csak nagyon sovány kötetek jutottak el az előfizetőkhez. Fellendülést hozott, lapunk tartalmának külföldiek számára való megértetése céljából, 1924-ben megkezdett idegennyelvű kivonatok közlése. Az újítás hasznosnak bizonyult, mert általa nem egyszer sikerült a külföld figyelmét felhívni folyóiratunkban megjelent eredményekre. Még nagyobb jelentőségű volt az a körülmény, hogy a „*Chemisches Zentralblatt*“ 1929 óta rendszeresen referálja folyóiratunk közleményeit és így az egész világ szakemberei szerezhettek ezekről tudomást. Ez az örvendetes elismerés már több kutatót késztetett arra, hogy magyar nyelven, folyóiratunkban jelentesse meg eredményeit.

A fejlődés tehát, ha voltak is zökkenők, folytonos volt. A Magyar Chemiai Folyóirat tudományos szaklappá nőtte ki magát. A meginduláskor kitűzött szempontok odamódosultak, hogy az eredeti és önálló kutatáson alapuló közlemények képezik a folyóirat tartalmának zömét. Időnkint egy-egy összefoglaló ismertetés is megjelenik, de a külföldi irodalom kivonatos ismertetése teljesen megszűnt, nehéz is lett volna ezt úgy folytatni, hogy kielégítő legyen. Szakmunkák ismertetését mindig fenntartottuk és 1943-ban felújítottunk egy régi elvet, nevezetesen különböző magyar folyóiratokban megjelent kémiai tárgyú eredeti közleményeknek rövid kivonatban való ismertetését. Főleg doktori értekezések kivonatainak közlését óhajtjuk, mert ezek a szerző kiadásában megjelenő disszertációk gyakran értékes eredményeket tartalmaznak és feledésbe mennek, ha másutt nem jelent meg a munka. Célunk evvel a magyar kémiai tudományos munkának eredményeit bemutatni s ezért felhívással fordultunk a tudományos intézetek vezetőihez, bocsássák rendelkezésünkre az ott készült doktori dolgozatokat, vagy ezeknek kivonatát. Sajnos, sokkal kevesebb érkezett be, mint ahány munka elkészült, de köztudomású, hogy minden kezdet nehéz.

Most újból súlyos nehézségek tornyosulnak eléink. Papírhiány, katonai szolgálat nehezítik meg és késleltetik a folyóirat megjelenését. Reméljük, hogy ezek a nehézségek is elsimulnak és az 50., valamint az utána következő évfolyamok a folyóirat további virágzását bizonyítják. A magam részéről azon leszek, hogy ez megtörténjen és hiszem, hogy utódaim is erre fognak törekedni.

Plank Jenő.

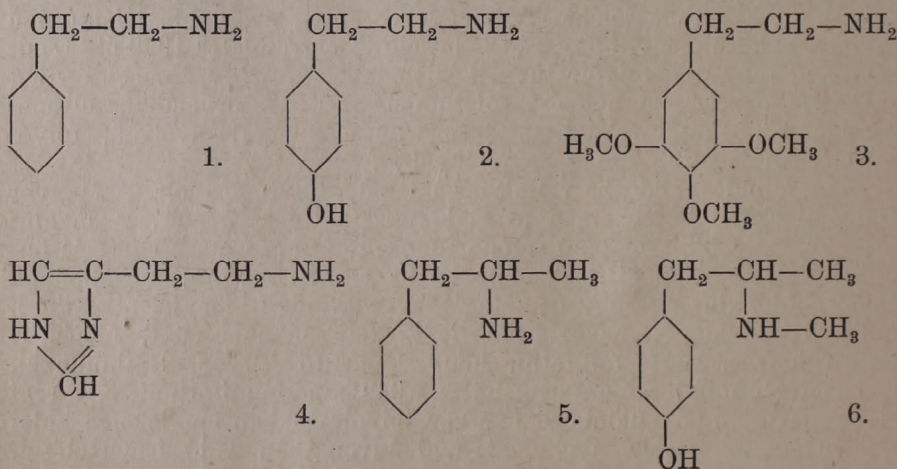
Új alkamin-származékok szintézise.

Közlemény a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézetéből, Kolozsvár.

Vargha László és Györffy Zsuzsánnától.

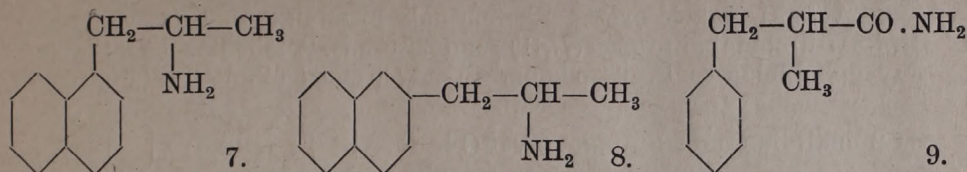
Érk. 1944. II. 7.

Az alkilaminok, vagy alkaminok bizonyos aromás és heterociklikus származékai határozott fiziológiai és farmakológiai hatással rendelkeznek, ezért közülük egyeseket a gyógyászatban is alkalmaznak. Ilyenek pl. a β -fenil-etilamin (1.), a β -(p-oxifenil)-etilamin (tyramin, 2.), a β -trimetoxifenil-etilamin (mezcalin, 3.), a β -imidazolyl-etilamin (histamin, 4.), az 1-fenil-2-amino-propán (centedrin, aktedron, benzedrin, 5.) és az 1-p-oxifenil-2-metilamino-propán (veritol, 6.), amely vegyületek részben a növény- és állatvilágban is előfordulnak, részben pedig szintézis útján állítottak elő.



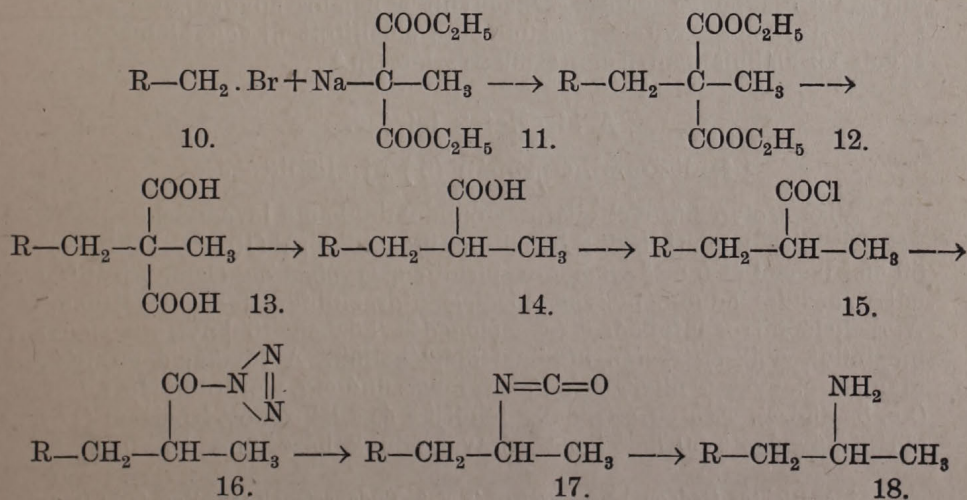
Bár az alkaminok fiziológiai és farmakológiai hatása sok tekintetben hasonlóságot mutat, mégis a különféle gyökökkel helyettesített származékok között gyakran lényeges különbségek állapíthatók meg. A hatás tehát a kémiai szerkezet függvénye, melynek törvényszerűségei azonban ma még kevésbé ismertek. A kémiai szerkezet és fiziológiai hatás közötti összefüggések tanulmányozása részben a kémikus, részben a fiziológus feladata, a módszer pedig abban áll, hogy a kémikus ismert szerkezetű hatóanyagok kémiai szerkezetét tervszerűen megváltoztatja, a fiziológus pedig megvizsgálja az előállított új vegyületek hatását.

A vázolt gondolatmenettel kapcsolatban minket elsősorban az 1-fenil-2-amino-propán (5.) érdekelt, mely a gyógyászatban benzedrin, aktedron, centedrin, stb. néven ismeretes. Célul tűztük ki a még ismeretlen 1-(α -naftil)- és 1-(β -naftil)-2-amino-propán (7., 8.) szintézisét, amely vegyületek csak abban különböznek az 5.-től, hogy bennük a fenilgyök helyett α -, illetőleg β -naftilgyökök foglalnak helyet.



E naftalinszármazékok szintézisénel követendő módszer és a kiinduló anyagok megválasztására vonatkozólag kiinduló pontul szolgáltak a fenilszármazék (5.) előállítására alkalmazott módszerek. Ez utóbbi vegyület előállítására az irodalomban több eljárás található, melyek közül minket elsősorban az *Edeleano*-féle érdekelt, mert ez alkalmasnak látszott az említett naftalinanalógok (7., 8.) előállítására is. *Edeleano* metil-benzil-ecetsavamidot (9.) brómmal Hoffmann-féle lebontásnak vetett alá, melynek folyamán a közölt kísérleti adatok szerint 65% termeléssel kellene 5-nek keletkeznie.¹ Azonban mikor egyikünk e kísérletet megismételte, megközelítőleg sem sikerült a megadott 65%-os termelést elérni, ami főleg arra vezethető vissza, hogy mellékreakció folytán aránylag nagymennyiségű brómtartalmú termék keletkezik.

További kísérleteink során 5. előállítása végett *C. Naegeli* és munkatársai által módosított *Curtius*-féle lebontáshoz² folyamodtunk, amely módszer preparatív szempontból sokszor előnyösebb, mint a Hoffmann-féle. A metilmalonsav-dietilészterből (11.) és benzilkloridból (10., R = C₆H₅-) könnyen előállítható, az irodalomban már leírt benzil-metil-ecetsavból (2-metil-3-fenil-propionsav, 14.)³ annak kloridjában (15.), valamint tiszta állapotban nem izolált azidján (16.) és az izociánáton (17.) keresztül valóban sikerült is az 1-fenil-2-amino-propánt (5.) mintegy 70%-os termeléssel tiszta állapotban előállítani. A szintézis menetét, mely e vegyület technikai előállítására is alkalmasnak látszik, a 10–18. képletsorozat (R = C₆H₅-) tünteti fel.


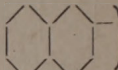


¹ *L. Eddeleano*, B. 20, 618 (1884).

² *C. Naegeli* és munkatársai, H. 12, 205, 227, 894 (1929), 15, 49, 60 (1932).

³ *M. Conrad*, C. A. Bischoff, A. 204, 178 (1880).

A fenti reakciósorozat alkalmasnak bizonyult az 1-(α -naftil)- és 1-(β -naftil)-2-amino-propán (7., 8.) szintézisére is. A lebontáshoz kiinduló anyagokul felhasznált, az irodalomban még le nem írt 2-metil-3-(α -naftil)-

és 2-metil-3-(β -naftil)-propionsavat (14., R = , illetve )

szintén a 2-metil-3-fenil-propionsav (14., R = C₆H₅—) analógiájára állítottuk elő metil-malonészterből és α -, illetve β -brómmetil-naftalinból (10., R = α -naftil, illetve β -naftil). A közbeeső termékeként keletkező 1-(α -naftil)-, illetve 1-(β -naftil)-propán-2-dikarbonsav-dietilészter (12.) és 1-(α -naftil)-, illetve 1-(β -naftil)-propán-2-dikarbonsav (13.) szintén e munkálatok folyamán állítottak elő elsősorban. A 2-metil-3-(α -naftil)- és 2-metil-3-(β -naftil)-propionsavból — a *Naegeli* által módosított *Curtius*-féle eljárást alkalmazva — a megfelelő savkloridokon (15.), azidokon (16.) és izociánátokon (17.) keresztül jó termeléssel keletkeztek az említett aminok (7. és 8.). Ezek vákuumban bomlás nélkül desztillálható, vízben oldhatatlan folyadékok, melyek sósavval és kénsavval jól kristályosodó sókat képeznek, jellemzésükre kristályos acetilszármazékaikat is előállítottuk.

Az új aminok (7. és 8.) farmakológiai vizsgálatát *dr. Méhes Gyula* egyetemi nyilv. r. tanár úr (Kolozsvár) volt szíves elvégezni, amiért neki e helyen is hálás köszönetet mondunk. E vizsgálatokból, melyek részletes eredményei más helyen fognak megjelenni, kitűnt, hogy az 1-fenil-2-amino-propán (5.) fenilgyökének α -naftil-, illetve β -naftilgyökkel való helyettesítése (7. és 8.) kedvezőtlenül befolyásolja annak értékes farmakológiai sajátságait. Ugyanis az utóbbi két anyag, melyek sósavas sóik alakjában nyertek alkalmazást, patkányokon nem mutatták a fenilszármazéknak (5.) a központi idegrendszerre gyakorolt izgató hatását, illetve az izgalmat, vagy görcsöt kiváltó adag mindkét anyagnál csaknem azonosnak bizonyult a halálos adaggal.

A reakciók kivitelét, valamint az előállított új vegyületek sajátosságait az alábbiakban ismertetjük részletesen.⁴

A kísérletek leírása.

1-fenil-2-amino-propán (5.) új előállítása.


Viszaffolyó hűtővel ellátott gömblombikban a levegő nedvességének kizárása mellett 18.2 g benzil-metil-acetilklorid (15., R = C₇H₅—)⁵ 50 cm³ benzol és 5 cm³ vízmentes piridin elegyéhez 7 g (1 mol. + 10%) nátriumazidot adunk, melyet előzőleg hidrazinhidráttal aktiváltunk.⁶ A reakció nitrogénfejlődés és melegedés közben többnyire azonnal megindul, szükség esetén hűtéssel mérsékeljük. A főreakció lezajlása után az elegyet a nitrogénfejlődés megszűnéséig vízfürdőn forraljuk (kb. 5—6 óra). Ezután az oldatot lehűtjük és a képződött izociánát (17.) elbontása végett 50 cm³ konc. sósavat adunk hozzá, majd az elegyet

⁴ A Richter Gedeon vegyészeti gyár r.-t. Budapest-nek ez úton is köszönjük a vizsgálatokhoz nyújtott anyagi támogatást.

⁵ *H. Meyer*, Monatshefte für Chemie, 27, 1091 (1906).

⁶ *J. Nelles*, B. 65, 1346 (1932).

vízfürdőn a széndioxidfejlődés megindulásáig óvatosan melegíteni kezdjük. A főreakció lezajlása után az elegyet a széndioxidfejlődés megszűnéséig vízfürdőn forraljuk (kb. 8 óra). Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, a kivált sötét víz hozzáadásával oldatba visszük és a benzoltól elválasztott sósavas réteget 30%-os nátronlúggal hűtés közben erősen meglúgosítjuk. A kivált olajos emulziót éterrel kivonjuk, az éteres oldatot vízzel néhányszor megmossuk, szilárd káliumhidroxiddal megszáritjuk, majd az éter lepárlása után visszamaradó amint ledesztilláljuk. Forráspont 203—205 C°, termelés 70%.

1-(α -naftil)-propán-2-dikarbonsav-dietilészter (12., R = )

A kiinduló anyagul alkalmazott α -brómmetil-naftalin előállítására az irodalomban található számos eljárás közül a *Vavon*, *Bolle* és *Calin* által megadott⁷ bizonyult a legcélravezetőbbnek.

2·3 g nátriumból és 50 cm³ abs. alkoholból készült oldathoz a levegő nedvességének kizárásával 17·4 g metil-malonsav-dietilésztert, majd 17·1 g α -brómmetil-naftalint adunk és az elegyet 5—6 órán át vízfürdőn forraljuk. Ezután a kivált nátriumbromidot leszűrjük, kevés alkohollal kimossuk, majd a szűrletből az alkoholt ledesztilláljuk. A visszamaradt, még nátriumbromidtartalmú terméket vízzel és kevés éterrel összerázzuk, az éteres oldatot kalciumkloriddal megszáritjuk és az éter lepárlása után visszamaradó olajat vákuumban ledesztilláljuk. Forráspont 190—192 C° 3 mm nyomás alatt. Termelés 75%. Az észter vízben oldhatatlan, a szokásos szerves oldószerekben jól oldódó, szintelen, olajszerű folyadék.

1-(α -naftil)-propán-2-dikarbonsav (13.).

12 g nátriumhidroxidot (50% felesleg) feloldunk 50 cm³ vízben, az oldathoz 50 cm³ alkoholt, majd 26·4 g észtert (12.) adunk és az elegyet visszafolyó hűtővel ellátott lombikban mindaddig forraljuk (kb. 10—15 órán át), míg egy kivett próba vízzel való hígításkor már nem zavarosodik meg. Ekkor az oldatot vízzel a kétszeresére hígítjuk és sósavval kongóra megsavanyítjuk. Olajszerű anyag válik ki, mely néhány órai állás után megszilárdul. Tisztítás végett a leszűrt anyagot kevés forró alkoholban feloldjuk és víz óvatos hozzáadása által kikristályosítjuk. Forró vízben és hideg alkoholban oldódó, szintelen, kristályos anyagot kapunk. Olvadáspontja 173 C°. Termelés 75%.

C₁₅H₁₄O₄ (M = 258). Számított: C 69·76%, H 5·4%.
Talált: C 69·75%, H 5·7%.

2-metil-3-(α -naftil)-propionsav (14.).

A dikarbonsavat (13.) olajfürdőn fokozatosan 180 C°-ra melegítjük és a széndioxidfejlődés befejeződéséig ezen a hőmérsékleten tartjuk. Kihülés után a megszilárdult terméket 25%-os alkoholból átkristályo-

⁷ G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, Bl. (5) 6, 1025 (1930).

sítjuk. Szintelen, alkoholban jól, vízben kevésbé oldódó kristályos anyagot kapunk. Olv. p. 67 C°. Termelés csaknem kvantitatív.

$C_{14}H_{14}O_2$ ($M = 214$). Számított: C 78·5%, H 6·5%.

Talált: C 78·5%, H 6·5%.

2-metil-3-(α -naftil)-propionsavklorid (15.).

Visszafolyó hűtővel ellátott lombikban a levegő nedvességének kizárásával 21·4 g 2-metil-3-(α -naftil)-propionsavat (14.) 25 cm³ benzol és 15 g tionilklorid (1 mol. + 25%) elegyével melegítünk vízfürdőn a kéndioxid- és sósavfejlődés megszűnéséig (3—4 óra). Azután a benzolt és a tionilklorid feleslegét lepároljuk, a visszamaradó folyadékot pedig vákuumban desztilláljuk le. Forráspont 145 C° 3 mm nyomás alatt. Termelés 90%.

1-(α -naftil)-2-amino-propán (7.)

E vegyület előállítása végett 23·3 g 2-metil-3-(α -naftil)-propionsavkloridot 7 g nátriumaziddal hozunk reakcióba 50 cm³ benzol és 5 cm³ piridin jelenlétében, majd a képződött izociánátot (17.) 50 cm³ cc. sósavval bontjuk el. A reakciók kivitele ugyanúgy történt, mint az 1-fenil-2-amino-propán (5.) példáján részletesen leírtuk. Az amin (7.) szintelen, vízben oldhatatlan, olajszerű folyadék. Forr. p. 136 C° 4 mm nyomás alatt. Termelés 72%.

1-(α -naftil)-propán-2-ammoniumklorid: 18·5 g amint (7.) feloldunk 100 cm³ forró n-sósavban. A szénnel derített oldatból kihüléskor a sósavas só szintelen kristályokban válik ki.

$C_{13}H_{16}NCl$ ($M = 221·4$). Számított: C 70·4%, H 7·2%, N 6·3%.

Talált: C 70·6%, H 7·1%, N 6·2%.

1-(α -naftil)-propán-2-ammoniumsulfát: 18·5 g amint feloldunk 100 cm³ forró n-kénsavban. A szénnel derített oldatból kihüléskor a neutrális kénsavas só szintelen kristályokban válik ki.

$C_{26}H_{32}O_4N_2S$ ($M = 468$). Számított: C 66·6%, H 6·8%, N 5·9%.

Talált: C 66·6%, H 6·9%, N 5·9%.

1-(α -naftil)-2-acetilamino-propán.

3·7 g aminhoz (7.) hűtés közben 2·1 g ecetsavanhidridet csepegtetünk és a képződő terméket kevés alkoholból átkristályosítjuk. Az anyag szintelen tűkben kristályosodik. Olv. p. 114 C°. Termelés 95%.

$C_{15}H_{17}ON$ ($M = 227$). Számított: C 79·3%, H 7·4%, N 6·1%.

Talált: C 79·5%, H 7·6%, N 6·1%.

1-(β -naftil)-propán-2-dikarbonsav-dietilészter (12., $R =$).

Mivel β -klórmetil-naftalin — a benzilkloriddal ellentétben — nátrium-metil-malonészterrel nem lépett reakcióba, β -bróm-metil-naftalin⁸ alkalmaztunk kiinduló anyagul. Egyébként a reakció kivitele

⁸ O. Scherler, B. 24, 3938 (1891),

ugyanúgy történt, mint a megfelelő α -származék esetében. Termelés 75%. Az észter vízben oldhatatlan, szintelen, olajszerű folyadék. Forr. p. 180 C° 15 mm nyomás alatt.

1-(β -naftil)-propán-2-dikarbonsav (13.).

Előállítás a megfelelő α -naftil-származék mintájára történt. 20%-os alkoholból szintelen, vízben nehezen oldódó kristályokban válik ki. Olv. p. 164 C°. Termelés 60%.

$C_{15}H_{14}O_4$ (M = 258). Számított: C 69.7%, H 5.4%.

Talált: C 69.8%, H 5.4%.

2-metil-3-(β -naftil)-propionsav (14.).

Előállítás az α -naftilszármazék mintájára. Forró vízből szintelen kristályok. Olv. p. 73 C°. Termelés csaknem kvantitatív.

$C_{14}H_{14}O_2$ (M = 214). Számított: C 78.5%, H 6.5%.

Talált: C 78.7%, H 6.8%.

2-metil-3-(β -naftil)-propionsavklorid (15.).

Az α -naftilszármazék mintájára állítottuk elő. Szintelen, olajszerű folyadék. Forr. p. 140 C° 3 mm nyomás alatt. Termelés 90%.

1-(β -naftil)-2-amino-propán (8.).

Az aminnak és sóinak előállítása 7. mintájára történt. Termelés 85%. Vízben oldhatatlan, szintelen, olajszerű folyadék. Forráspont 123—124 C° 2 mm nyomás alatt.

1-(β -naftil)-propán-2-ammoniumklorid: forró vízből szintelen kristályokban válik ki.

$C_{13}H_{16}NCl$ (M = 221.4). Számított: C 70.4%, H 7.2%, N 6.3%.

Talált: C 70.4%, H 7.2%, N 6.4%.

1-(β -naftil)-propán-2-ammoniumsulfát: forró vízből szintelen kristályokban válik ki.

$C_{26}H_{32}O_4N_2S$ (M = 468). Számított: C 66.6%, H 6.8%, N 5.9%.

Talált: C 66.0%, H 6.9%, N 6.04%.

1-(β -naftil)-2-acetilamino-propán.

Előállítás a megfelelő α -naftil-származék mintájára. Kevés alkoholból szintelen tűkben kristályosodik. Olv. p. 91 C°.

$C_{15}H_{17}ON$ (M = 227). Számított: C 79.3%, H 7.4%, N 6.1%.

Talált: C 79.3%, H 7.4%, N 6.2%.

Über die Synthese von neuen Alkamin-Derivaten.

Um den pharmakologischen Effekt der Phenyl-Gruppe im 1-Phenyl-2-amino-propan (5.) studieren zu können, haben wir die Synthese der in der Literatur noch nicht beschriebenen 1-(α -Naphtyl)- und 1-(β -Naphtyl)-2-amino-propan (7. und 8.) zum Ziele gesetzt. Zur Synthese der letzt genannten Verbindungen

schien uns eine von *L. Edeleano*¹ zur Darstellung von 5. angewandte Methode als geeignet, nach der 5. durch Hoffmannsche Abbau des Benzyl-methyl-essigsäureamids (9.) mit 65% iger Ausbeute entstehen sollte. Bei Wiederholung des Edeleanoschen Verfahrens konnten wir aber — in Folge von zu bromhaltigen Produkten führenden Nebenreaktionen — 5. nur in sehr geringen Mengen rein erhalten. Dieser Misserfolg veranlasste uns, zur Darstellung von 5. die von *C. Naegeli* und Mitarbeiter modifizierte *Curtiussche* Abbau² zu versuchen. Ausgehend von Benzyl-methyl-essigsäurechlorid^{3, 5} über das Azid liess sich 5. tatsächlich mit 70% iger Ausbeute rein erhalten.

Die von Naegeli modifizierte Curtiussche Abbau erwies sich auch zur Darstellung von 7. und 8. als geeignet. Die als Ausgangsstoffe benötigten 2-Methyl-3-(α -naphtyl)- und 2-Methyl-3-(β -naphtyl)-propionsäure (14.) wurden aus Methylmalonester und α -, bzw. β -Brommethyl-naphtalin nach Schema der Malonester-Synthesen hergestellt. Der Verlauf der Synthesen wird durch die Formelreihe 10—18. veranschaulicht. (R = Phenyl-, α -Naphtyl-, bzw. β -Naphtyl-). Die als Zwischenprodukte hergestellten Verbindungen 12—18. (R = α -Naphtyl-, bzw. β -Naphtyl-) und die Salze, bzw. Acetyl-Derivate der Amine 7. und 8. sind in der Literatur noch ebenfalls nicht beschrieben.

Die vorläufige pharmakologische Untersuchung der Salze von 7. und 8. an Ratten — deren Ausführung wir Herrn Prof. Dr. *Gy. Méhes* (Kolozvár) verdanken — ergab, dass sie im Verhältnis zu 5. wenig wirksam sind, bzw. die Erregung, oder Krämpfe auslösenden Dosen fast identisch sind mit den letalen Dosen.

L. Vargha und *Zs. Gyórfy*.

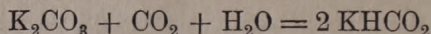
V i z s g á l a t o k

a K_2CO_3 — $KHCO_3$ -oldatok kémiai egyensúlyának változásával kapcsolatban.

Papp Elemér és *H. Pogány Judit*-tól.

Érk. 1943. XI. 10.

A K_2CO_3 -t és $KHCO_3$ -t tartalmazó oldatokban beálló kémiai egyensúly tanulmányozása nemcsak a kémiai-fizika körébe vágó elméleti feladat, hanem közvetlen gyakorlati fontossággal is bír, főleg a szénsavgyártásnál felhasznált vegyfolyamatai miatt. Az oldatban végbemenő reakció



egyensúlya rendkívül labilis és nagymértékben függ a hőfoktól. A reakció tanulmányozásával már többen foglalkoztak; így *A. Sieverts* és *A. Fritzsche* (Z. Anorg. Chem. 1924.) kvantitatív mérési eredményeket közölnek arra nézve, hogy a hőfok emelkedésével az egyensúlyi helyzet balra tolódik el, tehát a $K = \frac{(KHCO_3)^2}{(K_2CO_3) \cdot (CO_2)}$ egyensúlyi állandó értéke csökken, a $KHCO_3$ elbomlik K_2CO_3 -ra és CO_2 -ra. 97 C°-on szerintük $K = 0.024$. *A. C. Walker*, *U. B. Bray* és *J. Johnston* is végeztek ilyen irányú méréseket (J. Am. Soc. 1924.), melyekből kitűnik, hogy KCl jelenléte is csökkenti K értékét, mégpedig minél nagyobb az adalék mennyisége, annál kisebb lesz az egyensúlyi állandó értéke, ha a K_2CO_3 — $KHCO_3$ koncentráció változatlan. Ez azt jelenti, hogy KCl elősegíti a $KHCO_3$ elbomlását.

Laboratoriumunkban ez a probléma egy üzemi vizsgálattal kapcsolatban merült fel. Meg kellett állapítani, hogy mi az oka egy üzemünkben használt K_2CO_3 — $KHCO_3$ tartalmú lúg teljesítménycsökkenésének. A lúgot füstgáz CO_2 tartalmának elnyelésére és a felvett CO_2 kiforrására használjuk. A teljesítménycsökkenés abban mutatkozott, hogy a füstgázból kivonható CO_2 mennyisége mind kisebb lett, bár a gáz CO_2 tartalma változatlanul 15% körül volt.

Kísérleteink két részre oszlottak: A lúg elnyelőképességének és CO_2 leadóképességének, vagyis kiforrálhatóságának vizsgálatára. Elgondolásunk az volt, hogy összehasonlítjuk az üzemi lúgnak és egy desztillált vízből és tiszta K_2CO_3 és $KHCO_3$ -ból álló lúgnak a viselkedését és ilyen módon megkeressük a CO_2 veszteségek fellépésének időpontját és a veszteségek okát. Kísérleteink folyamán mind a CO_2 bevezetését, mind a kiforralást az egyensúlyi helyzet beálltaig folytattuk, hogy lehetőleg tiszta képet kapjunk a reakció kvantitatív lefolyásáról. Ezzel természetesen némi önkényes változtatást eszközöltünk az üzemi viszonyokhoz képest; ott sem a CO_2 elnyeletésnél, sem a kiforralásnál nem törekednek az egyensúlyi helyzet elérésére, mivel ez a gazdaságosság rovására menne.

Az üzemi lúg átlagos összetétele a következő:

$KHCO_3$	158.3 g/l
$KHCO_3$ mint K_2CO_3	109.2 "
K_2CO_3	94.9 "
összes karbonát	204.1 "
K_2SO_4	16.83 "
SO_3 "	nyomok

Természetesen a K_2CO_3 — $KHCO_3$ arány változik aszerint, hogy a vizsgált minta a reakció melyik fázisából való. Az összehasonlításhoz használt desztillált vizes lúg úgy készült, hogy a vízben megfelelő mennyiségű vegyítiszta K_2CO_3 -t és $KHCO_3$ -t oldottunk fel. A $KHCO_3$ -t finoman porítva használtuk, mert a nagy kristályok oldásánál nagy CO_2 veszteségeket tapasztaltunk.

A CO_2 elnyeletésének vizsgálatánál úgy jártunk el, hogy a vízfürdőben állandó hőfokon tartott 250 cm³-nyi térfogatú lúgba 15% CO_2 + 85% N_2 keverékét vezettük az egyensúlyi helyzet beálltaig. Eközben negyedóránként mértük a bevezetett és távozó gáz térfogatkülönbségét, vagyis az elnyelt gáztérfogatot, óránként pedig megvizsgáltuk az oldat összetételét. Ezt a kísérletet mindkét lúggal elvégeztük. Eredményeink az alábbi táblázatokban találhatóak.

Megállapítható, hogy az elnyeletés két folyamatra oszlik. Egyik a CO_2 fizikai oldása és hidratációja, amely az üzemi és desztillált vizes oldatban különböző sebességgel játszódik le. Másik a $KHCO_3$ keletkezése, amelynek reakció-sebessége mindkét oldatban ugyanaz, tehát titrálással a két oldat viselkedése között különbséget nem találunk. A hőmérséklet hatása abban nyilvánul, hogy csökkenti a CO_2 oldódását, tehát az egyensúlyi helyzetben kevesebb $KHCO_3$ van jelen.

I. Desztillált vizes lág. Elnyeletési hőfok 25 C°.

	Felvett cm ³ CO ₂	Lág összetétele	
		g/l K ₂ CO ₃	g/l KHCO ₃
Kezdetben	—	130	110
1. Negyedóra mulva	340	—	—
2. " "	320	—	—
3. " "	390	—	—
4. " "	370	124	122
5. " "	240	—	—
6. " "	320	110	138
7. " "	300	—	—
8. " "	300	116	134
9. " "	100	—	—
10. C ₂ felvétel megsz.	—	102	150
16.		83	178
20.		51	226

Összes felvett CO₂ 2680 cm³ pro 200 cm³ lág.

Összes képződött KHCO₃ 116 g/l

2680 cm³ CO₂ 119 g/l

II. Üzemi lág, elnyeletési hőfok 25 C°.

	Felvett cm ³ CO ₂	Lág összetétele	
		g/l K ₂ CO ₃	g/l KHCO ₃
Kezdetben	—	134	135
1. negyedóra mulva	250	—	—
2. " "	220	—	—
3. " "	310	—	—
4. " "	250	134	135
5. " "	220	—	—
6. " "	210	—	—
7. " "	200	—	—
8. " "	210	131	138
9. " "	200	—	—
10. " "	210	—	—
11. " "	160	—	—
12. " "	160	125	148
13. " "	80	—	—
14. " "	CO ₂ felv. megsz.	—	—
16. " "		79	213
20. " "		52	253

Összes felvett CO₂ 2680 cm³ pro 200 cm³ lág

Összes képződött KHCO₃ 118 g/l

2680 cm³ CO₂ 119 g/l

III. Üzemi lóg, elnyeletési hőfok 50 C°.

	Felvett cm ³ CO ₂	Lóg összetétele	
		g/l K ₂ CO ₃	g/l KHCO ₃
Kezdetben	—	140	93
1. negyedóra múlva	230	—	—
2. " "	250	—	—
3. " "	200	—	—
4. " "	180	117	130
5. " "	150	—	—
6. " "	140	—	—
7. " "	110	—	—
8. " "	110	108	140
9. " "	110	—	—
10. " "	130	—	—
11. " "	120	—	—
12. " "	130	85	172
13. " "	150	—	—
14. " "	140	—	—
15. " "	130	—	—
16. " "	100	67	199

Összes felvett CO₂ 2380 cm³ pro 200 cm³ lóg

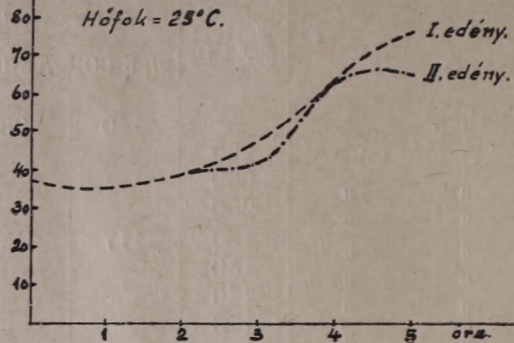
Összes képződött KHCO₃ 106 g/l

2380 cm³ CO₂ 106 g/l

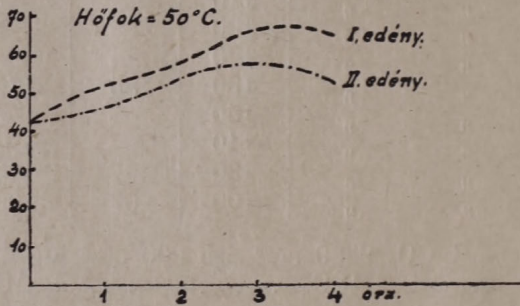
További méréseinknél elhagytuk a gáztérfogatmérést, de két sorbakapcsolt elnyelető edényt alkalmaztunk, hogy jobban megközeleljük az üzemi viszonyokat és mindkét edényben külön-külön figyeltük az elnyeletés menetét. A kapott adatokat a mellékelt görbékben ábrázoljuk. Mivel azonban az oldatok összes sókoncentrációja esetről-esetre változik, az ábrázolás egyszerűsítése érdekében az oldatok összetételét nem g/l-ben, hanem a következőképen adtuk meg: a KHCO₃ tartalmat átszámítottuk K₂CO₃-ra és az így kiszámítható összes karbonát-tartalom %-ában adtuk meg. Az üzemi és a desztillált vizes oldatnak ilyen módon megszerkesztett görbéi kb. azonos lefolyásúak. A 25 C°-hoz tartozó görbéknél mutatkozik ugyanaz a jelenség, amelyet előző méréseinknél már észleltünk, hogy t. i. a CO₂ bevezetés ellenére az oldat KHCO₃ tartalma az első 1—2 órában alig emelkedik. Magasabb hőfokon az egyensúlyi helyzetben kevesebb KHCO₃ van jelen, viszont az egyensúly sokkal gyorsabban áll be. Ugyanez tapasztalható fokozottabb mértékben a 60 C°-hoz tartozó görbénél. Ennek alapján a racionális üzemmenet szempontjából a legmegfelelőbb elnyeletési hőfok 40—50 C° körül van. Megállapítható volt még azon kívül, hogy az oldalék (szennyezettség) a lóg CO₂ felvevőképességét nem befolyásolja; az csak a jelenlévő karbonát-mennyiségtől és a hőfoktól függ.

Deszillált vizes karbonátú CO_2 elnyelése.

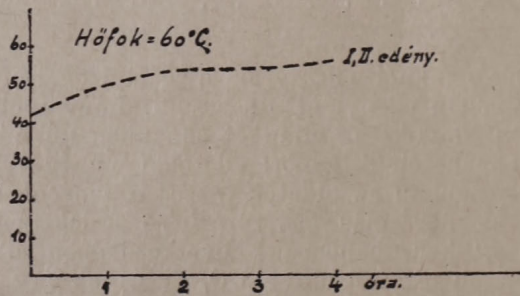
Hőfok = 23°C.



Hőfok = 50°C.



Hőfok = 60°C.

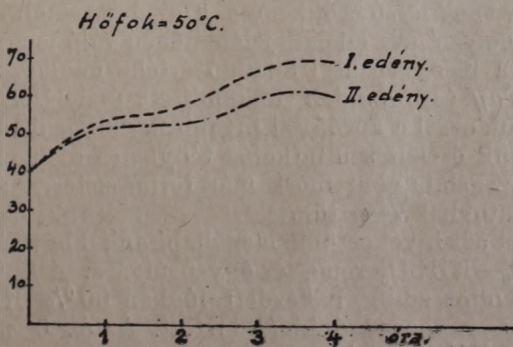
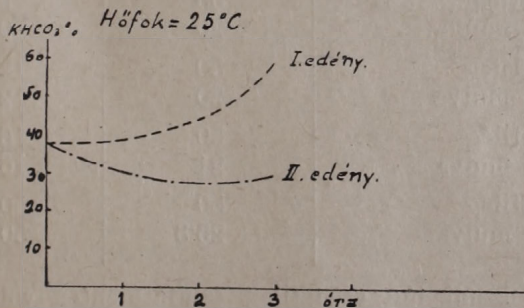


Mindent összevéve arra az eredményre jutottunk, hogy nem a gázelnyelésnél kell keresnünk a CO_2 veszteségek okát. Ezért áttértünk a bikarbonát-oldatok kiforrálásának vizsgálatára. Kiindulásul az üzemben CO_2 -dal telített oldatot használtuk, melynek KHCO_3 tartalma, mint fent, az összes karbonát mennyiségére vonatkoztatva kb. 50%. Ezt az oldatot és egy megfelelő összetételű deszillált vizes oldatot az üzemi viszonyoknak megfelelően 160–180 mm vízoszlop nyomás alatt forraltuk, természetesen ismét a kémiai egyensúly eléréséig. Az oldatok forrójára kb. 106 C° volt. Megjegyzendő, hogy ez a kis túlnyomás a kiforrálást észrevehetően nem befolyásolja, ezért későbbi kísérleteinket légköri nyomáson végeztük. Mivel a rendszer egyensúlya nagyon labilis, ezért, hogy reprodukálható eredményeket kap-

junk, a kiforralást visszacsépegő hűtővel ellátott lombikban végeztük, egyrészt azért, hogy az oldat bekonzentrálódását megakadályozzuk, másrészt, hogy az oldat felett levő gőzteret a külső behatásoktól megóvjuk. Az oldatból távozó CO_2 gáz parciális nyomásának megváltozása ugyanis nagy hatással van a kiforrálás menetére. Ugyanezen okból fontos a forrás egyenletessége, ami forrkő hozzáadásával könnyen elérhető. Alább közöljük az eredményeket.

	KHCO ₃ % az egyensúlyi helyzetben	
	Üzemi lúgban	Deszt. vizes lúgban
Eredetileg	46	46
2 óra mulva	16·1	8·7
3 óra mulva	16·1	7·1
Eredetileg	50	50
1. negyedóra mulva	27	31
2. " "	22	25
3. " "	24	16
4. " "	24	8·2
5. " "	24	5·7

Szénsavgyári karbonátlúg CO_2 elnyelése.



Amint látjuk, a szennyezett üzemi lóg és a deszt. vízzel készült tiszta lóg kiforralhatóság szempontjából óriási különbségeket mutat. A reakció egyensúlyi helyzete a két oldatban különböző koncentrációknál áll be, mégpedig az üzemi lógnál az egyensúlyi helyzetben több KHCO_3 van jelen, mint a deszt. vizes oldatnál, másszóval az üzemi lóg kiforralhatósága rosszabb. Ezen jelenség okát megtaláltuk az üzemi lóg K_2SO_4 szennyeződésében. Ugyanis a deszt. vizes oldat egyensúlya megfelelő mennyiségű K_2SO_4 hozzáadására hasonlóképen megváltozik. Azt is megállapítottuk, hogy az egyensúlyi helyzet eltolódása a hozzáadott K_2SO_4 mennyiség növelésével szintén nő.

	KHCO_3 % az egyensúlyi helyzetben :	K_2SO_4 tartalom g/l
Eredetileg	50	16
1. negyedóra mulva	26·6	16
2. " "	21	16
3. " "	21	16
4. " "	21	16
Eredetileg	50	3
1 óra mulva	13·3	3
Eredetileg	50	5
1 óra mulva	17·3	5
Eredetileg	50	9
1 óra mulva	20	9
Eredetileg	50	12
1 óra mulva	20	12
Eredetileg	50	16
1 óra mulva	21	16
Eredetileg	50	50
1 óra mulva	25·3	50

Mivel az üzemi lóg eredetileg szulfátmentes volt, és szulfát-tartalma a füstgáz SO_2 -jából származik, ezzel magyarázható a lóg teljesítőképességének lassú csökkenése. Figyelemreméltó azonban, hogy az egyensúlyi helyzetnek adalék jelenlétében való megváltozása olyan értelmű, hogy a K egyensúlyi állandó értéke megnő. Ez ellentétben áll *Walker, Bray* és *Johnston* fentemlített észleléseivel, ezért érdemesnek tartottuk ezzel a kérdéssel tovább foglalkozni, annál is inkább, mivel az általunk észlelt szulfáthatás tényleges okát még nem állapítottuk meg. Vizsgálatainkat most már természetesen csak deszt. vízből készült oldatokkal végeztük.

Elsősorban azt igyekeztünk megállapítani, hogy más sónak van-e hatása a K_2CO_3 — KHCO_3 rendszer egyensúlyára. A kiforralást ugyanúgy végeztük, mint eddig, a kezdeti lógnban 50 % KHCO_3 volt. A kísérlet minden esetben 1 órán át tartott. A lóg összetétele 110 g/l K_2CO_3 ; 160 g/l KHCO_3 volt.

A d a l é k		KHCO ₃ % egyensúlyi helyzetben
Minősége	Mennyisége g/l	
KCl	3	14·4
KCl	10	16·1
KCl	16	17
K ₃ Fe(CN) ₆	3	27
"	10	27
"	16	22·3
K ₄ Fe(CN) ₆	3	9·1
"	16	21·9
KCrO ₄	3	10·4
"	10	22·5
"	16	24·7
Na tartarát	3	—
" "	10	17·5
" "	16	16·3
LiCl	3	24·1
"	10	19·7
Na acetát	10	—
" "	16	—
KNO ₃	10	2
K ₃ PO ₄	10	6·8
Hg(CN) ₂	10	6·7

Mint a táblázatból látható, a legtöbb általunk vizsgált sónak megvan az a CO_2 kiforralást csökkentő hatása, melyet a K_2SO_4 -nál tapasztaltunk. Kivételt képez a $Hg(CN)_2$ talán azért, mivel mint tipikusan rosszul disszociálódó só, igen kevés iont bocsát az oldatba, azután a Na acetát és a K_3PO_4 . A többi só különböző mértékben ugyan, de határozottan egyértelműen befolyásolja a rendszer egyensúlyát. Mivel az általunk vizsgált oldatok eléggé koncentráltak voltak, (0·8 mol. pro l. K_2CO_3 , 1·6 mol (pro l $KHCO_3$), az ilyen oldatokban végbemenő folyamatok viszont rendszerint különböznek a híg oldatokétól, kísérleteink egy részét megismételtük K_2CO_3 -ra és $KHCO_3$ -ra nézve tízszeres hígítású oldatokkal. Az oldatok kezdeti összetétele tehát 10 g/l K_2CO_3 , 16 g/l $KHCO_3$ volt.

Mindent összevéve a híg oldatokban nagyságrendileg ugyanazon eltolódásokat észlelhetjük, de pontosabb megállapításokat egyelőre nem tehetünk. Mint a mérési eredmények helyenkénti ingadozásából látszik, a híg oldatok egyensúlyát még sokkal inkább befolyásolják a külső körülmények, úgyhogy nem könnyű pontosan reprodukálható értékeket kapni.

A d a l é k		KHCO ₃ % az egyensúlyi helyzetben
Minősége	Mennyisége g/l	
K ₂ SO ₄	1	25·9
"	3	30·9
"	5	20
KCl	1	21·7
"	1·6	18·3
"	3	26·4
"	5	18·2
K ₃ Fe(CN) ₆	1	17·9
"	1·6	24·3
"	3	26·6
"	5	28·4

Az eddig észlelt sóhatással ellenkező irányú egyensúly eltolást hoz létre az oldat p_h értékének megváltoztatása. Az eredetileg erősen lúgos oldat p_h értékét Na₂HPO₄—NaH₂PO₄ hozzáadásával neutrális értékek felé lehet eltolni. Az oldat kezdeti összetétele most is 10 g K₂CO₃; 16 g/l KHCO₃ volt.

Adalék g/l	p _h	KHCO ₃ % az egyensúlyi helyzetben
—	8·5	—
3 K ₃ Fe(CN) ₆	8·5	—
—	7·0	—
3 K ₃ Fe(CN) ₆	7·0	—

Az általunk észlelt jelenségeknek még nem tudjuk egyöntetű magyarázatát adni, annál kevésbé, mivel mint ismeretes, a hasonló koncentrációjú oldatok törvényszerűségei még nincsenek pontosan megállapítva. Lehetséges, hogy az adalékok a KHCO₃ aktivitását befolyásolják, ebben az esetben azonban azt várnók, hogy az egyes sók hatása a disszociáció fokukkal kb. arányban legyen. Ezzel szemben az elég erősen disszociált Na acetát hatástalan, a KCl pedig, bár az erős elektrolitok közé tartozik, csak közepes hatású.

Összegezve az eredményeket:

1. Az adalékok az egyensúlyi állapotot befolyásolják, de különböző mértékben.

2. Van egy adalék határérték; ennél nagyobb mennyiségű szennyezés nem növeli az adalékhatást.

3. Az adalékok a K értékét minden esetben emelik, vagy legalább is nem csökkentik. Ilyen sókkal szennyezett KHCO₃ lúgoknál a CO₂ kiforrálása 20—30%-al rosszabb hatásfokkal vihető csak végbe.

Kétségtelenül megállapítható azonban, hogy a különféle adalékok (szennyeződések) a K_2CO_3 - $KHCO_3$ lúg-oldatban olyképen hatnak, hogy a $KHCO_3$ -t mintegy konzerválják, a CO_2 kiforralását megnehezítik. A jelenség egyértelmű magyarázatához vizsgálataink természetesen nem elegendők, szükségesnek tartottuk azonban azoknak közzétételét, hogy esetleg mások kutatásaihoz kiindulásul szolgálhassanak.

Untersuchungen über die Veränderung des chemischen Gleichgewichtes von K_2CO_3 - $KHCO_3$ Lösungen.

Bei einer Untersuchung der Leistungsverminderung einer zur Kohlensäureabsorption und darauffolgenden Abgabe benutzten K_2CO_3 - $KHCO_3$ Lösung fanden wir, dass zwar nicht die CO_2 Absorption, wohl aber die Abgabe, d. h. die $KHCO_3$ Zersetzung mengenmässig durch den allmählich anwachsenden, jedoch immer nur wenige Prozente betragenden K_2SO_4 Gehalt der Lösung beeinflusst wird. Später prüften wir noch andere Salze auf diese Wirkung hin und kamen zu folgenden Schlüssen:

I. Verschiedene Salze, in kleinen Mengen zugesetzt, verschieben das Gleichgewicht der Reaktion $2KHCO_3 \rightleftharpoons K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$, jedoch ist ihre Wirkung verschieden stark.

II. Oberhalb einer Grenzkonzentration des betreffenden Salzes wird auf neueren Salzzusatz keine weitere Gleichgewichtsänderung mehr erfolgen.

III. Das Gleichgewicht der obigen Reaktion wird immer nach links verschoben. Demzufolge scheinen die verschiedenen Salzzusätze sozusagen eine konservierende Wirkung auf das $KHCO_3$ auszuüben.

E. Papp und J. Pogány.

A vas rozsdásodása és a védőrétegek képződés.*

Vizes elektrolitoldat a vele érintkező vasat megtámadja, de más jelenség játszódik le, ha az elektrolit tartalmaz oxigént és más a folyamat oxigéntől mentes vízben.

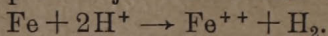
Korróziós jelenségek magyarázata lokális elemek keletkezésével a legegyszerűbb. Lokális elemek kialakulásának lehetősége mindig fennáll, ha a fémfelület, jelen esetben vas, szomszédos szövetrészeinek akár kémiai összetétele, akár kristályos felépítése egymástól eltér. Kémiai különbség esetén anódként maga a fém, katódként a negatívabb ötvözőfém, esetleg szén szerepel. Ha a felületet víz lepi el, mely a gyakorlatban mindig elektrolitoldat, a rövidre zárt galvan-elemek működésbe lépnek és ennek eredményeképpen rozsdaréteg keletkezik a vas felületén. Ez a rozsdá nemesebb potenciálú, mint a vas, tehát újabb lokális elemek alakulnak ki. Ezeket külső lokális elemeknek nevezzük, míg az előbbieket a belső lokális elemek.

A kialakuló réteg kétféle lehet: 1. A korrodáló közegre nézve átjárhatatlan: ez a védőréteg. 2. Az elektrolit tovább érintkezhet a fémmel: rozsdaréteg. Védőréteg képződése esetén az oldatba ment vas mennyiségének állandóan csökkennie kell, ellenkező esetben az oldódás addig tart, míg az egész vasmennyiség rozsdává alakult és ez a tulajdonképeni korrózió.

* Erdi Henrik okl. vegyészmérnök műszaki doktori értekezésének kivonata. Az értekezés a m. kir. József Nádor Műegyetem analitikai kémiai tanszékén készült dr. Romwalter Alfréd nyilv. r. tanár irányításával.

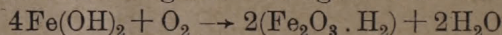
A kivonatot közli: Schwalm György.

A vasoldódás alapreakcióját a következő egyenlet fejezi ki:



A keletkező hidrogén az ionkoncentrációtól függően vagy gázalakban felszabadul, vagy mindjárt ötvöződik a vassal.

A pH 4—9 között, tehát desztillált víz esetében, nem befolyásolja a korrózió sebességét. Az oldatba lépő ferroion a víz hidroxil-ionjával $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -t létesít, mely saját diffúziósebességétől függően a vas felületétől bizonyos távolságra, ugyancsak diffúzió útján a víz-felszín felől érkező oxigénnel találkozik és azt ferrihidroxid keletkezése közben megköti. Eszerint egyensúlyi állapotban záróréteg alakul ki a fém körül, melyen belül nincs oxigén és amelyen kívül nincs ferrohioxid. A rozsdá magából a rétegből válik ki:



egyenlet szerint. Keletkezésekor a vízben mindjárt alászáll, ráülepedik a vas felületére, vagy amellet lehvllva, az edény alján kirajzolja a lemez körvonalait. Ez a rozsdaréteg könnyen eltávolítható a lemez felületéről. Ugyanakkor egy másik, feketeszínű, igen jól tapadó réteg is kialakul, mely feltűnő mágnességét mutat. Keletkezése a következőképen magyarázható:

Az oldott oxigéngáz koncentrációja a víz színén a legnagyobb, a vízben lefelé haladva csökken, viszont legtöbb ferroion a vaslemez közelében van. Könnyen bekövetkezhet, hogy Fe^{++} -ionok nem találnak elegendő oxigént és közbeeső termékként FeO keletkezik, mely a már jelenlevő Fe_2O_3 -dal víztartalmú $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -tá egyesül. Ez a feketeszínű, magnetitösszetételű réteg jól tapad, hézagmentes, tehát védőréteg. Megerősíti ezt a feltevést, hogy a vízben ferdén elhelyezett vaslemez felső felületén ez a réteg sokkal erősebb, mint az alsó oldalon, mert ez nem esik az oxigén diffúziójának útjába. A vas oldódását elősegíti a fekete magnetitréteg, mert elektronegatívabb, mint a fémvas, tehát ez utóbbi fog oldódni.

Ezalatt a védőréteg egyre jobban befedi a vasfelületet, minek következtében a maradékáram erőssége egyre csökken. A lokális elemek termelte áram erősségét ugyanis az oxigén diffúzió útján való pótlódásának a sebessége határozza meg. Amikor a magnetites védőréteg már eléggé összefüggő, az áram csökkenésének erőssége miatt alig keletkezik ferroion, tehát az oxigén akadálytalanul elérheti a védőréteget és a magnetitet limonittá alakítja. Ez a folyamat duzzadással jár és az átalakult védőréteg lehámlik, a korrózió újra kezdődhet és ez a magyarázata annak, hogy a vas oldódása nem folytonos, hanem szakaszosan történik.

A vasnak savakban való periódusos oldódásával *Karschulin* már foglalkozott. Kísérletei érdekes megfigyeléseket tartalmaznak, melyek hasonlóak a vas rozsdásodásakor mutatkozó jelenségekhez. Szerinte ha a vas 36,6%-os HNO_3 -ba merül, a fém felületén vörösbarna nitrozoferrooxid keletkezik, melynek időszakos eltűnése, illetőleg felszakadása magyarázza az oldódás periodicitását, de csak ebben a savkoncentrációban. Krómkénsav esetén ferroferrit: $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ réteg kialakulására van lehetőség, melynek keletkezése és a ferriionok keletkezésének időbeli eltolódása magyarázza a periodicitást. Ezeknek

a diffúziós rétegeknek a fémkorrózió közbeeső vagy végső termékeinek mechanikai és kémiai változások következtében igen fontos szerepük van.

További kérdés az, hogy a vas oxigéntől mentes vízben is periódusosan oldódik-e és ha igen, mi ennek az oka?

Mivel a vas a hidrogénnél elektropozitívabb, azt felszabadítja. Ennek megfelelően a hidroxil-ión koncentrációja megnövekszik és a víz lúgossá válik. Egyidejűleg a ferroionok töménysége is növekszik, míg a $\text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ egyensúlynak megfelelő oldott $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koncentráció az oldhatóságot meg nem haladja, mert akkor fehér ferrohidroxid csapadék válik ki a vízből a Nernst képletével kifejezett elektrokémiai egyensúly beálltaig.

Oxigéntől mentes vizet nitrogén vagy hidrogén gáznak az átáramoltatásával lehet készíteni. Célszerű ezt a vizet CO_2 bevezetéssel savanyítani, hogy a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ le ne váljék. A víz felszínét a külső levegőtől benzolréteg zárta el a kísérletek alatt.

Ilyen körülmények között a vas nem rozsdásodott és a víz teljesen tiszta maradt. Az egyenlő időközökben vett vízminta elemzési eredményei azt mutatták, hogy a vas oldódása oxigéntől mentes vízben is periódusosan ingadozó sebességgel történik és hogy a keletkező gélyszerű $\text{Fe}(\text{OH})_2$ réteg ép úgy lokális elemek keletkezéséhez vezet, mint az oxigén jelenlétében kialakuló rozsdá.

Könyvismertetés.

Vegyszerismeret. Kézikönyv drogisták, vegyszer- és gyógyszerkereskedők számára. Írta: *Dr. Erdey-Grúz Tibor* okl. gyógyszerész, egyet. c. ny. rk. tanár. I. kötet: Szervetlen vegyszerek, 369 o., 22.— P. II. kötet: Szerves vegyszerek, 308 o., 26.— P. Athenaeum kiadása, 1943.

Az első kötet bevezető részében a szerző röviden összefoglalja a vegyszerek elnevezésében meghonosodott szokásokat, ismerteti a különböző tisztaságú anyagok kereskedelmi megkülönböztetését, majd a vegyszerek fontosabb tisztítási módjait (kristályosítás, lecsapás, kivonás, desztillálás, szublimálás, stb.) írja le. A vegyszerek tárolásáról és csomagolásáról szóló fejezet zárja le ezt a részt. Ezután a elemek és fontosabb vegyületeinek leírása következik a szokásos sorrendben: hidrogén, a nemfémes elemek a savképző tulajdonság, azután a fémek a bázisképző tulajdonság csökkenése sorrendjében. Minden elem után annak, a már ismertetett elemekkel alkotott, fontos vegyületeit írja le. Az első kötet harmadik része a „Függelék”. Ebben megismerteti az olvasót a vegyszerek ellenőrzéséhez szükséges műveletekkel, kezdve a súly- és térfogatméréseken, majd az anyagra jellemző fajsúly, olvadás- és forráspont meghatározási módokat írja le. A közönségesebb kationok és anionok reakciói a minőségi vizsgálatokhoz nyújtanak tájékoztatást. A vegyszerek tisztaságának, értékének megítéléséhez szükséges mennyiségi elemzési módok közül a térfogatós elemzés leírása következik, az egyenértéksúly és normáldat fogalmának tisztázása után. E vizsgálatok elvégzéséhez használatos kémszeroldatok töménysége és készítési módjának összefoglalását

kiegészíti a vizsgálatokhoz szükséges eszközök felsorolása, majd atom-súlytáblázat, a periódusos rendszer táblázata és végül tárgymutató.

A második kötet bevezető részében megmagyarázza, mit nevezünk szerves vegyületnek, mi az izoméria és fontosságának kidomborítása után, a szerves vegyületek elnevezési módjait adja meg. A nyílt szénláncú vegyületek ismertetése a szénhidrogénekkal kezdődik, melyek után halogénszármazékoknak, alkoholoknak, étereknek, aldehideknek, savaknak, észtereknek, ammóniaszármazékoknak, szulfosavaknak, foszor-, arzén- és fémvegyületeknek leírása következik. A zárt szénláncú vegyületekről szóló részben megtaláljuk az aromás szénhidrogének és származékaik ismertetését. Egy-egy fejezet szól ezután a festékekről, kondenzált szénhidrogénekről és származékairól, a hidroaromás vegyületekről, heterociklusos vegyületekről, alkaloidokról, fehérjékről, enzimekről, vitaminokról és műanyagokról.

Az itt felsorolt tartalom tulajdonképpen a szerves és szerves kémiai könyvekben rendszeresen megtalálható anyag és felosztás, de ez a kétkötetes munka mégis egészen más és sokkal több figyelmet érdemel. A szerző ugyanis nem elégszik meg az elemek és fontosabb vegyületeiknek ismertetésével, nemcsak sajátásaikat és előállításukat írja le, hanem ismerteti az ipari előállításukkal kapcsolatos gyakorlati szempontokat, a gyártásból származó lehetséges szennyezéseket és ezeknek — tiszta anyag előállítása céljából szükséges — eltávolítási módjait is. Leírja minden anyag felismerésére alkalmas vizsgálatot, a jellemző sajátságokat és reakciókat röviden, de félreérthetetlen világossággal adja meg, úgyszintén a különböző tisztasági fok eldöntésére alkalmas minőségi és mennyiségi vizsgálatokat. Ezeknek az elvégzéséhez az első kötet Függeléke nyújt kellő felvilágosítást.

Az egész munkán meglátszik, hogy a szerző különös gonddal ügyelt arra, milyen olvasóközönségnek szánta könyvét és ezt tökéletesen megoldotta. A gyakorlat vegyszereket árúsító, de vegyszereket vásárló szakembere is megtalál a két kötetben minden útbaigazítást. E szempontból nagy előnyt jelent a vegyszerek különböző használatos neveinek felsorolása, a tudományos név mellett a gyakorlati magyar elnevezés, a latin név, továbbá a német, francia és angol elnevezések, ami szakszótárak, vagy szinónima-lexikonok böngészését feleslegessé teszi.

A két kötet igen nagy anyagot ölel fel és nem kívánható, hogy nemvegyész ezt mind tudja is. Ezzel számolt a szerző, amikor mindegyik kötet végére részletes tárgymutatót helyezett, mert ezzel elérte azt, hogy aki a szakmáját megtanulta, a tárgymutató segítségével könnyen ráakad azokra a részletekre, melyeket nem tudott, vagy elfelejtett, de éppen szüksége van rá.

A munka nyelvezete végig könnyed, minden mesterkéeltségtől mentes, egyszerű és világos, félreérthetetlenül egyértelmű. Kitűnő szolgálatot tett könyve megírásával mindazoknak, akiknek szánta, ezek nagy hálaival tartoznak a szerzőnek, aki ilyen kiváló könyvvel segítette elő felelősséggel teljes munkájukat, de szakemberek számára is rendkívül jól használható kézikönyvvel gazdagodott a magyar szakirodalom.

A kiadvállalat a jelenlegi nehéz viszonyok között is nagyon gondos munkát végzett. Nagyon valószínű, hogy ezért a megfelelő ellenszolgáltatásban is lesz része, mert a kitűnően megírt két kötet alighanem rövid idő alatt eltűnik a piacról és új kiadásra lesz szükség.

Plank Jenő.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félvív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különnyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.), kézírataikat és a kijavított kefélevonatot pedig Dr. Baskai Ernő m. kir. szabadalmi bíróhoz (Budapest, V. Akadémia-utca 12., I. 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizenégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rendsze-**

rint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb-szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

KÉTHAVONKÉNT MEGJELENŐ SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA

TISZTELETI ELNÖK

PLANK JENŐ

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA BUZÁGH ALADÁR CSÜRÖS ZOLTÁN

DOBY GÉZA SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1944. MÁRCIUS—ÁPRILIS

L. ÉVFOLYAM, 3—4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1944

TARTALOM.

	Oldal
<i>Csűrös Zoltán</i> : Nitro csoportos előhívott festékek alkáli-érzékenysége . . .	26
— Alkali-Empfindlichkeit einiger Farbstoffe der Naphtol AS-Reihe . . .	32
<i>Csűrös Zoltán</i> : Karbamidos nyomó pép maró hatása fém-szitán . . .	33
— Korrosion der Bronz-Schablone durch karbamidhaltige Druckmassen . . .	37
<i>Rapszkyne dr. Handk Mária</i> : Nagyági hessit kémiai vizsgálata . . .	38
— Chemische Untersuchung des Hessits von Nagyág . . .	38
<i>Baskai Ernő</i> : Érdekes berlinikék reakció . . .	41
— Eine interessante Reaktion des Berlinerblaus . . .	44
<i>Bitskei József és Kottász József</i> : Ólom meghatározás feltárásos módszerrel . . .	44
— Bleibestimmung nach der Aufschlussmethode . . .	54
Az aneurin (B ₁ -vitamin) meghatározása élelmiszerekben és vitaminkészítményekben . . .	55
Bestimmung von Aneurin (Vitamin B ₁) in Lebensmitteln und Vitaminpräparaten . . .	56
Könyvismertetés . . .	57
Lapszemle . . .	58
Jelentések a szakosztály üléseiről . . .	60

Nitro csoportos előhívott festékek alkáli-érzékenysége.

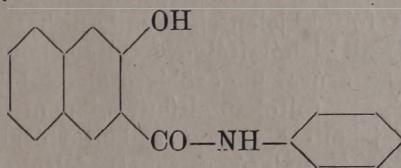
A Műegyetem Textil-Kémiai Intézetéből és a Goldberger Sám. F. és Fiai r. t. kutató laboratóriumából.

Csűrös Zoltán-tól.

Érk. 1944. V. 23.

A diazotálással előhívott, vagy jégfestékek legfontosabb képviselői a naftol AS féleségek. A velük végzett festés három fő mozzanata az alapozás, a kapcsolás és végül a szappanozás.

Alapozáskor a szálakat (rendesen természetes vagy mesterséges cellulóz-szál) lúgban oldott naftollal, vagy naftol származékkal itatjuk át. Maga a β -naftol nem húz fel a szálra, de származéka, a β -oxi naftoészav anilidje:



már igen. Ez a vegyület a *naftol AS*. Bár 1911 óta ismerik, használata csak a huszas években lett általánosabb. Ma a legértékesebb festések előállítására alkalmazzák, közeli rokonaival együtt.

A naftol AS és rokonai szubsztantív jellegűek, vagyis vizes-alkalikus oldatból jól felhúznak a szálakra. A velük kapott színek a dörzsölést sokkal jobban bírják, mint a β -naftolosak, melyek különben az erős szappanozást sem állják kielégítően, sőt fény- és klór-bírásuk sem megfelelő.

A naftolozott alapnak diazotált bázissal való kapcsolása is több lehetőséget nyújt, amennyiben az alkalmas aminok száma megnövekedett. Régebben néhány narancs, piros, bordó és kék színből állott az egész választék. Ma egyrészt a régebbi színek is számos árnyalattal gazdagodtak, másrészt új tagokként jelentek meg a sorozatban a zöld, barna, ibolya és a fekete. Kapcsolásra a diazotált amin alkalmazható s mivel többnyire jeges hűtéssel diazotálnak, a csoportot jég-festékeknek nevezik. Jórészüket már diazotált és állandósított, vagy esetleg nitróz-aminná átalakított alakban lehet alkalmazni. Ezekkel azután a kifejlesztés, vagyis kapcsolás enyhén savas közegben történik.

A szappanozás a nyomásban általában arra szolgál, hogy a kelmén tapadó festékfelesleget eltávolíthassuk, különben a maratás

nem sikerül szépen. A naftol AS színek meleg vagy forró szappanozása ezen kívül még befolyásolja az árnyalatot és javítja a fényállást.¹

A nem szappanozott festések erős nagyítással vizsgálva is egy-neműeknek látszanak, forró szappanozás után már mikroszkópos szemcsékké vannak tömörülve,² A folyamatot szóda még gyorsítja is.³ Ez a tömörülés magyarázza egyrészt az árnyalat megváltozását, ami rendszeren a kék felé tolódik el, másrészt a megjavult fénybírását. A szemcsék tömörülésével ugyanis csökken a fény és a levegő hatására károsuló felület.⁴ A gyakorlatban ezért az AS festéseket mindig meleg, vagy forró szódás szappanoldattal mossák.

A naftol AS festések jelentős része hidroszulfittal jól maratható. Színes maratáskor rendszeren az egyszínű, szappanozott és szárított alapra a maró hidroszulfittal együtt csáva festéket nyomnak fel, ami gőzöléskor húz fel a fehérre mart alapszín helyén. Néha oxidálás, néha már levegő hatására alakul át a csávéban levő redukált származék újra festékké. Minden esetben szappanozás fejezi be a műveleteket. A legjobbnak tartható színezéseket tehát — naftol AS alap esetében — szappanozás segítségével, mint befejező művelettel lehet elérni.

Az eljárás a gyakorlatban igen gyakran hibás festéshez vezetett. Igy pl. naftoláttal alapozott és diazotált p-nitro-o-anizidinnel (Echtrot B) kapcsolt, bordó színűre festett anyag hibátlannak látszott. Ennek ellenére a nyomást követő gőzölés alkalmával a változatlanul maradó alapon gyakran sötét foltok jelentek meg, ami használhatatlanná tette az anyagot. A foltok alakjából ítélve feltételezhető volt, hogy nem nyomáskor kerültek az áru-ra, a gőzölés csak előhívta a már előbb is meglévő, rejtett hibát. A foltokat eltüntetni nem lehetett. Ez pedig igen nagy veszélyt jelentett éppen a legtartósabb színre festendő árúk esetében. A sötét árnyalatú rettegett foltokat a textil nyomó üzemekben általában „réz-folt“ néven ismerték és létrejöttüket réz nyomóknak tulajdonították.

A gyártási zavar ügyében felvilágosításért fordultunk a festékeket, illetőleg komponenseit szállító I. G. Farbenindustrie-hoz. Levelekben ugyancsak réznyomokkal magyarázták a jelenséget, azt írva, hogy a nekik megküldött hibás mintákon rezet tudtak kimutatni. Szerintük a foltok keletkezését csak azzal lehetne elkerülni, hogy az áru ne jusson érintkezésbe réz alkatrészekkel. Ez viszont a mai nyomó berendezéseken elkerülhetetlen.

A helyzet tehát az volt, hogy a naftolozott árúk okvetlenül áttestek egy szappanozáson; tarka marató nyomás esetén, amikor túlnyomóan csávafesték került a maratott helyekre, még egy másodikon is. Ez a forró szódás, szappanos beavatkozás azonban állandó, de ismeretlen okú veszélyt jelentett a gőzölékor fellépő sötét foltok miatt, amelyeket utólag eltávolítani már nem lehetett. Miután a rézszennyezésre utaló nyom volt az egyedüli támpont, kísérleteinkben először ezt tettük vizsgálat tárgyává.

¹ E. Kayser: Melliland Textilberichte 7, 437 (1926).

² R. Haller: Melliland Textilberichte 6, 669 (1925).

³ E. Kayser: Melliland Textilberichte 7, 437 (1926).

⁴ A. Ruperti: Melliland Textilberichte 8, 942 (1927).

Először az az elgondolás vezetett, hogy a diazotálás után a bázis oldata a sósav letompítására alkalmazott nátrium acetáttól ecetsavas, így az oldat esetleg réz-acetátot tartalmazhat. Ezért egy kicsiben elkészített diazotált bázis mintában külön feloldottunk réz-acetátot és ezzel festettünk meg egy naftalozott áru-darabot. A szokásos további eljárások után azonban sötétedés nem jelentkezett. A megoldást ennek következtében más úton kellett keresnünk.

A foltok szabálytalan alakja arra vallott, hogy nem nyomáskor, hanem valószínűleg még előtte keletkeztek, vagyis olyan behatás idézi elő őket, ami megelőzi a nyomást, de maga a szín csak a befejező műveletek közben hívódik elő. A gyanu elsősorban a szappanozásban alkalmazott szódára terelődött. Üzemi tapasztalatok szerint ugyanis a szódának különös hajlama van arra, hogy a szappanozást követő többszöri erős vizes öblítés után is benne maradjon a szövetekben, főleg akkor, ha öblítés előtt ideje volt arra, hogy kivirágzásszerűen az áru egyes helyein felhalmozódva beszáradjon.

Hibátlanul festett árút 5%-os szóda oldattal itattunk át, majd 50–60°-on megszáritottuk. A teljesen változatlan színű anyag gőzölésre azonnal megsötétedett és az üzemben előforduló hibás helyekkel azonos színű lett. Az anyagra száritott szóda oldattal a hiba bármilyen hibátlan árún azonnal előidézhető volt, de csak gőzöléssel, egyszerű melegítéssel nem.

Ugyanilyen foltos árút kaptunk akkor, amikor — a feltevés szerinti réz szennyezés eltávolítására — az árút előbb híg forró savban áztattuk, ezután forrón szappanoztuk a savnyomok eltávolítására, majd szóda és gőz hatásának tettük ki.

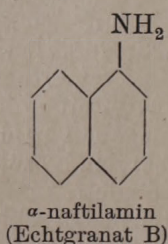
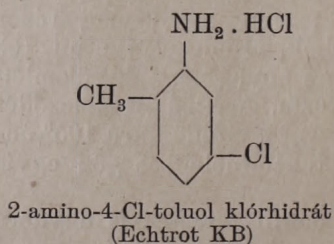
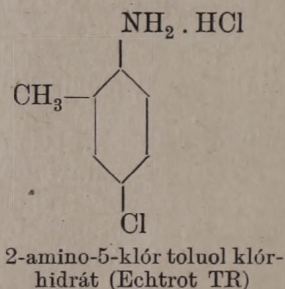
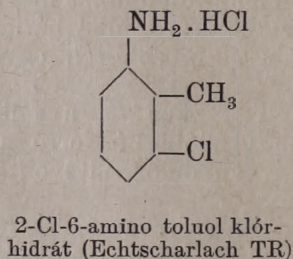
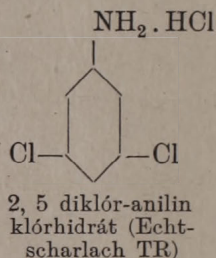
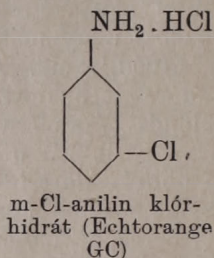
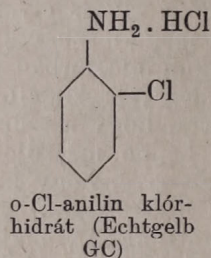
A réz szennyezés lehetőségének teljes kizárására az egész festést üveg edényekben végeztük el, kis minta szövetékeken. Szóda és gőz hatására ezek éppúgy sötétedtek, mint az üzemi, réz alkatrészes gépeken festett, de hibátlan darabok. Mindezek szerint tehát a foltokat nem rézszennyezés, hanem az anyagban felgyülemlt, illetőleg eléggé el nem távolított szóda okozta. A hibás elszíneződés előidézése a hevítés magában nem elégséges. Szódás áru 105°-on melegítve nem változott színben, gőzölésre, tehát meleg és gőz együttes hatására azonnal sötétedett.

Maga az üveg edényekben előállított festék is ugyancsak elsötétedik szóda, illetőleg alkáliák hatására. A sötét anyagból savak hatására már hidegen is visszaalakul az eredeti piros színű festék. Annál feltűnőbb, hogy a szövetékeken ezt a hatást elérni nem lehet. Egy ilyen mintát 1:5 arányban hígított sósavval főzve az alap teljesen elroncsolódott, de a festék megtartotta sötét színét, pedig a pamut alap elég nehezen pusztul el sósavas főzésre. Természetesen még kevésbé szünteti meg a sötétedést az ecetsavas gőzölés.

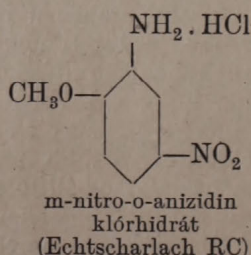
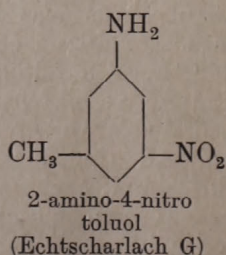
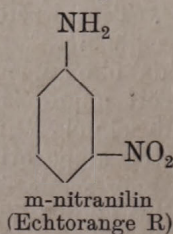
Annak bebizonyítása után, hogy a foltokat szóda okozta, megvizsgáltuk, hogy a többi naftol AS festékféleség között akad-e több alkálira érzékeny, mert az elsötétedés veszélye mindezeknél fennáll. Ennek eldöntésére több naftol AS típusú vegyülettel alapozott és különféle bázissal előállított kifestéseket vizsgáltunk meg szóda érzékenységre. Kitűnt, hogy az érzékenység nem csak a p-nitro-o-anizidinnek (Echtrot B) sajátosága, amelyen a hiba fellépett, hanem — az érzé-

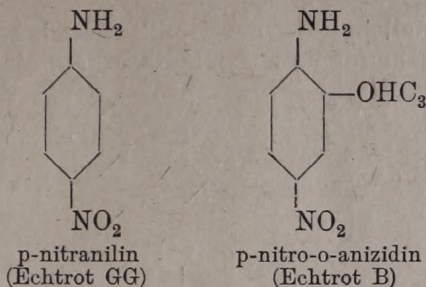
kenység és a vegyi szerkezet közötti szoros összefüggés szerint több más esetben is fellép. A festékek sajátága teljesen aszerint igazodott, hogy a diazotált bázisban volt-e nitro csoport, avagy nem.

Azokban a festékekben, melyekben a naftol AS részhez kapcsolt diazotált bázisban nitro csoport nem volt, az alkalmazott 5⁰/₀-os szóda oldatos beszárítás és ezt követő gőzölés sötétedést, illetőleg bármilyen színváltozást nem idézett elő. Ezek a festékek tehát érzéketlenek alkálira. A megvizsgált bázisok a következők voltak:



Ha a bázisokban a diazotálható amino csoporthoz *meta* vagy *para* helyzetben nitro csoport van, a belőlük előállítható festékek színe szódaoldatos beszárítás és gőzölés hatására sötétedett. Ilyen hatású vizsgált bázisok voltak:





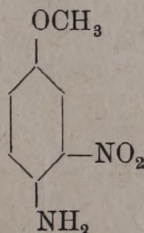
A szóda hatására beálló színváltozás nem minden esetben volt egyforma. A naftol AS-ből és m-nitranilinből előállított festék narancs színe téglavörös lett, ugyanakkor a p-nitranilines hasonló festék lilás feketévé változott. Ebben az esetben tehát a meta helyzetű nitro csoport sötétítő hatása nem volt annyira erős, mint a para helyzetűé.

Orto helyzetű nitro csoportot tartalmazó azo-festékeket az alábbi bázisokkal állítottuk elő:

o-nitranilin (Echtorange GR)

p-Cl-o-nitranilin (Echtrot 3 GL)

valamint a m-nitro-p-anizidin (Echtbordo GP). Benne az amido csoporthoz ugyancsak o helyzetű nitro csoport kapcsolódik, az alábbi szerkezet szerint:

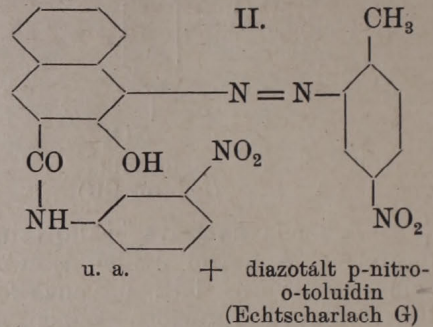
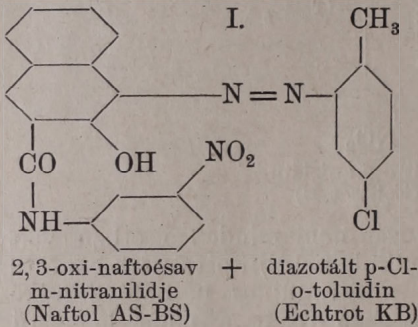


Ezekkel a diazotálható bázisokkal, amelyek mind a kialakuló azo-csoporthoz orto-helyzetben tartalmaznak nitro helyettesítést, olyan festékek keletkeznek, amelyek szóda és gőz hatására megvilágosodnak színben. A világosodás főleg akkor erős, ha a megszokott erősebb alapozás és kapcsolás helyett — ugyancsak a gyári szokásnak megfelelően — kisebb vegyszer mennyiségekkel dolgozunk.

A színváltozások nem csak szóda, hanem más alkáli, így pl. nátronlúg hatására is végbe mennek. A szín kivilágosodása erősebb alkáli hatására megfigyelhető nitro csoportot nem tartalmazó néhány festéken is, főleg világos kifestések esetében. Ilyen festék keletkezik naftol AS-ből p-klór-o-toluidinnel (Echtrot KB), ami erős alkáli és gőzölés hatására kivilágosodik.

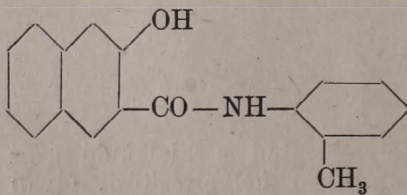
Megvizsgáltuk a nitro csoport tartalmú naftol rész hatását is a belőle keletkező festék alkáli érzékenységére. Ehhez 2,3-oxi-naftoészav-m-nitranilidet kapcsoltunk diazotált p-klór-o-toluidinnel, úgyszintén diazotált p-nitro-o-toluidinnel. Az első esetben a keletkező festék nem volt érzékeny, a másodikban azonban igen. A naftol részen levő nitro csoport valószínűleg az azo-résztől távoli helyzete miatt nem

befolyásolja a színt, ellentétben a második esettel, amelyikben közeli nitro csoport is van, amint az az alábbi szerkezetekről látható:

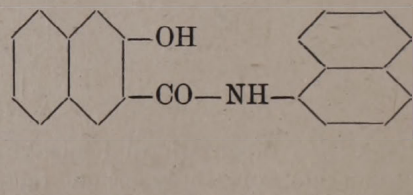


Az I. szerkezetű festék esetében tehát a nitro csoport az azo-résztől távol, a II. esetben pedig távol és közel fordul elő. Mivel az előzően megvizsgált érzékeny festékekben is mind közel eső $-\text{NO}_2$ csoport volt a festékekben, itt is ez okozhatja a jelenséget. Azt viszont nem volt módunk tisztázni, hogyan viselkedne egy olyan festék, amelyikben a naftol részen lenne egy ilyen közeli nitro rész. Minden valószínűség szerint ez is érzékenységet okozna.

Az előzőekben ismertetett festések mind naftol AS-el, mint naftol összetevővel készültek. Annak eldöntésére, hogy a jelenség más naftol származék esetén is fellép-e, párhuzamos kísérleteket végeztünk. Naftol AS mellett még két származékkal alapoztunk pamut szöveteket. Ezek:

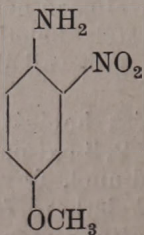
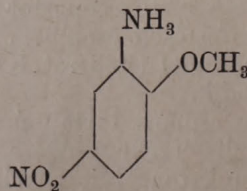
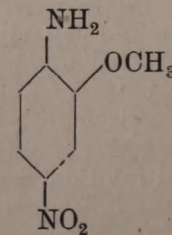


Naftol AS-D



Naftol AS-BO

Az alapozást két különböző töménységű oldattal végeztük, még pedig literenként 20, illetőleg 5 g-ossal. A mintákon levő naftolokat azonos töménységű (literenként 20 g) 3 különböző bázis diazotált oldatával alakítottuk át festékeké. A három bázis szerkezete:

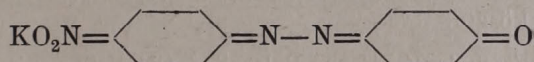
Echtbordo GP
(o-nitro származék)Echtsharlach RC
(m-nitro származék)Echtrot B
(p-nitro származék)

Szóda és gőzölés hatására az átalakulás egyértelműen ment végbe, még pedig a meta és para nitro csoport tartalmú festések sötétedtek mindkét töménységű alapozás esetében, míg az orto csoportosakból a töményebben alapozottak nagyjából változatlanok maradtak, míg a higan alapozottak világosodtak.

Mindez amellett bizonyít, hogy a jelenség nem a naftol származéktól, hanem egyedül a diazotált bázistól, illetőleg a rajta levő nitro csoporttól, sőt ennek helyzetétől is függ.

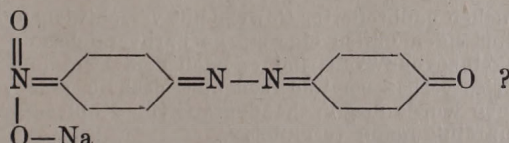
A hiba okának felderítése után módunkban volt védekezni ellene. Laboratóriumi vizsgálatok alapján meggyőződünk arról, hogy olyan szódas szövetek, ami gőzölésre sötétedne, megjavítható, ha előzetesen híg ecetsav oldatban áztatjuk, majd vízzel öblítjük. Ennek alapján mindazokat a kifestéseket, melyek szerkezetük alapján alkáliakra érzékenyek, a szappanozás után még híg ecetsavval savazzuk, majd vízzel mossuk ki az ecetsavat. Ezután kerül marató nyomásra, majd gőzölésre. Az eljárás segítségével a hibát teljesen meg lehetett szüntetni.

A nitro csoportot tartalmazó azo vegyületekből keletkező származékok szerkezetére *Hewitt* és *Mitchell*⁵ feltételezték, hogy a lúg hatására khinoidális szerkezet keletkezik:

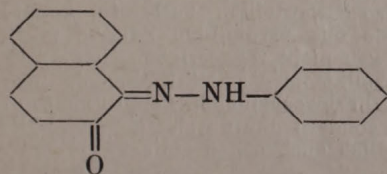


Baly, *Tuck* és *Marsden*⁶ ezt a feltevést nem fogadták el, mert ezzel nem magyarázható meg a meta helyzetű nitro csoportot tartalmazó vegyületek alkáli hatására bekövetkező változása.

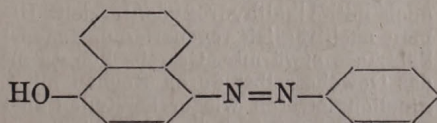
*Fierz-David*⁷ nitro és hidroxil tartalmú azo vegyületek nátrium sójára khinon-hidrazon nitrosav szerkezetet tart valószínűnek, bár nem biztosnak:



Szerinte az a különbség, hogy a β -naftolból diazotált anilinnal előállítható festék nátronlúgban nem oldható, míg az α -naftolos igen, azzal magyarázható, hogy az elsőnek khinon-hidrazon, a lúgban oldhatónak oxo-azo szerkezete van:



β -naftollal, lúgban nem oldódik.



α -naftollal, lúg oldja.

⁵ *J. T. Hewitt* és *H. V. Mitchell*: Journ. Chem. Soc. 91, 1251 (1907).

⁶ *E. Ch. C. Baly*, *W. B. Tuck* és *E. G. Marsden*: Journ. Chem. Soc. 97. 1494. (1910).

⁷ *H. E. Fierz-David*: Künstliche org. Farbstoffe (*R. O. Herzog*: Technologie der Textilfasern Bd. III), Springer, Berlin, 1926. 89. oldal.

Feltehető, hogy β -naftol esetén is fellép kis részben az azo szerkezet, mert az 1, 2-naftokhinonból fenil-hidrazinnal előállítható vegyület — melynek szerkezete a β -naftolból keletkező fenti khinon-hidrazon kell legyen — is oldódik lúgban, legalább is egy kis része.

Radulescu és *Alexa*⁸ szerint ilyen esetben a fém mindig a hidroxil csoportban van. *Hantzsch*⁹ khinonszerű izomeriájával ellentétben ők azzal magyarázzák a jelenséget, hogy a nitro csoport két elektromer alakban képzelhető el. Közülük a szintelenben pozitív, a másik színesben negatív N atom van. Ennek alapján feltételezik, hogy a nitro-fenolok és nitranilinek sóiban nincs khinoid szerkezet, hanem a fém a hidroxilon van megkötve.

Vizsgálataim alapján ugyanezt a megoldást tartom valószínűnek. Ez nem áll ellentmondásban a meta nitro vegyületek viselkedésével sem, míg a khinoid szerkezet ennek ellentmondana. Úgy látszik, hogy a különben túlnyomó hidrazon szerkezet mellett is fellépő oxiazó alak az állandó minden olyan esetben, amikor az azo csoport közelében nitro gyök van a vegyületben. A feltevés bizonyítására a kísérleteket folytatom.

A kísérleteket *dr. Edelstein Miksa* végezte. Segítségéért e helyen mondok köszönetet.

⁸ *D. Radulescu* és *V. Alexa*: Bulet. Soc. Chim. Romania **12**, 140 (1930); Chem. Zbl. **1931. II.** 58.

⁹ *Hantzsch*: Ber. **39**, 1076 (1906).

Alkali-Empfindlichkeit einiger Farbstoffe der Naphtol AS-Reihe.

(Textilchemisches Institut der Technischen Hochschule u. Versuchslaboratorium der Fa. Goldberger Budapest, Ungarn).

Beim Bedrücken naphtolierter Gewebe mit verschiedenen diazotierten Basen wurde in unregelmässigen Fällen eine starke Farbveränderung beobachtet, meistens eine Verdunkelung der Töne, immer nach dem Dämpfen. Der Fehler lässt sich in keiner Weise verbessern und bedeutet deshalb eine sehr unangenehme Gefahr. Als Ursache wurde das Vorhandensein von Kupfer-Spuren, oder anderen metallischen Verunreinigungen vermutet.

Durch Versuche konnte man feststellen, dass bei solchen Verfärbungen die metallischen Verunreinigungen überhaupt keine Rolle spielen. Man konnte aber feststellen, dass einige der meistgebrauchten Eis-Farben alkali-empfindlich sind. Fehlerlose Ausfärbungen mit 5 % iger Soldalösung getränkt, getrocknet und gedämpft zeigten immer schwere Farbverschiebungen bei solchen Farbstoffen, die diese gefährliche Eigenschaft überhaupt zeigten. Gleiche Resultate wurden auch mit Alkalihydroxyden erzielt. Die *in vitro* dargestellten Farbstoffe konnte man nachträglich regenerieren, indem man sie mit verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure erwärmte. Gewebe konnte man dagegen nicht regenerieren, eher wurde das Gewebe selbst durch Kochen mit Säuren vollkommen zerstört, ohne den originalen Farbton wieder herstellen zu können. Farbwechslungen konnte man auf den Geweben nicht durch Erwärmen erzielen, sondern nur durch Dämpfen. Die Farbstoffe selbst waren dagegen stark empfindlich auch gegen einfaches Erwärmen mit Alkali-Lösungen.

Diese Empfindlichkeit der Farbstoffe hängt stark mit der Aufbau derselben zusammen, verursacht besonders durch Vorhandensein von Nitro-Gruppen, wenn diese sich zur Azo-Gruppe benachbart befinden. Nitro-Gruppen in meta oder para Stellung verursachen eine Verdunkelung der Farbtöne, dieselben in orto Stellung dagegen eine Erhellung. Diese stark regelmässigen Effekte wurden beobachtet auf Naphtol AS, Naphtol AS-D und Naphtol AS-BO, gekuppelt mit verschiedenen diazotierten Basen. Als solche wurden gebraucht: ohne Nitro-Gruppe Echtgelb GC, Echtorange GC, Echtscharlach GG, Echtscharlach TR, Echttrot TR, Echttrot KB

und Echtgranat B; mit meta oder para Nitro-Gruppe: Ectorange R, Echtscharlach G, Echtscharlach RC, Echtrot GG und Echtrot B; solche mit orto Nitro-Gruppe: Ectorange GR, Echtrot 3 GL und Echtbordo GP. Farbstoffe ohne Nitro-Gruppe zeigten nur ausnahmsweise eine geringe Empfindlichkeit, so z. B. die aus Naphtol AS mit Echtrot KB dargestellten, jedoch nur in sehr hellen Ausfärbungen und auf Wirkung von starken Alkalien, wo man nach dem Dämpfen eine Aufhellung beobachten konnte. Obige Nitro-Gruppen enthaltende Farbstoffe waren dagegen stark empfindlich und zwar in helleren sowie auch in stärkeren Tönen gefärbt. Naphtol AS-BS, das im Anilid-Rest eine Nitro-Gruppe enthält, zeigt besonders klar die Wichtigkeit der Lage der Nitro-Gruppe. Mit Echtrot KB gekuppelt zeigt es keine Alkali-Empfindlichkeit, eine starke dagegen mit Echtscharlach G gekuppelt, wo eine Nitro-Gruppe auch benachbart zur Azo-Gruppe vorhanden ist.

Hewitt und *Mitchell* haben schon längst vermutet [(*Jorn. Chem. Soc.* 91, 1251 (1907)], dass Nitro-Gruppe enthaltende Oxy-azo-Verbindungen beim Behandeln mit Alkalien chinoide Struktur aufweisen, indem das Alkali sich an die entstehende Nitrosäure-Gruppe bindet. *Baly*, *Tuck* und *Marsden* wendeten sich gegen diese Auffassung. [*Journ. Chem. Soc.* 97 (1910)], weil man dadurch Alkalibindungsvermögen solcher Verbindungen, die meta Nitro-Gruppe enthalten, nicht erklären konnte.

Fierz-David (R. O. Herzog: *Technologie der Textilfasern*, Bd. III.: Künstliche organische Farbstoffe, S. 89.) erklärt die Alkali-Löslichkeit der p-Oxy- bzw. Unlöslichkeit der o-Oxy-azofarbstoffe mit chinoidalen Struktur der letzteren, bzw. Oxy-azo-Stuktur der ersteren, wodurch offensichtlich die OH-Gruppe die Ursache der Alkali-Löslichkeit ist. *Radulescu* und *Alexa* (*Chem. Zbl.* 1931. II. 58.) vermuten, dass in Salzen von Nitro-Phenolen und -Anilinen keine chinoide Struktur vorhanden ist, sondern, dass die Metalle zur Hydroxyl-Gruppe gebunden sind.

Obige Resultate sprechen auch gegen die chinoidale Auffassung, besonders deshalb, weil meta-Nitro Verbindungen einen gleichen Effekt verursachen wie die para-Substituenten, wie es auch früher *Baly*, *Tuck* und *Marsden* zeigten. Eine Erklärung konnte man daran finden, dass die Nitro-Gruppen die Chinonhydrazon-Struktur der Oxy-azo-Verbindungen in Oxy-azo-Lagerung zwingen und das Alkalibindungsvermögen der Hydroxyl-Gruppen noch verstärken, wie man es auch bei nitrierten Phenolen beobachten kann.

Z. Csürös.

Karbamidos nyomó pép maró hatása fém-szítán.

(A Műegyetem Textil-kémiai Intézetéből és a Goldberger Sám. F. és Fiai r.-t. kutató laboratóriumából.)

Csürös Zoltán-tól.

Érk. 1944. V. 23.

Savas festékek általában nem rögzíthetők cellulóz alapú szálak anyagokon, ezért festő és nyomó üzemekben erre a célra nem voltak alkalmazhatók. Olcsóságuk és ragyogó színeik miatt mindig újabb és újabb kísérleteket folytattak abban az irányban, hogy alkalmazni lehessen őket olyan cikkekre, amelyek legalább bizonyos igényeket képesek kielégíteni. A legújabb időkig csak egészen olcsó, ú. n. farsangi kelméket festettek velök, amelyek mosásba nem kerültek. Egyes savas festékek alkalmasak voltak cellulózból készült mesterséges szálak anyagok színezésére, mert köztük olyan erős affinitás jelentkezett, hogy a festés mérsékeltebb igényeket már képes volt kielégíteni.¹

¹ *W. Taussig*: *Melliand Textilberichte* 13, 482 (1932); I. G. Farbenindustrie: Ratgeber für das Bedrucken von Baumwolle und anderen Fasern pflanzlichen Ursprungs, Frankfurt a. M. 1934. 563. oldal.

Az olcsó és ragyogó színeiben a többi, értékesebb csoportot, így az előhívott és csáva festékeket felülmúló savas festékek alkalmazását pamutra és cellulóz alapú műszálakra több úton igyekeztek megvalósítani. Kb. harminc éve a szabadalmak egész sora foglalkozott a kérdés megoldásával. Az eljárások egy csoportja olyan műgyantákat visz fel a szálakra, amelyek képesek megfogni a savas festékeket és ezzel színezni a szálakat. A műgyantát alap-vegyületeiből magán a szálacon állítják elő. Kezdetben fenol-formaldehid gyantát alkalmaztak erre a célra,² majd áttértek a karbamid-aldehid gyantákra.³ Kipróbálták a formol (formaldehid oldat) kezdeti kondenzációs termékeit bizonyos anyagokkal, így dicián-diamiddal, guanil-karbamiddal, biurettel vagy cianursavval⁴; illetőleg elsőrendű aminok és alifás aldehidek oldható kondenzációs termékeit.⁵ Ha a kondenzációt szerves bázis, pl. trietanol-amin jelenlétében végzik, a keletkező gyanta savas festéket képes rögzíteni, ha ellenben alifás savval dolgoznak, bázisos festéket képes megkötni a cellulóz szálacon.⁶

Karbamid-formaldehid gyantát alkalmaz, esetleg thio-karbamid hozzáttel, nyomás előtt vagy utána *Rivat*⁷ és *Widmer-Pierre*.⁸ *Barzaghi*⁹ aromás bázist (klór-anilin, vagy p-toluidin) és formaldehidet használ a műgyanta előállítására. Egy további eljárás olyan vegyületekkel rögzít, melyekben negyedrendű nitrogén mellett egy vagy több karboxil csoport és legalább egy, 8 vagy több szénatomból álló lánc van.¹⁰ Halogénezett polivinil észter és harmadrendű amin vízben oldódó terméke is jó rögzítésre¹¹, úgyszintén a helyettesített ammónium, szulfónium és foszfónium vegyületek.¹² Harmadrendű aminok és monoklór-ecetsav kondenzációs termékeit¹³ épp úgy kipróbálták, mint olyan nitrogén-tartalmú vegyületeket, melyek savas festékekkel nehezen oldható termékek alakulnak át.¹⁴

Főleg metakróm-festékek rögzíthetők cellulóz szálakra olyan nagy molekulájú bázisokkal, melyeknek affinitásuk van.¹⁵

² *E. Zundel*: Német Szab. 264.137; Francia Szab. 453, 677.

³ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Német Szab. 433.152.

⁴ *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Ciba)*: Svájci Szab. 166.758; Francia Szab. 765.745. és 768.282.

⁵ Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis: Francia Szab. 713.283.

⁶ *Ciba*: Wengraf Monatliche Berichte 1936. januári füzet 17. o.; Német szab. 646. 529; Francia Szab. 769.807; Revue Générale des Matières Colorantes, Paris 1938. 345.

⁷ Francia Szab. 794.272; Revue Générale des Matières Colorantes, Paris 1937. 293.

⁸ Amerikai Szab. 2,093.651; Wengraf Monatliche Berichte, Wien-Bern 1937. dec. 13. o.

⁹ Francia Szab. 822.312; Bulletin der internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine. Selbstverlag, Basel. III. kötet, 439. o.

¹⁰ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Osztrák Szab. 152.808.

¹¹ *I. G. Farbenindustrie (Voss-Schumacher-Müller)*: Német Szab. 542.778.

¹² *Imperial Chemical Industries Ltd.*, London: Német Szab. 642.048.; Angol Szab. 436.592; Amerikai Szab. 2,094.082; *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Francia Szab. 809.377; Revue Générale des Matières Colorantes, Paris 1938, 103.

¹³ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Francia Szab. 809.215.

¹⁴ *Ciba*: Német Szab. 643.549; Bulletin der Internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine, Basel. III. kötet, 312.

¹⁵ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Német Szab. 814.914.

Nagyjából azonos hatást igyekeznek elérni azok az újabb törekvések is, melyeknek célja nitrogén, vagy kén tartalmú szálakat előállítani, hogy a savas festékekre affinitásuk legyen. A *gyapjúsított (animalizált)* szálak közül első volt a *Karrer* és *Wehrli*¹⁶ féle amidált pamut. Ők a p-toluol szulfokloriddal részben éterré alakított (immunizált) pamutot ammóniával, illetőleg első-, vagy másodrendű aminnal alakították át amid csoportos szálakká, melyek savas festékekkel jól és tartósan festődtek. Hasonló hatást érnek el újabban azzal, hogy a cellulózra etilén-imint helyeznek rá.¹⁷

Újabban cellulóz xanθοgetátot semleges fürdőben alakítanak szálakká és erre ültetik rá az etilén-imint. Így kén és nitrogén tartalmú anyag keletkezik, mely jól fogja a savas festékeket.¹⁸ Az etilén-imin polimer termékei is jók erre a célra,¹⁹ sőt lehet a cellulózt előbb az iminnel, azután széndiszulfiddal átalakítani.²⁰ Egy másik eljárás a vizes etilén-imin bepárlásakor létrejött polimeresedést savak, vagy szerves klór-vegyületek segítségével mozdítja elő és a terméket animalizálásra használja fel.²¹

Legalább nyolc szénatomból álló gyököt tartalmazó aminok,²² etilén-oxid tartalmú negyedrendű ammónium-klorid,²³ aldehid és piridin-klorid²⁴, szerves bázisokkal helyettesített etilén-oxi szárazékok,²⁵ poli-aminok,²⁶ albuminszerű anyagok komplex származékai és oldható aminok,²⁷ betain és helyettesített zsírsav-amid²⁸, heterociklusos bázis, pl. piridin,²⁹ az izatinsav-anhidrid származékai³⁰ különféle változatai azoknak a kísérleteknek, melyek a kész szálakat, illetőleg magát a szálképző oldatot igyekeznek úgy átalakítani, hogy a savas festék megfogja őket.

Az utóbbi, gyapjúsításnak, animalizálásnak nevezhető eljárásokat főleg vagy kizárólag a szálás anyagokat előállító üzemek alkalmazhatják. A festő és nyomó gyárak csak az első csoportbeli megoldásokat valósíthatják meg, amelyek a festékekkel együtt, vagy közvetlenül előttük, illetőleg utánuk vihetők fel. Az eljárások közül a

¹⁶ *Karrer* és *Wehrli* munkái: *Helvetica Chimica Acta* IX. (1926); *Revue Générale des Matières Colorantes*, Paris 1926. szept. füzet.

¹⁷ *I. G. Farbenindustrie A. G. (Fink-Stahn)*: Német Szab. 662.335.

¹⁸ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Német Szab. 644.925; Angol Szab. 460.590; Francia Szab. 808.310; Amerikai Szab. 2,097.120; Angol Szab. 476.431; Francia Szab. 793.179.

¹⁹ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Angol Szab. 461.354; 461.666.

²⁰ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Angol Szab. 491.565.

²¹ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Svájci Szab. 193.353; *Bulletin der internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine*, Basel III. kötet, 491. o.

²² *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Francia Szab. 789.331; Osztrák Szab. 149.168.

²³ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Amerikai Szab. 2,131.120 és 2,131.121.

²⁴ *I. G. Farbenindustrie A. G. (Schirm)*: Amerikai Szab. 2,120.267; Német Szab. 641.206; Osztrák Szab. 149.168.

²⁵ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Angol Szab. 465.105.

²⁶ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Francia Szab. 807.984.

²⁷ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Angol Szab. 466.098.

²⁸ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Francia Szab. 809.215; *Chem. Zbl.* 1937. I. 4693; Angol Szab. 466.099; 466.157.

²⁹ *Ciba*: Angol Szab. 370.860.

³⁰ *I. G. Farbenindustrie A. G.*: Angol Szab. 458.684; Francia Szab. 803.506.

gyakorlatban tulajdonképpen csak a Ciba által ajánlott karbamidos módszer felelt meg.³¹ Ebben a nyomó pépet karbamid hozzávalóval készítik el, majd nyomás után egy-órás gőzöléssel rögzítenek. Főleg azokra a festésekre alkalmas az eljárás, amelyekben nincs fémekkel lakkokat alkotó csoport. Az így elért festés mosásálló, sőt gyenge szappanozást is kibír. Bizonyos mértékű javítást lehet még elérni utólag sandofix-es áztatással.³²

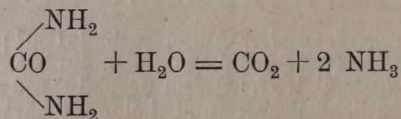
A kereken 10 %-nyi karbamid a nyomó pépben nem csak a vízállást javítja meg jelentékenyen, hanem ezenkívül sokszor még a szín kiadósságát is. Természetesnek tarthatjuk ezek után, hogy a nyomó üzemek igen gyakran dolgoznak karbamidos pépekkel.

Ellenőrizetlen körülmények között a gyárban sokszor fellépett az a veszély, hogy az ilyen karbamidos pépek a keretes (sablón) nyomás bronz szitáin erős marásokat okoztak. Ugyanakkor a nyomást követő gőzölés alatt a savas festékek nem rögzítődtek, hanem mosáskor elfolytak és a fehéren hagyott alapot is megfogták. Ez a jelenség magában már a karbamid valamilyen átalakulására, bomlására mutatott.

Kísérleteinkben először is tisztáztuk, hogy a megszokott alkatrészek külön-külön és együtt nem rongálják meg a bronz szitákat, míg a hibás pép rongáló hatása meglehetősen erős. Az is kiviláglott, hogy a frissen elkészített pépek nem okoznak ilyen hibát. Ezzel szemben régebbi, vagy különösen melegben állott pép hajlamos a megromlásra. Nyomra vezető jelenség volt még, hogy a romlott pépeken gyakran erős ammóniák szag volt érezhető.

A bronzot a szakirodalom adatai alapján ammóniák és ammónium sók megtámadják. A korrózió alkalmával mutatózó potenciálkülönbség, ami a rohamos oldódás előidézője, még erősebb lehet akkor, ha a bronz nem egynemű.

Mindezek alapján a karbamid olyan bomlását vehettük gyanuba, amelyik ammóniák fejlődéssel jár. Savakon, illetőleg lúgokon kívül a karbamid ilyen bomlását előidézhetheti az *ureáz* nevű enzim, ami számos növényben, főleg Leguminosákban és néhány baktériumban fordul elő. Hatására a karbamid víz felvételével szénsavra és ammóniára bomlik:



A vizelet „ammóniákos erjedése” is ilyen folyamat. Az enzim működésének 30—38° közötti hőmérséklet felel meg legjobban. Meleg nyári napokon éppen ilyen hőmérséklet volt a gyári helyiségekben, a bomlás legkedvezőbb feltételei, tehát adva voltak.

³¹ *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Ciba)*: Német Szab. 633.046; Angol Szab. 420.729; Svájci Szab. 166.758 és 166.759; *Revue Générale des Matières Colorantes*, Paris 1937, 340; *Wengraf Monatliche Berichte*, Wien-Bern 1936. Január 17. o.

³² *Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel*: Svájci Szab. 202.852; Francia Szab. 805.742; Angol Szab. 494.625 és 496.611.

Feltevésünk helyességét az alábbi kísérletekkel igazoltuk.

Nyomó festék mintákat készítettünk párhuzamos kísérlet sorhoz. Az egyik sorozat pépet 15° , a másik sort 32° körüli hőmérsékleten tartottuk, megfigyelve, hogy a beléjük helyezett bronz szita darabkákat megtámadják-e. Nyolc nap alatt a melegebb mintákban a bronz szita darabkák erősen kimaródtak, a hideg mintákban a károsodásnak nyoma sem volt. Az el nem bomlott mintákat két részre osztottuk. Az egyik részt beojtottuk a már korróziót okozó mintákkal, majd egyforma, kb. 30° -os hőmérsékleten tartottuk őket. Pár nap múlva a beojtott minták súlyos kimarásokat okoztak, az ojtatlanok még nem.

A hiba okának felderítése után módunkban volt ellene védekezni. Meleg időben a karbamidot csak közvetlenül a nyomás előtt adagoljuk a nyomó pépbe, ha pedig a kész festéket valamilyen okból huzamosabb ideig kell tárolni, akkor okvetlenül hűvösebb helyen tartjuk. Természetesen tökéletes védelmet csak akkor tudunk elérni, ha ezeken kívül még megvédjük a pépet a benne levő karbamid bomlásától. Erre a célra erjedést gátló szerek alkalmazása felel meg. Kielégítő eredményt tudunk elérni p-oxi benzoésav észterekkel (nipagin és rokonai), így pl. 1—2 g kilogrammonként a nyomó pépet még melegben is megvédté a károkat okozó erjedéstől a megfigyelt néhány hetes kísérleti idő alatt.

Korrosion der Bronz-Schablone durch karbamidhaltige Druckmassen.

(Textilchemisches Institut der Technischen Hochschule u. Versuchslaboratorium der Fa. Goldberger, Budapest, Ungarn.)

Beim Drucken von Säure-Farbstoffen verwendet man im allgemeinen einen Karbamid-Zusatz, um eine ziemlich verbesserte Wasser- bzw. Waschechtheit zu erzielen. Dieses sogenannte Ciba-Verfahren ist in Druckerei-Betrieben viel gebraucht und verursacht keinerlei Schwierigkeiten. In einigen Fällen konnte man doch eine ziemlich starke und unangenehme Korrosion der Druck-Schablone beobachten, wodurch die unbedeckten Teile der metallischen Sieb-Gewebe schnell zu grunde gingen. Durch Versuche konnte man feststellen, dass die Ursache der Erscheinung die enzymatische Zersetzung des Harnstoffes bzw. der sich daraus bildende Ammoniak ist. Die Erscheinung tritt besonders leicht an wärmeren Tagen auf und ist manchmal durch Ammoniak-Geruch der Druck-Massen begleitet.

Eine Hilfe dagegen bietet die sofortige Aufarbeitung der Karbamidhaltigen Massen bzw. die Konservierung derselben, wenn man sie doch liegen lassen muss. Als Konservierungsmittel bewährten sich die Ester der p-Oxy-benzoésäure, die sogen. Nipagin-Marken, wovon 1—2 g pro kg Druckmasse auch in den wärmsten Tagen genügten. So konnte man die sonst gefährliche Korrosion der Bronz-Schablone vollkommen vermeiden.

Z. Csürös.

Vizsgálatok töltött szappanokkal. Lutter B. és Tolnay V. — Mezőgazdasági kutatások, 1943, XVI. 213. o. — Szerzők a ma fontos számos eljárás közül a Dedinszky (módosított Stadlinger), a Grossfeld és az ú. n. extrakciós elemző-módszert tanulmányozták. Párhuzamos vizsgálataik során kitűnt, hogy a szappanminta előkészítését különös gondnal kell végezni. Nevezetesen a lefaragott vékony forgácsokat alaposan ki kell szárítani és jól meg kell őrölni.

B. E.

Nagyági hessit kémiai vizsgálata.*

Rapszkyne dr. Hanák Máriától.

Érk. 1944. VI. 5.

PETZ¹ volt az első s egyszersmind eddig az egyetlen kutató, aki a nagyági hessit kémiai vizsgálatával foglalkozott. Ismertetése 1842-ben jelent meg, 12 évvel a tellur-ezüst ásvány első leírása után. Vizsgálatai során a nagyági hessitek között arany tartalmúakat is talált; még pedig kisebb-nagyobb aranytartalommal. Ez utóbbiakat 1845-ben HÄIDINGER² petzit néven mint külön ásványt írta le. Ma a 13 százaléknál kisebb arany tartalmú tellur-ezüst ásványt hessitnek, a nagyobb arany tartalmúakat pedig petzitet tekintjük. Magyarországról a nagyági hessiten kívül még a botesi (Alsó-Fehér vm.) — és rézbányai hessitről ismertettek kémiai elemzéseket. — BECKE³, LOCZKA⁴ és TOKODY⁵ a botesi kristályok elemzését, a rézbányaiakét RAMMELSBERG⁶ közölte. RAMMELSBERG elemzési adatai hiányosak. Általában a hessit kémiai vizsgálatával kevesen foglalkoztak. Összesen 15 teljes hessit-elemzés ismeretes. Ezek közül Magyarországról származó anyagra csak 5 vizsgálat vonatkozik. Újabb vizsgálat csak egy van, TOKODY vizsgálata 1933-ból.

Az általam tanulmányozott nagyági hessit a M. N. Múzeum Ásvány és Kőzettárának gyűjteményéből való és ZIMÁNYI KÁROLY 1911. évi gyűjtéséből származik. Fénytelen szürkésfekete, legömbölyödött kristályokat illetve ezek halmazából álló tömegeket alkot. A kristályok átlagos mérete nem éri el a 0·5 mm-t. A kristályokból alakult halmazok többnyire kristályosan fejlődtek ki. A gömbök egymással kapcsolódnak, egymásba nyomulnak. A vaskos tömegek friss törési felületének színe élénk fém-szürkés.

A hessit kísérő ásványai: 1. igen kis mennyiségben megjelenő átlátszó, szürkés színű kicsiny kvarc kristálykák, 2. parányi kristálykák gömbös-veses halmazait alkotó dolomit, melynek színe, a benne lévő vas szennyezéstől, halványsárga. A hessit a dolomit gömbök belsejében található.

A vizsgálat céljára rendelkezésemre álló anyag mindössze 0·3 g volt. Ezért először az egész anyag felhasználásával, a fajsúlyt határoztam meg SCHULLER féle piknométerben, 20°-on, vízben. Ezután az ásványt szárító szekrényben, 110 C°-on, súlyállandóságig szárítottam. További vizsgálataimhoz ezt az anyagot használtam fel.

Az ásvány kis szemecskéje a forrasztócső lángjában könnyen olvadt golyócskává s jó acélkessel vágható. Tehát az ásvány keménysége 2—3 között van. Porítás után az anyagot salétromsavban, illetve királyvízben oldottam és az elemzést ebből az oldatból végeztem. Az *Ag*-t mint *AgCl*-t határoztam meg, a *Te*-t E. DONATH⁷ módszerével, az *Au*-t pedig, redukció után, mint fém-aranyat mértem.

Az oldáskor 1·66 százalékot kitevő oldatlan rész maradt vissza, ez főként *SiO*₂-ből állott, melytől jelentékeny anyagvesztéség nélkül

* Dolgozat a Magyar Nemzeti Múzeum Ásvány- és Kőzettárának kémiai laboratóriumából.

az amúgy is kevés anyagot mechanikusan a vizsgálat előtt nem lehetett teljesen megtisztítani.

A két vegyértékű tellur és az egy vegyértékű ezüst vegyületének (Ag_2Te) 63·27% Ag és 36·73% Te összetétel felel meg, vagyis az ezüst és tellur (atomsúly) viszonya a hessitben 2000:1000. Ezt az elméleti értéket a kísérleti hibák határain belül az eddig ismert elemzések jól megközelítik. A kis mennyiségben aranyat (ólmot) vagy rezet illetve ként vagy szelént tartalmazó hessiteket mint izomorf keverékeket foghatjuk fel s így is vesszük számításba az alkatrészek atomsúly viszonyának kiszámításánál.

Az általam vizsgált hessit fajsúlya $d_{20} = 8.255$. Ez az érték az irodalomból ismert 8.178—8.450 közé eső értékekkel jól egyezik.

A vizsgált nagyági hessit összetétele.

Alkatrész	%	A t o m s ú l y v i s z o n y		
Ag	58.48	0.5420	0.5601	1.958
Au	3.58	0.0181		
Te	36.52	0.2860	0.2860	1.000
oldatlan	1.66			
	100.24			

Tehát az ásvány hessit és összetétele alapján megfelel az Ag_2Te képletnek, ahol az ezüstöt kis részben arany helyettesíti.

Vizsgálatom eredményét PETZ adataival összehasonlítva, igen jó egyezést tapasztalunk. A fajsúlyok közötti eltérés 8.31—8.45 (PETZ) illetve 8.255 (HANÁK), nem lényeges. Úgyszintén nincs lényeges eltérés az általam meghatározott $Ag-Te$ atomsúly viszony és a PETZ-től közölt értékekből számított atomsúly viszony között: 1.958:1.000 (HANÁK) 1.938:1.000 (PETZ). Eltérés a két vizsgálat között csak az aranytartalomban van s ebből következik a százalékos összetétel különbözősége, ez azonban nem lényeges, mert az atomsúly viszonynak teljesen megfelel.

Érdekes a hasonlóság a nagyági és botesi hessit között. A TOKODY-tól közölt és SÜRŰ által elemzett botesi hessit adataiból látható, hogy a botesi hessitek között is van olyan, mely az általam vizsgált nagyági hessitet még aranytartalmában is megközelíti. Összehasonlításként közlöm TOKODY adatait és az azokból számított atomsúly viszonyt.

A botesi hessit összetétele:

Alkatrész	%	A t o m s ú l y v i s z o n y		
Ag	59.41	0.5507	0.5746	2.036
Au	4.73	0.0239		
Te	35.97	0.2821	0.2821	1.000
Fajsúly	$d_{15} = 8.350$			

A régebbi a BECKE és a LOCZKA-féle elemzések jóval kevesebb aranyat tartalmazó botesi hessitre vonatkoznak amelyek csak 1·37% illetve 1·01% Au -t tartalmaztak. Így, bár az Ag és Te százalékos

összetételében van is némi eltérés, az atomsúly viszony — BECKE adataiból 1.950:1.000; LOCZKA adataiból 1.942:1.000. — Ezzel a kísérleti hibák határain belül megegyeznek és megfelelnek az elméleti 2.000:1.000 atomsúly viszonyoknak, habár különböző aranytartalmú ásványra vonatkoznak.

Legújabban TOKODY⁸ a hessit kristálykémiai vizsgálata alapján megvilágította az *Ag*-t helyettesítő *Au* szerepét a kristályrácsban. Szerinte a közönséges hőmérsékleten előforduló hessit: a β -*Ag*₂*Te*, az egyhajlású rendszerben kristályosodik és deformált rácsa az antifluorit-típusba tartozik.

A fluorit-típus 8 és 4 koordinációjának megfelelően minden *Te*-t nyolc *Ag*, és minden *Ag*-t 4 *Te* vesz körül. Az *Ag* rádiusza a nyolcas koordinációban 1.40 Å, de ugyanabban koordinációban az *Au* rádiusza is 1.40 Å. Ekként tehát a hessitben az *Ag* mellett jelenlevő és azt helyettesítő *Au* fellépése minden további nélkül érthető.

A külföldi lelőhelyekről származó hessitek aranytartalma általában kisebb az általam vizsgátnál. Az irodalomban csak két olyan elemzés ismeretes GENTH⁹-től, melyekben az aranytartalom 3.31% illetve 3.34%. Ezeknek a nagyági hessithez hasonló aranytartalmú ásványoknak a lelőhelye Coloradó. Fajsúlyukat GENTH 8.789-nek találta. Aránylag kis aranytartalmú hessitnek ezt a nagy fajsúlyát azonban az irodalom kétesnek tartja, mert másutt eddig sehol ilyen nagy fajsúlyt — hasonló összetétel esetén — nem észleltek.

Végezetül hálás köszönetemet fejezem ki TOKODY LÁSZLÓ egyet. c. rk. tanár, múzeumi igazgató úrnak a vizsgálati anyag átengedé-
séért és értékes tanácsaiért.

Irodalom.

1. W. PETZ: Zerlegung einiger Siebenbürger Tellur-Erze. Pogg. Ann. 57, 467—480. (1842).
2. W. HÄIDINGER: Handbuch d. bestimmenden Mineralogie. 596, (1845).
3. FR. BECKE: Über den Hessit (Tellursilberglanz) von Botes in Siebenbürgen. Tschermak's min. u. petr. Mitt. 3, 301—314. (1881).
4. J. LOCZKA: Ásványelemzések. Math. és term. tud. Közlemények 24, 341—354. (1892).
5. TOKODY L.: A hessit szerkezete. Math. és term. tud. értesítő. 49, 325—337. (1933).
6. C. F. RAMMELSBURG: 4 Suppl, (1849) 220; Mineralch. (1860) Lásd HINTZE: Handb. d. Mineralogie I. 1. 454.
7. E. DONATH: Über die Bestimmung und trennung des Tellurs. Z. f. anal. Chem. 30, 482—484. (1891).
8. TOKODY L. A monoklin hessit. A M. Tud. Akadémia 1944. márc. 20-i ülésén tartott előadás. Mat. és Természettud. Értesítő 62, 1943. (Sajtó alatt).
9. F. A. GENTH: Proceed. Am. Phil. Soc. 14, 226, (1874) Lásd DOELTER: Handb. d. Mineralchemie IV. 1. 869.

Chemische Untersuchung des Hessits von Nagyág.

Das untersuchte Mineral kommt in Matten, schwärzlich-grauen, abgerundeten Kristallen bzw. von diesen gebildeten Aggregaten vor. Die Größe der Kristalle bleibt durchschnittlich unter 0.5 mm. Frische Brechungsflächen sind bleigrau, metallglänzend.

Die Begleitminerale des Hessits sind: 1. winzige Quarz-Kristalle von graulicher Farbe, 2. durch Eisengehalt gelblich gefärbte Dolomit-Kügelchen, welche letztere den Hessit einschließen.

Zur Analyse standen mir blos 0,3 g. der Substanz zur Verfügung.
Die erhaltenen Daten sind folgende:

Spez. Gew.: $d_{20} = 8,255$ Ag = 58,48% Te = 36,52% Summe: 100,24%
 Au = 3,58% Unlös. = 1,66%

Nach dieser Analyse entspricht die Zusammensetzung des untersuchten Minerals der Formel Ag_2Te , es ist also tatsächlich ein Hessit. Der Goldgehalt ist als isomorphe Beimengung zu betrachten. Chemisch stehen diesem Hessit einige von Botes und die von GENTH von Colorado beschriebene sehr nahe.

Es sei noch erwähnt, dass während die früher untersuchten Hessite von Ungarn sehr Goldarm waren, die am neuesten bearbeiteten usw. der durch TOKOY beschriebene (Botes) bzw. der von mir analysierte (Nagyág) bedeutend goldreicher sind.

Budapest, Chemisches Laboratorium der Mineralogisch-petrographischen Abteilung des Magyar Nemzeti Muzeum.

Maria R. Hanák.

Érdekes berlinikék reakció!

Baskai Ernő-től.

Érk. 1944. VI. 5.

Színsorozataink általában szűkölködnek zöld szinesanyagokban. Ez a hiány különösen akkor szembetűnő, amikor valamilyen különleges feladatot kell megoldani. Ilyen pl. likacsos kőzetek és műkövek színezése. Mint tudjuk, ezeket akként díszítik, hogy likacsaikba már kész szinesanyag — többnyire kátrány „festék“, — vizes, vagy szerves oldószeres oldatát szívatják, vagy — egymás után, — egymással színes csapadékot képző két vegyület oldatát itatják, stb. Az irodalom, a gyorsan fakuló szerves szinesanyagok alkalmazását kivéve, zöld színezést nem ismertet.¹

Hogy mészkövek réz(II)-só oldat hatására bázisos réz(II)-karbonát képződése közben zöldre színeződnek, azt a szabadban felállított bronz szobrok mészkő vagy márvány talapzatain figyelhettem meg.² Ez a színeződés azonban nem tartós, minthogy a réz(II)-vegyület a levegőben nyomokban előforduló kénhidrogén, vagy ammónium-szulfid hatására hamarosan fekete réz(II)-szulfiddá alakul. — Állandó, de nem szép zöld színt, ugyancsak mészkőváltozatokon, króm(III)-sókkal sikerült létesítenem. Ezekből a réz(II)-só-kalciumkarbonát folyamat mintájára, króm(III)-hidroxid keletkezik.³

Élénk fűzőldtől kékeszöldig változó árnyalatokat a közelmúltban — véletlenül, — aközben kaptam, hogy betonfelületet ismert módon, előbb vas(III)-só, majd sárgavérűsó oldat beitatásával vas(III)-ferrocianid (berlinikék), csapadék keletkeztetése közben sötétkékre színeztem. Ugyanis a kísérletek egyrésztében a vas(III)-kloridot az olcsó vas(II)-szulfáttal helyettesítettem, tekintve, hogy ez a vegyület vizes oldatának szétterítése közben és beszáradása alatt a levegő oxigén-

¹ D. R. P. 90.098 (1894), 138.462 (1901), 284.639 (1913). — Ullmann, Enzykl. d. tech. Chem. V. 1. o. (1930). Krüger, Die nat. Gesteine, II. 264. o. — Baskai, Búvár, IX. 45. o. (1943).

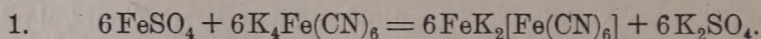
² A szoboranyag a füstgázokból keletkező kénsav hatására oldódik L. Brummer, Természettud. Közl. 70. 230. o. (1938) és a Földtani Közl. 62. 175. o. (1937).

³ Baskai, Magyar Mérn. és Ép. Egly. Közl. 77. 150. o. (1943).

jének hatására vas(III)-szulfáttá oxidálódik. Eközben, kísérőképpen, természetesen vas(III)-hidroxid keletkezik. A folyamat jól megfigyelhető. Így ha valamilyen beton-felületre vas(II)-szulfát oldatot terítünk, — feltéve, hogy a folyadék beszáradása nem gyors, tehát pl. árnyékban vagy hűvösben (éjjel) dolgozunk, — a likacsokban okker- vagy barnás-sárga vas(III)-hidroxid csapadék válik ki. Ekként a felszín tartósan szineződik. A kapott árnyalat, mint chamois-sárga, jól használható. A vas(II)-sóval beitatott, tehát már vas(III)-szulfáttal borított még nedves felületen sárgavérlúgsó oldatot szétterítve, várakozás ellenére nem sötétkék, hanem az oldatok töménységével változó zöld szineződés létesül. Ennek mind légkör-, mind fény-állósága kielégítő.

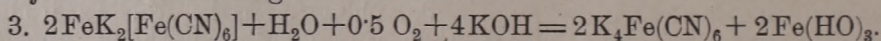
A jelenség és előidézésmódjának ismeretében a hozzávezető folyamatokat tisztázni igyekeztem.

A. Mint tudjuk, a sárgavérlúgsó vas(II)-ionokat tartalmazó oldatból fehér színű csapadékot választ le. Ennek anyaga vas(II)-káliumferrocianid, $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bár egyesek szerint vas(II)-ferrocianid, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ is lehet.⁴ Valószínű azonban, hogy a kálium-vegyület keletkezik. A reakció, (a továbbiakra tekintettel 6 molekula vas(II)-szulfátra vonatkoztatva,) a következő:

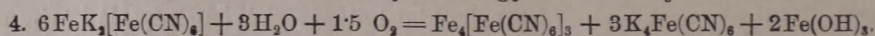


A termék a levegőn gyorsan vas(II)-ferrocianiddá alakul és megkékül.⁵

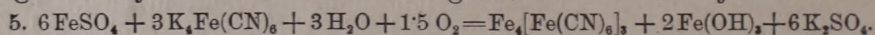
2. $4\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{KOH}$, majd a keletkezett lúg is felhasználódik:



Treadwell szerint a 2. és 3. folyamat egy ütemben játszódik le.⁶



Végeredményként a következő összegezett reakciót írhatjuk fel:



A vázolt folyamatokat az ipar az u. n. közvetett berliniké-előállítás alkalmával hasznosítja. Az eljárás első szakaszában vas(II)-só oldathoz sárgavérlúgsó oldatot öntenek. A második lépésben aztán a kivált, többé-kevésbé kék színű csapadékot a levegő hatásának teszik ki, vagy klórvízzel, kén- és salétromsav-eleggyel, klórmészből fejlesztett klórral, királyvízzel, megsavanyított káliumbikromát vagy káliumklorát oldattal, stb.-vel oxidálják.⁷ A kapott termék nem telt mélykék színű, hanem a hozzákeveredett vas(III)-hidroxidtól *zöldes árnyalatú*. Ezért még tisztításnak kell alávetni. A művelet e sárgászínű kísérőanyag sósavval végzett kioldásában áll.⁸

B. A közvetlen berlinikék készítés alapanyagaként vas(III)-sókat így kloridot, leginkább azonban szulfátot használnak.⁹ Mint említett-

⁴ *Zerr u. Rübencamp*, Hbuch d. Farbenfabrikation, 396. o. (1922).

⁵ *Plank*, Szeretlen kémiai elemzési módszerek, I. 96. o. (1944).

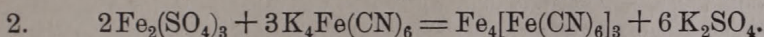
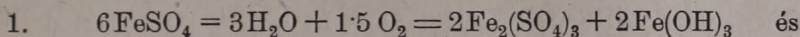
⁶ *Treadwell*, Kurzes Lbuch d. anal. Chem. I. 123. o. (1918).

⁷ *Zerr u. Rübencamp*, id. mű. 398. o.

⁸ *Roscoe-Schorlemmer*, Ausführlisches Lbuch d. Chem. II. 519. o. (1879).

⁹ *Zerr u. Rübencamp*, id. mű. 397. o.

tem, a beton színezés céljából foganatosított kísérletek egyrészénél ezt az utat követtem. Csakhogy a vas(III)-vegyületet a helyszínen, vas(II)-szulfát szétterített oldatából keletkeztettem. Ebben az esetben azonban két, térben és időben elkülönülő folyamatról van szó. Ezek a következők:



A zöld színeződéshez vezető átalakulás — az összevont *B.* 1. és 2. folyamat, — az *A.* alatti 5. összegezett reakcióval azonos.

E két, ugyanazokhoz és ugyanolyan mennyiségű végtermékekhez vezető eljárás ezek szerint mindössze abban különbözik, hogy az *A.* munkamód terméke a melléktermékként képződő kísérő vas(III)-hidroxid és a berlinikék benső keveréke, míg a *B.* alatti módon eljárva ez a két vegyület — az oldatok töménységével megszabott mértékben, — a térben, a betonfelületen, elkülönülve létesül. Vagyis amíg az *A.* folyamat termékében a rendkívül színezőképes berlinikék a vas(III)-hidroxid szemcséket beborítja és ekként színüket nem engedi kellőképpen érvényesülni, addig a *B.* folyamat alkalmával ezek a vegyületek a felhordott vékony reakció-keverék rétegben többé-kevésbé egymás mellett képződnek, amiért is keverékszínük jelentkezik. Érthető tehát, hogy az *A.* alatti munkamód csak *zöldes árnyalatú készítményhez* (porfestékhez, szemcsetömeghez), vezet, a *B.* alatti munkamódot ellenben *zöld lepedéket* ad.

Hogy a berlinikék vas(III)-hidroxiddal elkeveredve zöldesen árnyalt, azt a kimerült világítógáz-tisztító keverék zöld színe is mutatja. Az igaz, hogy ebben a tömegben e két összetevő mellett számos más vegyület is előfordul és még elemi kén is van. A zöldüléshez pedig ennek sárga színe is hozzájárul.¹⁰

Egyébként a berlinikéknek sok, mind színben, mind összetételben különböző változatát ismerjük.¹¹ Az irodalom berlinizöldet is megemlíti. Ez azonban, az ismertett zöld színeződéstől — lepedéktől, — eltérően, ugyancsak egységes anyag. Összetétele $\text{Fe}_9(\text{CN})_{24}$, vagy $\text{Fe}_3^{\text{II}} \cdot \text{Fe}_6^{\text{III}} \cdot (\text{CN})_{24}$. — (A berlinikék képlete a most használt írásmód szerint: $\text{Fe}_3^{\text{II}} \cdot \text{Fe}_4^{\text{III}} \cdot (\text{CN})_{18}$.) — Ha sárga, vagy vörös vérlúgsó forrásban levő oldatába bőven vezetünk klórt, majd a kiválott csapadékot huzamosan sósavval főzzük, víztartalmú zöld csapadékként kapjuk, (*Pelouze*).¹² Kálilúgtól vas(III)-hidroxidra, továbbá sárga és vörös vérlúgsóra bomlik.

A *B.* módon létesített zöld színeződés, akárcsak maga a tiszta berlinikék, természetesen lúgerzékeny. Ezért lúgoldattal könnyen chamois-sárgára változtatható. A megsárgított felületen berlinikéket létesítve újból zöldet kapunk. Ebből a viselkedésből érdekes alkalmazási lehetőség adódik.¹³ Ugyanis ekként eljárva valamely nagy szabad

¹⁰ *Ullmann*, Enzykl. d. techn. Chem. III. 487. o. (1929).

¹¹ *Ullmann*, id. mű. 494. o.

¹² *Roscoe-Schorlemmer*, id. mű. 520. o.

¹³ *Baskai*, B-15.978. a. sz. magy. szab. bej., (1943).

felület színe az évszakhoz idomítható és a tavaszi rét üde zöld, vagy az aszály-érte mező sárgás árnyalatát akárhányszor és váltogatva utánozni lehet.

Eine interessante Reaktion des Berlinerblaus.

Es wurde gefunden, dass man bei der Färbung einer Betonoberfläche mit an der Stelle erzeugten Berlinerblau grüne Farbtöne erhält, wenn man das als eine Reaktions-Komponente dienende Eisen(III)-Sulfat selbst an der zur Färbenden Fläche, durch Aufstreichen einer wässerigen Eisen(II)-Sulfat Lösung, mit Hilfe von Luftsauerstoff, bereitet. Als Erklärung ergibt sich, dass die Grünfärbung dadurch zu Stande kommt, dass das bei der Oxidation des Eisen(II)-Sulfats als Nebenprodukt entstandene Eisen(III)-Hydroxid und die Teilchen des später gebildeten Berlinerblaus, sich nebeneinander lagern. Dadurch ist die Möglichkeit der Farbenmischung gegeben.

E. Baskai.

Ólom meghatározás feltárásos módszerrel.*

Bitskei József és Kottász József-től.

Érk. 1944. VI. 9.

A káliumhidroszulfátnak közismert sajátága, hogy magas hőmérsékleten igen alkalmas a platina felületéhez tapadt fénoxid feloldására és így platinatégelyek, továbbá csészék megtisztítására.

Ezt az anyagot egyikünk néhány alkalommal sikeresen alkalmazta porcellántégelyek belső felületének tisztítására is. Ez a körülmény vezetett bennünket ahhoz a gondolathoz, hogy a tisztításra sikerrel alkalmazott káliumhidroszulfátot oldhatatlan ólomvegyületeknek, főleg ólomérceknek porcellántégelyben történő feltárására alkalmazzuk és egyidejűleg az ólom meghatározására használjuk.

A káliumhidroszulfátot különböző ércek feltárására más szerzők már régebben ajánlották. Különösen *H. Biltz* és *W. Biltz*¹ *Plattner* és *Gibbs*,² valamint *Fresenius*³ leírásai ismertek e téren. Az ólomérceknek káliumhidroszulfáttal lehetséges feltárására legelőször *Websky*⁴ hívta fel a figyelmet. Utóbbi szerző tapasztalta, hogy a feltárás alkalmával az érc ólomtartalma ugyan teljes egészében az ólomszulfátból álló csapadékba került, de kvantitatív meghatározásra ez a csapadék mégsem alkalmas, mert a kísérleti körülményektől függően mindenkor több-kevesebb káliumszulfátot is tartalmaz. Ez utóbbi anyagot *Websky*, igen körülményes úton, végül is kénhidrogén alkalmazásával választotta el az ólomtól, melyet aztán másodszer is szulfáttá alakított.

Különböző ércek feltárására az idők folyamán a káliumhidroszulfát helyett nátriumhidroszulfátot is alkalmaztak. Így *J. J. Berzelius*,⁵ majd *E. F. J. Clotten*⁶ a volframércek, *Nicolardot*⁷ pedig a molibdénércek feltárására használta a nátriumhidroszulfátot. Ez utóbbi szerző az ólomolibdátot is feltárta ilyen módon. *Pokorny*⁸ szerint azonban ennek a feltárási módszernek nincs gyakorlati jelentősége.

* Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.

Célul tűztük ki a vízben oldhatatlan ólomvegyületek porcellán-tégelyben lehetséges olyan feltárását, amely az ólomion külön lecsapását feleslegessé teszi. Célunk elérése érdekében elsősorban a káliumion jelenlétének zavaró hatását tettük vizsgálat tárgyává.

Úgy jártunk el, hogy különböző töménységű ólomnitrát oldatokat készítettünk és ezekből az oldatokból *Winkler*⁹ módszere szerint az ólmot ólomszulfát alakjában választottuk le, azzal a változtatással, hogy lecsapószernek az ammóniumsulfáton kívül káliumsulfátot, majd nátriumsulfátot is alkalmaztunk, továbbá, hogy a csapadékot G3 jelzésű üvegszűrőn szűrtük. Ezeknél a vizsgálatoknál a káliumion zavaró hatása különösen nagyobb ólomtartalomnál volt kétségtelenül megállapítható, mint ez az alábbi táblázatokból is kitűnik.

A táblázatokban közölt adatok hat-hat mérés eredményeinek középértékeit jelentik.

1. táblázat.

20 cm ³ -nyi törzs- odat Pb(NO ₃) ₂ tartalma g	A PbSO ₄ lecsapására használt oldat és tf.-a	Számított PbSO ₄ tar- talom g.	Mért PbSO ₄ tar- talom g	Számított Pb tartalom g	Mért Pb tartalom g
0,0442	10 cm ³ 1% (NH ₄) ₂ SO ₄	0,0405	0,0399	0,0277	0,0272
0,0442	10 „ 1 „ Na ₂ SO ₄	0,0405	0,0398	0,0277	0,0272
0,0442	10 „ 1 „ K ₂ SO ₄	0,0405	0,0400	0,0277	0,0273
0,0884	10 „ 3 „ (NH ₄) ₂ SO ₄	0,0810	0,0804	0,0554	0,0549
0,0884	10 „ 3 „ Na ₂ SO ₄	0,0810	0,0804	0,0554	0,0548
0,0884	10 „ 3 „ K ₂ SO ₄	0,0810	0,0805	0,0554	0,0550

A méréseknél a csapadékot (1. táblázat) *Schulek* és *Boldizsár*¹⁰ módszere szerint 50 cm³ 50 %-os alkohollal majd háromszor 5 cm³ abszolút alkohollal mostuk, végül pedig 15 percig élénk levegőáramot szívattunk át rajta. A nagyobb töménységű oldatoknál ez a mosás nem mutatkozott elegendőnek. Az először kapott és a vártnál magasabb eredmények jelentkezése okának kiderítése céljából a mosást megismételtük, majd levegő átszívása után a csapadékot újból megmértük. A tapasztalt tetemes súlyvesztés a mosás tökéletlenségére vallott, mint ezt a 2. táblázat mutatja.

A 2. táblázatból kitűnik, hogy a nátriumsulfáttal végzett lecsapáskor az 50 %-os alkohollal történt mosás egyszeri megismétlése elegendő, a káliumsulfáttal végzett lecsapásnál azonban csak ennek kétszeri megismétlése vezetett súlyállandósághoz. A töményebb oldatok ólomtartalmának meghatározását már e tapasztalatok birtokában végeztük.

A 3. táblázat adatai azt mutatják, hogy a mosás kétszeri megismétlése sem használt, mert a káliumsulfáttal történt lecsapás esetében az eredmények a kelleténél nagyobbaknak adódtak és így a meghatározás bizonytalanná vált. Ez a megállapítás alátámasztja *Winkler* megfigyeléseit.

Az előzőnél nagyobb ólomtartalmú oldatok vizsgálatánál a káliumsulfát oldatot már nem is szerepeltettük, de a nátriumsulfát-

nak, mint lecsapószernek használhatóságát tovább is bizonyítandónak tartottuk. A 4. táblázat már csak a megmaradt két lecsapószerre, az ammóniumsulfátra és nátriumsulfátra vonatkozó adatokat tartalmazza.

Eddigi kísérleteink a káliumionnak az ólomnak szulfát alakjában történő meghatározásakor már régen tapasztalt zavaró hatását igazolták. Ezzel azonban elestünk a káliumhidroszulfátnak, ennek az egyébként kitűnő feltáró anyagnak sikerrel kecségtető alkalmazhatóságától. Igaz, hogy helyette a nátriumhidroszulfát alkalmazásának lehetősége önként adódott.

2. táblázat.

A törzsoldat 20 cm³-nyi mennyisége 0,1768 g. Pb(NO₃)₂-ot tartalmazott.

Lemért törzsoldat tf-a	Lecsapó oldat tf-a	Mért ólom-szulfát súly g.				Számított PbSO ₄ tartalom g.
		50 cm ³ 50%-os alkoholos mosás után	Újabb 50 cm ³ után	Újabb 50 cm ³ után	Újabb 50 cm ³ után	
20 cm ³	10 cm ³ 5 0/0-os K ₂ SO ₄	0,2018	0,1734	0,1654	0,1654	0,1620
20 cm ³	10 cm ³ 5 0/0-os K ₂ SO ₄	0,1953	0,1780	0,1661	0,1661	0,1620
20 cm ³	10 cm ³ 5 0/0-os Na ₂ SO ₄	0,1646	0,1615	0,1615	—	0,1620
20 cm ³	10 cm ³ 5 0/0-os Na ₂ SO ₄	0,1635	0,1618	0,1617	—	0,1620

3. táblázat.

20 cm ³ -nyi törzsoldat Pb(NO ₃) ₂ tartalma g.	A PbSO ₄ lecsapására használt oldat és tf.-a	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ tartalom g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb tartalom g.
0,1768	10 cm ³ 5 0/0 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,1620	0,1616	0,1108	0,1104
0,1768	10 cm ³ 5 0/0 Na ₂ SO ₄	0,1620	0,1614	0,1108	0,1103
0,1768	10 cm ³ 5 0/0 K ₂ SO ₄	0,1620	0,1641	0,1108	0,1121

4. táblázat.

20 cm ³ -nyi törzsoldat Pb(NO ₃) ₂ tartalma g.	A PbSO ₄ lecsapására használt oldat és tf.-a	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ tartalom g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb tartalom g.
0,3535	10 cm ³ 8 0/0 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,3240	0,3237	0,2216	0,2213
0,3535	10 „ 8 „ Na ₂ SO ₄	0,3240	0,3236	0,2216	0,2212
0,5303	10 „ 10 „ (NH ₄) ₂ SO ₄	0,4860	0,4859	0,3324	0,3322
0,5303	10 „ 10 „ Na ₂ SO ₄	0,4860	0,4860	0,3324	0,3323

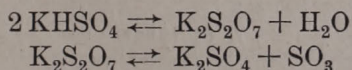
Annak eldöntésére, hogy az említett két vegyület a valóságban mennyire felel meg a várakozásnak, nemcsak az előreláthatóan alkalmasnak ígérkező nátriumszulfáttal, hanem káliumszulfáttal is végeztünk feltárásokat.

Az ólomoxid ólomtartalmának meghatározása káliumhidroszulfátos feltárással.

Méréseinket az irodalomból már ismert feltáró vegyületnek, a káliumhidroszulfátnak alkalmazásával kezdtük.

Az ólomoxid meghatározott mennyiségét 2,5 cm átmérőjű porcelláncsészébe mértük. A csészébe öntöttük továbbá a lemért és finom porrá tört, kiszáritott 0,5—1,0 g-nyi káliumszulfátot is, majd a csésze tartalmát óvatosan összekevertük. A csészét, ráillő fedővel, aszbeszt-háromszögre téve mikrolánggal óvatosan melegítettük. A láng nagyságát fokozatosan növelve a csészét kezdődő vörös izzásig melegítettük. Ez kb. 10—12 perc múlva következett be. A csészét, kihülés után fedővel együtt kb. 80 cm³-es forró desztillált vizet tartalmazó 200 cm³-es főzőpohárba tettük. Az olvadáknak a tégelyről illetőleg annak fedeléről való leválása után a fedőt v alakban meghajlított és kihúzott üvegbottal, a csészét pedig két üvegbotból készített fogóval emeltük ki a főzőpohárból és mindkettőt desztillált vízzel leöblítettük. A főzőpoharat forrásig melegítettük, mialatt az ömlesztéskor keletkezett káliumszulfát oldódott, míg az ólomszulfát oldatlan maradt. A forró oldatot üvegbottal megkevertük, óraüveggel lefedtük, s a feleslegesen sok savat n/10 nátriumhidroxiddal közömbösítettük és 1 cm³ nHNO₃-at adva hozzá, 12 órán át állni hagytuk, majd a már ismert módon szűrtük, szárítottuk és mértük.

A feltárás, az ismert reakcióegyenlet szerint azon alapul, hogy a káliumhidroszulfát hevítésre káliumpiroszulfáttá, majd káliumszulfáttá változik:



A mérések eredményeit az 5. táblázat mutatja:

5. táblázat.

A lemért PbO súlya g.	A lemért KHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb súly g.
0,0550	0,5	0,0747	0,0746	0,0510	0,0509
0,1100	1,0	0,1494	0,1521	0,1020	0,1035

A táblázat adataiból szembetűnnek a kálium-ólomszulfát képződés okozta nagy eltérések. A 0,0550 g. ólomoxid bemérése esetén még alkalmazható káliumhidroszulfátos feltárás nagyobb PbO mennyiségnél már pontatlan.

Az ólomoxid ólomtartalmának meghatározása nátriumhidroszulfátos feltárással.

A feltárást teljesen a káliumhidroszulfátos módszerhez hasonlóan hajtottuk végre. A mérések eredményeit a 6. táblázatban tüntettük fel:

6. táblázat.

A lemért PbO súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb súly g.
0,0550	1,0	0,0747	0,0744	0,0510	0,0508
0,1100	1,0	0,1494	0,1486	0,1020	0,1016
0,2200	2,0	0,2988	0,2971	0,2040	0,2029
0,3300	3,0	0,4482	0,4464	0,3062	0,3050

A kísérletek igazolják, hogy a nátriumhidroszulfáttal végzett feltárással egészen pontos eredményhez csak akkor vezet, ha a lemért ólomoxid súlya nem haladja meg a 10–15 cg-ot. De meg kell jegyeznünk, hogy a gyakorlat szempontjából még e határon felüli értékek is kielégítőek nem úgy, mint a káliumhidroszulfáttal való feltárással. A pontosság és a gyors kivétel szem előtt tartásával legkedvezőbb a mintegy 5 cg-nyi ólomoxid bemérése.

Összehasonlítással és ellenőrzésként az ólomoxid azonos mennyiségeit 200 cm³-es főzőpohárba mértük. Ezután tömény salétromsavban, vízfürdőn, feloldottuk és bepárooltuk, majd a nyert ólomnitrátot desztillált vízben feloldva az ólomiont ammóniumsulfát oldattal leválasztottuk. Az ólomsulfátot a már ismert módon G3 jelzésű üvegszűrőn szűrtük, 50 %-os alkohollal, majd abszolút alkohollal mostuk és 15 percig élénken szivattuk. A kísérletek eredményeit a 7. táblázat mutatja.

7. táblázat.

A lemért PbO súlya g.	A lecsapásra használt oldat cm ³	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb súly g.
0,0550	10 cm ³ 2 % (NH ₄) ₂ SO ₄	0,0747	0,0742	0,0510	0,0507
0,0550	" " "	0,0747	0,0740	0,0510	0,0506
0,0550	" " "	0,0747	0,0744	0,0510	0,0508
0,0550	" " "	0,0747	0,0743	0,0510	0,0508
0,0550	" " "	0,0747	0,0737	0,0510	0,0504
0,0550	" " "	0,0747	0,0747	0,0510	0,0510
Középérték		0,0747	0,0742	0,0510	0,0507

A nátriumhidroszulfáttal végzett feltárással és salétromsavas oldás útján kapott eredményeket könnyebb áttekintés céljából a 8. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat.

A lemért PbO súlya g.	Ólomszulfát tartalom g.		
	Számított	t a l á l t	
		feltárás útján	salétromsavas oldás útján
0,0550	0,0747	0,0742	0,0742
0,0500	0,0747	0,0748	0,0740
0,0550	0,0747	0,0750	0,0744
0,0550	0,0747	0,0749	0,0743
0,0550	0,0747	0,0735	0,0738
0,0550	0,0747	0,0745	0,0747
Középérték	0,0747	0,0745	0,0742

Ólomperoxid (PbO₂) ólomtartalmának meghatározása.

A nátriumhidroszulfáttal végzett feltárás, mint azt a 9. táblázat mutatja, ólomperoxid ólomtartalmának meghatározására is alkalmas. A vizsgált ólomperoxid *Merck*-féle „pro analysi” készítmény volt.

9. táblázat.

A lemért PbO ₂ súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb súly g.
0,0630	1,0	0,0798	0,0791	0,0545	0,0542
0,0630	1,0	0,0798	0,0797	0,0545	0,0545
0,0630	1,0	0,0798	0,0798	0,0545	0,0545
0,0630	1,0	0,0798	0,0800	0,0545	0,0547
0,0630	1,0	0,0798	0,0799	0,0545	0,0546
0,0630	1,0	0,0798	0,0798	0,0545	0,0545
0,0630	1,0	0,0798	0,0796	0,0545	0,0544
0,0630	1,0	0,0798	0,0797	0,0545	0,0545
0,0630	1,0	0,0798	0,0798	0,0545	0,0545
0,0630	1,0	0,0798	0,0797	0,0545	0,0545
Középérték	—	0,0798	0,0797	0,0545	0,0545
0,1260	1,0	0,1596	0,1594	0,1090	0,1088
0,1260	1,0	0,1596	0,1592	0,1090	0,1087
0,1260	1,0	0,1596	0,1595	0,1090	0,1090
0,1260	1,0	0,1596	0,1600	0,1090	0,1094
0,1260	1,0	0,1596	0,1592	0,1090	0,1087
0,1260	1,0	0,1596	0,1592	0,1090	0,1087
Középérték	—	0,1596	0,1594	0,1090	0,1089

A „Számított PbSO₄ tartalom” és „Mért PbSO₄ súly” középértékek közötti különbséget korrekciónak véve, a korrekciós értékek:

PbSO ₄ súly cg.	Korrekción mg.
8	+ 0,1
16	+ 0,2

10. táblázat.

A lemért Pb ₃ O ₄ súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított Pb tartalom g.	Talált Pb súly g.	
0,0588	1,0	0,0780	0,0774	0,0533	0,0529	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0779	0,0533	0,0532	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0769	0,0533	0,0526	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0780	0,0533	0,0533	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0776	0,0533	0,0530	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0780	0,0533	0,0533	I.
0,0588	1,0	0,0780	0,0769	0,0533	0,0526	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0766	0,0533	0,0524	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0739	0,0533	0,0505	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0752	0,0533	0,0514	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0756	0,0533	0,0517	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0751	0,0533	0,0513	II.
0,0588	1,0	0,0780	0,0757	0,0533	0,0517	III.
0,0588	1,0	0,0780	0,0757	0,0533	0,0517	III.
0,0588	1,0	0,0780	0,0758	0,0533	0,0518	III.
0,0588	1,0	0,0780	0,0759	0,0533	0,0519	III.
0,0588	1,0	0,0780	0,0757	0,0533	0,0517	III.
0,0588	1,0	0,0780	0,0758	0,0533	0,0518	III.
Az I. sz. minta középértéke		0,0780	0,0776	0,0533	0,0531	
A II. sz. minta középértéke		0,0780	0,0756	0,0533	0,0517	
A III. sz. minta középértéke		0,0780	0,0757	0,0533	0,0517	

Minium (Pb₃O₄) ólomtartalmának vizsgálata.

A nátriumhidroszulfáttal végzett feltárás a minium ólomtartalmának meghatározására is alkalmasnak mutatkozott. Három minium készítményt vizsgáltuk meg. Az I. *Merck*-féle, a II. intézeti készítmény, a III. pedig kereskedésbeli minium volt. A mérések eredményeit a 10. táblázat mutatja.

Ólomantimonát (nápolyi sárga) analízise.

*Senderens*¹¹ szerint, ha ólomacetát oldatot antimónsav oldattal elegyítünk, fehér ólomantimonát [Pb(SbO₃)₂ · 9H₂O] csapódik ki. Ez a vegyület kénsav hatására 7H₂O-t veszít, míg az utolsó két vízmole-

kulát csak vörös izzáson adja le. A $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ savanyú orto-antimonátnak — $\text{PbHSbO}_4 \cdot \text{H}_3\text{SbO}_4$ — is tekinthető. Hogy ebben a vonatkozásban a felfogások eltérők, annak okát *Senderens* az elégtelen szárításban látja, u. i. az ólomantimonát szárítása igen hosszadalmas. A kiszáritott anyag sárgás színű. Ez az iparban használt u. n. nápolyi sárga. — Az ólomantimonát a természetben is előfordul, mint monimolit és mint bindheimit.

A feltárást az ólomoxidhoz hasonló módon végeztük azzal a különbséggel, hogy a csészét csak gyenge vörös izzásig melegítettük, illetve addig, míg az olvadék tetején márványszerű hártya keletkezett. Ekkor a melegítést megszakítottuk, majd a kihült csészét, desztillált vízzel leöblítettük. Ezután a főzőpohárban levő mintegy 100 cm^3 oldatot kevés borkősav hozzáadásával forrásig melegítettük és a már ismert módon az ólomszulfátot mértük. Az ólomszulfát tartalmát, illetve az ebből számított ólomoxid tartalmát a 11. táblázat tünteti fel.

11. táblázat.

A lemért ólomantimonát súlya g.	A lemért NaHSO_4 súlya g.	Mért PbSO_4 súly g.	Talált PbO súly g.
0,0500	1,0	0,0335	0,0247
0,0500	1,0	0,0339	0,0249
0,0500	1,0	0,0334	0,0246
0,0500	1,0	0,0340	0,0250
Középtérték	—	0,0337	0,0248

Új próbából az antimóntartalom, Sb_2O_5 -ra számítva $0,0211 \text{ g}$ -nak adódott. Az ólomantimonát $6,98 \%$ vizet tartalmazott. Így a vizsgált ólomantimonát készítmény százalékos összetétele:

PbO	49,6	%
Sb_2O_5	42,2	%
H_2O	6,98	%
		<hr/>	
		98,78	%

Ólomvolframát analízise.

A vizsgálandó ólomvolframátot magunk állítottuk elő. Analízisét nátriumhidroszulfátos feltárással végeztük. Kezdődő vörös izzásnál az olvadék a volframra jellemző sárga színt mutat. Kihülése után a porcelláncsészéből forró desztillált vízzel kioldottuk, 200 cm^3 -es főzőpohárba mostuk és a folyadékot felforraltuk. (Az oldat térfogata 100 cm^3 volt.) 12 órai állás után a leülledett ólomszulfátot a már ismertetett módon G3 jelzésű üvegszűrőn szűrtük, szárítottuk és mértük. A kapott eredményeket a 12. táblázat tünteti fel.

12. táblázat.

A lemért PbWO ₄ súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított PbO tartalom g.	Talált PbO súly g.
0,0500	1,0	0,0333	0,0333	0,0245	0,0245
0,0500	1,0	0,0333	0,0332	0,0245	0,0244
0,0500	1,0	0,0333	0,0334	0,0245	0,0245
0,0500	1,0	0,0333	0,0336	0,0245	0,0247
0,0500	1,0	0,0333	0,0335	0,0245	0,0246
0,0500	1,0	0,0333	0,0336	0,0245	0,0247
Középérték	—	0,0333	0,0334	0,0245	0,0245

A szüredékből meghatározott WO₃ tartalom 0,0251 g.

A vizsgált ólomvolframát százalékos összetétele tehát:

PbO	49,0 %
WO ₃	50,2 %
	99,2 %

A nátriumhidroszulfátos feltárás különösen ólomásványok analízisére alkalmas. Magunk is megvizsgáltunk egy stolzitot az alábbi eljárás szerint. — Az ásvány lelőhelye: Brooken Hill (Ausztrália).

Az anyakőzetről letört kristálykákról a megtapadó durva szennyezéseket, melyek főleg az anyakőzetről származtak, nagyító alatt tüvel letisztítottuk, ügyelve arra, hogy az analízisre kiválasztott darab semmi szennyezést ne tartalmazzon. A kis stolzit kristályt alkohollal leöblítettük. Száradás után achát mozsárban finom porrá dörzsöltük. Az így kapott port, 132 C°-on, 2 órán át szárítottuk. Az analízis további menete megegyezett az ólomvolframát készítmény analízisé-nél leírt módszerrel. A mérési eredmények (l. a 13. táblázatot) a következők:

13. táblázat.

A lemért stolzit súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Mért PbO súly g.	Talált WO ₃ súly g.
0,0500	1,0	0,0332	0,0244	0,0244
0,0500	1,0	0,0330	0,0243	0,0250
Középérték	—	0,0331	0,0244	0,0247

Százalékban kifejezve: PbO . . .	48,8 %
WO ₃ . . .	49,4 %
	98,2 %

*W. A. Lampadius*¹² stolzit analíziséét (az ásvány lelőhelye: Zinnwald), alább összehasonlítással közöljük:

PbO	48,25 %
WO ₃	51,75 %
	<u>100,00 %</u>

Ólomvanadát analízise.

A vizsgált ólomvanadátot magunk állítottuk elő. Az analízist a már ismertetett módon hajtottuk végre. Az ólom-szulfátot G3 jelzésű üvegszűrőn szűrtük, az egyes szüredékek vanádium tartalmát pedig a szokásos módon kéndioxiddal redukálva, a kéndioxid eltávolítása után, n/100 káliumpermanganát oldattal határoztuk meg. Méréseink eredményeit a 14. táblázat mutatja.

*14. táblázat.

A lemért Pb ₃ (VO ₄) ₂ súlya g.	A lemért NaHSO ₄ súlya g.	Számított PbSO ₄ tartalom g.	Mért PbSO ₄ súly g.	Számított PbO tartalom g.	Talált PbO súly g.
0,0500	1,0	0,0534	0,0530	0,0393	0,0390
0,0500	1,0	0,0534	0,0528	0,0393	0,0389
0,0500	1,0	0,0534	0,0538	0,0393	0,0396
0,0500	1,0	0,0534	0,0533	0,0394	0,0392
0,0500	1,0	0,0534	0,0528	0,0393	0,0389
0,0500	1,0	0,0534	0,0529	0,0393	0,0389
Középérték	—	0,0534	0,0530	0,0393	0,0390
0,1000	1,5	0,1068	0,1060	0,0786	0,0780
0,1000	1,5	0,1068	0,1072	0,0786	0,0789
0,1000	1,5	0,1068	0,1070	0,0786	0,0787
0,1000	1,5	0,1068	0,1062	0,0786	0,0782
0,1000	1,5	0,1068	0,1065	0,0786	0,0784
0,1000	1,5	0,1068	0,1065	0,0786	0,0784
Középérték	—	0,1068	0,1066	0,0786	0,0785

A vanádium tartalom V₂O₅-re számítva 0,0108 g. Így az elemzett ólomvanadát százalékos összetétele:

PbO	78,0 %
V ₂ O ₅	21,6 %
	<u>99,6 %</u>

Megkíséreltük még az ólom-molibdát és ólom-kromát analízisét is, ezek azonban nem vezettek eredményhez, mert a keletkezett ólom-szulfáttól az adszorbeált molibden illetve króm-vegyületeket semmi módon nem tudtuk elkülöníteni.

* * *

A fentebb ismertetett vegyületek nátrium-hidroszulfáttal történő feltárását és ólom-tartalmának meghatározását, vizsgálataink alapján,

célszerűen a következő módon végezhetjük: a lemért anyagot porceláncsészében mintegy 10—15 szörös mennyiségű kiszáritott és finom porrá tört nátriumhidroszulfáttal össze keverjük, majd a keverék tetejére még kevés nátriumhidroszulfátot teszünk és a csészét ráillő fedővel látjuk el. A keveréket a Bunsen-lámpa mikroégőjével óvatosan, lassan gyenge vörös izzásig hevítjük. A hevítést addig folytatjuk, míg az olvadék víztiszta, átlátszó (vagy az illető fémekre jellemző színű) lesz. Ezután a műveletet abbahagyjuk, majd a kihült tégelyt mintegy 100 cm³ forró desztillált vizet tartalmazó 200 cm³-es főzőpohárba tesszük, hogy az olvadékot a tégelyről illetve a fedőről eltávolítsuk. A tégelynek és fedőjének a főzőpohárból történt kiemelése után a folyadékot forrásig melegítjük, majd az ólomszulfát kristályok teljes leválasztása céljából 12 órán át állni hagyjuk. Ezután a csapadékot G3 jelzésű üvegszűrőre visszük és az ólomszulfátot mérjük.

Értekezésünk kísérleti adatai *Kottász József* vizsgálatainak eredményei. — Kedves kötelességünknek tartjuk, hogy e helyen is hálával adózzunk az Intézet azóta elhunyt igazgatójának, néhai *dr. Szébellédy László* egyetemi tanár úr emlékének, aki jóságos érdeklődésével a vizsgálatok elvégzését lehetővé tette.

Irodalmi áttekintés.

1. *H. Biltz* és *W. Biltz*: Ausführung quant Analysen. 1940.
2. *Plattner* és *Gibbs*: Sillim. Americ. J. II. XLIV. 210.
3. *R. Fresenius*: Z. f. anal. Ch. 16. 340. (1887).
4. *M. Websky*: Z. f. anal. Ch. 11., 121. (1872).
5. *J. J. Berzelius*: J. f. Chemie u. Ph. 68., 16. (1816), 476.
6. *D. R. P.* 141.811. (1902).
7. *Nicolardot*: Industrie des Méteaux Secondaires 1918. 106.
8. *Pokorny*: Molybden. Halle. a. d. S. 1927. 83.
9. *L. Winkler*: Ausgewählte Methoden d. anal. Chemie.
10. *Schulek* és *Boldizsár*: Magy. Chem. F. XLVI. 6—9.
11. Jahresberichte (1890) 560.
12. *W. Lampadius*: J. f. Chem. u. Physik 31. 254.

Bleibestimmung nach der Aufschlussmethode.

Nach der beschriebenen Methode können unlösliche Bleiverbindungen, sowie Bleioxyd, Bleiperoxyd, Mennige, Bleiantimonat, Bleiwolframat und Bleivanadat mit einer 10—15-fachen Menge von Natriumhydrogensulfat im Porzellantiegel aufgeschlossen werden. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit ungefähr 100 cm³ heissem Wasser behandelt, um die Schmelze vom Tiegel zu trennen. Tiegel und Deckel können aus der Lösung mit Hilfe eines gekrümmten Glasstabes herausgehoben werden. Das abgeschiedene Bleisulfat wird nach 12 stündigem Stehen auf einem Glasfilter gesammelt, getrocknet und gewogen.

J. Bitskei u. *J. Kottász*.

Újabb készülék a Kjeldahl-féle nitrogénmeghatározáshoz. *Dr. Bencze B.* — Mezőgazdasági kutatások, 1943, XVI. 126. o. — Szerző saját szerkesztésű, könnyen kezelhető és sorozatos meghatározásra alkalmas mikrokészülékével végzett kísérleteinek eredményét ismerteti. Vizsgálatai szerint az előzetesen kikalibrált eszközzel, mindössze két óra alatt, 2,5 mg N pontosan mérhető. *B. E.*

Az aneurin (B₁-vitamin) meghatározása élelmiszerekben és vitamin-készítményekben.*

A feladat mint minden vitamin meghatározásnál, mind itt is két részből áll. Az első műveletszakasz az aneurin eltávolítása a zavaró anyagoktól, vagy a zavaró anyagok lehető elkülönítése a vizsgált anyagból. A második lépés az előző módon elkülönített vitamin tulajdonképpeni meghatározása.

Az aneurin-meghatározások irodalmát áttekintve feltűnik, hogy az élelmiszerekből való elkülönítés kérdésével ezideig csak kevesen foglalkoztak, továbbá, hogy az aneurin legsajátosabb, ezért legtöbbször alkalmazott meghatározási módja az, hogy thiokrómmá oxidálják és ennek fluoreszcencia-intenzitását mérik.

Az elkülönítés illetve a zavaró anyagoktól való elválasztás két elv szerint történhet: 1. Az oldatban lévő, vagy feloldott aneurint aktivált fullerföldhöz adszorbeáltatják, vagy 2. az oldatot igyekeznek a zavaró anyagoktól megszabadítani, majd ebben az aneurint közvetlenül thiokrómmá oxidálják. A szerző az előző eljárást adszorbátum módszernek, az utóbbit közvetlen módszernek nevezi. Mindkettőnek több változata van.

Kétségtelen, hogy az aneurin elkülönítése az adszorbátumon át, elvileg helyesebb módszer. Egyes kutatók azonban csakhamar közölték, hogy ezzel az eljárással alacsonyabb B₁ vitamin értékek adódnak. A közvetlen módszerek menete általában az, hogy a zavaró önfluoreszcenciával rendelkező anyagokat a vizsgálandó oldatból, azt megsavanyítva, ugyanazzal az oldószerrel, mint később a thiokrómot, vagyis izobutilalkohollal, előzőleg eltávolítják. A bázikus természetű fluoreszcenciák kikapcsolására vakkísérletet végeznek. A vak- és az igazi kísérlet fluoreszcenciáinak erőssége közötti eltérés mértékét alkalmas módon megállapítják és ezt a különbséget az aneurinből képződött thiokrómtól eredőnek tekintik. Mint az könnyen elképzelhető, ez a módszer sok hibalehetőséget rejt magában. A különböző hibaforrások felsorolása után a szerző megállapítja, hogy a fluoreszcencia különbséget csak akkor vehetjük a számvetés alapjául, ha előbb meggyőződünk arról, hogy a thiokróm és a kérdéses idegen fluoreszkáló anyag fluoreszcencia-intenzitásai, legalább is bizonyos határok között, additíven viselkednek. A szerző bár, a közvetlen módszert is megkísérelte alkalmazni, különböző megfontolások és tapasztalatok alapján, kilátásosabbnak ítélte az adszorbátum-módszert. Vizsgálatai szerint azonban ez csak némely esetben adott használható értéket és a legtöbb esetben túl nagy értékekhez vezetett. Bebizonyosodott továbbá az is, hogy az adszorbátum módszer, az irodalomban ismertetett módon végezve a valódinál jóval alacsonyabb értékeket ad. A szerzőnek végül is sikerült olyan eljárást találnia, amellyel kifogástalan eredmény kapható. A kísérletek során a laktoflarin (B₂ vitamin) zavaró befolyása volt észlelhető. Az aneurin meghatározások hozzáférhető irodalma erről ezideig nem tett említést. A szerző, kidolgozott módszerénél, már erre is figyelemmel volt.

* *Vastagh Gábor* műszaki doktori értekezésének kivonata. (Magy. Gyógyszerésztud. Társ. Értesítője, 1944 (XX.) 115. o.) A dolgozat a M. kir. Orsz. Közegészségügyi Intézet Chemiai osztályán készült. — A kivonatot közli: *Zakar Pál*.

A dolgozat a továbbiakban részletesen ismerteti az aneurin kivonásának módját a megvizsgált élelmiszerekből.

A laktoflarin az aneurint az elkülönítés folyamatán végig kíséri. Zavaró hatásának kiküszöbölése csak kerülő úton volt lehetséges. Erre vonatkozóan a szerző megállapította, hogy a különböző izobutil-alkoholos-thiokróm oldatok és laktoflarin oldatok elegyítésekor jelentkező fluoreszcencia a két oldat fluoreszcenciájának összege. Ezért, ha a vizsgálandó élelmiszer egy bizonyos részében sikerül az aneurint megsemmisíteni az ebből a részből készített adszorbátumból kapott fluoreszcencia nyilván a laktoflarintól származik.

A megfelelő p_H-ra beállított oldatból az adszorbátum fullerföld segítségével készült és 3G3 jelzésű üvegszűrőn jól szűrődik. Az aneurin-adszorbátum igen tartós, állandó anyag. Az üvegszűrőket az adszorbátum szűrésére nagyon sokáig lehet használni anélkül, hogy azok lényegesen eltömődnének. Az adszorbátumban foglalt aneurin oxidációja ezideig mindig úgy történt, hogy a száraz port folyadékban szuszpendálva lúgos oxidáló folyadékkal kezelték. Eleinte a szerző is így végezte meghatározásait. Később azonban, más kutatókkal egyetértésben, azt észlelte hogy jó eredményt csak akkor kap, ha az aneurint úgyszólván csak tisztán vizes oldatból adszorbeáltatja. Ha az adszorbeálást fehérjét, poliszaharidot és zsírlebontási termékeket tartalmazó oldatból végezte (tehát úgy, ahogy az a gyakorlatban az élelmiszerek vizsgálatánál tényleg történik), az adszorbátum közvetlen oxidációja után nagy hiányt tapasztalt. Számos kísérlet azt mutatja, hogy teljesen kielégítő eredményt csak akkor kapott ha az aneurint a fullerföldtől metilalkohollal választotta el. Ezt a műveletet a *Schulek*-féle extrakciós készülékben végezte. A metilalkohol vákuumban történő bepárlása, majd a maradéknak sósavas vízzel végzett felvétele után az oldat oxidációja következik.

A javasolt eljárás helyességének igazolásánál a szerző egyrészt azzal foglalkozott, hogy az adszorbátum metilalkoholos kivonatalásának szükségességét bebizonyítsa, másrészt pedig az élelmiszerekből történő kivonás kérdését taglalta. Végezetül még a sok szerző által javasolt közvetlen módszert is megkísérelte alkalmazni, bár az előző módszerrel kapott eredmények kielégítőek voltak.

A táblázatokban összefoglalt adatokból kitűnik, hogy a valódi értékkel jól egyező és megismételhető eredmény csak az adszorbátum módszer javasolt javításával kapható. Elsősorban természetesen azoknál a készítményeknél, amelyeknek nyilvánított aneurin tartalma van. A közvetlen módszer a valódi értéknél nagyobb értéket eredményez. Az adszorbátumnak eddig szokásos közvetlen oxidációja pedig a valódi értéknél minden esetben kisebbet ad.

A vizsgálati eredmények összefoglalásaként a szerző megállapítja, hogy az élelmiszer kémiában, fiziológiában és a klinikai alkalmazásban közölt legtöbb adatot az adszorbátum közvetlen oxidációjával határozták meg. Ezért ezek nagyrésze felülvizsgálatra szorul.

Bestimmung von Aneurin (Vitamin B₁) in Lebensmitteln und Vitaminpräparaten.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um das Aneurin aus dem Fullererde-Adsorbat quantitativ zurückerhalten zu können.

G. Vastayh. (Ref.: P. Zakar.)

Könyvismertetés.

Szervetlen kémiai elemzési módszerek. — I. rész. **Minőségi elemzés.** — Írta: *Dr. Plank Jenő* műegyetemi nyilv. r. tanár. — 304 oldal, 35 P. — Kiadó: *Hungária, M. T. E. XXVIII. Molekula csoportja*, 1944.

Mind a kémiai megismerés és kutatás, mind a kísérletező készség kifejlődésének alapja egyaránt az elemzés. Fontosságára mi sem jellemzőbb annál, hogy az ilyen tárgyú magyar könyvek mind gyorsan elfogytak. Hiányukat főleg a vegyész-mérnök-hallgatók érezték. Ezen kívánt a Hungária M. T. E. XXVIII. Molekula csoportja segíteni akkor, amidőn az elmúlt évben azzal a kéréssel fordult *Plank* professzorhoz, hogy a „*Molekula Könyvei*“ c. sorozat részére analitikai tankönyvet írjon. A „Szervetlen kémiai elemzési módszerek“ című munka I. része a sorozat III. köteteként a sajtót a napokban hagyta el. Ebben a munkájában a szerzőnek alkalma nyílt arra, hogy megírásakor több évtizedes tapasztalatait bőségesen felhasználja.

Plank professzor új könyve öt fejezetre tagolódik. Az I. a kémiai elemzés elméleti alapjait, a II. ennek eszközeit és műveleteit tárgyalja. A III. rész az ionok reakcióival — előbb a kationok, ezt követően az anionok reakcióival — foglalkozik. Ezután a ritkábban előforduló elemek reakcióira, majd néhány elem (Br, S, P, stb.) és vegyület (H_2O_2 , hidroxilamin, stb.) reakcióira kerül sor. A IV., a minőségi elemzés c. fejezet, az elővizsgálat módjait, az anyag feloldását, majd a kationok, ezt követően pedig az anionok kimutatását, végezetül a ritkábban előforduló elemek kimutatását öleli fel. Az V. — a befejező — rész számos kitűnően sikerült és a laboratóriumi gyakorlatban nélkülözhetetlen táblázata áttekintést ad mind a kationok elválasztás-, mind az anionok kimutatás-módjáról. Fontos útmutatást jelentenek a fontosabb vegyületek oldhatósági viszonyait és a használatos kémszeroldatok töménységét és készítmény-módját szemléltető táblázatok is. A kötetet részletes tárgymutató zárja be. Az egyes fejezetek terjedelme tárgykörük fontosságával arányos. A könyvből szerzője mindent elhagyott, ami az emlékezetet feleslegesen terhelné, vagy a figyelmet megosztaná. Így pl. elmaradt az elemek és főbb vegyületeik előfordulásának a külföldi művekben megszokott ismertetése és csak a fémeknél találunk rövid, a fém sajátosságait részletező bevezetést. Viszont semmi sem maradt el, ami lényeges. Pl. az ionok reakcióinak és az elemzés módjának leírása kimerítő.

A szerző munkája általános részébe — miként az előszóban említi — csak az elemzés szempontjából fontos tudnivalókat vette fel. Ezt azonban nem érezzük. Pl. a komplexvegyületekkel foglalkozó fejezet, mint a kérdést korszerűen megvilágító és önmagában is zárt egészet alkotó összefoglalás, annyira sikerült, hogy akármelyik kézikönyv része lehetne. Ugyanígy a vegyületek elnevezése c. fejezet minden és nemcsak az analitika iránt érdeklődő kémikusnak értékes áttekintés. A könyvnek nagyon érdekes és korszerű része az, amely a reakciók elvégzésének módjaira vonatkozik (40. o.). Az itt ismertetett eljárásokról, magyar nyelven, eddig még csak *Plank* professzornak a Mérnöki Továbbképző Intézetben 1942-ben megtartott előadá-

sából és az ennek kiadásában megjelent kötetből (*Plank*, Újabb elemzési módszerek, 1942) értesülhettünk. Ezekkel a cseppentőlemezen, vagy szűrőpapiroson végzett reakciókkal egyébként a könyvben még másutt is találkozunk (l. pl. az Al reakcióit, 105. o.).

Ilyen és hasonló részek *Plank* professzor munkájának az elődök műveihez viszonyítottan is számottevő értékei. Messzire vezetne, ha mindezeket csak említeni is akarnánk. Amellett azonban nem mehetünk el szó nélkül, hogy mindenütt, ahol erre szükség van, vagy lehetőség adódott, az újabban mind jelentősebbé váló szerves reakciókat is megtaláljuk. (Pb^{II} , 52. o., Hg^{II} , 58. o., Cu^{II} , 61. o., stb., vagy az anionoknál F_2^{II} , 110. o., OCl^{II} , 139. o., stb.) Különösen értékelni kell, hogy csupán jól megválogatott és megbízhatónak talált példákkal találkozunk és ezekkel is csak használhatóságuk — értékelésük — kapcsán.

Ami a könyv nyelvezetét illeti, ki kell emelnünk a fogalmazás világosságát, félreérthetetlen egyértelműségét, a tömör volta ellenére sem nehézkes szövegeztést és utoljára, de nem utolsóként, magyarosságát. Találó — mondhatnánk első hallásra is tetszetős — elnevezésekre jóformán tömegesen bukkanunk. Remélhető, hogy ezeket szakíróink csakhamar átveszik. A helyesírás — *Plank* professzor negyedszázados szerkesztői működésének megfelelően — a hangzáson alapul (fonetikus). Mint pompás példákat a következőket emeljük csak ki: Ródium (és nem rhodium), gállium (és nem gallium), tórium (és nem thorium), volfrám (és nem wolfram). A felsorolást még sokáig folytathatnánk.

Végezetül még a kötet kiállításáról kell megemlékezni. Szedése világos és a tördeléssel együtt áttekinthetőséget biztosító. A nyomtatás éles, jól olvasható. A papirosanyag pedig a béke napjaira emlékeztet.

Mindent egybevetve, tárgyilagosan meg kell állapítanunk, hogy a Chemiai Szakosztály és a Mérnöki Továbbképző Intézet kiadványainak a Molekula Könyvei méltó versenytársai. Vajjon néhány éve hittünk volna-e abban, hogy — magyarul — mindannyiunknak hozzáférhetően, szinte minden szakkérdésre jó könyvek fognak rendelkezésre állani?

Dr. Baskai Ernő.

Lapszemle.

A kripton-gáz előállítás. *Pillitz D.* — Kémikusok Lapja, 1943, V. 27. és 44. o. — A levegő nemesgáztartalmának meghatározására kidolgozott eljárás vázolója és eredményeinek közlése után, a kripton-xenon elegy előállításának elvét ismerteti. A munkamód lényege a levegőbontókészülékből kapott ipari oxigéngáz cseppfolyós oxigénnel végzett kimosása. A következőkben az ajkai gyár ezen az elgondoláson alapuló működését tárgyalja. Érdekes, hogy a levegő szennyeződései, úgymint egyes szénhidrogének, különösen az acetilén és az ózon, a bontókészülék folyékony oxigénjében feldusulva robbanást idézhetnek elő. Ezért a 80 m magasról beszívott levegő-nyersanyag és az ebből előállított oxigén állandó ellenőrzésére valamint a készülék időnkénti kiürítésére van szükség. Ezzel kapcsolatban a szerző a rézoxiddal telt kontaktkályhák szerepét is kiemeli. *B. E.*

A budapesti hőforrások kéntartalma. *Dr. Sarló K.* — Kémikusok Lapja, 1943, V. 73. o. — Forrásvizeink szulfidkéntartalmának meghatározására az egyébként nagyon pontos értékeket szolgáltatató jodometriás módszert, tekintettel a budapesti hévvizek aránylag magas hőmérsékletére és COS tartalmára, a szerző átalakította. A vizsgálandó vizet a karbonilszulfid bomlásának biztosítására előbb lúgosítja, majd KJ és HCl tartalmú n/100 KH(JO₃)₂ oldattal elegyíti. Ezután ezeknek a vegyszereknek azonos mennyiségével, külön próbában, közel n/100 Na₂S₂O₃ oldatot állít be, majd a vízminta jódfogyasztását állapítja meg. *B. E.*

Az α -tokoferol, a 2, 3, 5-trimetil-6(-3', -oxi-3', 7', 11', 15'-tetrametil-hexadecil)-p-benzokinon (tokoferokinon) és az acetil- α -tokoferol quantitativ méréséről. *Schulek E.* és *Rózsa P.* — Matematikai és Természettudományi Értesítő, 1942. LXI. (3) 963. o. — Szerzők a kinonok és hidrokinonok meghatározásakor bevált módszereket a tokoferoloknál, továbbá ezek származékainál és a tokoferokinonoknál is megvizsgálták. Eleinte az aszkorbinsav meghatározására kidolgozott eljárást, majd a cérimetriás mérőmódszert tanulmányozták. Kísérleteikhez mérőfolyadékként n/200 cérium-(IV)-szulfát oldatot, indikátorként pedig egy csepp, legtöményebb alkohollal készített 0·2 %-os p-etoxikrizoidin oldatot használtak. Minthogy a tokoferolok vízben nem oldódnak, oldószerként kiválóan tiszta alkoholt, kloroformot, egyes esetekben CCl₄-et választottak. A cérimetriás mérésnél lejátszódó folyamat ugyanaz, mint amely a *Karrer* féle, arany(III)klorid-oldattal végzett potenciometriás titrálás alkalmával is végbemegy. A cérium(IV)szulfát redukálódása cérium(III)szulfáttá pillanatszerű. Kísérleteik egyrésztében a cérisó hatására képződött tokoferokinont kloroformmal kirázva, majd alkoholos közegben tömény sósavas ón(II)-kloriddal tokoferollá redukálva szintén meghatározták. A dolgozatban a vizsgálatok részletes ismertetése mellett, (l. 2—5. táblázat) a d, l, α -tokoferol, az acetil- α -tokoferol és az oxidációs termék, a tokoferokinon cérimetriás, továbbá (l. 1. táblázat,) a d, l, α -tokoferol és az acetil- α -tokoferol ferro-kolorimetriás mérésének eredményeit is megtaláljuk. *B. E.*

Adatok a nitritek jodometriás meghatározásához. *Schulek E.* és *Flóderer I.* — Gyógyszerészek Évkönyve, 1943. (25) 279. o. — Szerzők a meghatározásához — megfelelő körülmények között — a jódhidrogénnel végzett redukció folyamán szabadabbá váló jód mérését hasznosították. A siker feltétele, hogy a $2\text{HNO}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + 2\text{NO}$ folyamat O₂ mentes közegben és térben játszódjék le. A jodid tartalmú nitritoldat oxigénmentesítésére két (I, illetve II,) készüléket szerkesztettek, amelyekben az O₂-t CO₂ tartós átvezetésével távolították el. A mérendő oldatban, a nitritvesztés elkerülésére, 2 % NaHCO₃-t esetleg ugyanennyi Na-szalicilátot vagy kristályos bóraxot oldottak. Az O₂ mentes jodidos nitritoldatot azután ugyancsak O₂ mentes savval megsavanyítva, a most már szabad J₂-t tartalmazó oldatból, a CO₂ további átvezetésével, a keletkezett NO-t is eltávolították. A kivált jód Na₂S₂O₃-al végzett mérését ezután mi sem akadályozza. Az I sz. készülékkel az egyik 98·87 %-os nitrit készítmény

NaNO₂ tartalmát, még különféle szerves anyagok jelenlétében is, jól egyezően, 98.52 %-nak találták. A II. sz. készülék mintegy 1 %-al nagyobb értéket szolgáltat. Az eljárások mind gyógyszer-ellenőrzésre, mind víz- és szennyvíz vizsgálatára használhatók. Jól alkalmazhatók továbbá nitritnek ammóniumsók, jodidok vagy nitrátok mellett végzendő mérésekor, stb.

B. E.

A kémiai súlyanalitikai eljárások értékelése. *Schulek E.*, (székfoglaló értekezés).— Matematikai és Természettudományi Értesítő, 1942. LXI. (2) 595. o. — Szerző mindenekelőtt arra mutat rá, hogy régebbi kísérleteinek tanúsága szerint, a súlyanalitikában általánosan használt szárítóedények igen sok esetben feleslegesek. A továbbiakban pedig a BaSO₄, majd a CaC₂O₄·H₂O és AgCl csapadékokkal végzett kísérletek kapcsán kimutatja, hogy az előírásokat — a súlyanalitikában elkövethető hibák ismeretében, — a függelékben közölt irányelvek és eljárások alkalmazásakor a legapróbb részletekig be kell tartani. Így a leválasztás hőmérséklete és időtartama, továbbá, az utómelegítés tartama, a leválasztás és a szűrés között eltelt idő, nemkülönben a koncentrációk viszonya, stb., mindmennyi fontos tényező. A már említett függelékben mindezekre nézve, egyben a mérés és az eredmények kiszámításának módjára is pontos útmutatást találunk.

B. E.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1944 évi január 25-én és február 29-én tartott 337. és 338. üléséről.

337. Az ülésen *vitész Lányi Béla* tartott előadást „A szén párologtatásáról” címmel.

338. „Az isoflavonokról és isoflavonglikozidokról” című előadást *Farkas Lóránd* tartotta meg, melyben ismertette Zemplén Géza és munkatársainak a vegyületekre vonatkozó eredményeit.

P. J.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat Kémiai Szakosztályának 1944. évi április 25-én tartott 339. (tisztújító) üléséről.

Doby Géza elnök bejelenti, hogy a szakosztály tisztikarának 3 évre szóló megbízatása lejárt és új tisztikar választására kerül sor. Ezért jelölő bizottság kiküldését javasolja, amelynek elnöke: Zemplén Géza, tagjai: Széki Tibor és Gärtner Károly. A bizottság előterjesztése felett titkos szavazás dönt. A szavazatok összesámlálását, Csürös Zoltán elnöklete alatt, Erdély-Grúz Tibor, Rózsa Pál és Müller Sándor végzik. A beadott 22 szavazat közül 21 szavazat volt érvényes (egy lap üres maradt.) Az újonnan megválasztott tisztikar a következő: *Elnök*: Plank Jenő. *Alelnök*: Schulek Elemér. *Jegyző*: Müller Sándor. *Szerkesztő*: Baskai Ernő. *Szerkesztő-bizottság*: Binder-Kotrba Sándor, Buzágh Aladár, Csürös Zoltán, Doby Géza, Széki Tibor, Varga József.

Doby Géza elnök üdvözölte az új tisztikart, majd Plank Jenő megköszönte a szakosztály bizalmát és javaslatára a szakosztály Doby Géza lelépő elnöknek jegyzőkönyvi köszönetet szavazott.

Az ülés folyamán Schulek Elemér tartotta meg Rózsa Pállal közösen előterjesztett két előadását. Ezek: 1. Adatok a mikrokémiiai analízis problematikájához. 2. Néhány szó az arany és a tallium mikroanalitikájához. Az előadásokhoz Zemplén Géza szólott hozzá.

M. S.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseiket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.), kézírataikat és a kijavított kefelevonatot pedig Dr. Baskai Ernő m. kir. szabadalmi bírónak (Budapest, V. Akadémia-utca 12., I. 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rendsze-**

rint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb-szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20 Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

500.038 MTA

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

KÉTHAVONKÉNT MEGJELENŐ SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

PLANK JENŐ
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA BUZÁGH ALADÁR CSÜRÖS ZOLTÁN
DOBY GÉZA SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

BASKAI ERNŐ

1944. MÁJUS—JÚNIUS

L. ÉVFOLYAM, 5—6. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1944

TARTALOM.

	Oldal
<i>Munkatársainkhoz és olvasóinkhoz</i>	6
<i>Náray-Szabó István: Izomorfia és testvérszerkezetek</i>	63
— Isomorphie und Schwesterstrukturen	66
<i>Csűrös Zoltán és Rusznák István: Xanthogenátok termékei aromás nitro és amino vegyületekkel</i>	66
— Derivate von Xanthogenaten mit aromatischen Nitro- u. Amino-Verbindungen	80
<i>Mérei Kálmán: Néhány új kémiai előadási kísérlet, eszköz és szemléltetési mód</i>	81
— Einige neue chemische Vortragsexperimente, Apparate und Demonstrationsmethoden	89
<i>Hertelendi László: Nikotinsav (β-piridinkarbonsav) oldáscsökkentő hatása fémekre</i>	89
— Über die Lösungsvermindernde Wirkung der Nikotinsäure (β -Pyridinkarbonsäure) auf Metalle	96
<i>Bitskei József: Tizednormál nátriumhipoklorit oldat készítése és eltartása</i>	97
— Über Herstellung und Aufbewahrung der 1/10 n Natriumhypochloritlösung	98
<i>Bitskei József és Förhéncz Magdolna: Karminsav és indol mint oxidimetriás indikátor</i>	99
— Karminsäure und Indol als oxydimetrische Indikatoren	102
<i>Neugebauer Jenő: A nézsai bauxit nehéz feltárhatóságának magyarázata krisztallográfiai vizsgálat alapján</i>	102
— Die Ursache der schweren Aufschliessbarkeit des Bauxits von Nézsa	103

IRODALOM:

<i>Csiba Lajos: A Septoria lycopersici Spg. biokémiája és a kártétele elleni védekezés. (Közli: Beyer Ottó)</i>	104
— Die Biochemie der Septoria lycopersici Spg. und die Bekämpfung ihrer Schädigung. (Ref.: Ottó Beyer)	106
Könyvismertetés	106
Lapszemle	107
Jelentés a szakorsztály üléséről	108

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

KÉTHAVONKÉNT MEGJELENŐ SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

L. KÖTET.

1944. MÁJUS—JÚNIUS.

5—6. FÜZET.

Megjelent 1944. évi november 20-án.

Munkatársainkhoz és olvasóinkhoz.

A *Chemiai Szakosztály Plank Jenőt*, a *Magyar Chemiai Folyóirat* 25 éven át volt szerkesztőjét, elnökévé választotta¹ és a szerkesztői tisztséget, kitüntető bizalommal, ugyanakkor reám ruházta. Megtisztelő feladatomnak teljes mértékben szeretnék megfelelni. Erre az immár félévszázados *Folyóirat* multja és a hagyományok egyaránt köteleznek. Ezért mindenekelőtt a munkatársakhoz fordulok és azt kérem, tegyék lehetővé, hogy lapunk a vérzivataros idők ellenére is rendszeresen jelenjék meg. Lehet, hogy a műszerek és könyvek sok helyütt biztos menedékben pihennek, vagy, hogy felső parancs többeket közülünk fegyverbe szólított, de tudom, hogy mindez nem akadály. Már eddig is volt alkalmam arról meggyőződni, hogy a hivatása magaslatán álló magyar vegyészi kar a *Folyóiratot* közlendőivel bőven elláthatja. Szóbeli, vagy írásbeli érdeklődésekre máris oly sok kész, csak éppen szavakba nem öntött eredmény létezése vált bizonyossá, amennyi még a remélt terjedelem-növelést is megengedi. Igaz, hogy a körülmények az írásnak nem kedveznek. Ez azonban nem gátolhat bennünket. Lehet és kell erre annyi időt szánnunk, hogy a munka üteme ne lassuljon és a *Magyar Chemiai Folyóirat* idejében hagyja el a nyomdát.

Ezúton is kérek tehát mindenkit, akivel ezideig még nem volt alkalmam a kapcsolatot felvenni és akinek eredeti közleménye van, juttassa dolgozatát mielőbb a szerkesztőségbe. Az a panasz, hogy a cikk megjelenésére néha sokáig kell várni, csak így orvosolható. Hiszen amikor az egyik füzet a póstára kerül, a következőt már rendezni kell. Ezt pedig a kézirat-hiány megakadályozza. Egyébként az a másik, nem kevésbé indokolt kívánság, hogy az egyes füzetek tartalma változatos legyen, szintén csak ebben az esetben elégíthető ki.

A megjelenés pontossága tekintetében fontos kérelem, hogy a szerzők kefelevonataikat azonnal nézzék át és a kiigazítás után nyomban továbbítsák is. Hogy a postát feleslegesen ne terheljük, főként azonban, hogy minden eshetőségre felkészüljünk, ajánlatos, hogy a kézirat és a rajzok másodpéldányát kéznél tartsuk. Ezért az eredeti iratokat ne várjuk vissza. Az is a megjelenés meggyorsítására vezet, ha a szerkesztőség a cikk anyagát lapzártáig megkapja. Tekintve,

¹ Jelentés a kir. Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1944. évi április hó 25-én tartott 339. (tisztújító) üléséről. (Magy. Chem. Folyóirat 1944. (50.) 60. o.)

hogy a *Folyóirat* minden második hónapban jelennék meg, lapzárta minden második hónap utolsó napja lenne.

Egyelőre, amíg a *Magyar Chemiai Folyóirat* két havonkénti pontos megjelenését nem sikerül biztosítani, az egyes füzeteken az eddig szokásos időpont-megjelölés, pl. szeptember-október mellett, még a megjelenés napja is fel lesz tüntetve. Még pedig mind a boríték első oldalán, mind pedig, mivel a borítólapokat csak ú. n. könyvtári kötéssel készült kötetbe fűzik be, a füzet első oldalán, a fejléc alatt is. Ezzel Folyóiratunknál megszűnik az a mostanában több kiadványnál tapasztalt visszasság, hogy a közlemények nyilvánosság-elé jutásának időpontja, a megjelenés napja, messze esik a füzetben feltüntetett utolsó hónap végső napjától. Ez a körülmény, eltekintve attól, hogy később már nehezen igazolható, idővel feledésbe merül. Már pedig — és ez elsősorban a gyógyszerként vagy másképpen hasznosítható szerves vegyületek előállítására alkalmas módszerekre vonatkozik, — ilyen tévesen vélelmezett korábbi megjelenés alapján más, önálló és jóhiszemű kutató szabadalmazásra irányuló kérelme megtagadható, vagy már megadott szabadalma megsemmisíthető.² Ezen a beérkezés időpontjának ezideig is szokásos feltüntetése csak részben segít. Ilyen bonyodalom természetesen nemcsak szerves, hanem másfajta kémiai eljárás szabadalmazásakor, továbbá tisztán tudományos jelentőségű elsőbbségi vita alkalmával is támadhat.

Figyelemmel kívánja kísérni a *Folyóirat* a magyar kémiai szakirodalmat. Ezt a célt szolgálja, amennyire azt a terjedelem megengedi, három rovat: a (bölcész vagy műszaki) doktori értekezések kivonatos közlése, a könyvismertetés és a lapszemle. — Törekvésünk érdekében megismételjük *Plank Jenő* bizottsági elnöknek a tudományos kutató intézetek vezetőihez intézett felhívását: bocsássák rendelkezésre az ott készült doktori dolgozatokat, vagy ezek kivonatát.³ Kérjük egyben az új kémiai művek szerzőit, hogy könyvüket ismertetés céljából küldjék be. Mind e munkák, mind a magyar tudományos, vagy műszaki lapokban megjelent közlemények referálását a tárgykörben járatos munkatársak vállalják. Ekként a *Folyóirat* a magyar kémiai szakirodalom hű tükrévé válik.

Végezetül legyen szabad a szót „kémiai magyar nyelvünkre“ terelni. A *Magyar Chemiai Folyóirat* azt kéri munkatársaitól, hogy kerüljék az idegen szavakat. Annál is inkább, mivel ezek legtöbbször nem csak kényszeredett, hanem pompás magyar megfelelőnk van. Hogy így is lehet, sőt arra, hogy újabban csak így ildomos írni, tanuként a *Folyóirat* *Ilosvay Lajos*, majd *Plank Jenő* szerkesztette kötetein kívül a mostanában megjelent szakmunkák hosszú sorát hívhatjuk fel, elsősorban pedig a *Mérnöki Továbbképző Intézetnek Csűrös Zoltán* átvizsgálta kiadványait. Ha pedig — és ez sok esetben tagadhatatlanul így van, — valamely másnyelvű kifejezéshez mégis ragaszkodnunk kell, írásmódunk alapja a hangzás legyen. Ekként a *Magyar Chemiai Folyóirat* nyelvezete is magyar lesz.

Baskai Ernő.

² 1895: XXXVII. t.-c. 3. § 1. pont, 21. § 1. pont és 35. § 2. bek. 1. pont.

³ *Plank J.*: Az ötvenedik évfolyam. Magyar Chem. Folyóirat, 1944. (5.) 1. o.

Izomorfia és testvérszerkezetek.

Náray-Szabó István.

Érk. 1944. VII. 12

A kristálykémia kifejlődése nem egy tekintetben alapvetőleg változtatta meg a szilárd testek tulajdonságairól vallott felfogásunkat. Ámbár ismert, mégsem elég figyelemre méltatott tény az, hogy a vegyületek nagy része csak szilárd állapotban létezik, így az iónrácsok legnagyobb része is. A kősó feloldva disszociál, de gőzében találunk NaCl-molekulákat is; azonban összetett iónokkal bíró vegyületek molekulái gőz állapotban nem ismeretesek. Csak molekularácsot alkotó vegyületek létezhetnek mindhárom halmazállapotban.

Tekintettel arra, hogy a vegyületek felhasználása igen sokszor szilárd állapotban történik, a tudományos szemponton túl is rendkívüli fontosságú a kristályrácsok sajátosságainak kutatása.

A következőkben egy már régóta ismert és nagyon széles körben tapasztalható jelenségnek, az izomorfának, általam meghatározott kiterjesztéséről szándékozom röviden beszámolni.¹

Mitscherlich klaszikus vizsgálataitól fogva mintegy száz évig azt hitték, hogy kristályokban csak olyan atomok vagy iónok helyettesíthetik egymást, amelyek kémiaiilag nagyon hasonlóak, tehát vegyértékük is azonos, pl. Fe^{2+} és Mn^{2+} stb. Széleskörű, főleg ásványokon végzett kristálykémiai vizsgálatok azonban kimutatták, hogy az izomorfia sokkal tágabb határok között mozoghat. A következőkben főleg iónrácsokról lesz szó. Ezek iónjai, az elektrosztatikus vonzás folytán, igyekeznek lehetőleg szorosan illeszkedni. Ezért az izomorf helyettesítés főfeltétele az, hogy az egymást helyettesítő iónok sugara lehetőleg kevésbé térjen el egymástól. Szoros illeszkedésű rácsokban a különbség legfeljebb 15% lehet, nyiltabb, vagyis nagyobb hézagokat tartalmazó rácsokban esetleg több is. Kémiaiilag hasonló iónok tehát nem mindig izomorfok (pl. Li^+ és K^+ , Rb^+ , Cs^+), mert nagyságuk túlságosan eltérő (a Li^+ sugara 0,78 Å, a K^+ sugara 1,33 Å), ellenben hasonló átmérőjű iónok izomorfok lehetnek akkor is, ha vegyileg kevésbé közel állnak egymáshoz. Nagyobb iónnak több szomszédja lehet, mint kisebbnek. Kristálykémiai kifejezéssel: nagyobb a koordinációs száma. Ezért a lítiumjodátnak egészen más szerkezete van, mint a nátriumjodátnak. Viszont a Li^+ és Mg^{2+} sugarai majdnem azonosak, sőt elég közel áll hozzájuk a Fe^{3+} sugara is: 0,63 Å, tehát a három ión izomorf. Így tehát lítiumferrit LiFeO_2 és a magnéziumoxid MgO is izomorfok, holott kémiai rokonságuk eléggé távoli. Fontos azonban az, hogy mindkét vegyület rácsa oxigénionok legszorosabb illeszkedésén alapul. A kationok a nagy anionok közti hézagokban helyezkednek el.

Fémvegyületeknél az izomorfia odáig mehet, hogy egyik atomfajta bizonyos mértékig helyettesítheti a másikat, pl. CuZn -ben a Zn-atomok egy részének helyén Cu atomok lehetnek. Állandó súlyviszonyokról ilyen körülmények közt nem lehet szó, a kristályrács összetétele többé-kevésbé széles határok közt mozoghat. Tipusa eközben ugyanaz

marad, csak méretei változnak kissé. Látjuk tehát, hogy az izomorfia még a kémiai alaptörvények legfontosabbikát is közelről érinti.

Van azonban a kristályrácok rokonságának az izomorfianál talvolabbi fajtája is, ami néha mégis elegykristályok képződésére vezet. Megjegyzendő, hogy valóságos izomorfia esetén sem mindig képződnek elegykristályok, ha a kémiai jellem erősen különböző, pl. CaCO_3 és NaNO_3 nem kristályosodnak össze, pedig típusuk azonos és rácsállandóik kevésbé térnek el. Az ilyen esetet izotipiának is nevezik.

Ismerünk olyan, különböző rács típusokat, amelyek csak csekély mértékben térnek el egymástól. Ilyenkor a rokon típusok mendegykének aniónrácsa ugyanolyan (vagy csak csekély mértékben torzult). Ilyen pl. az analcit² $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pollucit³ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ és leucit⁴ KAlSi_2O_6 esete. Az analcit és a pollucit aniónrácsa azonos, de a nátrium helyén nem férnek el a nagy céziumionok, ezért az aniónrács más, nagyobb hézagaiban foglalnak helyet, a vízmolekulák pedig pollucitban csekély és változó mennyiségben, valószínűleg nem is kémiai kötésben fordulnak elő. A leucit káliumionjai pedig úgy helyezkednek el, mint az analcitban a nátriumionok, azonban a céziumionoknál sokkal kisebbek lévén, nem tudják a nagy hézagokat eléggé kitölteni. Az aniónrács tehát egy síkban összehúzódik, így a köbös szimmetria négyzetesre csökken, tehát bizonyos torzulás áll be, mely azonban csekély (a leucit még pszeudoköbös). Másfajta esetet találunk az apatitnál⁵ ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ illetőleg $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). A fluor (vagy a vele izomorf hidroxil) más helyen van az apatit rácsában, mint a klór, a rács egyébként azonos.

Gyakoribb az olyan esetek, amikor az egyik típus egyszerűen a másik eltorzulásából keletkezik, mint pl. a fluoritrács, CaF_2 torzulásából a baddeleyit⁶ ZrO_2 rácsa.

Lehetséges az is, hogy az alaprácshoz bizonyos ionok hiányzanak vagy pedig az alaprácshoz bizonyos ionok hozzáadódnak. A bizmut-fluorid rácsa annyiban tér el a fluoridrácstól, hogy ennek elemi kockájában levő hézagok (a kocka élközepein) további fluoriókkal vannak betöltve.

Mindezen változatok rendszerezésének megkönnyítésére azt javasoltam, hogy az olyan szerkezetet, amely azonos, vagy csak kissé torzult, esetleg járulékos ionokkal kiegészített aniónrácsra alapul, testvérszerkezetnek nevezzük.

A testvérszerkezetek eddig ismert legváltozatosabb családját a perovszkit-család teszi. Barth a köbös, de kettőstörő perovszkit CaTiO_3 rácsát köbös, egy CaTiO_3 tartalmú cellával írta le. Behatóbb vizsgálataim kiderítették⁷, hogy a perovszkit cellája csak pszeudoköbös, valójában monoklin és éle kétszerese a Barth-félének. A kis cellában a Ca^{2+} 12 O^- -ion közt foglal helyet, a Ti^{4+} pedig 6 oxigénionból álló szabályos oktaéder középpontjában. Az új, tényleges szerkezetben a Ca^{2+} -iónnak az O^- -ióntól mért távolsága 2.31 \AA (Barthnál 2.69 \AA), a $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^-$ -távolság pedig középtértekben 1.95 \AA (Barthnál 1.90 \AA). Az újabb értékek sokkal jobban egyeznek az ismert ionsugarakkal. Viszont a TiO_6 -poliéderek nem szabályosak és nem is egyformák, tengelyeik nem esnek össze az elemi test élével, ezért nem ismét-

lődhetnek identikus állásban abban a kis elemi testben, amelyet Barth adott meg.

Minthogy igen sok vegyület kristályosodik perovszkit-típusban, ezek közül számosat, köztük néhány újonnan előállított vegyületet is megvizsgáltam. Az ide tartozó vegyületek általános képlete ABX_3 , ahol X anion O^- , F^- vagy Cl^- , A nagy és B kis (oktaéderez koordinációjú) kation.

Kiderült, hogy abban az esetben, ha a nagy kation nemesgáz héjú, továbbá a kation is az, és sugara nem nagyobb 0.7 \AA -nél, valóban a Barth-féle szerkezet áll elő (ilyen vegyületet azonban Barth nem is vizsgált). Ezt a szerkezetet találtam $BaTiO_3$, $LaCrO_3$, $LaMnO_3$, és $LaFeO_3$ esetében (valószínűleg ilyen még az izotróp $SrTiO_3$, $KNiF_3$ és $KZnF_3$ is). Nagy, monoklin, pszeudoköbös cellával számos vegyület kristályosodik, pl. $CaCeO_3$, $CdCeO_3$, $CdTiO_3$, $PbCeO_3$, $LaAlO_3$ stb.

A $PbTiO_3$ ugyancsak kis cellával kristályosodik, ez azonban nem köbös, hanem négyzetesen torzult: $a=3.89$, $c=4.13 \text{ \AA}$. Az elrendezés egyébként azonos a báriumtitanátéval.

A nátriumjodát $NaJO_3$ ugyancsak a perovszkit családnak tartozik, de rombos rendszerű, celláinak élei $a=5.75$, $b=6.37$, $c=8.10 \text{ \AA}$.

Van azután több típus, amelyben a perovszkitrácsához teljesen hasonló elrendezésben csak egyféle, még pedig kis anion van. Ilyenek a köbös rénumtrioxid ReO_3 ($a=3.734 \text{ \AA}$), a rombos volfrámtrioxid WO_3 ($a=7.28$, $b=7.48$, $c=8.32 \text{ \AA}$) és a romboéderez, p szeudoköbös szkandium-fluorid ScF_3 ($a=4.022 \text{ \AA}$, $d=89^\circ 34\frac{1}{2}'$).

Még számos, más példát lehetne felhozni ilyen testvérszerkezetekre, amelyek közeli rokonságban vannak egymással. Fontos a közös aniónrács, mert a szerkezet szempontjából a nagyobb ionok a döntők. Lehetséges, hogy két vegyület azonos tipushoz tartozik, de mégsem alapulnak közös illetőleg hasonló aniónrácsra. Ilyenek az ú. n. „anti-rácsok“, mint CaF_2 és Li_2S , ahol az első esetben anion, a másikkban pedig kation van a cella oktánsainak középpontjaiban.

Ha két, testvérszerkezettel kristályosodó vegyület kémiaiilag eléggé közel áll egymáshoz, akkor össze is kristályosodhatnak, mert a rácsok meglehetősen toleranciával bírnak, ami az esetleges kisebb méretbeli eltéréseket is kiegyenlíti. Így érhetjük meg az „anomális elegykristályok“ képződését, pl. CaF_2 és YF_3 közt, ami a klasszikus *Mitscherlich*-féle fogalmazásban természetesen lehetetlennek látszik. Az yttrium-fluorid aniónrácsa ugyan nem tökéletesen azonos a fluoritével, de könnyen előállítható belőle, ha a fluorit elemi kockájának élközepein levő hézagokat további F^- -ionokkal töltjük be. Ekkor a kationok vegyértékének persze növekedniök kell, hogy az elektro-neutralitás fennmaradjon. Megjegyzendő, hogy maga a tiszta YF_3 nem ilyen típusban kristályosodik, de a bizmut-fluorid BiF_3 igen.

A fémek „hézagkitöltési“ vegyületei — hidridek, nitridek, karbidok stb. — ugyancsak testvérszerkezetei maguknak a tiszta fémeknek. Itt azonban atomrácsról lévén szó, rendszerint a fématomok a nagyobbak és ezek alkotják az alaprácsot. Vaskarbid tehát összekristályosodhat tiszta vassal, amint ezt a metallográfia régen tudja.

Irodalom.

- 1 *Náray-Szabó*: Naturwissensch. 31. 1943. Heft 39/40.
 2 *W. H. Taylor*: Z. Kristallogr. 74. (1930) 1.
 3 *Náray-Szabó*: u. o. A 99. (1930) 277.
 4 " " u. o. A 104. (1942) 39.
 5 " " u. o. 75. (1930) 384.
 6 " " u. o. A 94. (1930) 414.
 7 " " Math. és Természettud. Értesítő 1942. (61.) 913. o.

Isomorphie und Schwesterstrukturen.

Es wird die Verwandtschaft verschiedener Gittertypen auf Grund von früheren Arbeiten des Verfassers (s. Literaturverzeichnis!) besprochen.

István v. Náray-Szabó.

Xanthogenátok termékei aromás nitro és amino vegyületekkel.*

Csürös Zoltán és Rusznák István.

Érk. 1944. VIII. 5.

A cellulóz xanthogenát nem állandó vegyület. Oldatban aránylag rövid idő alatt koagulál, száraz állapotban pedig igen gyorsan elbomlik, rendkívül kellemetlen szagú termékek keletkezése közben. Az ipari feldolgozások során sokféle módon igyekeztek a xanthogenát oldat (viszkóz) viselkedését és sajátságait befolyásolni, különböző hozzátétekkel. Ismeretes több olyan eljárás is, melyben vegyi átalakítással változtatják meg, a keletkező származék eltérő sajátságai és viselkedése alapján. A hozzátétek legnagyobb részének szerepe a cellulóz regenerálás utáni sajátságainak befolyásolása, ami főleg a műszáliban fontos, különböző célok, így fénytompítás, jobb szilárdság stb. elérésére.

Olyan hozzátétekkel, amelyek a viszkózzal átalakulnak, főleg *Lilienfeld* foglalkozott. Szabadalmak egész sorában¹ ismertet különböző eljárásokat és anyagokat. Két- vagy többértékű alkohol halogén származéka, monoklór ecetsav, két- vagy többértékű alkohol trithiokarbónsav észtere, alkilén-halogén (pl. etilén-klorid), halogén-hidrin, kén- (esetleg szelén- vagy tellur-) és halogéntartalmú szerves vegyület, legalább 1—1 N, O és halogéntartalmú vegyület szerepelnek hozzátétekként olyan külön eljárások mellett, ahol a viszkóz készítés is már átalakított cellulózból indul ki. A kész viszkóz tartósabbá tételére *Mitscherling*² kismennyiségű thioszulfátot ajánl.

Mindezek az eljárások nem voltak alkalmazhatók akkor, amikor a cellulóz nagyobb ipari felhasználásra került a textil-iparban, mint kikészítő-szer, illetőleg mint írózó-anyag.³ Ez utóbbi esetben elkerül-

* Dolgozat a Műegyetem Textil-kémiai Intézetéből és a Goldberger Sám. F. és Fiai rt. kutató laboratóriumából. — A Chemiai Szakosztály 340. ülésén elhangzott előadás.

¹ *L. Lilienfeld*: különböző szabadalmait l.: *O. Faust*: Celluloseverbindungen II. kötet 1700—1705. oldalain levő összefoglalásban.

² *W. O. Mitscherling*: Amerikai Szab. 1,415,040 (l. *O. Faust*: Celluloseverbindungen II. kötet 1978. old.).

³ *Csürös Zoltán és Groszmann Sándor*: Magyar Szab. bej. C — 5679; C — 5621; C — 5630; G — 9347.

hetetlen volt a regenerálás nélküli, tehát még xanthogénáttal bevont láncfonalak hosszabb eltartása. Ez a munkaterem levegőjét elviselhetetlenné tette a szénsav hatására keletkező kellemetlen szagú termékek miatt. A hiba kiküszöbölésére különböző hozzátétekkel igyekeztünk a bomlást megakadályozni és végül a nitro-benzol szulfosavas nátrium alkalmazása teljes eredményre vezetett. Ezzel sikerült elérni, hogy a láncfonalakra rászárított xanthogénát nem bomlott el és így nem rontotta a munkaterem levegőjét. Ezen felül azonban további eredmény mutatkozott abban, hogy maga a viszkóz is állandóbb lett, amennyiben a néhány nap múlva jelentkező koagulálás helyett hetekig el lehetett tartani. Az eljárás⁴ eredménye valamilyen új vegyület keletkezésével volt magyarázható. Ennek kivizsgálására kísérleteket állítottunk be, melyek részben a viszkozitás változásával, részben pedig az oldat állandóságával jelezték a feltevés helyességét.

1. táblázat.

Különböző érlelési fokú xanthogénátoldatok viszkozitása Höppler-műszerben mért esési időtartamokban.

Érlelés ideje órákban	Esési időtartam mp-ekben		
	1.	2.	3.
	jelzésű oldaton mérve		
0	9·4	8·3	8·9
5	9·1	8·0	8·5
10	8·6	7·4	8·2
24	9·6	7·6	8·9
32	10·9	9·2	9·1
48	13·4	11·3	9·3
72	14·8	12·8	10·1
96	17·3	14·9	11·4
120	23·4	16·7	13·2
130	25·7	19·6	15·0
168	53·3	21·8	18·4
178	koagulál	23·2	19·7
192		26·9	20·9
202		30·4	22·0
216		54·9	24·3
226		koagulál	26·8
240			43·4
250			koagulál

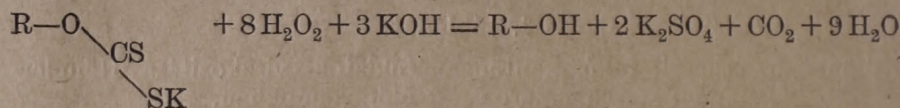
A viszkozitás változásának megfigyelésére számos vizsgálatot végeztünk. Ezek közül három sorozat eredményeit az 1. táblázatba foglaltuk. A vizsgált oldatok összetétele a következő volt: 1. Cellulóz xanthogénát oldat minden hozzátét nélkül, 7% cellulóz-

⁴ Csürös Zoltán és Groszmann Sándor; Magyar Szab. bej. C—5679.

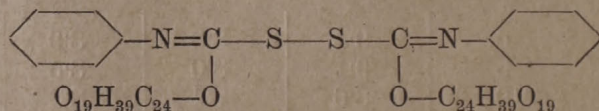
tartalommal. — 2. 7% cellulóztartalomra 9% m-nitrobenzol szulfosavas nátrium, ami megfelel minden glükóz-, illetve xanthogénát-csoportra egy nitrocsoportnak. — 3. 7% cellulózra 3·2% nitro-vegyület. Méréseink szerint ez a legkedvezőbb arány.

A különbség nagy mennyiségekben még szembetünőbb, amennyiben a nitrotermékes viszkóz nem koagulál a táblázatban feltüntetett tizedik napon, hanem 4—6 hétig nehézség nélkül eltartható.

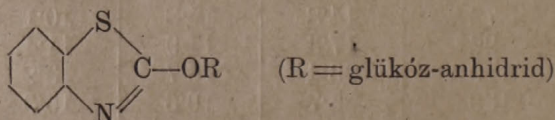
Feltehető volt, hogy a jelenség oka a nitrocsoport által végzett enyhe oxidálás, vagy pedig közvetlen rákapcsolódás a xanthogénatra. A szakirodalomban mindkét féleségre akadt adat. Kezdetől fogva a két lehetőség közül mindjárt az utóbbi mutatkozott valószínűbbnek. — Így *R. Kitamura*⁵ szerint az alkohol-xanthogénsavak káliumsói lúgos hidrogénperoxid hatására úgy bomlanak el, hogy alkohol, káliumszulfát és széndioxid keletkezik:



Állandóbb jellegű származékok keletkezésére példa *Harrison*⁶ eljárása, aki cellulóz xanthogénátot anilinnel hozott össze oxidálószerrel (bikromátok, hipoklorit, peroxidok stb.) jelenlétében. Feltevése szerint semleges közegben az alábbi szerkezetű vegyület keletkezik:



Ezzel szemben alkálikus közegben, 100°-on benzo-thiazol származék képződhet az alábbi vázzal:

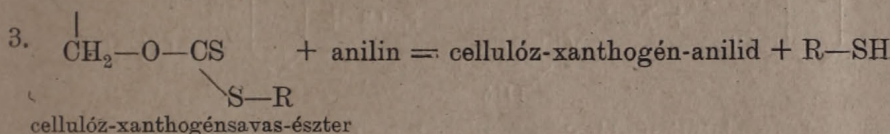
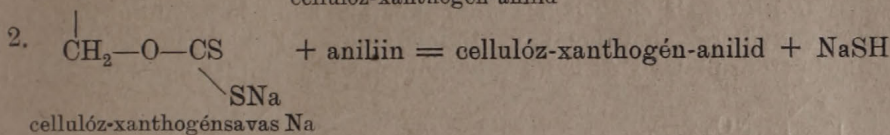
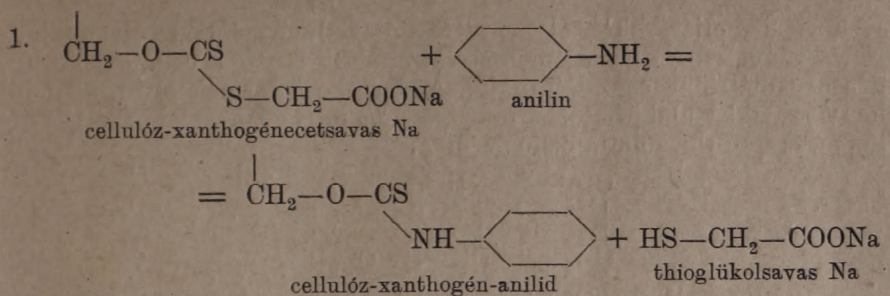


*Lilienfeld*⁷ cellulóz-xanthogénecetsavas nátriumot (1.), vagy cellulóz-xanthogénsavas nátriumot (2.), vagy valamilyen cellulóz-xanthogénsavas észtert (3.) alakított át anilinnel. Mindhárom esetben ugyanazon végtermékhez jutott. Feltevése szerint ez a termék cellulóz xanthogén-anilid volt. Emellett szölkak elemzési adatok is. A megadott, de be nem bizonyított átalakulási menet a következő:

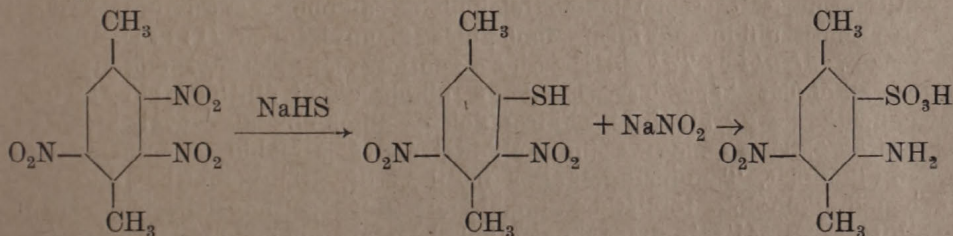
⁵ *R. Kitamura*: Journ. pharm. Soc. Japan 57, 29 (1936); Chem. Zbl. 1937. II. 374.

⁶ *W. Harrison*: Német Szab. 497,240; Angol Szab. 286,331 és 286,332; Amer. Szab. 1,684,732 (l. *O. Faust*: Celluloseverbindungen II. kötet 2719. old.)

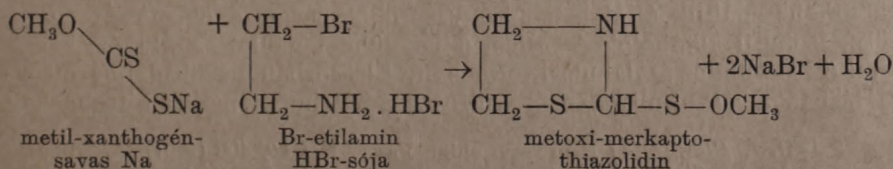
⁷ *L. Lilienfeld*: Német Szab. 438,918; Angol Szab. 231,801; Amer. Szab. 1,674,401; Francia Szab. 596,412; Osztrák Szab. 102,306; Kanad. Szab. 259,330; Dán Szab. 36,162 (l. *O. Faust*: Celluloseverbindungen II. kötet 2746. old.); Német Szab. 526,197; Angol Szab. 248,246; Francia Szab. 32,080 (l. *O. Faust*: Celluloseverbindungen II. kötet 2752. old.).



Aromás nitro-csoportok hatását kén-vegyületekre is tanulmányozták. *Klinger*⁸ nitrobenzolt melegített etilszulfiddal és a hőmérséklettől függően etil-, illetve dietil-anilinhez jutott. *Blanksma*⁹ 2, 3, 5-trinitro-1, 4-p-xilolt nátriumbiszulfiddal alakított át. Először nátriumnitrit keletkezése közben az egyik nitrocsoport helyére —SH csoport kerül, majd a keletkező 3, 5-dinitro-1, 4-dimetil-2-thiofenol, egy mol. víz felvételével, belső átrendeződéssel úgy alakul át, hogy az —SH-csoport szulfocsoporttá oxidálódik, miközben az egyik nitrocsoport aminos-csoporttá redukálódik és végül nitro-p-xilidin-szulfosav keletkezik:



Az I. G. Farbenindustrie egyik eljárása¹¹ xanthogénátokat aromás iminekkel, illetőleg halogén alkilaminokkal merkaptó thiazolidin származékokká alakít át:



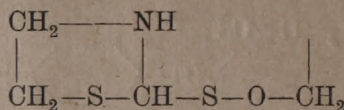
⁸ J. Klinger: Ber. 16, 946 (1883).

⁹ J. J. Blanksma: Rec. trav. chim. Pays-Bas 24, 46; Chem. Zbl. 1905. I. 1379.

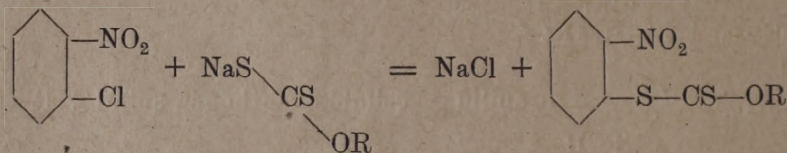
¹⁰ I. G. Farbenindustrie A. G.: Német Szab. 648,761; Chem. Zbl. 1937. II. 3077.

¹¹ I. G. Farbenindustrie A. G.: Német Szab. 644,925.

Egy másik eljárásuk¹² olyan nitrogéntartalmú cellulóz származékok előállításával foglalkozik, melyek kiindulási anyaga cellulóz-xanthogénsavas-nátrium és etilén-imin. A keletkező termék olyan állandó, hogy szálakká alakítható. A mintegy 2% nitrogént tartalmazó vegyület merkapto-thiazolidin-cellulóz éter:



*Blanksma*¹² és *Talen*¹³ foglalkoztak halogéntartalmú aromás-nitro-vegyületek hatásával xanthogenátokra. Ebben az esetben az aromás gyűrűn levő és a nitro-csoport által fellazított halogén reagál:



Az irodalmi utalások közül csak a *Lilienfeld*-féle látszott megfelelő támpontnak és ezért kísérleteinkben ezt vettük útmutatónak. Mivel azonban magával a cellulóz-xanthogenáttal, előállításának nehézsége és tisztításának szinte megoldhatatlan akadályai miatt, nem volt kilátásos a vizsgálatokat megindítani, olyan termékekkel dolgoztunk, melyek kristályosak. Ilyenek az egyszerűbb alkoholok xanthogenátjai. Az ezekkel elérhető eredményeket vittük át azután cukor, majd keményítő és cellulóz származékokra.

Alkohol-xanthogenátok előállítására a szakirodalom számos leírást közöl. *Kesskjula*, *Fajermann*, *Kondratjew* és *Gontscharowa*¹⁴ szerint etilszármazék esetében legmegfelelőbb az alkoholt, káliumhidroxidot és széndiszulfidot egyforma molekulás mennyiségben (1:1:1) alkalmazni. *Atsuki* és *Takata*¹⁵ szerint a xanthogenát keletkezés előfeltétele az alkoholát képződése. Ez vagy alkoholokból állítható elő alkálifémekkel, vagy alkáli-fém hidroxidok és alkoholok elegyével helyettesíthető. Ez az elegy széndiszulfiddal épp úgy alakul át, mint maga az alkoholát. Tanulmányozták a metil-, etil-, propil-, butil-, amid- és benzil-alkoholok többféle fémmel létesített xanthogenátjainak előállítását és sajátosságait. Azonos alkohol esetében valamely xanthogenát bomlékonyságát annál erősebbnek találták, minél nagyobb a benne levő fém atomsúlya.

A különböző xanthogenátok előállítását a kísérleti részben írtuk le. Felhasználtuk általában az egyszerűbb származékok, így a metil-, etil-, izobutil-alkoholok és glicerin vegyületei mellett a glükóz, keményítő és cellulóz átalakulási termékeit. Elsősorban a szabadalmazott eljárásban bevált m-nitrobenzol-szulfosavas-nátriumot, majd a nitrobenzolt

¹² *J. J. Blanksma*: Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 408 (1901).

¹³ *H. W. Talen*: Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 782 (1928).

¹⁴ *Kesskjula*, *Fajermann*, *Kondratjew* és *Gontscharowa*: Trans. sci. Inst. People's Commissar Heavy Ind. appl. Chem. USSR. State Inst. 30, 29 (1936).

¹⁵ *K. Atsuki* és *T. Takata*: Cellulose Ind. 15, 69 (1939); 16, 21 (1940); Chem. Zbl. 1939. II. 3689; 1940. II. 2009.

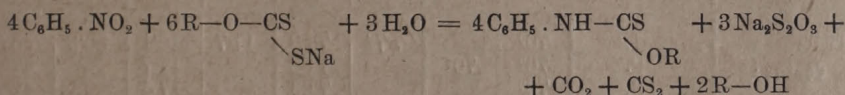
alkalmaztuk átalakító szerként. Ezután — tapasztalataink alapján — kiprobáltuk a m-nitranilint, majd a m-nitro acetanilidet is. A meta származékokat azért részesítettük előnyben az orto- és para-vegyületek felett, mert előkísérleteink szerint jobb kitermelést adtak.

Az átalakulásokra jellemző, hogy csak hosszabb idő alatt mennek végbe és befejezésükhöz általában hosszadalmas melegítés (6—48 óra) szükséges. Főleg a nitrobenzol kívánt ilyen hosszadalmas hevítést.

A keletkező vegyületek kis molekulású alkoholok xanthogenátjainak esetében kristályosak, átkristályosíthatók és jól meghatározható olvadás-, illetve bomlásponjtjuk van. A glicerin, glükóz, keményítő és cellulóz származékai ezzel szemben nem kristályosak, hanem alaktalanok (amorfo).

A felhasznált xanthogenátokat nátrium- és káliumsó alakjában egyforma könnyűséggel lehetett előállítani és alkalmazni. Némelyik esetben azonban a nátriumsó nem volt oly jól tisztítható, mint a kálium xanthogenát. A m-nitrobenzol-szulfosavas-nátriumot nem lehetett kálium xanthogenáttal összehozni, mert ilyenkor a kívánt átalakulás megtörténte előtt a m-nitrobenzol-szulfosav káliumsója, mivel vízben csak igen nehezen oldódik, kivált az oldatból.

Nitrobenzollal csak metil, etil és izobutil xanthogenátból tudunk kristályos terméket előállítani, de az átalakulás megtörténtéről keményítő- és cellulóz-xanthogenát esetében is meg lehetett bizonyosodni. Metilalkoholban oldott nátrium- vagy kálium-xanthogenátot nitrobenzollal melegítve kristályos nátrium thioszulfát vált ki az oldatból. Az anyalúgból savanyításra kivált maga a termék, amit vizes alkoholból lehetett kristályosítani. Vizsgálatok a kiindulási származéknak megfelelő *thiokarbanilsavas észter*nek bizonyult. Keletkezése és a melléktermék nátriumthioszulfát képződése az alábbi egyenlet szerint történt:

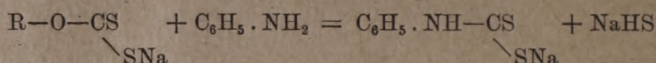


Keményítő és cellulóz xanthogenát esetében az átalakulás kimutatható a melléktermékként keletkező thioszulfát meghatározásával. Glicerin- és glükóz-xanthogenáttal nem sikerült kristályos termékhez jutni, a thioszulfát elkülönítésére, illetőleg kimutatására irányuló törekvéseink is kudarcot vallottak. Ez azzal magyarázható, hogy a két bomlékony xanthogenát nem bírja el a nitrobenzolos átalakításhoz szükséges hosszú melegítést, hanem közben elbomlik. Ezt bizonyítja a meginduló kénhidrogén fejlődés, valamint az, hogy rézszulfáttal már nem sárga kuproxanthogenát válik ki az oldatból, hanem fekete kupri-szulfid.

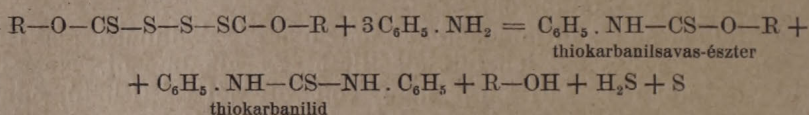
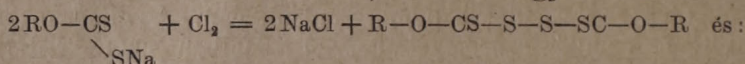
Az egyszerűbb alkoholszármazékok esetén kristályosan elkülöníthető és thiokarbanilsavas észternek bizonyult termék szerkezetét a következő módon igazoltuk. Kristályos metil- és etil-származékot állítottunk elő, de két, a nitrobenzolos átalakítástól teljesen független módon. Először *Lilienfeld*¹⁶ eljárása nyomán, aromás aminokkal

¹⁶ L. Lilienfeld: lásd: O. Faust: Celluloseverbindungen II, kötet 2746. és 2752. old.

készítettük — cellulóz-származékok helyén egyszerű alkohol xanthenatókból — az összehasonlító termékeket, az alábbi átalakulás szerint:



Másik előállításmódnak a szakirodalomban ismertetett több lehetőség közül *Orndorff* és *Richmond*,¹⁷ illetőleg *Hoffmann*¹⁸ eljárását választottuk. Xanthenatók oldatába klórgázt vezetve a keletkező vegyületet anilinnal alakítottuk át, az alábbi egyenletek szerint:



Az átalakulás terméke tehát mindhárom esetben azonos szerkezetű thiokarbanilsavas észter volt. A metil- és etilésztert mindhárom úton előállítva és megvizsgálva az elemzési adatok a teljes azonosság mellett bizonyítottak. (Lásd a 2. táblázatot.)

2. táblázat.

Három, eltérő módon előállított thiokarbanilsavas észter elemzési adatai:

T e r m é k	Előállítási mód	Olv.- pont	Keverék olv.- pont	Nitrogén %		K é n %		Anilin %	
				szám.	talált	szám.	talált	szám.	talált
Metil- észter:	1.	97°	97°	8·38	8·27	19·1	18·9	54·9	48·5
	2.	97°		8·29	19·0	49·1			
	3.	97°		8·20	18·9	46·7			
Etil- észter:	1.	70°	70°	7·74	7·68	17·7	18·1	50·8	45·5
	2.	70°		7·68	17·7	47·2			
	3.	70°		7·63	17·4	48·2			

Az előállítási módok a táblázatban az előző felsorolás szerinti sorrendben vannak jelölve, tehát az 1. saját módszerünk, a 2. a *Lilienfeld*-eljárás szerinti és a 3. az *Orndorff*- és *Richmond*-, illetőleg *Hoffmann*-féle. Az anilinszázalék meghatározása úgy történt, hogy a termékeket saválló autoklávban híg kénsavval hidrolizáltuk és a keletkező anilint lúgosítás után vízgőzzel desztilláltuk át.

A táblázat adatai közül az olvadáspont és keverék-olvadáspont, valamint az egyező nitrogén- és kéntartalom a háromféle módon előállított termék azonossága mellett bizonyít. Emellett szól az anilinszázalék meghatározása is, melynek értékei a számítottal ugyancsak kielégítően megegyeznek, tekintettel a preparatív meghatározás nehézségeire. A termék hidrolízisekor keletkező anilinnak meghatároztuk a forráspontját, majd megacetileztük és meghatároztuk a keletkező acetanilid olvadáspontját, valamint keverék-olvadáspontját ismert

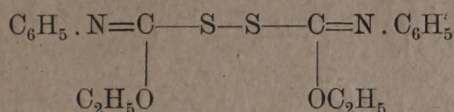
¹⁷ *Orndorff* és *Richmond*: Amer. chem. Journ. **22**, 462 (1899).

¹⁸ *A. W. Hoffmann*: Ber. **2**, 120 (1869).

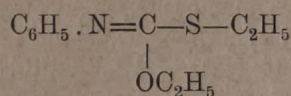
acetaniliddel. Az olvadáspontok egyezése, illetőleg a keverék-olvadáspont esetén a csökkenés elmaradása az azonosság mellett bizonyítanak.

Ezeket felül az azonosság elbírálására elvégeztük az alábbi három külön átalakítást, amik mind jellegzetesek a thiokarbanilsavas etilészterre és amelyeket a három külön módszerrel kapott etilszárma- zék mind egyformán adott. A három átalakítás a következő volt:

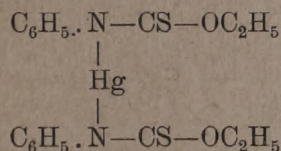
1. Hideg, lúgos kálium-ferricianid oldattal oxidálva 100^o-on olvadó bis-etoxi fenil-imino metil-diszulfid keletkezik:¹⁹



2. Kálium hidroxiddal és etiljoddal 30^o-on olvadó monothio- szénsavas dietilészter-anil²⁰ keletkezik:



3. Az észter alkoholos oldatához HgO-ot adva az etilészter 78^o-on olvadó higanysója keletkezik:²¹



Mindezek alapján a háromféle vegyület tökéletesen azonosnak bizonyult, ami az általunk készített termék szerkezetét is igazolta.

A nitrobenzolos származékok szerkezetének kiderítése után kísérleteket végeztünk m-nitrobenzol szulfosavas nátriummal is. Az egyszerűbb (metil, etil, izobutil) származékok előállítására vizes-alkoholos oldatban ment, teljesen a nitrobenzolos átalakulással azonos módon. Ezt bizonyítja, hogy a termékben a nitro-csoport és a xanthogenát jellegzetes reakciói²² elmaradnak és hogy a szulfocsoport — híg sósavas főzés után — kénsavként meghatározható. A termékek a megfelelő nitrobenzolos készítmények szulfosavas származékai. Ezt igazolják az elemzési adatok is, köztük az anilin meghatározás.

Glicerin xanthogenáttal az átalakulás azonos módon nem ment, ezért a bomlás elkerülésére csökkentett nyomáson dolgoztunk. Így alaktalan porhoz jutottunk, melynek elemzési adatai a várt vegyület keletkezését igazolják. Glükóz esetében azonban még csökkentett nyomásos átalakítás után sem tudtuk a terméket elkülöníteni. A melléktermékként keletkező thioszulfát itt is kimutatható volt. Az anilin meghatározást azonban nem lehetett elvégezni, mert a feleslegben alkalmazott m-nitrobenzol-szulfosavból redukcióval keletkező

¹⁹ J. Jacobson: Ber. 19, 1076 (1886).

²⁰ C. Liebermann: Liebigs Ann. 207, 150 (1881).

²¹ F. Stephanowitz: Ber. 7, 692 (1874).

²² Th. Lieser szerint glükóz-xanthogenát rézacetáttal sárga csapadékot ad. Ez jellegzetes minden általunk alkalmazott xanthogenátra is.

szulfanilsav növelte az anilinszázalékot, az elkülönítés, illetve tisztítás megoldhatatlan nehézségei következtében.

Keményítő és cellulóz esetében helyesebb volt nem xanthogénátokból, hanem alkálivegyületekből kiindulni. A m-nitrobenzol-szulfosavat vízben oldva hozzájuk kevertük, majd széndiszulfiddal kialakítottuk a xanthogénátokat, melyek így — keletkezésük pillanatában — mindjárt átalakulhattak. A kész terméket — cellulóz esetében — konyhasó oldattal lehetséges volt koaguláltatni. A keményítő származékot így sem lehetett elkülöníteni, ezért ezt a műveletet a kísérleti részben le sem írtuk. A cellulózszármazék szüredékében a thioszulfát kimutatható volt. Maga a vegyület a konyhasós kicsapás után egy kevés vízzel mosva és 70^o-on szárítva elemzési adatai szerint is a cellulóz megfelelő származékának bizonyult.

A szulfosavas termékek elemzésében nyomás alatti savas hidrolízissel természetesen nem anilin, hanem a megfelelő szulfosav, vagyis m-amino-benzol-szulfosav keletkezett. Ennek mennyiségét a benne levő aminocsoport meghatározásával²³ állapítottuk meg és a kapott értéket — az összehasonlítás miatt — ugyancsak anilin százalékban adtuk meg.

Az átalakulás néhány egyszerűbb xanthogénát (metil, etil) esetében azonos módon ment m-nitro-acetaniliddel is. A keletkezett termékben természetesen acetilezett amino-csoport található) Az átalakulás itt is a nitro-csoport kapcsolódásával ment végbe.

Ezután megvizsgáltuk, hogy ha egy vegyületben együtt van nitro- és amino-csoport, melyik vesz részt közülük az átalakulásban. Ennek eldöntésére m-nitranilinnal végeztünk átalakításokat, még pedig metil- és etil-xanthogénátokon. Mindkét esetben az amino-csoport lépett reakcióba a xanthogénáttal, a nitro-csoport változatlan maradt, sőt további xanthogénáttal már nem is tudtuk átalakulásra bírni. A keletkezett termék a m-nitro-thiokarbanilsav metil-, illetőleg etil-észtere, melyekben a változatlan nitro-csoport kimutatható.

Az ismertetett nitro-vegyületekhez hasonló módon viselkedett még a nitro-toluol, nitro-toluol-szulfosavas-nátrium, nitro-xilol és nitro-xilol-szulfosavas-nátrium is. Megvizsgáltuk még a nitro-benzaldehid, nitro-benzoésav, néhány nitro-fenol és halogénezett nitro-származék viselkedését, de ezekkel vagy nem ment az átalakulás, vagy pedig a bekövetkezett reakció nem a nitro-csoporton ment végbe, hanem a vegyületben levő másik csoporton.

Összefoglalás :

Vizsgálataink során tisztáztuk az aromás nitro-vegyületek és xanthogénátok között létrejövő átalakulás lefolyását és a keletkező termékek szerkezetét egyszerűbb (metil, etil, izopropil, glicerin) származékokon, valamint glükóz, keményítő és cellulóz származékain. Az átalakulásban thiokarbanilsavas észterek keletkeznek. Ennek bizonyítására elvégeztük *Lilienfeld* átalakítását, de nem cellulóz származékokkal, hanem egyszerű alkohol-xanthogénátokkal. *Lilienfeld* ugyanis

²³ NO₂ redukálása és az NH₂ diazotálása, a fogyott NaNO₂ mérésével (l. Lunge—Berl V. kötet 1268. o.).

valószínűnek tartotta, de nem bizonyította, hogy termékei thiokarbanil-savas észterek. Ezt mi az egyszerűbb származékokon be is bizonyítottuk. A bizonyításba bevontunk olyan származékokat is, melyeket ismert módon lehetett előállítani. Metil- és etil-észtert állítottunk elő *Orndorff* és *Richmond*, illetőleg *A. W. Hoffmann* módszerével. Így három különböző módon jutottunk metil- és etil-származékokhoz. Ezeket azután beigazolódott a teljes azonosság, vagyis az, hogy a mi esetünkben nitro-vegyületből is anilin-származékok keletkeznek.

Ha aromás gyűrűn egyszerre van nitro- és amino-csoport, a keletkező terméken változatlan nitro-csoport mutatható ki, vagyis a kapcsolódás az amino-csoporton történt. Ez arra vall, hogy xanthogénátos kapcsolódásra az amino-csoport hajlama nagyobb.

Kísérleti rész.

A) Xanthogénátok előállítása.

1. *Metil xanthogénsavas nátrium*.²⁴ 38 g széndiszulfid (0.5 mol), 20 g szilárd szemcsés nátrium hidroxid (0.5 mol) és 24 g metilalkohol (0.75 mol) keverékét vízfürdőn visszafolyó hűtős lombikban teljes oldódásig melegítjük (kb. 1/2 óra), majd melegen szűrjük. Lehűlve kristályosodik. Leszivatva és metilalkohollal mosva 50°-on szárítjuk. Súlya 54.7 g, vagyis a számított 65.0 g-nak 84.2 %-a. Metilalkoholból átkristályosítva 172°-on bomlik.

2. *Etil xanthogénsavas nátrium*.²⁵ 38.0 g széndiszulfid, 20.0 g nátriumhidroxid és 54.5 g etilalkohol (0.75 mol), fenti leírás szerint átalakítva. Termelés 61.2 g, vagyis a számított mennyiség 85.0 %-a. Etilalkoholból kristályosítva 212°-on bomlik.

3. *Izobutil xanthogénsavas nátrium*.²⁶ 38.0 g széndiszulfid, 20.0 g nátriumhidroxid és 55.5 g izobutilalkohol (0.75 mol), a metil származék készítése szerint. Termelés 48.8 g, vagyis 56.7 %. Átkristályosítás etil és izobutil alkohol 1:1 arányú keverékéből. Bomláspon 103—108°.

4. *Glicerín xanthogénsavas nátrium*.²⁷ Fém nátriumot (1 súlyrész) kb. 4 rész abszolút alkoholban oldva 4 s. r. glicerint (vákuumban 100°-on víztelenített áru) adunk hozzá, az alkoholt vákuumban elpárologtatjuk, majd a maradékot 100°-on szárítjuk. A teljesen víztelen, porszerű glicerín nátriumból 11.1 g-ot autoklávban addig tartunk 60°-on 7.6 g széndiszulfiddal elkeverve, míg a kezdeti 4—5 atm-ás nyomás kis csökkenése az átalakulás megtörténtét jelzi (kb. 1 óra). A narancs-sárga színű, csillogó fényű amorf por súlya 7.7 g, a kitermelés tehát 40.7 %-os. Kloroformmal átdolgozva vákuum exsikkátorban szárad hűvös helyen. 30°-on lágyl és bomlik. Vizes oldatban hamar bomlik, az oldat zavaros lesz.

²⁴ *K. Atsuki és T. Takata*: Cell. Ind. 15, 69 (1939); Chem. Zbl. 1939. II. 3689; *F. W. Clarke*: Ber. 11, 1505, (1878).

²⁵ *Kesskjula, Fajermann, Kondratjew és Gontscharova*: Trans. sci. Inst. People's Commissar Heavy Ind. appl. Chem. USSR. State Inst. 30, 29 (1936); *K. Atsuki és T. Takata*: Cell. Ind. 15, 69 (1939); Chem. Zbl. 1939. II. 3689; *H. Elasiwetz*: Liebigs Ann. 122, 87 (1862).

²⁶ *E. Mylius*: Ber. 5, 974 (1872).

²⁷ *W. F. Leobisch és A. Loos*: Monatshefte für Chemie 2, 372 (1881).

5. *Glükóz xanthogénsavas nátrium*.²⁸ 18·0 g glükózt (0·1 mol), 23·6 g Ba(OH)₂·8 H₂O-t (0·075 mol = 44·8 cm³ 0·33 normál oldat) és 11·4 g széndiszulfidot (0·15 mol) nyitott edényben élénken keverünk 4 óra hosszat. Ezután a melléktermékként keletkező bárium trithio karbonátot kb. 20 perces szénsav bevezetéssel elbontjuk, az oldatban levő bárium-xanthogenátot nátriumkarbonát oldattal átalakítjuk és a kivált bárium karbonátról szűrt oldatból ecetsavval savanyított kupri acetáttal kicsapjuk a xanthogenát réz vegyületét. A sárga színű kupro származékot üvegszűrőn szűrve vízzel, majd alkohollal mossuk és klórkalciummal szárított levegőt áramoltatva át rajta, 12—14 mm Hg nyomáson szárítjuk 4—8 óra hosszat. Súlya 20·3 g, ami 63·4 %-os kitermelést jelent.

Ha a glükóz-xanthogenátot további vegyületek előállítására alkalmazzuk, a nátrium-só vizes oldatát használjuk fel.

6. *Keményítő xanthogenát*.²⁹ 16·3 g keményítőt (0·1 mol) 72·0 cm³ 8 %-os nátronlúggal (0·15 mol) péppé gyúrva 24 óra elteltével 7·6 g széndiszulfidot (0·1 mol) adunk hozzá és 10⁰-on 3 óra hosszat kevergetjük. A keletkező viszkózus, sárgás színű oldatot megfelelően hígítva dolgozzuk fel származékkokká.

7. *Cellulóz xanthogenát*.²⁹ 163·0 g cellulózt (foszlatott fa cellulóz) 1630 cm³ 24 Bé⁰-os (17·8 %-os) nátronlúgban áztatunk, majd 4 óra múlva kicentrifugáljuk, hogy súlya 600 g legyen. Ekkor egy glükóz részre átlagosan 2 NaOH esik. Ezután zárt edényben, 18⁰-on, 48 óra hosszat érleljük, majd 76·1 g (1 mol) széndiszulfidot egyenletesen elosztatva benne zárt térben addig keverjük, míg narancssárga színű lesz. Ekkor 1630 cm³ 1·5 %-os nátronlúgban oldjuk. A kész oldat cellulózra 7 %-os.

Elemzési adatok:

A xanthogenát féleség	Cu %	Na %	S %	
metil	48·9	17·7	49·2	számított talált
	47·8	17·2	48·3	
etil	44·1	15·9	44·4	számított talált
	43·8	15·4	44·0	
izobutil	36·5	13·4	37·2	számított talált
	36·0	14·0	36·5	
glicerín	33·5	12·1	33·7	számított talált
	33·9	11·6	33·0	
glükóz	19·9	—	20·1	számított talált
	19·4	—	20·1	

²⁸ *Th. Liesser és W. Nagel*: Liebigs Ann. 495, 235 (1932); *Lieser és Hackl*: Liebigs Ann. 519, 279 (1935); *Lieser és Lechayck*: Liebigs Ann. 511, 121 (1934).

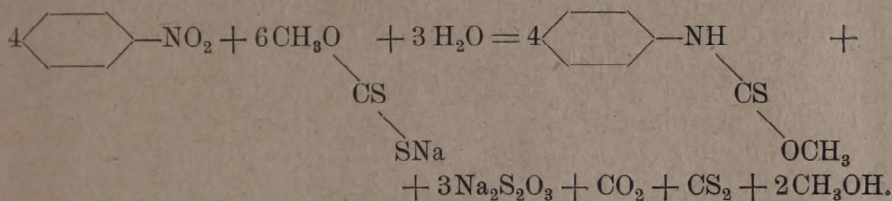
²⁹ *Ch. F. Cross, F. J. Bevan és C. Beadle*: Német Szab. 70999 (Faust: Celluloseverbindungen II. kötet 1600 old.)

A táblázat adatai közül a Na-ot szulfáthamuból, a ként kalori-
meteres módszerrel, vagy *Rothe* eljárása³⁰ szerint határozhatjuk meg.
A réz meghatározása pedig az alábbi³¹ módon történt.

A xanthogenát vizes oldatához 10 %-os kupri acetát oldatot
adva a kivált csapadékot másnap szűrjük, vizes, alkoholos és éteres
mosás után klórcalciummal szárított levegő áramban szárítjuk, izzít-
juk és a kapott kupri oxidból számítjuk a rezet. Az éteres utolsó
mosást előnyösebb elhagyni.

B) Átalakítások nitro benzollal.

1. Thiokarbanilsavas metileszter.



7·8 g metil xanthogenátot (0·06 mol) 90 %-os metilalkoholban
oldva 5·0 g nitrobenzollal (0·04 mol) elegyítjük és vízfürdőn 20 óra
hosszat enyhén forraljuk. Az oldat lehűlésekor kiváló nátrium-thio-
szulfátot elválasztva a szüredéket híg sósavval megsavanyítjuk és
desztillált vízzel kétszeres térfogatúra hígítva a kiváló kristályokat
elkülönítjük, majd metilalkoholban oldva kb. ugyanannyi vízzel kris-
tályosítjuk. A kivált szintelen oszlopos terméket leszivatva vízzel
mossuk, szárítva 97·5°-on olvad. Termelés 2·2 g, vagyis 32·5 %.

A kapott nátrium thioszulfát súlya 6·85 g a számított 7·45 he-
lyett, (=92 %) ami az átalakulás feltételezett lefolyását igazolja.

2. *Thiokarbanilsavas etileszter.* (Phenyl-thiourethan, Xanthogen-
anilid.) 8·65 g etil-xanthogénsavas nátriumot (0·06 mol) 100 cm³ 90 %-os
etilalkoholban oldva 5 g nitro benzollal (0·04 mol) 12 órán át víz-
fürdőn melegítünk. A nátrium thioszulfátot elkülönítve (6·6 g a szá-
mított 7·45 helyett, vagyis 88·7 %) a szűrt oldatot vízzel kétszeresre
hígítjuk. Kiválik 2 g (vagyis a kitermelés 27·2 %-os). Tisztításra vagy
etilalkoholos vízből kristályosítjuk, vagy lúgban oldva sósavval csap-
juk ki. Olvadáspontja 70°, ami az irodalmi adatokkal megegyezik.³²

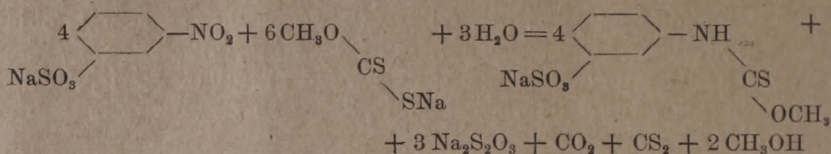
3. *Thiokarbanilsavas izobutileszter.* 10·3 g izobutil-xantogenát
(0·06 mol) 100 cm³ 90 %-os etilalkoholban oldva, 5 g nitrobenzol,
az előző leírások szerint. A termelés 2·98 g, ami a számított meny-
nyiség 35·5 %-a. Átkristályosítva o. p.-ja 75°, ami megegyezik az
irodalmi adattal.³³ A melléktermékként kivált thioszulfát súlya 6·4 g.
a számított 7·45 g helyett.

³⁰ *Berl és Lunge*: Chem techn. Untersuchungsmethoden IV. kötet 679 old.

³¹ *Lieser és Hackl*: Liebigs Ann. 519, 279 (1935).

³² *A. W. Hoffmann*: Ber. 3, 772 (1870); *E. Bamberger*: Ber. 15, 2164 (1882); *H. Schiff*: Ber. 9, 1316 (1876); *C. Liebermann*: Liebigs Ann. 207, 145 (1881).

³³ *E. Mylius*: Ber. 5, 997 (1872).

C) Átalakulás *m*-nitrobenzol szulfosavas nátriummal.1. *m*-Szulfo-thiokarbanilsavas metileszter.

7·8 g metil xanthogenátot (0·06 mol) 30 cm³ metilalkoholban, 9·0 g *m*-nitrobenzol szulfosavas nátriumot (0·04 mol) 30 cm³ desztillált vízben oldva a két oldatot össze öntjük és 15 órán át 60°-on tartjuk. A lehűlve kiváló terméket leszívva 70 %-os metilalkoholból többször átkristályosítjuk. A fehér lapokban kristályosodó tiszta termék 7·3 g, ami 67·6 %-os kitermelést jelent. A mellék termékként keletkező thioszulfát a vizes közeg miatt csak igen kis mértékben volt elkülöníthető.

2. *m*-Szulfo-thiokarbanilsavas etileszter. 8·65 g etil-xanthogenát (0·06 mol) és 9·0 g nitro vegyület az előző leírás szerint feldolgozva, etilalkoholban és vízben. A fehér lapokban kristályosodó termék 10·07 g, ami 88·8 %-os kitermelést jelent. Bomlásponjtja 270—275°.

3. *m*-Szulfo-thiokarbanilsavas izobutileszter. 10·3 g izobutil-xanthogenát és 9·0 g nitro vegyület az előző eljárás szerint. A keletkező terméket etilalkoholból átkristályosítva 7·3 g, sárgás anyaghoz jutunk, ami 58·8 %-os kitermelést jelent. Bomlásponjt 243—245°.

4. *m*-Szulfo-thiokarbanilsavas glicerineszter. 11·4 g glicerinxanthogenátot (0·06 mol) és 9·0 g nitro vegyületet vizes alkoholban (1:3) oldva csökkentett nyomáson (20 Hg mm) 4 órán át 35°-on tartjuk. 5°-ra hűtve és a kiváló thioszulfátról leszűrve az oldatból 5 óra múlva amorf por válik ki. Leszívva és vizes alkoholból többször átoldva sárgás fehér amorf por, bomlásponjtja 153—155°. A termelés 4·54 g, vagyis a számított mennyiség 34·5 %-a.

5. *m*-Szulfo-thiokarbanilsavas cellulózeszter. a) 100 s. r. cellulóz xanthogenát oldatot (7 %-os oldat) 400 rész vízzel hígítva 5—10 %-os ecetsavat adunk hozzá, míg közel semleges lesz az eredetileg lúgos kémhatás. A fejlődő kénhidrogént erőteljes keveréssel előzve 3 g nitro vegyületet adunk hozzá és 10 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. Közben finom eloszlású anyag válik ki, az edény aljára halmozódva. Két nap múlva leöntjük az oldatot, majd a kivált anyagot centrifugálással különítjük el. A termék részben oldódik 2 %-os nátronlúgban. Feloldva és szűrve híg ecetsavval csapjuk ki, majd elkülönítve és vízzel mosva vákuum exsikkátorban szárítjuk. Sajátságai azonosak a *Lilienfeld*-féle termékével.³⁴

b) 35 g cellulózt 315 g 18—20 Bé°-os (12·7—14·4 %-os) nátronlúgba áztatva 2 óra múlva addig centrifugáltuk, míg súlya 140 g lett. 48 óra hosszat 18—20°-on tartjuk, majd kb. 10 cm³ vízben

³⁴ L. *Lilienfeld*: Faust: Celluloseverbindungen II. kötet 2746. és 2752. old.

oldott 0·7 g *m*-nitrobenzol-szulfosavas-nátriumot adagoltunk bele. Ezután $11 \text{ cm}^3 = 14\cdot08 \text{ g}$ széndiszulfiddal kevertük el zárt edényben. A narancssárga színű átalakult terméket 2 Bé⁰-os (= 1·2 %)-os nátronlúgban oldottuk és vele 500 cm³-re egészítettük ki. Az oldatot kb. 50⁰-ra melegítve ugyancsak 50⁰-os telített konyhasó oldatot csurgattunk bele keverés közben. Az érési foktól függően eltérő mennyiségű konyhasó oldat bekeverése után megindul a kiválás. Másnapig néhányszor felkevertük, majd leszivattuk, vízzel mostuk és 70⁰-on szárítottuk. Súlya 15–20 gr.

Elemzési adatai az előző termékével egyezőek. A kogaulált termék csak akkor szivatható le és mosható ki jól, ha állandóan, vagy gyakran keverjük a kiválást követő néhány óra alatt, vagy rázó gépen rázatjuk. Egyébként kocsonyás és nehezen dolgozható fel.

D) Átalakítás *m*-nitro-acetaniliddel.

1. *m*-Acetamino thiokarbanilsavas metileszter. 7·8 metil-xanthogenátot (0·06 mol) és 7·2 g *m*-nitro-acetanilidet 60 %-os vizes metilalkoholban oldva az oldatot néhány csepp híg ecetsavval megsavanyítjuk, majd 15 óra hosszat 60⁰-on tartjuk. Lehűlve nátrium-thioszulfáttal és kénnel szennyezett termék válik ki, súlya 6·25 g, ami 69·3 %-os termelésnek felel meg. Metilalkoholból kristályosítva olvadáspontja 168⁰.

2. *m*-Acetamino-thiokarbanilsavas-etileszter. 8·6 g etil-xantogenát és 7·2 g *m*-nitro-acetanilid az előző leírás szerint átalakítva, de 60 %-os etilalkoholban. Termelés 6·13 g, vagyis 64·6 %, olvadáspontja 154⁰.

E) Átalakítás *m*-nitranilinnel.

1. *m*-Nitro-thiokarbanilsavas metileszter. 6·9 g nitranilint ($\frac{1}{20}$ mol) és 8·1 g metil-xanthogenátot ($\frac{1}{20}$ mol + 25 %) 50 cm³ 70 %-os metilalkoholban oldva egy káliumhidroxid szemcsét adunk hozzá és 50 órán át melegítjük vízfürdőn. A lehült oldatot azonos mennyiségű vízzel elegyítve megindul a termék kiválása. Alkoholból átkristályosítva csillogó tűk, olvadáspont 119⁰, ami megegyezik az irodalmi adatokkal.³⁵ A termelés 4·78 g, vagyis 45 %-os.

2. *m*-Nitro-thiokarbanilsavas etileszter. 6·9 g nitranilin ($\frac{1}{20}$ mol) és 9·0 g etil-xanthogenát ($\frac{1}{20}$ mol + 25 %) 70 %-os etilalkoholban az előző leírás szerint. A termék súlya 6·9 g, vagyis a számított mennyiség 60·9 %-a. Alkoholból átkristályosítva olvadáspontja 115⁰, (azonos az irodalmi adattal).³⁶

³⁵ S. M. Losanitsch : Ber. 16, 49, (1883).

³⁶ A. Steudemann : Ber. 16, 551 (1883).

A termékek elemzési adatai:

	Nitrogén %		K é n %		Anilin %		Mólsúly (Rast szerint)	
	szám.:	tal.:	szám.:	tal.:	szám.:	tal.:	szám.:	tal.:
I. Nitrobenzolos termékek:								
metil-észter	8·38	8·27	19·13	18·93	54·95	47·92	167·2	159·7
„ „ (*)					54·92	46·35		
etil-észter	7·74	7·68	17·7	18·1	50·8	45·55	181·3	175·3
„ „ (*)					50·8	47·0		
izobutil-észter	6·7	6·6	15·3	15·0			209·5	200·5
II. m-Nitrobenzol-szulfosavas termékek:								
metil-észter	5·20	5·18	23·8	24·0			269·27	264·30
etil-észter	4·95	4·85	22·64	22·10	32·5	27·2	283·3	276·9
„ „ (**)					32·5	28·9		
izobutil-észter	4·50	4·39	20·6	19·9			311·35	308·3
glicerín-észter	4·25	4·31	19·5	19·31			329·3	313·7
glükóz-észter								
cellulóz-észter	2·49	2·13	11·41	12·02	16·5	12·3		
„ „ (**)					16·5	12·9		
III. m-Nitro-acetanilides termékek:								
metil-észter	12·5	12·39	14·3	14·37				
etil-észter	11·75	11·61	13·43	13·64				
IV. m-Nitranilines termékek:								
metil-észter	13·2	13·16	15·08	15·0			212·2	208·9
etil-észter	12·38	12·23	14·18	14·24			226·2	220·0

A táblázatban a nitrobenzolos termékek között a (*) jelzésű metil- és etil-észter *Orndorff* és *Richmond*, illetőleg *Hoffmann* módszerével készült összehasonlítási anyag.

A m-nitrobenzol-szulfosavas termékek között a (**) jelzésűek közül az etil-észter ugyanezen módon készült, de m-amino-benzolszulfosavval, a cellulóz-észter pedig ugyancsak amino-szulfosavval, de *Lilienfeld* eljárása alapján, mindkettő összehasonlító elemzésre.

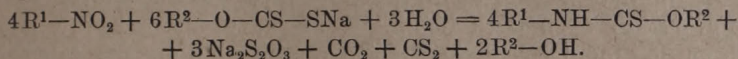
A m-nitrobenzol-szulfosavas termékek anilin százalékaik úgy készültek, hogy a hidrolízissel keletkező m-amino-szulfosav amid-tartalmát meghatározva az eredményt anilinnre számítottuk át.

Derivate von Xanthogenaten mit aromatischen Nitro- u. Amino-Verbindungen.

Es wurde gefunden, dass Cellulose-Xanthogenat in Lösung sowie in eingetrocknetem Zustand mit Salzen aromatischer Nitro-sulfosäuren (m-Nitrobenzolsulfosäure) (s. Z. Osűrös u. S. Groszmann: Ung. P. C—5679.) gut stabilisierbar ist. Jetzige Untersuchungen zeigten, dass dabei eine Verbindung entsteht, deren Struktur mit Hilfe von Modell-Versuchen bewiesen wurde. Als Modelle dienen einfache Xanthogenate (Methyl, Aethyl, Butyl usw.), die krystallisierte Derivate gaben.

Die Umsetzungen wurden ausgeführt mit m-Nitrobenzolsulfosäure, dann mit Nitrobenzol, m-Nitroanilin und m-Nitro-Acetanilid, von Alkalisalzen der Xanthogenate ausgehend. Bei der Umsetzung mit m-Nitrobenzolsulfosäure konnte man nur die Na-Salze der Xanthogenate anwenden, sonst krystallisierte das schwerlösliche K-Salz der Sulfosäure aus. Die Umsetzung ging in wässriger, oder wässrig-alkoholischer Lösung durch mehrstündiges Kochen (6—48 Stunden), besonders Nitrobenzol benötigte längere Zeiten.

Die krystallisierten Derivate der Methyl-, Aethyl- u. Isobutyl-Xanthogenate, sowie die entsprechenden amorphen Produkte aus Glycerin-, Glucose-, Stärke- u. Cellulose-Xanthogenaten erwiesen sich als Ester der Thiocarbanilsäure, welche nach folgender Gleichung entstanden:



Als Nebenprodukt entstandenes Thiosulfat war bei Umsetzungen von einfachen Xanthogenaten mit Nitrobenzol, die in alkoholischer Lösung durchgeführt wurden, in über 90% iger Ausbeute fassbar und war auch bei der Umsetzung von Cellulose-Xanthogenat nachweisbar.

Ein ähnliches Endprodukt vermutete *L. Lilienfeld* (s. O. Faust: Celluloseverbindungen, Bd. II. 2746 u. 2752) bei der Umsetzung von 3 Cellulose-Xanthogenat-Derivaten mit Anilin. Wir stellten nach seiner Methode die Methyl- u. Aethyl-Verbindungen dar, sowie die gleiche Verbindungen nach der Methode von *Orndorf* u. *Richmond* (Amer. chem. Journ. 22, 462 (1899), bzw. von *A. W. Hoffmann* (Ber. 2, 120 (1869)). Die durch diese zwei Methoden dargestellten Verbindungen erwiesen sich durch Analysen-Zahlen, sowie durch Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte mit unseren entsprechenden Verbindungen völlig identisch. Auch gaben die Verbindungen nach der Säure-Hydrolyse im Autoklav die gleiche Anilin-Mengen. Die Verbindungen mit Sulfosäure dargestellt gaben bei der Hydrolyse m-Sulfanilsäure.

Bei der Umsetzungen mit Nitranilin reagierte die Amino-Gruppe, während die Nitrogruppe unberührt blieb.

(Textilchemisches Institut der Technische Hochschule u. Versuchslaboratorium der Fa. Goldberger, Budapest, Ungarn.)

Zoltán Csűrös u. István Rusznák.

Néhány új kémiai előadási kísérlet, eszköz és szemléltetési mód.*

Mérei Kálmán.

Érk. 1944. jún. 24

1. Lángfestési kísérletek.¹ Az egyes fémek lángfestő képességét előadáson rendszerint platinasodronnyal mutatják be. E célból az üvegsőbe forrasztott platinasodronyt addig izzítják Bunsen-lángban, amíg az már többé a lángot nem színezi, jelölül annak, hogy a tisztátalanságok elpárologtak róla és csak ezután vizsik rá az illető fém sóját a sodronyra.

Ez az előzetes izzítás kissé hosszadalmas és különösen akkor nagyon kényelmetlen, ha csak egy platinasodrony áll rendelkezésünkre, amellyel egymásután több fém lángfestő képességét akarjuk bemutatni. Hogy a lángfestés minél tovább tartson, a platinasodronyt a láng egy bizonyos pontjára kell beállítanunk. Ez is időt vesz igénybe.

* A Székesfehérvári Vasutcai Kereskedelmi Középskola kémiai laboratóriumában készült dolgozat.

¹ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1933, (3) 93.

Jómagam a különböző fémek lángfestő képességét a következő nagyon egyszerű fogással szoktam bemutatni.

Kiválasztom az illető fémeknek (kálium, kalcium, bárium, réz, stroncium, litium, nátrium stb.) valamilyen kristályos, de nem higroszkópos sóját. Ha valamilyen só finom por alakjában van kéznél (például márványpor, litiumkarbonát stb.), akkor feltétlenül azt használok. A savmaradék lényeges szerepet nem játszik. Majd alaposan összerázom azt az üveget, amelyik az illető sót tartalmazza és rögtön utána a dugóját a szintelen lánggal égő Bunsen-lámpa közelében kihúzó. Ekkor a só pora belejut a lángba és azt még intenzívebben színezi, mint amennyire a platinasodronyon alkalmazott só színeznél.

Ha Bunsen-lámpa nem áll rendelkezésünkre, a kísérletet borszeszlámpával is megcsinálhatjuk, de azzal már nem sikerül annyira szépen, mert annak a lángja nem annyira szintelen, mint a Bunsen-lámpáé.

Ha egymás után több fém lángfestő képességét mutatjuk be, feltétlenül a nátriumot hagyjuk legutoljára, mert részint ennek van a legnagyobb festőképessége, tehát a legmeglepőbbben hat, részint pedig ebben az esetben még a só elvitele után is sokáig sárga színűl ég a lámpa s emiatt zavarná annak a fémnek a lángfestését, amelyet utána akarnánk bemutatni. Utolsóelőtti helyen pedig hasonló okoknál fogva legalkalmasabbnak találtam a litiumkarbonát bemutatását.

A lángreakciók ilyképen való bemutatásának egyik előnye az, hogy nem kell hozzá platinasodrony, másik előnye pedig rendkívüli egyszerűsége és gyorsasága.

2. Az ammóniumklorid termikus disszociációjának szemléltetése.² Annak igazolására, hogy az ammóniumklorid hevítéskor ammóniára és sósavgázra disszociál, rendszerint a következő *Pebal-Than*-féle berendezést használják. Aztbesztfallal két részre választott üvegcső egyik részébe kevés ammóniumkloridot helyeznek, a cső végeit kétfúratú dugókkal zárják el, amelyekbe vékonyabb üvegcsövek illenek. Ezeket át a cső mindkét részébe hidrogéngázt áramoltatnak, a belőlük kiáramló gázok útjába pedig megnedvesített lakmuspapirost helyeznek; az ammóniumklorid mellett levőbe kéket, a másikba vöröset. Az ammóniumklorid hevítésekor keletkező ammónia- és sósavgáz közül az ammónia sűrűsége kisebb, tehát nagyobb mértékben diffundál át az aztbesztfalon s a vörös lakmuspapirost megkékíti. A másik oldalon pedig a kék lakmusz az ott aránylag nagyobb mennyiségben jelenlevő sósavtól megvöröszdik.

Ennél jóval egyszerűbb a *Böttinger*-féle eljárás. Ferdén elhelyezett tekéscsőben kevés ammóniumkloridot hevítenek. A kisebb sűrűségű ammónia a cső felfelé hajló végén távozik s az ott elhelyezett vörös lakmuspapirost megkékíti, a nagyobb sűrűségű sósav pedig lefelé száll s a cső alsó szárában levő kék lakmuszt megvöröszíti. A kísérlet csak akkor sikerül, ha a cső hajlása jól van beállítva; különben mindkét gáz a cső egyazon végén távozik.

Az ammóniumklorid disszociációját a következő nagyon egyszerű módon mutatom be: kémcsőbe kevés ammóniumkloridot és

² Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1935. (5) 94.

gyengén megnedvesített olyan hosszú átmeneti színű lakmuszpapiros-csíkot helyezek, amilyen hosszú maga a kémcső. (A kereskedelemben kapható ú. n. kék lakmuszpapiros majdnem mindig átmeneti színű.) Ha most az ammóniumkloridot hevítjük, a disszociációja folytán keletkezett ammónia kisebb sűrűsége következtében magasabbra száll, mint a sósav, ezért a lakmuszcső felső része megkékül, az alsó pedig megvöröszdik.

3. Az egyenértékű egyszerű meghatározása.³ Elemek egyenértékűsúlyán azt a súlymennyiséget értjük, amely 1 sr. hidrogénnel egyesül, vagy azt vegyületekben helyettesíteni — vegyületeiből kiválasztani — képes. E meghatározás értelmében pl. a fémek elemek egyenértékűsúlyát nagyon egyszerűen határozhatjuk meg olyképpen, hogy megállapítjuk, hogy az illető fémnek hány *mg*-ja képes valamilyen savból 1 *mg*, azaz 11·2 cm³ normál hidrogéngázt fejleszteni.

Legalkalmasabb e kísérlethez a magnéziumszalag, és az alumíniumsodrony, mert ezekből különösen könnyen lemérhetjük a *mg*-atomsúlynyi mennyiségeket. Lemérés előtt természetesen felületeiket dörzsvászonnal, majd közönséges vászondarabkával az oxidrétegtől meg kell szabadítanunk. Lemérés után pedig minél kisebbre összehajtogatva csomagoljuk be egészen kis selyempapírosba.

Közben öntsünk kevés híg (kb. 5-ször normál) sósavat párologtató-csészébe, állítsunk bele szájával lefelé fordított és ugyanazzal a savval teletöltött közönséges kémleőcsövet, s helyezzük a selyempapírosba csomagolt fémet a kémcső szája alá. A papiros csakhamar átázik, a sav érintkezésbe jut a fémrel s vele egyenértékű mennyiségű hidrogéngáz fejlődik, amely a kémcső felső végében gyűlik össze.

A gáz térfogatát legegyszerűbben úgy határozhatjuk meg, hogy a kémcső falán megjelöljük a folyadék állását, a kémcsövet kiszárítjuk, s lemérjük üresen, majd az előbbi jelleg vízzel megtöltve. Ahány *g* e két mérés különbsége, annyi cm³ a fejlődött hidrogéngáz térfogata az észlelés hőmérsékletén. Ezt a térfogatot pontosan is átszámíthatjuk normál térfogatra hőmérsékletének és a víz tenziójának tekintetbevételével, de elég jól megközelítő értéket kapunk, ha 7—8%-kal kevesebbet veszünk számításba.

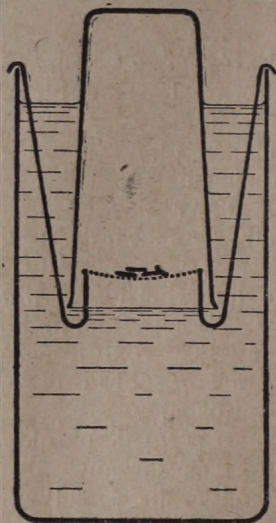
Ez az elgondolás előadási kísérletnek és tanulói gyakorlatokra egyaránt alkalmas. Ez utóbbi esetben a kísérletet a tanulóval a leírt módon végeztetjük el, majd a fém egyenértékűsúlyát kiszámíttatjuk. Ha pedig előadási kísérletnek kívánjuk használni, akkor mindegyik fémből gondosan lemérjük a *mg*-atomsúlynyi mennyiségeket és külön-külön olyan kémleőcső alá helyezzük, amelyekre 3—3 papiros gyűrűt ragasztottunk, egymástól 11·2—11·2 cm³-nyi (helyesebben ennek 7—8%-ával több, azaz kereken 12 cm³-nyi térfogatokat jelző) távolságban.

4. Előadási kísérlet annak szemléltetésére, hogy az oldat faj-súlya nagyobb, mint a tiszta oldószeré.⁴ Készítsünk kissé vastagabb sodronyból 4—5 cm átmérőjű karika-gyűrűt, erősítsünk rá ugyanabból a sodronyból három 12—14 cm hosszú lábat, a gyűrűt vonjuk be

³ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1938. (8) 81.

⁴ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1938. (8) 82.

vékony vászonnal úgy, hogy korongot alkosson, ami által kis asztalkát kapunk. Az asztalka lábait a korong alatt körülbelül 2 cm mélységből hajlítsuk felfelé, majd végeit ismét vissza. Az így kapott kampók segítségével az asztalkát akasszuk 1—1½ literes főzőpohár szájára, miáltal a pohárba függő kis asztalkát kapunk.



1. ábra.

Helyezzünk az asztalka lapjára 5—6 nagyobb káliumpermanganát kristályt, borítsunk reá egy közöséges ivópoharat s a főzőpoharat töltsük tele vízzel (1. ábra). A víz természetesen nem tud az ivópohárba behatolni, tehát a permanganát kristályokkal sem érintkezik. Ezután, nagyon óvatosan, emeljük ki a főzőpohárból az ivópoharat, mire a káliumpermanganát a vízzel érintkezésbe jut, feloldódik benne, a keletkezett vöröses-ibolyaszínű oldat pedig nagyobb fajsúlyánál fogva a vízben egész mennyiségében lefelé süllyed, holott — ha a fajsúly nem lenne nagyobb a víznél és csak diffúzió útján terjedne — az asztalka vászonlapjáról könnyebben emelkedhetne a fölötte levő vízben fölfelé. Ezek a lassú áramban lefelé haladó ibolyás-vörös fonalak meggyőzően szemléltetik, hogy a permanganátoldat a víznél nehezebb. A fonalakon keletkező gomba és gyűrűalakú kiszélesedések pedig a kísérletet rendkívül hatásossá teszik.

A kísérlet sikere természetesen az ivópohár óvatos kiemelésétől függ, ami azonban rövid gyakorlat útján könnyen elsajátítható.

5. Előadási kísérlet a levegő 0/0-os oxigéntartalmának meghatározására.⁵ Előadáson a levegő összetételét rendszerint úgy szemléltetik, hogy ismert térfogatú levegőben foszfort égetnek el s meghatározzák a beállt térfogatcsökkenést. Foszforral azonban nagy gyúlékonysága, az általa okozott veszedelmes, nehezen gyógyuló égési sebek és mérgező hatású gőze miatt nem kellemes dolgozni.

E kísérletet bemutathatjuk foszfor nélkül is olyképen, hogy az oxigén elnyeletésére lúgos pirogallolt használunk.

Szükségünk van e kísérlethez olyan 100 cm³-es üvegdugós mérőhengerre, amelynek a 100 cm³-t jelző osztály vonása felett még néhány cm³-nyi szabad tér van.

Legelőször is azt kell tudnunk, hogy hány cm³-t tesz ki ez a 100 cm³-en felüli szabad tér. Ennek meghatározása nagyon könnyű a következő módon. Becsüljük meg először szemmértékkel s ennél a becslétnél néhány cm³-rel több vizet öntsünk a mérőhengerbe s aztán olvassuk le, hogy hány cm³ vizet öntöttünk bele. Fordítsuk most a mérőhengert dugójával bedugva szájával lefelé. Ahány cm³-rel a 100-as osztályzat felett fog állni a víz nivója, annyi cm³-rel több vizet

⁵ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1933. (4) 61.

öntöttünk az imént a hengerbe, mint amekkora térfogata van az osztályzat feletti térnek.

Kísérletünk céljára oldjunk fel 100 g vízben 15 g pirogallolt, majd 90 g káliumhidroxidot és töltsünk ebből az oldatból a mérőhengerbe annyi cm^3 -t, amekkora térfogatú az osztályzat feletti tér. Majd a csapzsrrel gyengén bekent dugóval zárjuk el a hengert. Az oldat betöltésének és az elzárásnak igen gyorsan kell történnie.

Most a mérőhengerben az oldaton kívül nyilván 100 cm^3 levegő van. Rázzuk össze jól a mérőhengert, mire a lúgos pirogallol a hengerben foglalt levegő összes oxigénjét elnyeli.

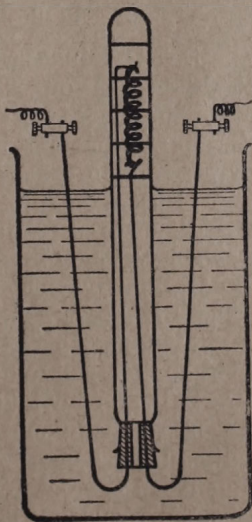
Ha ezután a hengert szájával lefelé fordítva víz alá merítjük s dugóját meglazítjuk, annyi köbceniméter víz fog beáramlani (20 cm^3), ahány köbceniméter volt az elnyelt oxigén térfogata.

Meg kell jegyezmem, hogy mivel a lúgos pirogallol beöntését és a mérőhenger bedugását nem lehet elég gyorsan eszközözni, a pirogallol már a henger elzárása előtt elnyel kevés oxigént és ezért például 100 cm^3 -es mérőhenger alkalmazásakor mintegy 2–3 cm^3 -rel kevesebb lesz az elnyelt gáz mennyisége, mint lennie kellene.

Ez a kísérlet délutáni kémiai gyakorlatokon is jól használható.

6. A levegő $\%$ -os oxigéntartalmának meghatározása magnéziummal.⁶ Az előző fejezetben a levegő $\%$ -os oxigéntartalmának meghatározását lúgos pirogallollal üveg dugós mérőhengerben ajánlottam bemutatni. Így pontos eredményeket kaphatunk, viszont hátránya, hogy sokkal kevésbé szemléltető, mint az oxigénnek foszforral végzett kiégetése, amelyet a tanuló láthat. Ez vezetett arra a gondolatra, hogy a foszfort magnéziumszalaggal helyettesítem, bár tudtam, hogy így pontos eredményt nem várhatok, mert az izzó magnézium a levegő nitrogénjének egy részével is egyesül. Előadási kísérletnél azonban néhány hiba mindig megengedhető.

Elgondolásom a következő: Egyik végén beforrasztott, körülbelül 40 cm hosszú és 4 cm átmérőjű üvegesövet zárunk el egyfúratú nyílással ellátott olyan parafadugóval, amelybe a 2. ábrán látható módon két vastagabb sodronyt erősítettünk. A két vezeték közül legalább az egyiknek szigeteltnek kell lennie. A sodronyok kampósra alakított végei között a következőképen feszítsük ki az elégetésre szánt körülbelül 0.2 g-nyi magnéziumszalagot: Kezdő végével erősítsük az alsó kampóra, vigyük fel a felső kampóig, itt átvetve sűrűbb menetekben csavarjuk lefelé az egyszerű szalag körül, míg a két kampó közötti távolságnak körülbelül a feléhez érünk; innen kezdve ismét felfelé csavargatjuk, úgy azonban, hogy a két kampó közötti távolság felső vége felé haladva, mind sűrűbb csavarmeneteket kap-



2. ábra.

⁶ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1938. (8) 80.

junk, miként az a 2. ábrán látható. Most bocsássunk az üvegcsőbe, a dugó nyílásán át, vékony, hosszú gumicsövet s helyezzük az üvegcsövet oly mélyen víz alá, hogy a víz felszine a csőre rajzolt öt egyforma térfogatot jelző gyűrű közül a legalsót érje, mire az üvegcső a gyűrűig vízzel telik meg.

Most a gumicsövet az üvegcsőből húzzuk ki, a kiálló két drótvéget kapcsoljuk a városi elektromos vezeték sarkaira, szabályozható ellenállás közbeiktatásával s az ellenállást fokozatosan csökkentjük mindaddig, amíg a magnéziumszalag izzóvá nem válik. Tovább már nem szabad az ellenállást csökkenteni, mert különben a szalag egy ponton — ahol a legvékonyabb — elég, itt szétszakad, a többi része pedig nem gyullad meg. Ha viszont már izzó állapotban van, rövidesen az egész szál lánggra lobban, meggyújtja a köré csavart szalagot is s a magnézium egyesül a csőben foglalt levegő oxigénjével.

Mintegy negyedóra múlva az égés hatására felmelegedett cső lehül s a víz szintje a második jelig emelkedik.

7. A levegő széndioxid-tartalmának szemléltetése.⁷ Töltsünk meg kémcsövet körülbelül félig meszesvízzel és rázzuk össze alaposan. Semmi változást sem tapasztalhatunk. Ha azonban kb. ugyanannyi meszesvizet 1 literes lombikban rázunk össze, a meszesvíz nagyon gyengén megzavarosodik. Ha a kémcsőbe egymás után 4—5-ször belehelünk és minden belehelés után jól összerázzuk, a meszesvíz erősen megzavarosodik, mivel fehér, vízben oldatatlan kalciumkarbonát válik ki belőle. Ugyanezt tapasztaljuk akkor is, ha a belehelés helyett égő gyújtópálcikát dugunk a kémcsőbe, majd gyorsan kirántjuk onnan. Ezekből a kísérletekből könnyen levezethetjük, hogy a fa elégeése alkalmával ugyanaz az anyag (széndioxid-gáz) keletkezik, amely a kilelegzett levegőben is előfordul és amely nagyon csekély mennyiségben magában a levegőben is megtalálható.

8. A kénsavgyártás szemléltetése.⁸ A kénsavgyártás elvét előadáson nagyon egyszerűen mutathatjuk be a következő módon:

Mindenek előtt azt szemléltetjük, hogy a kénsavnak egyik kémszere a báriumnitrát, mellyel fehér csapadékot ad. A salétromsavra azonban a báriumnitrát nincsen hatással.

Ezután öntsünk kb. 1½—2 literes lombikba mintegy 10—15 cm³ desztillált vizet és dugjuk be a lombikot olyan dugóval, amelynek a közepén át égetőkanalat erősítettünk meg; az égetőkanálba pedig kis darabka kén helyeztünk el és azt meggyújtottuk. A lombikban a kén tovább ég, mindaddig, amíg oxigén van jelen, s a keletkezett kéndioxid megtölti a lombik belsejét. Ha a kén elaludt, vegyük ki az égetőkanalat s tenyerünkkel befogva rázzuk össze alaposan a lombikot, mire a benne levő víz elnyeli a kéndioxidot s vele kénessavvá egyesül.

A kénessavnak kb. felét öntsük üres kémcsőbe, a másik felét pedig olyan kémcsőbe, amelynek a fenekére előzőleg néhány csepp tömény füstölő salétromsavat öntöttünk, amely kémcső tehát vörösesbarna nitrozus gőzökkel van tele.

⁷ Mennyiségtani és Természettudományi Didaktikai Lapok 1943. (1) 81.

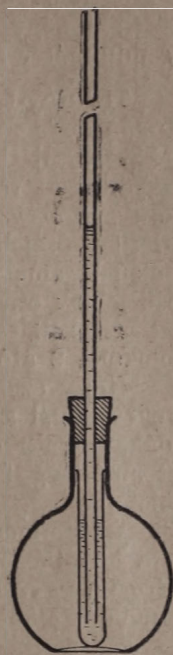
⁸ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1933. (4) 61.

A nitrozus gőzök a kénssavat alapos össze-
rázás után kénsavvá oxidálják, ha tehát bárium-
nitrát vizes oldatát öntjük hozzá, fehér csapadék
keletkezik. A másik kémlecsőben viszont bárium-
nitráttól csak fehér zavarodás jön létre (a kén el-
égésekor ugyanis csekély mennyiségű kéntrioxid is
keletkezik, amely a vízzel kénsavvá egyesül).

9. Egyszerű előadási termoszkóp.⁹ Minden
kémiai változás hőfejlődéssel, vagy hőelnyeléssel
kapcsolatos. De sok fizikai jelenséget is hőváltozás
kísér (párolgáshő, oldáshő).

A felszabadult, illetőleg eltűnt hő kvalitatív
kimutatására kiválóan alkalmas a következő nagyon
egyszerűen összeállítható és mégis igen érzékeny
termoszkóp.

Helyezzünk egy lehetőleg vékonyfalú lom-
bikba valamilyen színes folyadékkal megtöltött
kémcsővet (3. ábra). Különösen alkalmas erre kevés
lúgtól vörös színűre változott fenoltalein, vagy a
kupriamminszulfát, vagy a ferrirodanid erőteljesen
színes híg vizes oldata. Végül zárjuk el a lombikot
jól záró olyan — lehetőleg gumi — dugóval, amelybe
hosszú vékony üvegcsövet erősítettünk. Ez a termo-
szkóp természetesen annál érzékenyebb, minél na-
gyobb a lombik és minél vékonyabb az üvegcső.



3. ábra.

10. A molekulák kicsinységének szemléltetése.¹⁰ Ha közép-
iskolában a molekulák kicsinységét matematikailag fejeznék ki (pl.
hogy egy hidrogénmolekula átmérője 2×10^{-8} cm), a tanulók erről
egyáltalán nem tudnának fogalmat alkotni maguknak. Hasonlatokkal
azonban ezt annál könnyebben szemléltethetjük.

Aston az angol természetvizsgálók hulli vándorgyűlésén 1922-ben
több ilyen hasonlatot mondott. — Ha pl. valamelyik villanykörtéből
tökéletesen kiszivattyúznók a levegőt s olyan nyílást tudnánk az olda-
lába vágni, amelyen át másodpercenként 1 millió levegőmolekula
volna képes a körtébe áramlani, akkor 100 millió évre volna szükség,
hogy a körte belseje levegővel megteljen.

Aston egy másik hasonlata: Ha egy pohár vízben minden egyes
molekulát külön-külön meg tudnánk jelölni, s a pohár tartalmát a
Földünkön levő összes vízzel (tengerek, tavak, folyók stb. vízával)
egyenletesen össze tudnánk keverni, akkor ennek az összekevert víz-
nek minden egyes pohárnyi mennyiségében az eredetileg megjelöltek
közül mintegy 2000 molekulát találunk.

De talán még ezeknél is könnyebben érthető a középiskolai
tanuló részére a következő hasonlatom: Egy köbcentiméter levegőben
sokkal több molekula van, mint ahány varrótűt közvetlenül egymás
mellé Európa egész területén leszární lehetne. Egy köbcentiméter

⁹ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1938. (8) 83.

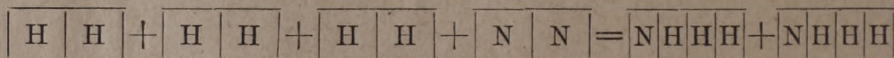
¹⁰ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1933. (4) 48.

levegőben ugyanis 28 trillió molekula van, Európa területe viszont 10 trillió négyzetmilliméter; a leggyakrabban használt varrótű pedig 0.7 milliméter átmérőjű.

11. Gay-Lussac térfogati törvényének szemléltetése.¹¹ *Gay-Lussac* térfogati törvénye értelmében a gázok egyszerű egész számokkal kifejezhető térfogatok arányában egyesülnek egymással és ha a keletkezett termék is gázalakú, annak a térfogata is hasonló egyszerű viszonyban van az egymásraható gázok térfogataival. Ez a kísérletileg észlelt tapasztalat természetszerű következménye *Avogadro* tételének, amely szerint az azonos hőmérsékletű és nyomású különböző gázok egyenlő térfogataiban egyenlő számú molekula van. Még csak azt kell tekintetbe vennünk, hogy a reakcióképes elemi gázok molekulái 2 atomosak.

Hogy ezeket a kezdők számára kissé nehezen átérthető törvényeket minél szemléltetőbbé tegyék, a reakcióban résztvevő gázmolekulákat gyakran ábrázolják egyenlő nagyságú négyszögekkel, amelyeket annyi egyforma részre osztanak fel, ahány atomból áll az illető molekula.

Az ammónia keletkezését elemi alkotórészeiből az említett módon pl. a következőképen szemléltetjük: mindig 3 molekula, azaz 6 atom hidrogén egyesül 1 molekula, azaz 2 atom nitrogénnel és 2 molekula ammóniát alkot:



Ha nem 3, hanem ennek x -szerese: $3x$ molekula hidrogén vesz részt a vegyülésben, az x nitrogén-molekulával egyesül és $2x$ ammónia-molekulát alkot, ahol x alatt bármekkora egész számot érhetünk. Ha pedig x alatt annyi molekulát értünk, amennyinek a térfogata pontosan egy liter, akkor *Avogadro* tétele értelmében nyilvánvaló, hogy a tapasztalattal megegyező módon 3 liter hidrogéngáz és 1 liter nitrogéngáz egyesülésekor 2 liter ammóniagáznak kell keletkeznie.

A szemléltetésnek ez a módja azonban nem eléggé meggyőző, mert pl. az említett esetben azt a nyílt kérdést hagyja hátra, hogy az ammónia molekulájában miért csak félakkora nagyságúak az egyes atomok, mint pl. a hidrogén-, vagy a nitrogén-molekulákban?

Ha azonban a különböző gázmolekulákat egyforma nagyságú nagyobb körökkel ábrázoljuk, a bennük lévő atomokat pedig szintén egyforma nagyságú, de kisebb körökkel, a viszonyok rögtön nemcsak sokkal érthetőbbekké válnak, de a valóságot is sokkal inkább megközelítik. (4. ábra.)

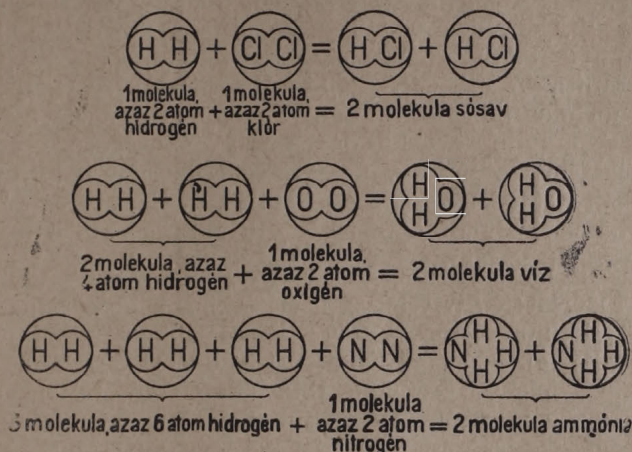
A szemléltetésnek ezt a módját a következő három példára alkalmazva mutatom be:

I. 1 térfogat hidrogéngáz és 1 tf. klórgáz egyesülésekor 2 tf. sósavgáz keletkezik.

II. 2 tf. hidrogéngáz és 1 tf. oxigéngáz egyesülésekor 2 tf. vízgőz keletkezik (100 C^o-on).

¹¹ Fizikai és Kémiai Didaktikai Lapok 1938, (8) 83.

III. 3 tf. hidrogéngáz és 1 tf. nitrogéngáz egyesülésekor 2 tf. ammóniagáz keletkezik.



4. ábra.

Einige neue chemische Vortragsexperimente, Apparate und Demonstrationsmethoden.

1. Flammenfärbungsexperimente. 2. Demonstration der thermischen Dissoziation des Ammoniumchlorids. 3. Einfache Bestimmung des Verbindungsgewichtes. 4. Vortragsexperiment zur Demonstration, dass die Dichte der Lösung grösser ist, als die des Lösungsmittels. 5. Bestimmung des volumprozentigen Sauerstoffgehaltes der Luft. 6. Bestimmung des volumprozentigen Sauerstoffgehaltes der Luft mittels Magnesium. 7. Demonstration des Kohlendioxydgehaltes der Luft. 8. Demonstration der Schwefelsäure-Fabrikation. 9. Einfaches Vortrags-Thermoskop. 10. Veranschaulichung der Kleinheit der Moleküle. 11. Demonstration des Volumgesetzes von Gay-Lussac.

Kálmán Mérei.

Nikotinsav (β -piridinkarbonsav) oldás-csökkentő hatása fémekre.

Hertelendi László.

Érk.: 1944. VII. 1.

1. **Bevezetés.** Számos olyan anyagot ismerünk, amelyek fémek oldás- illetve korróziósebességét csökkentik. A vas pácolására használatos takarékpácoknak is ilyen anyagok az alkatrészei.^{1, 2, 3} Az aluminium oldássebességét lúgokban a nátriumkromát csökkenti,⁴ savakban mért oldássebességét a szilikofluoridok mérséklék.⁵ Némelyik szerves vegyületnek az aluminiumra kifejtett korróziós hatását a diés trikarbonsavak,⁶ a vas oldódását kénsavban⁷ továbbá az aluminium

¹ W. Machu: Korrosion und Metallschutz, 13., (1937), 1.

² W. Machu: Korrosion und Metallschutz, 13., (1937), 20.

³ W. Machu: Angewandte Chemie, 51., (1938), 853.

⁴ J. Fischer, W. Geller: Korrosion und Metallschutz, 12., (1936), 297.

⁵ H. Wolf, H. Tuxhorn: Aluminium, 22., (1940), 186.

⁶ L. Raschke, K. Geiger: Korrosion und Metallschutz, 18., (1942), 333.

⁷ C. A. Mann, B. E. Lauer, C. T. Hulton: Industrial and Engineering Chemistry, 28., (1936), 159.

oldódását sósavban⁸ az alifás aminok hátráltatják. Az aluminium oldódását sósavban, kénsavban és foszforsavban a mesterséges cserzőanyagok csökkentik.⁹ A nátriumszilikát, jód, nikotin, nikotinszulfát, agar-agar, enyv stb. jó védőanyagok az aluminium korróziója ellen.¹⁰

Másirányú munka közben megfigyeltem, hogy a nikotin oxidációjával előállítható nikotinsav (β -piridinkarbonsav, $C_5H_4N-COOH$)¹¹ az aluminium oldássebességét híg és tömény salétromsavban egyaránt csökkenti. A nikotinsav inhibitor-hatására vonatkozó vizsgálataimat néhány más fém ásványi savakban történő oldására is kiterjesztettem. Így tanulmányoztam a nikotinsav hatását aluminium és 5% magnéziumot tartalmazó aluminium-ötvényzet, továbbá a cink és a vas oldássebességére salétromsav-, sósav- és kénsavban.

2. A kísérletek kivitele. A kísérletekhez 1 mm. vastag, 99,5%-os hengerelt aluminium-lemezt, 5% Mg tartalmú aluminium-lemezt, 1,27% Pb-t tartalmazó cink-lemezt és 0,20% C tartalmú acél-lemezt használtam. A lemezek felülete 1200 mm.² volt. Ezeket mindenekelőtt finom csiszoló papírral lecsiszoltam, majd zsirtalanítottam. Az oldássebességet a súlycsökkenés mérésével követtem. A 100 cm³ nikotinsavmentes, vagy nikotinsavat tartalmazó, kívánt összetételű savban meghatározott ideig tartott lemezeket leöblítettem, megszáritottam és a súlycsökkenést megmértem. A hőmérséklet állandóságának biztosítására a korródeáló savat és a vizsgálandó mintadarabot tartalmazó poharakat vízfürdőben tartottam. Két esetben olajfürdőt alkalmaztam, mert 100°-ot meghaladó hőmérsékleten dolgoztam. A lemezeket \cap alakúra meghajlítva állítottam a folyadékba, nehogy lapjukkal feküdjenek a pohár fenekén. Ekként nem adódott olyan felület, amelyet a korródeáló oldat nem, vagy csak tökéletlenül ért volna. A legtöbb mérést megismételtem. A használt nikotinsavat nikotinból állítottam elő akként, hogy ezt salétromsavval oxidáltam, majd a keletkezett nikotinsavnitrátból a nikotinsavat nátronlúggal leválasztottam.¹¹ A nyers nikotinsavat vízből többször átkristályosítottam. A kapott termék difenilaminnal nitrát reakciót nem adott. Olvadáspontja 233–234° volt.

3. Kísérleti eredmények és az azokból levont következtetések. Kezdetben a nikotinsav koncentrációjának hatását tanulmányoztam. Először aluminium-lemez súlycsökkenését mértem tömény (kb. 70%-os) és híg (kb. 33%-os) salétromsavban, 20°, 50° és 100°-on nikotinsav nélkül, majd növekvő mennyiségű nikotinsav jelenlétében. A mérések eredményeit az 1. táblázat tartalmazza, illetve az ábra szemlélteti. Később megmértem az aluminium és 5% magnéziumot tartalmazó aluminium-ötvényzet oldássebességét (súlycsökkenését) tömény, kb. 70%-os, majd mintegy 33%-os és közel 5%-os salétromsavban 25°, 50°, 80° és 100°-on (tömény savban ezenkívül még 120°-on is) mind nikotinsav

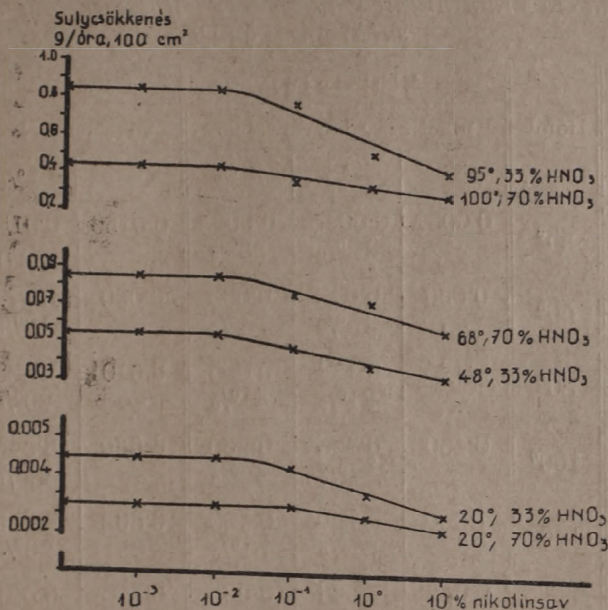
⁸ W. Geller: Zeitschrift für Metallkunde, 28., (1936), 354.

⁹ H. Lichtenberg: Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik, 19., (1940), 1021.

¹⁰ H. Lichtenberg: Aluminium, 19., (1940), 504.

¹¹ H. Gilmann: Organische Synthesen. Übersetzt von R. Asmus (Braunschweig, 1937). 385. old.

nélkül, mind 1 és 18% nikotinsav jelenlétében. Ezeket az adatokat a 2. táblázat foglalja egybe.



A különböző koncentrációban jelenlevő nikotinsav oldás-csökkentő hatása alumíniumra 33%-os és 70%-os salétromsavban, különböző hőfokon.

1. táblázat.

A nikotinsav töménységének hatása az alumínium oldássebességére kb. 70%-os és kb. 33%-os salétromsavban.*

Salétromsav koncentráció	Hőfok ¹	Nikotinsav koncentráció					
		—	0.001 %	0.01 %	0.1 %	1.0 %	10.0 %
kb. 70%	20°	0.0035 —	0.0034 —	0.0035 —	0.0035 —	0.0030 14%	0.0026 26%
	68°	0.085 —	0.083 —	0.084 —	0.076 11%	0.070 18%	0.055 35%
	100°	0.440 —	0.430 —	0.430 —	0.370 16%	0.310 30%	0.270 39%
kb. 33%	20°	0.0060 —	0.0058 —	0.0059 —	0.0055 8%	0.0042 30%	0.0033 45%
	48°	0.055 —	0.054 —	0.054 —	0.047 15%	0.038 31%	0.032 42%
	95°	0.850 —	0.840 —	0.845 —	0.750 12%	0.500 41%	0.402 52%

* Az adatok 100 cm² felületre vonatkoznak és g/órában vannak megadva.

2. táblázat.

*A nikotinsav oldódáscsökkenő hatása alumíniumra és 5% Mg-t tartalmazó alumíniumra különböző hőfokú és töménységű salétromsavban.**

Salétromsav koncentráció	Hőfok	Alumínium			5% Mg-alumínium ötvözet		
		nikotinsav koncentráció			nikotinsav koncentráció		
		—	1%	18%	—	1%	18%
kb. 70%	25°	0·0052 —	0·0045 13%	0·0034 35%	0·0160 —	0·0136 15%	0·0105 34%
	50°	0·050 —	0·043 15%	0·033 34%	0·090 —	0·074 18%	0·052 42%
	80°	0·145 —	0·114 21%	0·085 41%	2·610 —	2·088 20%	1·321 50%
	100°	0·450 —	0·328 27%	0·260 42%	4·660 —	3·545 24%	2·585 45%
	120°	1·030 —	0·750 27%	0·503 51%	6·662 —	4·939 26%	1·897 72%
kb. 33%	25°	0·009 —	0·006 33%	0·005 45%	0·152 —	0·091 40%	0·076 50%
	50°	0·066 —	0·043 35%	0·026 60%	0·623 —	0·361 42%	0·212 66%
	80°	0·660 —	0·328 50%	0·175 74%	5·907 —	3·607 37%	1·706 71%
	100°	0·890 —	0·490 45%	0·168 81%	7·882 —	3·950 50%	1·481 81%
kb. 5%	25°	0·0016 —	0·0010 37%	0·0006 62%	0·0101 —	0·0051 50%	0·0040 60%
	50°	0·014 —	0·036 43%	0·004 71%	0·095 —	0·035 63%	0·028 72%
	80°	0·112 —	0·036 68%	0·034 70%	0·984 —	0·353 64%	0·193 81%
	100°	0·255 —	0·089 65%	0·058 77%	1·804 —	0·466 74%	0·124 93%

* Az adatok 100 cm² felületre vonatkoznak és g/órában vannak megadva.

A két táblázat adataiból a következőket állapíthatjuk meg:

1. Salétromsavban csak nagyobb (0·1%, 1·0%) nikotinsav koncentrációkor mutatkozik erélyesebb oldásgátló hatás s az oldáscsökkenés (kb. 10—50%), akkor sem olyan nagymértékű, mint néhány más inhibitor alkalmazásakor.

2. Az oldásgátló hatás a hőmérséklettel fokozódik, minthogy ugyanaz az inhibitor koncentráció ugyanolyan töménységű salétromsavban magasabb hőfokon nagyobb oldáscsökkenést okoz.

3. Az oldáscsökkentő hatás a salétromsav hígításával nő, tehát ugyanaz az inhibitor koncentráció azonos hőfokú, hígabb salétromsavban nagyobb mértékű oldáscsökkenést vált ki. Ez a hatás akkor is fennáll, ha a salétromsav hígításával az oldássebesség nő (tehát ha a tömény salétromsavtól a középerős salétromsav felé haladunk).

4. Különben azonos körülmények között a Mg-Al ötvözetre kifejtett oldásgátló hatás nagyobb, mint a tiszta alumíniumra.

A nikotinsavnak az alumínium sósavban és kénsavban történő oldódására kifejtett csökkentő hatását is meghatároztam (3. táblázat). Az adatok szerint az oldásgátló hatás legnagyobb sósavban, legkisebb kénsavban. A nikotinsav ebből a szempontból a szempontból az alifás aminokkal mutat hasonlóságot, amelyek *W. Geller* vizsgálatai szerint⁸ az alumínium oldássebességét kénsavban egyáltalában nem, sósavban azonban jól csökkentik.

3. táblázat.

A nikotinsav oldássebességét csökkentő hatása alumíniumra, sósavban, kénsavban és salétromban.

Oldó sav	Sav-koncentráció	Nikotinsav-koncentráció	Reakció-tartam	Hőfok	Súly-vesztesség g-ban	Oldássebesség (súly-vesztesség) csökkenés %-ban
HCl	5%	—	3 óra	szobahőfok	0.240	—
		3%	3 óra	"	0.022	91%
H ₂ SO ₄	50%	—	18 óra	szobahőfok	0.0160	—
		5%	18 óra	"	0.0151	6%
		—	2 óra	50°	0.0354	—
		5%	2 óra	50°	0.0328	7%
HNO ₃	33%	—	1 óra	szobahőfok	0.0060	—
		1%	1 óra	"	0.0042	30%
		—	1 óra	48°	0.055	—
		1%	1 óra	48°	0.038	31%

A cink oldássebességét sósavban, kénsavban és salétromsavban mind nikotinsav nélkül mind jelenlétében is meghatároztam. Az oldássebesség (a súlycsökkenés) adatait a 4. táblázat tünteti fel. Eszerint az oldást-csökkentő hatás sokkal nagyobb a cinknél, mint az alumíniumnál. Ugyanis már 0.1% nagyságrendű koncentráció 75% körüli oldáscsökkenést okoz. A csökkentő hatás, akárcsak az alumíniumnál, különösen a sósavban történő oldáskor erős. Legkevésbé a salétromsavban végzett oldáskor észlelhető.

4. táblázat.

A nikotinsav oldássebességét csökkentő hatása cinkre sósavban, kénsavban és salétromsavban.

Oldó sav	Sav-koncentráció	Nikotin-sav koncentráció	Reakció-tartam	Hőfok	Súly-vesztesség g-ban	Oldás-sebesség (súly-vesztesség) csökkenés %-ban
HCl	16 %	—	1/4 óra	szobahőfok	5.9450	—
		0.1 %	"	"	1.3147	77 %
		1.0 %	"	"	0.4207	93 %
HCl	22 %	—	1/2 óra	szobahőfok	5.2501	—
		10.0 %	"	"	0.1277	98 %
H ₂ SO ₄	30 %	—	1/4 óra	szobahőfok	1.3627	—
		0.01 %	"	"	0.3471	75 %
		0.1 %	"	"	0.3168	76 %
		1.0	"	"	0.0832	94 %
HNO ₃	15 %	—	1/2 óra	szobahőfok	0.7960	—
		0.1 %	"	"	0.6060	24 %
		1.0	"	"	0.5146	35 %

5. táblázat.

A nikotinsav oldássebességét csökkentő hatása vasra sósavban, kénsavban és salétromsavban.

Oldó sav	Sav-koncentráció	Nikotin-sav koncentráció	Reakció-tartam	Hőfok	Súly-vesztesség g-ban	Olyadás-sebesség (súly-vesztesség) csökkenés %-ban
HCl	22 %	—	20 óra	szobahőfok	0.3520	—
		0.01 %	"	"	0.3239	8 %
		0.1 %	"	"	0.2233	36 %
		1.0 %	"	"	0.1482	58 %
H ₂ SO ₄	47 %	—	1 óra	szobahőfok	0.0080	—
		0.01 %	"	"	0.0073	9 %
		0.1 %	"	"	0.0070	13 %
		1.0 %	"	"	0.0062	23 %
HNO ₃	15 %	—	1 óra	szobahőfok	5.1444	—
		0.1 %	"	"	3.6588	29 %
		1.0 %	"	"	1.1612	77 %

Az 5. táblázat a nikotinsavnak a vas oldássebességére sósavban, kénsavban és salétromsavban kifejtett hatását mutatja. A csökkentő hatás kisebb mint a cinknél és körülbelül olyan mértékű, mint az alumíniumnál. A legkisebb oldásgátlás kénsavban mutatkozik.

Kísérleteket végeztem annak eldöntésére is, hogy a nikotinsav oldásgátló hatása hogyan változik az oldásreakció előrehaladtával. Ugyanis *W. Geller*⁸ kimutatta, hogy az alifás aminok az alumínium oldássebességét sósavban csak a reakció megindulásakor csökkentik. Később a reakció meggyorsul, tehát tulajdonképpen nem is fejtnek ki oldásfékező hatást. Eszerint nem is igazi inhibitorok, csupán az oldásreakció megindulását késleltetik. Miután az alifás aminok és a nikotinsav viselkedésében már találtam hasonlatosságot (ilyen volt az alumínium oldáscsökkenésének mértéke sósavban és kénsavban), megvizsgáltam, hogy viselkedésük ebből a szempontból is hasonló-e. A kérdés eldöntésére az alumínium mintadarabkákat 1, 2, 3 és 4 órán át 5^o/_o-os sósav hatásának tettem ki és a súlycsökkenést mértem. Mint a 6. táblázat adatai mutatják, az oldássebesség nikotinsav nélkül igen erősen emelkedik, míg nikotinsav jelenlétében emelkedés mutatkozik ugyan, de ennek abszolút értéke sokkal kisebb. A nikotinsav tehát nemcsak az oldásreakció elindulását késlelteti, mint az alifás aminok, hanem magát az oldássebességet fékezi.

6. táblázat.

Az alumínium oldássebességének (súlycsökkenésének) időbeli változása 5^o/_o-os sósavban nikotinsav nélkül és 2^o/_o nikotinsav jelenlétében.

A reakció időtartama	Oldássebesség g/óra, 100 cm ²	
	nikotinsav nélkül	2 ^o / _o nikotinsav jelenlétében
1 óra	4·9	0·19
2 "	7·9	0·49
3 "	9·9	1·00
4 "	11·6	1·81

Végül kísérleteket végeztem a fékező hatást kifejtő adszorpciós réteg tulajdonságainak vizsgálatára. A rövid ideig nikotinsavtartalmú sósavba mártott alumínium próbadarabkákat vízzel leöblítettem, megszárítottam, azután nikotinsavmentes sósavban tovább oldottam, az oldássebesség alakulását megfigyelve és mérve. Védőhatás ebben az esetben csak az oldás első perceiben mutatkozott; ezután az oldássebesség erősen emelkedett és elérte a nikotinsav nélkül mért oldássebességet. Ennek alapján feltételezhető, hogy az inhibitorhatást olyan adszorpciós nikotinsavréteg okozza, amely nem alkot jól és biztosan tapadó bevonatot és állandó fékező hatást csak akkor fejt ki, ha az oldó savban meghatározott koncentrációban van jelen.

Összefoglalás.

1. A nikotinsav (β -piridinkarbonsav) fémek oldássebességét ásványi savakban gátolja.

2. A gátlóhatás az Al-HNO₃ rendszerben csak nagyobb (1^o körüli) nikotinsav koncentrációkor észlelhető s akkor sem nagymértékű (20—50%). Az oldásgátló hatás magasabb hőfokon és hígabb salétromsavban (tehát ha az oldásreakció erélyesebb) fokozottabb. Ugyanilyen a hatás az 5% Mg-t tartalmazó aluminium ötvözetre, csak a fékező hatás mértéke nagyobb.

3. Erélyesebb az oldáscsökkentő hatás aluminiumra sósavban, alig mutatkozik fékező hatás kénsavban. A nikotinsav e hatása az alifás aminokéhoz hasonló (W. Geller).⁸

4. Az oldásgátló hatás erélyesebb a cinknél mint az aluminiumnál. 0.1%-nyi nikotinsav már 75% oldáscsökkenést okoz. Kisebb a hatás kénsavban és még kisebb salétromsavban.

5. Kisebb az inhibitorhatás a vas oldására. A nikotinsav leg-erősebben a kénsavban, legkevésbé a salétromsavban végzett oldást fékezi.

6. A nikotinsav nemcsak az oldásreakció megindulását késlelteti (mint az alifás aminok⁸), hanem magát az oldásreakciót fékezi.

7. A nikotinsav nem alkot a fémfelületre szilárdan tapadó védő-adszorpciós réteget. A nikotinsav-tartalmú oldatba mártott fém nikotinsavat nem tartalmazó savban korrodálva csak az oldás első perceiben oldódik lassabban és az oldássebesség hamarosan eléri azt az értéket, amelyet nikotinsavnélküli oldatban mutat.

Über die Lösungsvermindernde Wirkung der Nikotinsäure (β -Pyridinkarbonsäure) auf Metalle.

Die Abhandlung erscheint demnächsts in der Zeitschrift: „Korrosion und Metallschutz“.
László Hertelendi.

Cserzőanyagok bontása enzimekkel. Dr. Tóth G. — Magyar Timár, 1944. (5.) 1. o. — Azt, hogy a gallussav tartalmú cserzősavak enzimekkel elbonthatóak, ezideig bizonyosan csak a hidrolizálható cserzősavokról állapították meg. A cserzősavakat bontó enzim a tannáz. A kínai tannin (gallotannin) szerkezetét vizsgálva felmerül a kérdés, hogy a benne szereplő kétféle kémiai kötés enzimátikus széjbontása ugyanannak az enzimnek a hatására vezethető-e vissza, avagy két különböző enzim behatására. Másszóval kérdés, hogy a tannáz egységes enzimnek tekinthető-e. A glukogallin és a m-digallussav vizsgálata folyamán kitént, hogy e két vegyületet nem ugyanaz az enzim bontja. Széthasításukban két enzim, a gallussav-eszteráz és a depszidáz vesz részt. Minthogy magában a tanninban az imént említett két vegyületben szereplő kétféle kötés együtt fordul elő, várható volt, hogy a kínai tannint mindkét enzim bontja. Ezt a megállapítást a kísérletek igazolták. A glukogallin vizsgálata folyamán az a kérdés is felmerült, hogy bontása cukorbontó enzimekkel is sikerül-e. Erre vonatkozóan a szerző megállapítja, hogy a glukogallint a β -glükoxidáz készítmények jól bontják. — A glukogallin kétféle enzim-okozta bonthatóságának vizsgálatára szerző további kísérleteket végzett. A tannin enzimátikus bontására vonatkozó tapasztalatok összefoglalásaképpen szerző megállapítja, hogy az enzimátikus bontás a cukor és a gallussav, vagy a két gallussav kötései között is végbemehet. Ezt a kétféle kötéset az említett kétféle enzim bontja. A tannáz ezek keveréke. A tannin teljes lebontásához eszerint természetesen mindkét enzimre egyaránt szükség van. — A dolgozatot táblázatokkal ellátott kísérleti rész egészíti ki.

Zakar Pál.

Tizednormál nátriumhipoklorit oldat készítése és eltartása.*

Bitskei József.

Érk. 1944. VII. 7.

A nátriumhipoklorit oldatot mérőoldatként először *Graham*¹ alkalmazta, aki lemért mennyiségű ferroszulfátoldatba addig csepegtetett e mérőoldatból, míg csak a kivett cseppminta káliumferricianiddal ferreoreakciót adott.

Hosszú idő után magam² is megkísérleltem e mérőoldattal néhány anyag mennyiségi meghatározását. Munkám során frissen készült 1/10 n. nátriumhipoklorit oldattal dolgoztam, melynek titerét jodometriásan állapítottam meg olyan módon, hogy a lemért mennyiségű oldathoz 1—2 g káliumjodidot, majd ennek feloldódása után 10—20 cm³ 10 0/0-os sósvat adtam, s a kivált jódot 1/10 n. nátriumtiosulfátoldattal titráltam.

Meghatározás céljából az ismert faktorú mérőoldatból minden esetben fölösleget alkalmaztam és a nátriumhipoklorit megmaradt mennyiségét az előbbi módon, azaz jodometriásan visszamértem.

Ezzel a módszerrel a formaldehidet, cianid és rodanid vegyületeket, valamint a kénessavat és ennek sóit határozta meg. Akkori közleményeim szerint a nátriumhipoklorit, lúgos közegben mindezeket a vegyületeket pillanatszerűen és kvantitatív oxidálja.

Abban a tudatban, hogy a nátriumhipoklorittal lúgos közegben lejátszódó oxidációs-redukációs reakció számos vegyület mennyiségi meghatározására előnyösen alkalmazható, megkísérleltem módszerem módosítását, illetőleg egyszerűsítését. Célom közvetlen és a költséges jodometriától függetlenített meghatározások elérése volt.

A n/10 nátriumhipoklorit oldat készítéséről.

A mérőoldatot mindig a következő módon készítettem: 1 liternyi n nátronlúgba hidegen, de minden külön hűtés alkalmazása nélkül, 5—10 percen át élénk klórgázáramot vezettem, majd az oldat hipoklorittartalmát, *Bitskei* szerint, jodometriásan* megállapítottam. Amennyiben ez a 1/10 n töménységtől nagy mértékben eltér, úgy ahhoz nátronlúggal végzett hígítással, illetőleg további klórgázbevezetéssel hoztam közelebb.

A mérőoldat eltartására sötétszínű üveget, illetőleg fekete kendővel letakart *Winkler*-féle bürettát választottam. Ha a bürettát húzamosabb ideig nem szándékoztam használni, úgy ennek bürettaréséből kicsurgattam az oldatot és a letisztított csapot új csapzsírréteggel láttam el.

* Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.

¹ Ausführliches Lehrbuch der Chemie. (1853.) 425.

² Z. anorg. und allg. Chem. **160.** (1927.) 64., **160.** (1927.) 271., **161.** (1927.) 309.

A n/10 nátriumhipoklorit oldat eltarthatóságáról.

A nátriumhipoklorit oldata régebbi irodalmi adatok szerint huzamosabb időn keresztül nem tartható el változatlanul, mert a hipoklorit-ion állítólag fokozatosan tovább oxidálódik. Ez a körülmény szükségessé tette, hogy mérőoldatom titerét, illetőleg annak esetleges változását is figyelemmel kísérjem. Mivel saját megfigyelésem szerint az erős fénybehatástól egyszerű módon védett n/10 nátriumhipoklorit-oldat titere állandónak bizonyult, a fény- és hőbehatás okozta titer-változások tüzetes vizsgálatának elvégzése fölöslegessé vált és megelégedtem az oldat időnkinti ellenőrzésével. Ezt az ellenőrzést öt hónapon át kb. kéthetes időközökben végeztem, de mivel titerváltozást nem tapasztaltam, az alábbi táblázatos összeállításba csak a két határnak és egy közti időpontnak megfelelő adatokat foglaltam.

Az ellenőrzést két oldattal végeztem ú. m. n/10 arzénessav és n/10 nátriumtioszulfát oldattal. Ez utóbbi oldat nem közvetlenül, hanem 10 cm³ n/10 arzénessavoldat titrálására fogyott kb. n/10 nátriumhipoklorit oldattal savanyú közegben kiválasztott jódtitrálása útján, tehát közvetve állott az ellenőrzés szolgálatában.

Az oldat elkészítéstől eltelt idő nap	n/10 arzénessav oldat lemért mennyisége cm ³	kb. n/10 nátriumhipoklorit oldat fogyott mennyisége cm ³	9,5 cm ³ nátr. hip. oldatra jodometriásan fogyott n/10 nátriumtioszulfát oldat cm ³
0	10	9,50	9,98
60	10	9,50	9,98
150	10	9,50	9,98

A táblázatból kitűnik, hogy az arzénessavas és jodometriás titrálás adatai azonosak, ami a n/10 nátriumhipoklorit oldat titerének állandóságát bizonyítja.

Über Herstellung und Aufbewahrung der 1/10 n Natriumhypochloritlösung.

Es wurde die Haltbarkeit der 1/10 n Natriumhypochloritlösung — welche einfach durch Einleiten eines lebhaften Chlorgasstromes in kalte n-Natronlauge hergestellt werden kann — geprüft, und festgestellt, dass die Lösung in einer dunkler Flasche, oder *Winkler*'schen Bürette, deren Behälter mit einem schwarzen Tuch bedeckt ist, längere Zeit aufbewahrt werden kann.

József Bitskei.

Milyen kötőanyagot használtak a rómaiak a pannóniai erődépítkezéseknél? *Vastagh G.* — A Magyar Mérnök és Építész Egylet Közölnye, 1943, (77.) 193. o. — A mészhabarc falazatok megszilárdulásának kérdésével foglalkozva a szerző kimutatja, hogy a Dunántúl határvidékei mentén telepített római építmények romjainak feltűnő szilárdsága két okra, nevezetesen a mainál jóval kövérebb (30–70% CaO tartalmú) mészhabarc használatára, másrészt pedig a homok egyes alkotórészeiből a mészhatásra több mint másfél évezred alatt keletkezett mintegy 4–18% kalciumszilikát tartalomra vezethető vissza. Feltűnő, hogy a vizsgálatra gondosan előkészített minták mindegyike még szabad Ca(OH)₂-t is tartalmazott.

Baskai Ernő.

Karminsav és indol mint oxidimetriás indikátor.*

Bitskei József és Förhéncz Magdolna.

Érk. 1944. VII. 7.

Hipokloritos titrálásainkhoz alkalmas indikátorra volt szükségünk. A hipokloritok meghatározására eddig alkalmazott *indigó* u. i. *nem felelt meg, mert ez csak savanyú közegben jelez*, mi pedig ragaszkodtunk a lúgos közegben végrehajtható titráláshoz.

Számos próbálkozás után munkánkat siker koronázta. A kaliforniai bíortetű egyszerűen kivonható festékanyaga: a *karminsav* alkalmas indikátornak bizonyult. A karminsav híg oldatának lúgos közegben a fenoltalein lúgos színére emlékeztető igen erőteljes lilás-vörös színe van.

Ha a híg karminsavoldathoz lúgos közegben 50—60 C° hőmérsékleten nátriumhipoklorit oldatot cseppentünk, az oldat teljesen elszíntelenedik, valószínűleg a festék elroncsolódása folytán. Az elszíntelenedés hideg oldatban csak nagyon lassan megy végbe, ezért a karminsav indikálása mellett történő meghatározásoknál a titrálendő oldatot minden esetben föl kell melegíteni 50—60°-ra. Az elszíntelenedés így sem pillanatszerű, de mintegy félpernyi várakozás után tökéletes.

A titráláshoz legmegfelelőbbnek a 0,4 %-os karminsavoldatot találtuk. Ebből a töménységű oldatból 1—2 csepp elegendő volt egy meghatározáshoz. Munkánk folyamán a karminsavoldatot magából az alapanyagból, szárított kaliforniai bíortetűből állítottuk elő. Ebből az anyagból 0,3 g-t mértünk le és ezt porrátorve kb. 10 cm³ vízzel néhány percig forraltuk. Ezután a sötét vörös színű, sűrű folyadékot szűrőpapíron át 25 cm³-es csöpögtető üvegbe szűrtük, pár csepp sósavval elegyítettük és végül 25 cm³-re egészítettük ki. Az így készített kissé sárgáspiros színű indikátor mindvégig átlátszó maradt, benne csapadékot, vagy zavarodást nem észleltünk.

Tekintve, hogy a karminsav-indikátor elszíntelenedése a mérőoldat fogyasztásával jár, kísérleteket végeztünk annak megállapítására, hogy a titráláshoz elegendőnek bizonyult 2 csepp indikátor mennyi mérőoldatot fogyaszt. Továbbá megvizsgáltuk azt is, hogy az említett indikátor mennyisége milyen hígítási határokon belül alkalmazható.

Ebből a célból 10—90 cm³ desztillált vízhez kb 10 cm³ normál lúgot adtunk, az elegyet 50—60°-ra melegítettük és 2 csepp indikátort adtunk hozzá. Az ilyen módon vörösre színeződött oldathoz addig csöpögtettünk óvatosan n/10 nátriumhipoklorit oldatot, míg elszíntelenedett.

A táblázatból látható, hogy az alkalmazott indikátor nem fogyaszt többet 0,05 cm³ mérőoldatnál.

* Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.

Karminsavoldat mennyisége csepp	Desztillált víz mennyisége cm^3	Nátronlúgoldat mennyisége cm^3	Össztérfogat cm^3	n/10 nátriumhipoklorit oldat fogyott mennyisége cm^3
2	10	10	20	0,05
2	20	10	30	0,05
2	40	10	50	0,05
2	90	10	100	0,05

A két csöpp indikátor még 10 cm^3 vizet is elegendő mértékben színez. 100 cm^3 -nyi, vagy ennél nagyobb térfogatú oldat titrálása esetén természetesen mégis nagyobb indikátor mennyiséget kell alkalmazni, mert a mérőoldat becseppenésének helyén egy kevés festékanyag állandóan elroncsolódik, úgyhogy a megfogyatkozott színerő, nagyobb térfogatban, már nem ad kellő biztonságot a titrálás végpontjának megállapításához. A 2 csöpp indikátor legmegfelelőbben $20\text{--}50 \text{ cm}^3$ térfogatban alkalmazható.

Adatainkból látható, hogy a karminsav-indikátornak az alkalmazni kívánt mérőoldattal szemben mutatott érzékenysége a titrálás követelményeit kielégíti.

Annak eldöntése volt még hátra, hogy ez az indikátor adott esetben mennyiségi meghatározásnál is megállja-e helyét. Ellenőrzésül a n/10 arzénessav oldat titrálását választottuk egyrészt azért, mert ez az anyag több módszerrel is pontosan meghatározható, másrészt pedig azért, mert ennek feleslegben való alkalmazása számos anyag közvetett meghatározását szintén lehetővé tenné.

Az indikátor alkalmazhatóságának bizonyítása céljából kísérleinknél $10\text{--}20 \text{ cm}^3$ tizednormál arzénessavat mértünk le, ezt 10 cm^3 normál nátronlúggal meglúgosítottuk, kb 60 C^0 -ra fölmelegítettük és két csepp indikátor hozzáadása után tizednormál nátriumhipoklorit oldattal titráltuk. A kapott eredmények kielégítőek voltak. A párhuzamos mérések szépen egyeztek. Így hozzáfoghattunk annak a kérdésnek a megvizsgálásához, hogy az indikátor elszíntelenedésével jelzett végpont olyan közel áll-e az egyenérték ponthoz, hogy azzal azonosnak vehető.

Készítettünk tehát n/10 arzénessav oldatot és ezt n/10 káliumbromát oldattal ellenőriztük. Ez utóbbi titerét azután az általa savanyú közegben kiválasztott jód titrálásával n/10 nátriumsulfát oldattal is meghatároztuk. A n/10 nátriumhipoklorit oldat töménységét, mint már említettük, jodometriásan szintén nátriumsulfát oldattal vizsgáltuk. Ilyen módon a tiosulfát oldat tükörében összehasonlíthattuk az arzénessav és a nátriumhipoklorit oldat titerét. Ezek szerint 10 cm^3 n/10 nátriumhipoklorit oldat egyenértékű volt $10,55 \text{ cm}^3$ n/10 tiosulfát oldattal.

10 cm^3 n/10 arzénessav oldat egyenértékű $10,39 \text{ cm}^3$ n/10 tiosulfát oldattal.

E két adat összevetésével kiszámítottuk, hogy 10 cm^3 arzénessav oldatnak a meglévő nátriumhipoklorit oldatunkból $9,85 \text{ cm}^3$ felel

meg. Arról, hogy ez a számított érték mennyire egyezik a talált értékkel, úgy győződünk meg, hogy gondosan lemért térfogatú $n/10$ arzénessavoldat néhány mintáját az említett módon titráltuk és a fogyott köbciméterek számából $0,05 \text{ cm}^3$ -t — mint az indikátor elroncsolására szükséges mennyiséget — levontunk. A kapott értékeket a számított értékekkel együtt táblázatba foglaltuk.

A $n/10$ arzénessav oldat titrálása lúgos közegben kb. $n/10$ nátriumhipoklorit oldattal, karminsav indikálása mellett.

Lemért $n/10$ arzénessav oldat mennyisége cm^3	Kb. $n/10$ nátriumhipoklorit oldat mennyisége cm^3		Lemért $n/10$ arzénessav oldat mennyisége cm^3	Kb. $n/10$ nátriumhipoklorit oldat mennyisége cm^3	
	fogyott	számított		fogyott	számított
10	9,85	9,85	16	15,75	15,76
10	9,88		16	15,74	
11	10,87	10,84	17	16,75	16,74
11	10,87		17	16,75	
12	11,80	11,82	18	17,70	17,73
12	11,80		18	17,70	
13	12,75	12,80	19	18,64	18,71
13	12,75		19	18,68	
14	13,76	13,79	20	19,66	19,70
14	13,76		20	19,70	
15	14,74	14,77	—	—	—
15	14,73		—	—	—

Amint kísérleti adatainkból megállapítható, a titrálásra használt nátriumhipoklorit oldat fogyott és számított mennyiségei annyira megegyeznek, hogy azok teljesen azonosnak tekinthetők.

A továbbiak során éppen ezért a $n/10$ nátriumhipoklorit titerének megállapítására a savanyú közegben kiválasztott jó mérésén alapuló jodometriás ellenőrzés helyett a $n/10$ arzénessavnak karminsav indikálása mellett végzett titrálását használtuk.

Vizsgálataink során még egy alkalmasnak látszó indikátorra akadtunk, melynek szintelen oldata a forrás hőmérsékletén barnás sárga színűvé változik. Ez az anyag az *indol*. Sajátságai azonban közel sem olyan előnyösek, mint a karminsavéi. E két indikátor használhatóságára vonatkozó adatok az alábbi táblázatban találhatók:

Az indikátor neve	Alkalmazandó mennyisége cm^3	$1/10$ n. nátriumhipoklorit oldat fogyasztása cm^3	Szín-változása	A titrálás megkívánt hőmérséklete $^{\circ}\text{C}$	Az indikátor szaga
0,1 n. indololdat	3	0,3	szintelen-halvány sárga	100°	kellemetlen
0,4 %-os karminsav-oldat	0,1	0,05	vörös-szintelen	$50-60^{\circ}$	—

Gyakorlati célra, e kettő közül, mint ez a táblázatból is megállapítható, használhatóbbnak a *karminsav* bizonyult. *Méréseinket* ezért csak *karminsav* indikálása mellett végeztük.

Karminsäure und Indol als oxydimetrische Indikatoren.

Es wurden zwei Indikatoren gefunden, welche in alkalischen Mittel als oxydimetrische Indikatoren geeignet zu sein scheinen, u. zw. das Indol und die Karminsäure.

Aus praktischen Gründen kann nur die 0.4%-e Karminsäurelösung mit Erfolg verwendet werden. Oxydimetrische Titrationen mit 1/10 n Natriumhypochloritlösung bei 50—60° C wurden deshalb nur unter Anwendung von zwei Tropfen Karminsäure durchgeführt. Übergang der Farbe in Endpunkt: rot-farblos. Die Verwendbarkeit dieses Indikators kann durch Titration einer Arsenigen-säurelösung — deren Konzentration auch mittels Natriumthiosulfatlösung ermittelt wurde — festgestellt werden.

József Bitskei u. Magdolna Förhécz.

A nézsai bauxit nehéz feltárhatóságának magyarázata krisztallográfiai vizsgálat alapján.

Neugebauer Jenő.

Érk. 1944. VII. 13.

A nógrádi bauxit a magyar bauxitok közt különleges helyet foglal el, mivel a Bayer eljárással feltárható Al_2O_3 mennyisége az összes Al_2O_3 -nak csak 30—40 %-a, míg a többi magyar bauxitnál ez a szám 90 %-nál is több. A kémiai elemzés alapján a nógrádi bauxitot legalább olyan jónak kellene minősítenünk, mint pl. a gánti. Példaként álljon itt egy gánti vörös bauxitnak és egy nézsai bauxitnak elemzési adata:

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	izzítási veszteség
gánti bauxit	59.19	4.14	19.97	2.52	13.80
nézsai bauxit (1)	56.4	1.9	26.0	2.7	13.0

A feltárhatósági különbség oka nyilvánvalóan az, hogy a nógrádi bauxitban az Al_2O_3 más vegyület alkatrészeként van jelen, mint a gántiban és a többi magyar bauxitban. Elsősorban szilikátokra gondolhatunk pl. a következő nézsai (1) bauxitnál:

Al_2O_3 : 45, 3 %, SiO_2 : 19, 2 %, Fe_2O_3 : 20, 7 %, TiO_2 : 2, 5 %, izzítási veszteség 12, 3 % a fentebb közölt bauxitra azonban ez a feltevés egyáltalán nem alkalmazható, itt csak olyan vegyületek jöhetnek számításba, amelyekben Al_2O_3 -on kívül legfeljebb Fe_2O_3 és H_2O van.

A kérdés eldöntése céljából néhány nézsai bauxitmintáról Debye-Scherrer felvételt készítettem. A felvételeken a magyar bauxitokra annyira jellemző böhmít $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vonalai nem jelentkeztek, ezzel

szemben az egyik minta vonalainak jórésze kaolinvonaltól volt, a 2) alatti összetételű bauxit a kaolin legerősebb vonalaitól mellett az α Fe_2O_3 és a diaszpor néhány vonalát mutatta, a nézsa (1) bauxit felvételén pedig néhány α Fe_2O_3 vonalon kívül a többi mind diaszporitól származott.

Ennek alapján a nézsa bauxitelőfordulás diaszporitnak mondható és ezzel a nehéz feltárhatóság magyarázatot kapott. A diaszpor ugyanis 400° -ra hevítve korunddá alakul át, mely igen indifferens anyag (pl. nem higroszkópos), ezzel szemben a böhmít 320° -ra hevítve γ Al_2O_3 -á alakul át, mely sokkal reakcióképesebb, mint a korund. A korunddá váló átalakulás csak 1000° felett következik be. Mármost a bauxit feltárását mindig pörkölés előzi meg, melynek során az előbb említett folyamat legalább részben lejátszódik és a diaszporitokból képződő korund már nem képes lúg hatására hidratálódni és így oldatba menni. A Le Chatelier eljárással természetesen megoldható a feltárás.

Nem volna talán érdektelen éppen ezeknél a diaszporitoknál a pörkölési hőfok változtatásának a feltárhatóságra kifejtett hatását tanulmányozni.

A nézsa bauxit eddig az egyetlen ismert magyar diaszporitbauxit.¹ Az irodalomban sokszor nem tesznek különbséget diaszporit és böhmít között, aminek az az oka, hogy a körülményes és sokszor alig kivihető optikai módszereken kívül egyedül röntgenfelvételek alapján lehet az $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ két modosulátát megkülönböztetni. Ennek a megkülönböztetésnek pedig, mint a fentiekből kitűnik nagy ipari jelentősége is van, minél fogva a röntgenvizsgálat a bauxitkutatásban igen fontos vizsgálati módnak bizonyul.

¹ A görög diaszporitokra nézve l. *Delyannis* és *Alexopoulos*, Mineral u. Erz. 34. 176.

Die Ursache der schweren Aufschliessbarkeit des Bauxits von Nézsá.

Es wurde durch Pulveraufnahmen bewiesen, dass der Bauxit von Nézsá (Komitat Nógrád), hauptsächlich aus Diaspor besteht, im gegensatz zu allen anderen ungarischen Bauxiten. Diaspor wird beim Bayer-Verfahren bekanntlich nur unvollständig aufgeschlossen.

Jenő Neugebauer.

Kis tejszínmennyiségek köpülése laboratóriumi zsírvizsgálatok céljára.

Baintner K. — Tejgazdaság, 1943. (3.) 133. o. — Kismennyiségű tejminták zsírájának vizsgálata a zsírelválasztás nehézségei miatt eddig alig volt lehetséges. A szerző eljárása a következő: A tejből tejszír-centrifugában, több vastagfalú kémcsőben, percenkénti 800–100 fordulatszámmal, kb. 10 perc alatt kiválasztja a tejszínt. Ezután 6–8 kémcsőből kanállal lemer ebből 8–10 cm^3 -t és ezt egy szélesebb szájú kémcsőbe viszi. Ez utóbbit nagy parafadugó segítségével magas főzőpohárba fogja be. A főzőpohárban a tejszín hűtése céljából hideg víz áramlik. A kémcsövet kétfuratú parafadugó zárja le. Ennek egyik nyílásába vékony, kihúzott végű, a kémcső aljáig leérő üvegcső kerül (az üvegcső másik vége szabadon érintkezik a külvilággal). A dugó másik nyílásában egy rövid üvegcső van, melynek egyik vége alig ér a dugó alján túl, a másik vége pedig légszivattyúval közlekedik. A vízgárszivattyút megindítva, a külső légnyomás a szabadvégű üvegcsőön keresztül levegőt sajtol a kémcsőbe. Most a tejszín először mozgásba, majd habzásba jön és a vaj 30–40 perc alatt kiköpiődik. A készüléket szétszerelve, a vaj vízzel kimosható és az írótól szűrővel elválasztható. Az így kitermelt vajból tiszta vajzsírt 40–50 $^\circ\text{C}$ -os vízfürdőben a megolvadt tiszta zsírréteg kikapottatásával kapunk.

Vas Károly.

A *Septoria lycopersici* Speg. biokémiája és a kártétele elleni védekezés.*

Szerző a pettyes levélfoltosságnak nevezett paradicsombetegség elleni védekezést teszi beható vizsgálat tárgyává. Ez a betegség nagy károkat okoz. Megállapítása szerint egyes helyeken a termés 50—80%-át teszi tönkre. Hogy sikeresen védekezhessünk, elsősorban a kártevő életkörülményeit kell ismernünk. A betegség okozója, a *Septoria lycopersici* Speg. nevű gomba, majdnem mindig a paradicsomlevél szövetében él, nagyon ritkán a gyümölcsön, vagy annak kocsányán. A levélzet elpusztulásával a növény elveszti lélegző felületét s így termését kifejleszteni nem tudja. A gomba terjedése piknospórák útján történik. Ezek nagysága $3 \times 80 \times 110 \mu$ és a levél pallizád sejtjei között, vagy a szivacsos parenchimában keletkező piknidiumokban fejlődnek. Innen a szabadba jutnak. Vízbe, vagy tápoldatba kerülve 24—56 óra alatt kicsíráznak. A fejlődés optimuma 25, minimuma 17, maximuma 33,7 C°.

A védekezés célja a gomba terjedését okozó spórák elpusztítása. Szerző a legfontosabb fungicid anyagok hatását vizsgálva, bevezeti a határkoncentráció fogalmát. Határkoncentráció az a fungicid anyagmennyiség milliomod-grammokban kifejezve, mely szükséges ahhoz, hogy egy cm³ szuszpenzióban levő állandó számú spóra csírázását meggátolja. A határkoncentráció értéke a spórák számától függ. Több anyag fungicid hatásának összehasonlító vizsgálatát tehát mindig azonos számú spórával kell végezni. Értéke jellemző a gombára, ezért célszerű több fertőtlenítőszerre megállapítani. A gyakorlati védekezésre nézve a határkoncentráció valószínűsíti, hogy mily anyaggal célravezető a szabadföldi kísérleteket beállítani. A határkoncentráció meghatározása ezüstnitrát, kupriszulfát, merkuriklorid, merkuriacetát és báriumpoliszulfid esetében történt. A készítmények purissimum minőségűek voltak, kivéve a báriumpoliszulfidot (ennek poliszulfid-tartalmát kísérlet előtt kell megállapítani). Fenti anyagokból először olyan oldat készült, mely literenként 1 g hatóanyagot tartalmaz. A törzsoldattal kényelmesen lehet a szükséges hígításokat előállítani. A határkoncentrációt cm³/γ egységekben határozzuk meg, 1,150.000 spórára vonatkoztatva. A csírázást azután ellenőrző spóraszuszpenzióval hasonlítjuk össze. A vizsgálatok eredménye azt mutatja, hogy a spórákra az ezüst hat legerősebben, majd a merkuriacetát, a poliszulfidkén, a réz(II)szulfát és, végül, a merkuriklorid következik.

A vizsgálat nemcsak az előbb említett szerekre, hanem a gyakorlatban használt permetlevekre is kiterjedt. Ennek módja a következő: A permetlevet a gyakorlatlaltal egyezően üveglemezre juttatjuk úgy, hogy cm²-ként azonos hatóanyagmennyiség legyen rajtuk. A felület egységén levő hatóanyag meghatározására két út áll rendelkezésre. Az egyik közvetlen: 10 pontosan ismert felületű lemeztől leoldjuk a permetet és az elemzéssel megállapított hatóanyagmennyi-

* *Csiba Lajos* műszaki doktori értekezésének kivonata. A dolgozat részben a M. Kir. Erjedéstani Intézet, részben a Mezőgazdasági és Kémiai Ipartelepek Rt. kutatólaboratóriumában készült. — A kivonatot közli: *Beyer Ottó*,

séget cm^2 -re számítjuk át. A másik módszerrel a vizsgált permetléből 25 cm^3 -t 60 C° -on bepárolva, meghatározzuk szárazanyagát és ennek hatóanyagtartalmát. (A lemezeken levő permetlé szárazanyagtartalmát a permetezés előtt és után mért súly különbsége adja.) A bepermetezett lemezeket 6 napig pormentes helyen állni hagyjuk, hogy a fény és levegő hatására végbemenjenek azok a kémiai reakciók, melyek a leveleken a természetes viszonyok között is bekövetkeznek. A beszáradt lemezekre cm^2 -ként azonos spóramennyiséget teszünk és a csírázást nedves kamrában figyeljük. Így történt a bordói lé, a kolloid és szuszpendált kuprooxid készítmény, a kénsuszpenzió és a bárium-poliszulfid hatásának vizsgálata.

A bordói lé ismert módon rézgálicoldatból és mésztejből készült. A kuprooxid készítmény Cu-tartalma 43.2% , a kénsuszpenzió S-tartalma 92% , a bárium-poliszulfid poliszulfid kéntartalma 25.28% volt. A szerző a rezet elektrolitikus módszerrel, a poliszulfid ként *Schulek E.* módszere szerint, az elemi ként KClO_3 -al oxidálva, majd ismert módon, mint BaSO_4 -t leválasztva határozta meg. Bárium-poliszulfid esetén a lemezen levő poliszulfid kén meghatározására csak a közvetett út áll rendelkezésre. Mivel fungicid hatás szempontjából egyedül a poliszulfid kéntartalom irányadó, felületegységre is ezt számítjuk. Elemzésnél a lemezeken levő ként H_2SO_4 -é oxidálva határozzuk meg. Ez adja a lemezeken levő összes ként. A poliszulfid kén mennyiségét a kipermetezett oldat összes kén és poliszulfid kén viszonya alapján számítjuk ki. A bárium-poliszulfid esetén ellentétet tapasztalunk az oldat formájában és a kipermetezett készítmény alakjában használt szernél. Az ellentmondás azonban csak látszólagos, mivel az első esetben, az oldatban, a bárium-poliszulfid ionok hatnak, míg a második esetben, a beszáradáskor, a poliszulfid bomlása BaS -ra és kénre már megtörtént. Ebben az esetben elemi kén hat a spórákra. Így végeredményben két különböző anyagot vizsgáltunk. A határkoncentráció értékének most tehát csak elméleti jelentősége van.

A vizsgálatok eredményéből a legfeltűnőbb, hogy bordói lé esetén 377% -kal több Cu szükséges azonos hatás elérésére, mint $\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}$ alkalmazásakor. Ennek oka az, hogy S jelenlétében a Cu_2O jobban oldódik. Míg bordói lé esetében $22 \gamma \text{ Cu} + 23000$ spóra/ cm^2 nem csírázott; a kuprooxid + kénsuszpenziónál ugyanez $15.3 \gamma \text{ S} + 4.6 \gamma \text{ Cu}/\text{cm}^2$ esetén következik be. Tehát a felületegységen levő permetezőszorból annyi hatóképes ion szabadul fel, hogy cm^2 -enként 23000 spóra csírázását gátolja meg. Ezt kísérletileg igazolni látszik az a körülmény, hogy ha a $\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}$ és a bordói lé + S permetlevet külön-külön paradicsomlevélre, vagy üveglemezre permetezzük, majd napfényen történt beszáradás után a permetet azonos pH értékű vízzel 6 nap múlva extraháljuk, a legerősebb rézreakciót valamely érzékeny rézreagenssel a $\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}$ permetből centrifugált oldat adja. A Cu oldódása a finom eloszlású kénből keletkező savanyú kémhatású vegyületek hatására megy végbe. Szerepet játszhat itt az SO_2 , mely, *Reckendorfer* szerint, a napfény hatásának kitett kénben kimutatható. Ezt biológiailag bizonyítani látszik az a körülmény, hogy cm^2 -ként több kén és Cu_2O önmagában hatástalan. Így például: $22.5 \gamma \text{ S} + 23000$ spóra/ cm^2 , valamint $7.3 \gamma \text{ Cu} + 23000$ spóra/ cm^2 nedves kamrában jól csíráztak.

A réz oldódására az alkalmazott permetlé kémhatása is befolyással van.

A permetezőszerek megítélésére a védendő növényt károsító határkoncentráció megállapítására is szükség van. Erre a célra üveg-házban nevelt vékonylevelű fajtát választunk, melynek érzékenysége kémiai hatásokkal szemben fokozott. Ennek ismeretében megállapításokat tehetünk az anyagok értékelése tekintetében, különösen az *Ehrlich*-féle kémoterápiás index kiszámításával.

Mindezt figyelembe véve, a laboratóriumi eredmények nyomán a *Septoria* leküzdésére elsősorban $\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}$, másodsorban bordói lé jöhet tekintetbe. A bárium-poliszulfidot ki kell kapcsolni, mert a hatásos 1·5%-os permetlé már perzseli a védendő növényt. — Szabadföldi kísérletek teljes egészükben igazolták, hogy a *Septoria* kártevését elsősorban rézoxidul és finom eloszlású kénszuszpenzió profilaktikus permetezésével lehet csökkenteni. Ha a használt permetlé Cu_2O tartalma, Cu-ra számítva, 0·21%, S tartalma 0·92%, akkor 90%-os levélvédelmet érhetünk el. Bordói lé használatánál 2%-os koncentráció (0·5% Cu) hatékony. A permetezést megelőzőleg, a kiültetéstől számítva 3 hetenként, szeptember elejéig kell végezni. Mivel a magyarországi éghajlati viszonyok a *Septoria* fejlődésének kedveznek, az ellene való kémiai védekezés igen fontos.

Die Biochemie der *Septoria lycopersici* Spg. und die Bekämpfung ihrer Schädigung.

Es wurde jene Menge einiger fungiciden Substanzen (AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , Barium-polysulfid), in γ ausgedrückt bestimmt, die die Keimung von 1 cm^3 *Septoria lycopersici* Sporensuspensionen bei Konstanter Sporenzahl verhindern (Grenzenkonzentration), und die Wirkung einiger Sprühmittel erörtert.

Lajos Csiba. (Ref.: Ottó Beyer.)

Könyvismertetés.

Vas K.: **Élelmiszerek és élvezeti cikkek vizsgálata.** — Hungária M.T. E XXVIII. Molekula csoportja, Budapest, 1943 (IX + 169 lap).

A könyv a szerző előszava szerint is a Vuk—Sándor: „Élelmiszerchemia“ vizsgálati módszereket leíró részeinek átdolgozása s önálló kiadását azzal indokolja, hogy az élelmiszerek vizsgálata ma még sokkal fontosabb, mint a háború előtt, részben az élelmiszeriparok nagyarányú fejlődése, részben pedig a minden háborúban megszaporodó élelmiszerhamisítások miatt. Szerző célja csak az elemzési módszerek összeállítása volt s így a könyv egyáltalán nem foglalkozik a megvizsgált élelmiszerek minősítésével, értékbecslésével, csupán a fontos élelmiszerek klasszikus vizsgálati metodikájával. A megszokott sorrendben adja a tej, tejtermékek, zsírok és olajok, hús és húsrúk, tojás és tojáskonzervek, lisztek, tésztaárúk, méz, zöldegek, főzelékek, gyümölcsök és ezek készítményeinek, must és bor, sör, pálinkák, likőrök, ecet, fűszerek és konyhasó, kávé és kávépótlók, tea, kakaó és kakaóárúk s a víz vizsgálati módszereinek tömör leírását. Külön fejezet tárgyalja — nem egészen logikus kiegészítésként — a vizeletvizsgálatot. A függelék az ismert táblázatokat (tejcukor és savófajsúly, cukrok Fehling és Bertrand szerint, etilalkohol, extrakt, magasabb alkoholok) tartalmazza.

Bár dicséretes törekvés a szerzőtől, hogy összeállításába több újabban kidolgozott vizsgálati módszert is felvett (pl. Luff—Schoorl-féle cukor-, Grossfeld-féle zsír-, Rothenfusser-féle kénssav-, Scharrer—Kürschner-féle nyersrost meghatározás), mégis lényegében semmi újat nem ad a Vuk—Sándor „Élelmiszerchemia“ val szemben s így a könyv tulajdonképpen csak a műegyetemi hallgatóságnak

szolgálhat élelmiszerkémiai tanulmányai egyik vezérfonalául.* Élelmiszervizsgálókkal hivatásszerűen foglalkozó szakemberek ugyanis sokkal részletesebb forrás-munkákkal rendelkeznek, élelmiszertani vállalatok pedig aligha használhatnák oly munkát, mely a klasszikus élelmiszervizsgáló módszerek rövid ismertetésén kívül semmi újat nem nyújt. Pedig nem lenne hálátlan feladat s éppen a szerző munkahelyeül szolgáló intézet lenne elsősorban hivatott a magyar élelmiszertani megajándékozni oly munkával, mely az élelmiszerek vizsgálatát a korszerű táplálkozástudomány szemüvegén keresztül tárgyalná. Valóban meg nem bocsájtatható hiányossága élelmiszervizsgálókkal foglalkozó munkának, ha napjainkban megjelenve, meg sem említi pl. a vitaminok vizsgálatát. Ezek táplálkozásélettani jelentősége ma már teljesen közismert s legtöbbjükre jól kidolgozott kémiai vizsgálati módszereink vannak. Semmivel sem nehezebb a bőséges szakirodalomból összeszedni ezek legfontosabbjait épúgy, mint ahogy a szerző a többi élelmiszertani alkotórészekre adja meg a módszereket. Ugyancsak emelendő a munka értékét és elterjedését szélesebb körökben is lehetővé tenné, ha — legalább megbízható szakirodalmi adatok alapján — fontosabb élelmiszereink kémiai összetételét s természetesen a vitamintartalmat is feltüntető táblázatokat is mellékelne. Reméljük, hogy esetleges újabb kiadásában már ezekkel a kiegészítésekkel üdvözölhetjük a könyvet.

Becker Jenő.

* Tudunkkal ez volt a mű célja. (Szerk.)

Lapszemle.

Tapasztalatok a Schuhknecht–Waibel-féle lángfotométerrel. Dr. Rom-lehner J. — Mezőgazdasági Kutatások, 1944. (XVII.) 51. o. — Szerző hasznos gyakorlati tanácsokat ad a készülék helyes használatához. Kimutatja, hogy talajoldatok kálitartalmának meghatározásánál feltétlenül érzékeny tükrös galvanométert kell használni. A készülékhez tartozó eredeti galvanométer, kisebb érzékenysége folytán, kis kálimennyiség mérésére nem használható. Különösen fontos a fotocella kiméltése. Ezért soha sem szabad nagy (70–80 V) anódfeszültséggel dolgozni. Kis feszültség (legfeljebb 40–50 V) a fotocella messzemenő kiméltését jelenti. Az alacsonyabb anódfeszültség használata nem megy a pontosság rovására. A kísérleti adatok szerint a kisebb anódfeszültség használatával kapott átszámított értékek ép oly pontosak, mint a nagy feszültséggel mért, közvetlenül felhasználható adatok.

Becker Jenő.

A könnyen oldható káli lángfotometriás meghatározása. Várallyay Gy. Mezőgazdasági Kutatások, 1944. (XVII.) 95. o. — Nehring és Schachtschabel lángfotometriás eljárásával a talajok káliállapota egyszerűen és gyorsan elbrálható. A vizsgálat végrehajtására szánt talajoldatban előforduló mérsékelt mennyiségű Ca, Mg és Na a meghatározást alig zavarja, különösen ha primér vagy szekundér ammóniumfoszfáttal dolgozunk. Tükrös galvanométer alkalmazásakor a talajextraktok aránylag csekély kálitartalma is megfelelő pontossággal meghatározható. Összehasonlító vizsgálatok szerint a lángfotométeres eljárással kapott káliértékek az aspergillus-módszer szolgáltatta értékekkel párhuzamosan futnak.

Becker Jenő.

A perovszkit (CaTiO₃) szerkezete. Náray-Szabó I. — Math. és Természettudományi Értesítő, 1942. (LXI.) 913. o. — A perovszkit monoklin-pszseudo-tesszeralis. $a = 7.60 \text{ \AA}$, $z = 4$, $d_{szám} = 4.021$. Tércepoport: $C_{2h}^2 - P2_1/m$. A perovszkit szerkezetében a cellaoktánsok csúcsain 8 Ti-ion foglal helyet; az oktánsok középpontjában a Ca-ionok helyezkednek el. Az O-ionok majdnem szabályos oktaéder-elrendezésben veszik körül a Ti-ionokat. — A mesterségesen előállított CaTiO₃ vizsgálata az előbbiekkal egyező eredményeket adott. A mesterségesen kapott BaTiO₃ rácsállandója $a = 3.97 \text{ \AA}$, illetve 7.94 \AA ; szerkezete egyértelműen nem határozható meg. A mesterséges PbZrO₃ szerkezete azonos a perovszkit-szerkezettel; $a = 8.28 \text{ \AA}$.

Tokody László.

A legszebb magyar melantherit. Maklári L. — Acta Univ. Szeged, 1943. (1.) 22. o. — A vizsgált melantherit (FeSO₄ · 7H₂O) lelőhelye Felsőbánya. Melnikoviton (kolloid ferrobiszulfid) aranyárga, sugaras-rostos auripigment települ és ez utóbbin ülnek az olykor 1.5 cm nagy melantherit kristályok, melyek másodlagosan melnikovitból keletkeztek.

Tokody László.

A budapesti belvárosi plébániatemplom harangolvadékból keletkezett kupritkristályok. *Wlassich F. B.* — Földtani Közlöny, 1942. (72.) 102. és 148. o. — 1684-ben, Pest városának felszabadulásakor a török uralom alól, a belvárosi templom leégett, harangja az egyik kriptába zuhant. A harang réztartalmából a redukáló közegben és az oxigén hatására kupritkristályok keletkeztek. E parányi kristályokon az a (100), d (110) és \pm o (111) fellépése állapítható meg. A kristályok típusa hexaédres és rombdodekaédres. *Tokody László.*

Vizsgálatok magyarországi anyarozsféleségek alkaloidáiról. *Békésy M.* — Math. és Természettud. Értesítő, 1943. (LXII.) 137—153. o. — A szerző a hazai anyarozsok alkaloidtartalmára vonatkozó összehasonlító mennyiségi vizsgálatainak módszereiről és eredményeiről számol be. Összehasonlítást végez a VI. német gyógyszerkönyv szerintihez hasonló gravimetrikus és az újabban alkalmazott kolorimetriás eljárás között és rámutat azokra az okokra, amelyek következtében az előbbi eljárásnál veszteségek állanak elő és lényegesen alacsonyabb értékek adódnak. — Hazai anyarozsokon végzett vizsgálatait azt mutatták, hogy a spanyol és portugál anyarozshoz hasonlóan értékes, magas alkaloidtartalmú féleség mellett nálunk egy alkaloidában igen szegény fajta is előfordul. Utóbbi különösen a Felvidéken, Erdélyben a Szabolcs vármegyében van elterjedve, ezért az e vidékről származó anyarozs gyakran egészen alacsony értékű. *Pozsonyi Frigyes.*

A tüdőgyulladás gyógyításáról és a szulfanilamid készítmények helyes alkalmazásáról. *Boros J.* — Népegészségügy, 1944. (25.) 174. o. — Az *ultraseptyl*, *sulfapyridin* és *cibazol* elnevezésű szulfonamid-készítmények a tüdőgyulladás gyógyításában jól beváltak. A kedvező hatás előfeltétele, hogy az adagolás nagy dózisokban történjék, mert a kezelés csak akkor eredményes, ha a vérben a szulfanilamid koncentráció legalább 5 mg %_o-os. Az első napon legalább 6 g-ot (nagyreszt injekció alakjában) adunk, másnap 5 g-ot. Az adag a hatás szerint aztán mindig kisebb lehet. Összesen 16—20 g általában elégséges szokott lenni. A profilaktikus adagolás helytelen és céltalan, mert a baktériumok kis mennyiségektől hozzászokhatnak a gyógyszerhez és ellenállókká válhatnak vele szemben. Eppen ezért a nagy dózisos kezelés utáni folytatatlagos adagolást is kerülni kell. *Vas Károly.*

Magyar bauxitok röntgenvizsgálata. *Náray-Szabó I.* és *Neugebauer J.* — Technika, 1944. (25.) 259. o. — Szerzők több magyar bauxitminta röntgenvizsgálata során megállapították, hogy bauxitjaink feltárhatósága a *Bayer*-eljárás szerint, az érc alumínium-oxid tartalmának minőségétől, megjelenésének alakjától függ. Az összetevők sorában mind a böhmitet (Al(OH)), mind az ennek megfelelő másik módosulatot, a diaszport és kivülök a hidrargillitet [Al(OH)₃] kimutatták. Alaktalan alumíniumhidroxidot (sporangélt) nem találtak. A jól, több mint 90%_o-ban feltárható bauxitok főleg a böhmít röntgen színkép vonalait sugározzák. A rosszul feltáródók pedig a diaszpor vonalait. — Két indiai mintát is megvizsgáltak. Az egyik a böhmít, a másik a hidrargillit vonalait adja. Ez utóbbiban az anatósz, az egyik TiO₂-módosulat jelenlétét is megállapították. Ezt az ásványt a buaxitban eddig még nem mutatták ki. A minta TiO₂ tartalma egyébként 14,2%_o. *Baskai Ernő.*

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1944. évi június hó 26-án tartott 340. szakosztályi üléséről.

Plank Jenő, a szakosztály új elnöke üdvözölte a megjelenteket és az új tisztikar nevében köszönetet mondott a megnyilvánult bizalomért, majd felkérte *Csürös Zoltánt* előadásainak megtartására.

Csürös Zoltán a következő előadásokat tartotta: 1. *Csürös Zoltán* és *Rusznák István*: Xantbogenátok termékei aromás nitro- és aminovegyületekkel; 2. *Csürös Zoltán* és *Géczy György*: A szalicilsav di-depszidjének néhány új származéka; *Csürös Zoltán*, *Zech Konstantin* és *Géczy István*: Szelektív katalízises hidrálások; *Csürös Zoltán*: Nitro csoportos előhívott festékek alkáli-érzékenysége.

A nagy érdeklődéssel fogadott előadásokat élénk vita követte, amelynek során *Erdey-Grúz Tibor*, *Bognár Rezső* és *Müller Sándor* szólaltak fel.

Az elnök ezután a szakosztályi ülések ezidei szakát bezárva, elbúcsúzott a hallgatóságtól.

M. S.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.), kézírataikat és a kijavított kefélevonatot pedig a Magyar Chemiai Folyóirat szerkesztőjéhez, Dr. Baskai Ernő m. kir. szabadalmi bíróhoz (Budapest, V. Akadémia-utca 12., I. 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környéki Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rendsze-**

rint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb-szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20 Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggyel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezébe juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. BASKAI ERNŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

300038

100

1944

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

PLANK JENŐ
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUZÁGH ALADÁR CSÚRÓS ZOLTÁN DOBY GÉZA
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

BASKAI ERNŐ

L. ÉVFOLYAM.

BUDAPEST
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1948

TARTALOM.

<i>Plank Jenő</i> : Cérium koloriméteres meghatározása. (II.)	---	---	141				
† <i>Mérei Kálmán</i> : Néhány új elektrokémiai előadási kísérlet	---	---	146				
<i>Bitskei József</i> és <i>Petrich Károly</i> : A hidrazin-szulfát meghatározása hipokloritos titrálással	---	---	---	---	---	150	
Lapszemle	---	---	---	---	---	---	152
Jelentés a Szakosztály működéséről	---	---	---	---	---	---	152

Cérium koloriméteres meghatározása. (II.)

Plank Jenő.

Érk. 1944. X. 4.

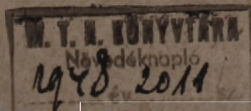
E tárggyal foglalkozó első közleményben¹ a cérium koloriméteres mérésére kidolgozott módszert ismerttettem. A mérés úgy történik, hogy a cérium(IV)-ionoktól mentes cérium(III)-sót tartalmazó oldathoz feleslegben adunk telített káliumkarbonát-oldatot, amikor az eleinte képződő csapadék megint feloldódik s ezt az oldatot levegővel vagy oxigénnel rázzuk. Ilymódon az oldat a cériumtartalom nagysága szerint sárgára, narancssárgára vagy vörösbarnára színeződik, mert káliumpercerikarbonát keletkezik. Az oldat színerőssége a cériumtartalommal arányos és így ez utóbbi koloriméterrel mérhető.

Előző közleményemben említettem, hogy a cérium meghatározása ilymódon elvégezhető olyan ionok mellett, melyek káliumkarbonáttal az oldatból kiválnak és olyanok mellett, melyek ugyan oldatban maradnak, de szintelen vegyületeket alkotnak. Telített káliumkarbonát oldattal elegyítve színes oldatokat keletkeztetnek a prazeodim-, neodim-, erbium-, vas-, kobált-, nikkel-, króm-, arany-, palládium- és vanadil-ionok, ezért ezek a színerősség mérésén alapuló cérium meghatározást zavarhatják.

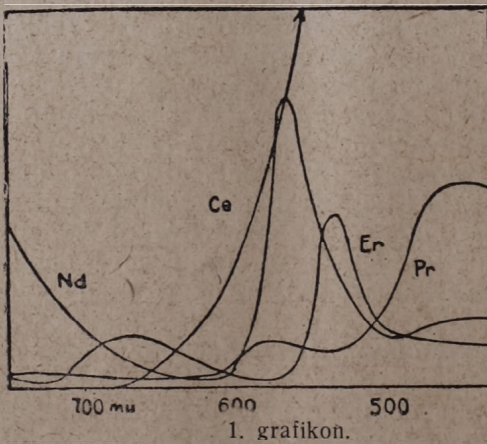
Ha figyelembe vesszük, hogy a cériumot tartalmazó természetes anyagokban és az ezekből előállított termékekben más ritka földfémek és a vas is mindig jelen vannak, az ismertetett módszer csak akkor jelent haladást az eddigi módszerekkel szemben, ha sikerül e kísérő elemeket egyszerű módon elkülöníteni, vagy zavaró hatásukat kiküszöbölni. Az előbb említett elemek közül a többi nem szokott cériummal együtt járni, de miután ennek lehetősége nincs kizárva, ezeknek viselkedését is figyelembe kellett vennem.

Először a ritka földfémekre terjesztettem ki a vizsgálatokat. Ezeknek elkülönítése cérium mellől nem járható út, ezért inkább arra számítottam, hogy az abszolút koloriméteres módszer alkalmazásával sikerül ezek mellett a cérium meghatározását megvalósítani. Erre reménységet nyújtott az oldatok gyenge és a percerikarbonátétól eltérő színe, valamint az, hogy csak a cérium oxidálható. A kérdés eldöntésére prazeodim, neodim és erbium-sókat feloldottam és az oldatokat káliumkarbonáttal elegyítve megvizsgáltam, miképpen és milyen mértékben színezik e vegyületek az oldatokat és hogy a színes oldatok fényelnyelése mekkora.

¹ Magy. Chem. Folyóirat, 1936. (45) 100. o.



A praezodim-sók vízoldata sárgászöld színű, káliumkarbonáttal elegyítve, a kémszer feleslegében oldódó fehér csapadék válik le s a káliumpraezodimkarbonátot tartalmazó oldat nagyon halvány zöld. A neodim-sók vízoldata rózsaszínű, káliumkarbonát kékesibolya csapadékot választ le, amely a kémszer feleslegében ibolyás-rózsaszínnel oldódik. Az erbium-sókból káliumkarbonáttal halvány rózsaszínű oldat keletkezik. Már az oldatok készítésénél feltűnt, hogy nagyon gyengén színezettek s emiatt a színgörbe megállapításához töményebb oldatokat kellett alkalmazni, mint a cérium meghatározásoknál. A méréshez kész oldatok cm^3 -enként 5 mg ritka földfémeket tartalmaztak, de még így is 50 mm-es réteggel kellett a fényelnyelés mértékét megállapítani, hogy elfogadható eredményekhez jussak. Ezeket a méréseket, éppúgy mint a cérium meghatározását, Zeiss-féle Pulfrich fotométerrel végeztem. Az eredményeket az I. táblázatban foglaltam össze, ahol összehasonlításképpen a káliumpercerikarbonát oldat adatait is feltüntettem. Tekintettel arra, hogy a ceriumoldat cm^3 -ként 0,8 mg cériumot tartalmazott és ezt az oldatot 10 mm-es rétegben



1. grafikon.

alkalmaztam, a táblázatban az extinkciós koefficiens (k) értékeit is feltüntettem, mert ezeknél a különböző rétegvastagság okozta különbség kiesik s így az extinkció (E) értékeknél jobban hasonlíthatók össze. A töménységbeli különbség ugyan nem küszöbölődik ki, de annál feltűnőbbek a közel hatszorta töményebb oldatok kis értékei a cérium-oldathoz képest. E táblázatból szerkesztett színgörbék lejutását az 1. grafikon tünteti fel.

I. táblázat.

Hullám- hossz $m\mu$	Pr		Nd		Er		Ce	
	E	$k \cdot 10^3$	E	$k \cdot 10^3$	E	$k \cdot 10^3$	E	$k \cdot 10^3$
750	0,04	8	0,45	90	0,03	6	0,00	—
720	0,04	8	0,25	50	0,02	4	0,00	—
666	0,03	6	0,06	12	0,15	30	0,004	4
610	0,04	8	0,03	6	0,04	8	0,05	50
570	0,13	26	0,81	162	0,02	4	0,15	150
530	0,10	20	0,30	60	0,48	96	0,35	350
500	0,23	46	0,14	28	0,16	32	0,76	760
470	0,54	108	0,18	36	0,3	26	1,34	1340
430	0,56	112	0,19	38	0,1	22	2,35	2350

A táblázat számadataiból, de az 1. grafikonból még világosabban az látható, hogy a három ritka földfém kettős karbonátjainak oldatai a káliumpercerikarbonáthoz képest sokkal gyengébben színezettek, a neodim- és erbium-oldatok fényelnyelésének súlypontjai pedig más hullámhossznál mutatkoztak. Már ebből biztosan lehet következtetni, hogy ezek a ritka földfémek a cérium koloriméteres meghatározását nem fogják zavarni, sőt, hogy a színgörbék alakja (a különböző hullámhosszra eső súlypontok) miatt még egymásmelletti meghatározás is lehetséges. Az erre vonatkozó mérések eredményeit a II. és III. táblázat mutatja.

II. táblázat.

Ce-meghatározás Pr és Nd mellett.

Az oldatban lévő mg/cm ³			E	E-ből számított Ce mg/cm ³
Ce	Pr	Nd		
1,52	5,51	5,3	1,22	1,525
1,52	—	—	1,21	1,515
0,45	11,03	10,6	0,365	0,455
0,45	—	—	0,364	0,456

III. táblázat.

Pr és Nd meghatározása egymásmellett.

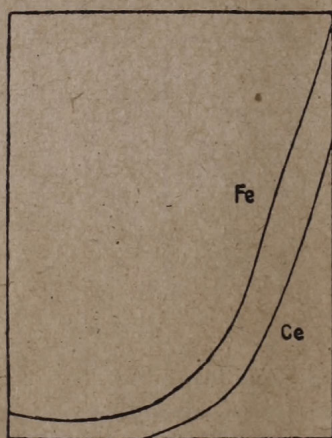
Az oldatban lévő mg/cm ³		E		E-ből számított mg/cm ³	
Pr	Nd	S 47 szűrő	S 75 szűrő	Pr	Nd
1,38	1,33	0,123	0,100	1,37	1,39
1,38	0,67	0,123	0,047	1,37	0,66
0,69	1,33	0,057	0,095	0,54	1,33

Az itt feltüntetett eredmények valóban bizonyítják, hogy a ritka földfémek a cérium koloriméteres meghatározását nem zavarják, még akkor sem, ha mennyiségük sokszorososa a cérium mennyiségének. Látszik továbbá az is, hogy két színszűrővel mért extinkcióból a praeodim és neodim egymásmellett is kielégítő pontossággal mérhető.

Ezzel szemben a vas, mely mindig ott van a cérium mellett, a közvetlen mérést meggátolja. Ugyanis a vas(III)-ionok káliumkarbonáttal rozsdabarna csapadékot létesítenek, mely tömény káliumkarbonát oldatban oldódik és egy, még ismeretlen összetételű komplex vaskarbonátot tartalmazó vörösbarna színű oldat képződik. Ez az oldat a káliumpercerikarbonát oldathoz hasonló színgörbét mutat, fényelnyelése még nagyobb, különösen az ibolyafényt bocsátja át sokkal kevésbé, mint amaz, pedig a cérium meghatározására éppen a 430 m μ hullámhosszúságú fény a legkedvezőbb. A 2. sz. grafikon

0,8 mg Ce/cm³ és 0,5 mg Fe/cm³ töménységű oldatok extinkciós koefficienseit ábrázolja.

E tapasztalat világosan megmutatta, hogy a cérium meghatározása vas mellett koloriméterrel csak akkor valósítható meg, ha a vasat az oldatból előbb eltávolítjuk. A szokásos elválasztás — savanyú közegben oxaláttal vagy borkósav jelenlétében ammónium szulfiddal — hosszadalmas és nem biztosít előnyt a régi módszerekkel szemben. Ezért egyszerűbb megoldást kerestem. A káliumceri(III)-karbonát, a káliumpercerikarbonát és a káliumvas(III)-karbonát oldatok sajátosságainak tanulmányozásakor megfigyeltem, hogy vízzel hígítva, hidrolízis következtében az oldatok megzavarosodnak és csapadék



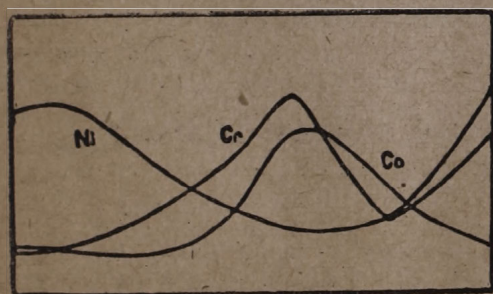
2. grafikon.

válk le. Leggyorsabban és már kisebb mérvű hígításnál bekövetkezik ez a jelenség a vasat tartalmazó oldatoknál, tehát ez a legkevésbé állandó. Ezt a sajátosságot igyekeztem értékesíteni a vas elkülönítésére s ezért kísérleteket végeztem arra vonatkozólag, hogy milyen hígítás elegendő a vaskomplex hidrolizáltatásához anélkül, hogy cériumból mérhető mennyiség kerülne a csapadékba. Kiderült, hogy szobahőmérsékleten a folyamat nagyon lassú és bizonytalan. Ha azonban az oldatot egyenlő térfogatú vízzel hígítjuk és 10 percig vízfürdőn melegítjük, a vas tökéletesen leválk, a cérium pedig oldatban marad. Itt figyelembe kell venni a cérium(III)- és a cérium(IV)-ionok különböző viselkedését, t. i. azt, hogy a cérium(IV)-ionok káliumkarbonátos közegben nem oxidálhatók és ezekből nem képződik káliumpercerikarbonát. Ha tehát a vas(III)- és a cérium(III)-ionokat tartalmazó oldatokat valamivel több káliumkarbonát oldattal elegyítjük, mint amennyi a csapadék képződéséhez és feloldásához szükséges és az oldatokat egyenlő térfogatú vízzel hígítva vízfürdőn melegítjük, elkerülhetetlen, hogy a lúgos közegben ne képződjék kis mennyiségű cérium(IV)-vegyület. Ilyen oldat a vascsapadék leszűrése és oxidáció után mindig kisebb eredményt ad, mint kellene. A hibát elkerülhetjük, ha a vas leválasztását követő oxidálás előtt a lúgos oldatot egészen kevés Devarda-ötvozzel melegítve, a képződött cérium(IV)-vegyületet redukáljuk. Ha eközben az oldat kissé megzavarosodik, szűréssel megtisztítjuk.

A kísérletek tanúsága szerint ekként a vas a cérium mellől tökéletesen elválasztható. Az eljárás gyors és egyszerű, tehát a vas jelenléte nem akadály a cérium koloriméteres meghatározásának.

Káliumkarbonát tömény oldatával színes oldatokat keletkeztetnek még kobált-, nikkell-, króm-, arany-, palládium- és vanádium-ionok. Ezeknek viselkedése és elkülönítése a következő.

A káliumkobáltkarbonát és káliumkrómkarbonát oldata kékes-ibolya, a káliumnikkelkarbonát sárgászöld színű. E három oldat szingörbéit a 3. grafikon mutatja. A görbék súlypontjai 550, illetőleg 720 μ -nál vannak s ezek fekvése arra enged következtetni, hogy jelenlétük nem nagyon zavarhatja a 430 μ hullámhosszúságú fényben végzendő cérium meghatározást. Kobált és nikkelt esetében azonban még egyszerűbb a megoldás, mert ezeknek kettőskarbonátjai épp úgy hidrolizálnak, mint a komplex vaskarbonát, tehát a vassal együtt a csapadékba jutnak. A kálium krómkarbonát, talán komplex krómkarbonát, azonban nem hidrolizál még erősebb hígítás mellett és forralással sem. Ezért ha króm van jelen, legegyszerűbb oxidációval kromátot képezni és ezt leválasztani, mielőtt még a cérium meghatározásához hozzákezdene.



3. grafikon.

Az arany és palládium a cérium mennyiségi meghatározása szempontjából nem jelentősek, mert cérium mellett nem szoktak előfordulni. De ha mégis adódna ilyen véletlen, akkor az első teendő ezeket redukcióval kiválasztani, mert káliumkarbonáttal keletkező sárga színű oldatuk a cérium meghatározását zavarná, vízzel végzett hígítás és melegítés viszont nem viszi őket a

csapadékba. A vanádil-ion nagyon könnyen oxidálható szintelen vanadáttá, tehát hatása megszűnik.

Az elmondottakból következik, hogy előző közleményemben zavaró ionoknak feltüntetett elemek részben nem zavarnek, részben elkülöníthetők s így a cérium meghatározása bármilyen elem mellett sokkal egyszerűbben és gyorsabban elvégezhető, mint az eddig használatos módszerekkel.² A „tűzkő“ néven ismert vasat, cériumot és más ritkaföldfémeket tartalmazó tüngerjesztő ötvözet cérium tartalmának meghatározása a koloriméteres módszerrel úgy végezhető, hogy 0,1 g ötvözetet brómos sósavban feloldunk, a sav feleslegét elpárologtatjuk, a maradékot vízben oldjuk és telített káliumkarbonát oldatból valamivel többet adunk hozzá, mint amennyi az eleinte képződő csapadék feloldásához szükséges. Ezután az oldatot egyenlő térfogatú vízzel hígítva 10 percig vízfürdőn melegítjük, a vascsapadékot leszűrjük és kimossuk, majd, rövid ideig, az oldatot kevés Devarda-ötvözetrel vízfürdőn újra melegítjük, lehűlés után oxigénnel osszerázzuk és mérőlombikban jelig töltjük. A megszűnesedett oldat extinciójából a cériumtartalom kiadódik.

² Fresenius—Jandler: Hdbuch der analyt. Chemie, III. 3. kötet, 753—794. o.

A kísérletek elvégzésében *Bálint László, Lindner Károly és Kulcsár Miklós* tanársegéd urak voltak segítségemre, akiknek e helyen is köszönetet mondok.

Kolorimetrische Bestimmung der Cers. (II.)

Das in der ersten Mitteilung (Zschr. anal. Ch. 116. 312.) beschriebene Verfahren wurde weiter ausgearbeitet, um den Einfluss der als störend bezeichneten Elemente auszuschliessen. Die Versuche zeigten, dass diejenigen seltenen Erdmetalle, welche mit gesättigter Kaliumkarbonatlösung farbige Lösungen liefern, das kolorimetrische Verfahren nicht beeinträchtigen, da die Lösungen sehr hellfarbig sind und die Schwerpunkte ihrer Farbkurven auf anderer Wellenlänge liegen, als die zur Messung des Cers notwendige. Eisen, Kobalt und Nickel würden stören, können aber aus der Lösung durch Hydrolyse leicht entfernt werden. Gold und Palladium müssen vorher durch Reduktion als Metalle ausgeschieden werden. Chrom(III)- und Vanadyl-Ionen werden oxidiert, es bildet sich Vanadat und Chromat, ersteres ist unschädlich, Chromat wird gefällt.

Cer kann also bei Anwesenheit jedwelcher Elemente kolorimetrisch bestimmt werden.

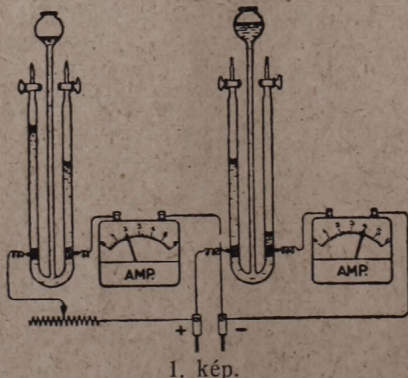
Jenő Plank.

Néhány új elektrokémiai előadási kísérlet.*

† Mérei Kálmán.

Érk. 1944. VI. 24.

1. *Faraday I. törvényének szemléltetése.*¹ Faraday első törvényét előadáson úgy mutathatjuk be, hogy a városi egyenáramú vezeték sarkaiból két áramkört ágaztatunk le. Kapcsoljunk az elsőbe egy vízbontó készüléket és egy 3-ampères ampèremérőt, a második áramkörbe pedig az előzővel megegyező méretű vízbontó készüléket és ampèremérőt, valamint egy Ruhstrat-ellenállást (1. kép). Ha most az ellenállást úgy szabályozzuk be, hogy a második áramkörön áthaladó áram erőssége pontosan feleakkora legyen, mint amekkora az első áramköré, akkor a második áramkörben elhelyezett vízbontó készülékben is pontosan félakkora térfogatú gázmennyiségek fejlődnek, mint az első áramkörben elhelyezettben.



1. kép.

2. *Faraday II. törvényének szemléltetése.*² Faraday II. törvényét úgy szokták bemutatni, hogy egy és ugyanazon áramkörbe egymásután (sorba) kapcsolják a sósav, a víz és az ammónia elektrolíziséhez összeállított berendezéseket. A fejlődő gázok térfoga-

* A Székesfővárosi Vasutcai Kereskedelmi Középiskola kémiai laboratóriumában készült dolgozat.

¹ Fiz. és Kém. Didaktikai Lapok 1933. (4) 62.

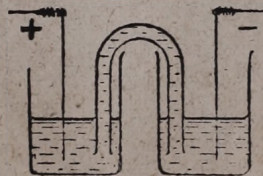
² Fiz. és Kém. Didaktikai Lapok 1933. (4) 12.

elektroliziséhez összeállított berendezéseket. A fejlődő gázok térfogataiból Faraday II. törvénye levezethető.

E kísérlethez tehát három egyforma nagyságú (Than-féle) vízbontó készülék szükséges. Már pedig a legtöbb iskolában csak egy Hofmann-féle vízbontó készülék van. Abban pedig sem sósavas konyhasóoldatot, sem szalmiákszeszes konyhasóoldatot nem elektrolizálhatunk. Hátrányos e kísérletnél az is, hogy csak akkor sikerül szépen, ha a sósavat bemutatás előtt nyitott csapok mellett hosszabb ideig elektrolizáljuk és ha az ammónia elektrolizisének bemutatására szolgáló készülék alsó vízszintes csövét elektrolízis előtt jól felmelegítjük.

Faraday II. törvényét előadáson ennél lényegesen egyszerűbb módon a következőképpen mutathatjuk be:

Töltsünk meg, nem egészen félig, két egyforma kb. félliteres főzőpoharat pontosan semleges nátriumsulfát 1—2%-os vizes oldatával, amelyet lakmusszal színezünk. Helyezzük a két poharat egymás mellé és kössük őket össze egy ugyanazzal az oldattal megtöltött kb. $1\frac{1}{2}$ —2 cm átmérőjű U-alakúra meghajlított üvegcsővel. Legmegfelelőbb e célra egy üres kalciumkloridos cső. Töltsük meg ezt az említett oldattal, végeit fogjuk be két kezünk egy-egy ujjával s merítsük a főzőpoharakban foglalt folyadék felszíne alá. Helyezzünk ezután mindkét pohárba egy-egy platinasodronyt (vagy platinalemezt), és ezeket kapcsoljuk össze a városi egyenáramú vezeték sarkaiival (vagy pedig néhány akkumulátorral). (2. kép.)



2. kép.

A fellépő elektrolízis alkalmával a katódon nátriumhidroxid keletkezik, az anódon pedig kénsav. Abban a főzőpohárban tehát, amelyben a katódul kapcsolt platinasodrony foglal helyet, az oldat a keletkezett lúgtól megkékül, a másikban pedig a keletkezett savtól megvörösödik.

Anak bizonyítására, hogy a lúg és a sav egyenértékű mennyiségben keletkezett, emeljük ki az U csövet, miáltal az abban foglalt elektrolit egyik főzőpohárba ömlik. Majd a két főzőpohár tartalmát töltögessük kölcsönösen egymásba, hogy jól összekeverjük őket, mire azok ismét átmeneti színt vesznek fel.

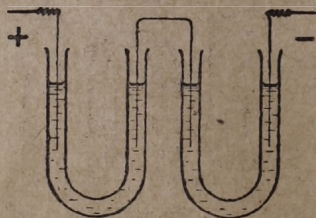
Színösszehasonlítás céljából ajánlatos a főzőpoharak mellé még három ugyanolyan nagyságú főzőpoharat elhelyezni, amelyeknek mindegyike a lakmusszal színezett nátriumsulfátos oldatból egyforma mennyiséget tartalmaz és pedig ugyanannyit, mint amennyi azokban a poharakban van, amelyekben az elektrolízist végezzük. E három pohár közül az egyikhez tegyünk 1—2 csepp savat, a másikhoz 1—2 csepp lúgot, miáltal a savanyú-, a közömbös és a lúgos oldatok színei jól összehasonlíthatók lesznek.

3. Az elektrolites oxidáció és redukció szemléltetése.³ Az elektrolízist ma már igen sok készítmény előállítására használják. A kató-

don ugyanis — ahol a pozitív alkotórész (pl. a hidrogén) válik szabaddá — a redukálható anyagok redukálódnak. Az anódon viszont — ahol a negatív alkotórész (pl. az oxigén) válik szabaddá — az oxidálható anyagok oxidálódnak.

Ennek szemléltetése céljából vegyünk két egyforma nagyságú (pl. 10—15 cm hosszú, 15—20 mm átmérőjű) U alakú üvegcsövet, tegyük egyikbe az oxidálható, másikba a redukálható anyag vizes oldatát, kapcsoljuk őket a városi 110 voltos egyenáramú vezeték áramkörébe egymásután, elektródul 0,1 mm-es platinasodronyt használva, mire az elektrolízis megindul s csakhamar mindkét cső egyik (pl. a jobb) szárában a redukált, a másik (pl. a bal) szárában pedig az oxidált anyag keletkezik (3. kép).

Ha az egyik csövet pl. ferriklorid sárgaszínű oldatával töltjük meg, a másik csövet pedig ferroszulfát zöldes-színű oldatával, elektrolízis után mindkét cső egyik (pl. a jobb) szárában a zöldszínű ferrosó, a másik (pl. a bal) szárában pedig a sárgaszínű ferrisó színe lesz látható.



3. kép.

Hogy mindkét csőben ugyanolyan színárnyalatú oldatot kaphassunk, a következőképpen járjunk el: Készítsünk kén-savval megsavanyított akkora mennyiségű minél töményebb ferroszulfát oldatot, amennyi mindkét cső megtöltéséhez elég lesz, de először csak az egyik csövet töltjük meg vele, majd elektrolizálva alakítsuk át a zöld ferroszulfátot sárga ferrisóvá. Ez a sárga oldat marad az egyik U

csőben, de bemutatás előtt az oldatot kissé kavargatjuk össze, hogy a cső mindkét szárában egyforma sárga színű legyen. A másik csövet pedig az eredeti, még zöldszínű oldattal töltjük meg.

Hogy a színváltozást mégjobban láthatóvá tegyük, helyezzünk az U csövek mögé tejüveget, vagy akárcsak egyszerű fehér selyempapírost s ezt lámpával hátulról világítsuk meg.

Ezt a kísérletet természetesen nemcsak vassókkal mutathatjuk be, hanem minden olyan anyaggal, amelyből oxidálással, illetőleg redukálással más színű vegyület állítható elő.

4. A naszcens hidrogén nagy reakcióképességének szemléltetése.⁴

A naszcens hidrogén nagy reakcióképességét rendszerint úgy érzékeltek, hogy káliumpermanganáttal gyengén színezett híg kénsavoldatot cinkdarabkákra öntenek, majd az oldatot néhány perc múlva leszűrik. A cink és a kénsav egymásrahatásakor szabaddá váló naszcens hidrogénatomok ezalatt az idő alatt az ibolyásvörös színnel oldódó káliumpermanganátot szüntelenül oldódó anyagokká redukálják.

A kísérlet meggyőzőbbé és egyszerűbbé válik, ha a naszcens hidrogént elektrolízissel állítjuk elő. Ha ugyanis a káliumpermanganáttal gyengén színezett híg kénsavoldatot U-alakú üvegcsőben pla-

⁴ Fiz. és Kém. Didaktikai Lapok 1938. (8) 81.

tinásodronyok között elektrolizáljuk, az oldat a csőnek abban az ágában, amelyben a katódul kapcsolt platinasodrony van, néhány perc múlva elszíntelenedik.

Célszerű a kísérlettel párhuzamosan azt is bemutatni, hogy ha ugyanilyen összetételű oldaton bármily hosszú ideig hidrogéngázt buborékoltatunk keresztül, az oldat színe változatlan marad.

5. *Egyszerű vízbontó készülék.* Az alábbiakban ismertetett vízbontó készülék, mint előadási szemléltető eszköz, még a legszerűnyebb igényeket is csak alig elégíti ki. Viszont jól alkalmazható a korszerű pedagógiában oly fontos cselekedtető oktatásban.

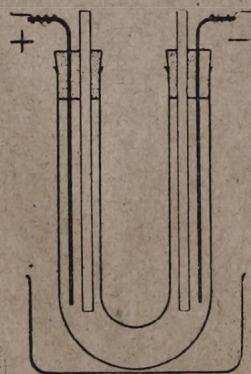
E célra a 4. képen látható módon magukkal a növényekkel állíttassuk egybe egy 10—15 cm hosszú U-alakú üres kalciumkloridos csőből két egyforma vastagságú kb. 2—3 mm-es üvegcsőből, két parafadugóból és két, lehetőleg rozsdamentes acélsodronyból, vagy nikkelsodronyból.

Elektrolitként a növények kezébe kén-savoldat helyett előnyösebb kb. 10%-os nátriumszulfátoldatot adni. Pedig a kénsavoldat elektrolízisre alkalmasabb, mert kb. azonos bomlási feszültségük (1,23 volt) mellett a 10%-os glaubersóoldat fajlagos vezetőképessége (0,0687 reciprok ohm), lényegesen kisebb, mint a 10%-os kénsavoldaté (0,3915).

Áramforrásul egyaránt használhatunk a városi vezetékről potenciométeres kapcsolással leágasztott, vagy nagyobb ellenállás közbeiktatásával nyert alacsonyabb feszültséget, vagy akkumulátort, vagy akár csak közönséges 4,5 voltos zseblámpa-szárazelemet. Tulajdonképpen már egyetlen ilyen szárazelem is elégséges, de azzal az elektrolízis időtartama túl hosszú lesz. Tájékoztatásul felemlítem, hogy különböző elektrolizáló feszültség alkalmazása mellett a leírt készülékben közönséges acélsodrony-elektrodok között hány perc alatt fejlődik 10 cm³ hidrogéngáz:

volt:	4.5	9	14.5	18
perc:	55	31	19	11

Ha rozsdamentes helyett csak közönséges acélsodrony áll rendelkezésünkre, feltétlenül kissé magasabb (18—20 voltos) feszültséget kell használnunk. Minél alacsonyabb feszültséggel végezzük ugyanis az elektrolízist, az acél annál nagyobb mértékben megy oldatba az anódról és így oxigénből annál kevesebb fejlődik a kettőtől. 4,5 voltos feszültség alkalmazásakor pl. mialatt a katódon 10 cm³ hidrogéngáz fejlődik, az anódon csak 2—3 tized cm³ oxigéngáz. A



4. kép.

feszültség növekedésével együtt növekszik a fejlődött oxigéngáz térfogata is és 18—20 voltnál eléri az 5 cm³-t.

A készüléket ne felejtjük el tányérba állíttatni, mert a fejlődött gázokkal egyenlő térfogatú sós víz a kiálló csővégek egyikén kicsépeg belőle.

Ha az elrendezést mint cselekedtető eszközt kívánjuk használtatni, számíttassuk ki a növendékekkel példaként azt, hogy az elektrolízis hány ampères árammal ment végbe, tudva, hogy egy gramm egyenérték anyag mennyiség (tehát például 1 g, azaz 11,205 n liter hidrogéngáz) kiválasztásához 96500 coulombnyi elektromosság mennyiség szükséges. Azaz eszerint a növendékeknek meg kell határozniok, hogy bizonyos térfogatú hidrogéngáz hány perc alatt fejlődik. Ezért pontosan fel kell jegyeztetnünk az elektromos áram be- és kikapcsolásának időpontját és szemmértékkel megbecsülve legalább 10 cm³ hidrogéngázt kell fejlesztenünk. — A fejlődött gáz térfogatát a következőképen határozhatjuk meg: Az U-csővön jelöltessük meg tintával a dugó és a hidrogéngáz állásának helyét. A készüléket szeddünk szét és az U-csövet mosassuk ki. Helyeztessük két szárába az eredetileg is bennük volt vékony üvegcsöveket, amelyeknek kiálló végeit előzőleg (pl. gyengén felmelegített kevés paraffinnal) légmentesen elzárattuk. Az U-csövet az alsó jelig vízzel megtöltve mérjük le taramérlegen centigrammnyi pontossággal. Végül mérjük le a felső jelig vízzel megtöltve. Ahány g a két mérés különbsége, feleannyi cm³ a fejlődött hidrogéngáz térfogata. A meghatározás még egyszerűbbé válik, ha az U-cső feltöltésére tömegmérés helyett bürettát használtatunk. Ezt a térfogatot pontosan is átszámíttathatjuk normál térfogatra, hőmérsékletének és a víz gőznyomásának tekintetbe vételével, de elég jól megközelítő értéket kapunk, ha 7—8%-kal kevesebbet vétetünk számításba.

Einige neue elektrochemische Vorlesungsexperimente.

1. Demonstration des I. Faraday'schen Gesetzes. 2. Demonstration des II. Faraday'schen Gesetzes. 3. Demonstration der elektrolytischen Oxydation und Reduktion. 4. Demonstration der reduzierenden Wirkung des naszierenden Wasserstoffes. 5. Einfacher Wasser-Zersetzungsapparat.

† Kálmán Mérei.

A hidrazin-szulfát meghatározása hipokloritos titrálással.*

Bitskei József és Petrich Károly.

Érk. 1944. VII. 7.

A hidrazin-szulfát lúgos hipoklorit-oldattal végzett közvetlen és közvetett titrálása nem adott egyező eredményeket. Ennek oka — mint az alábbi táblázatból kitűnik — az, hogy a lúgos hidrazin-oldatra már a levegő oxigénje (helyesebben a vízben oldott oxigén) is hatást gyakorol.

* Dolgozat a Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Szeretlen és Analitikai Kémiai Intézetéből.

Lemért hidrazinszulfát-oldat mennyisége cm ³	Lemért n/10 NaOCl-oldat mennyisége cm ³	Lemért n/10 As ₂ O ₃ -oldat mennyisége cm ³	Fogyott n/10 NaOCl-oldat mennyisége cm ³	Megjegyzés
10	—	—	11·70	Közvetlen titrálással
10	—	—	8·95	"
10	20	20	10·75	Közvetett titrálással
10	20	20	8·88	
10	20	20	8·12	1 percig tartó levegő- átfúvás után
10	20	20	8·03	5 "
10	20	20	7·50	15 "

Ezért — csupán az eljárás használhatóságának kiderítése kedvéért — megkíséreltük a hidrazin-szulfát hipokloritos oxidációját savanyú közegben. Ezt a módszert *W. C. Bray* és *E. J. Cuy*¹ már húsz év előtt alkalmazták, de ők hipoklorit felesleggel dolgoztak, melyet jodometriásan mértek vissza. Vizsgálat tárgyává tettük ezért azt a kérdést: eredményesen titrálható-e vajjon a hidrazin-szulfát hipoklorit-oldattal, savanyú közegben, közvetlenül is, indigókarmin indikátorral?

E célból 5,0030 g Merck-féle „pro analysi” jelzésű hidrazin-szulfátot mértünk le és azt 1000 cm³ vízben oldottuk. Az oldathó lemért mintákat 10 cm³ 1 : 5 hígítású sósavval megsavanyítottuk és egy csepp indigókarmin-, illetőleg mentilvörös-indikátor jelenlétében a kék, illetve vörös szín eltünéséig n/10 nátriumhipoklorit-oldattal híggen titráltuk. Indikátor-korrekcóra egyik esetben sem volt szükség.

Lemért hidrazin-szulfát-oldat mennyisége cm ³	Fogyott n/10 NaOCl oldat mennyisége cm ³	
	indigókarminnal	mentilvörössel
10	15·30	15·28
10	15·30	15·30
10	15·27	15·28
10	15·30	15·30
10	15·32	15·30
10	15·30	15·32
10	15·30	15·33
	átlag : 15·30	15·30
20	30·65	30·62
20	30·60	30·60
20	30·62	30·60
	átlag : 30·62	30·60

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 1924. (46) 868.

1 cm³ n/10 nátriumhipoklorit-oldat a $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{NaOCl} = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaCl}$ reakció értelmében egyenlő 0,003253 g $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -al.

10 cm³ oldatban tehát:

bemérés szerint 0,05003 g

meghatározás szerint: $15,30 \cdot 0,003153 = 0,04977$ g

hidrazin-szulfát van.

A hidrazin-szulfát oxidációs titrálását savanyú közegben n/10 klóramin-oldatban is megkíséreltük. Ez a módszer azonban nem vezetett eredményre, ami arra mutat, hogy a nátriumhipoklorit-oldat pótlására a klóramin-oldat nem minden esetben alkalmas.

Über die Bestimmung von Hydrazinsulfat durch Titration mit 1/10 n Natriumhypochloritlösung.

Es wurde ein Verfahren zur Bestimmung des Hydrazinsulfatgehaltes durch Titration mit 1/10 Natriumhypochloritlösung in kalter saurer Lösung (10 cm³ 1:5 HCl) ausgearbeitet. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass eine Chloraminlösung zu diesem Zwecke nicht geeignet ist.

József Bitskei und Károly Petrich.

Lapszemle.

A víz betonra agresszív szénsavtartalma és annak kiszámítása. Papp Szilárd. — A Magyar Mérnök- és Építész-Egylet Közlönye, 1944. (78.) 45. o. — Dolgozatában a szerző kimutatja, hogy pusztán a méz-szénsav egyensúly feltételei nem lehetnek irányadók a betonra agresszív szénsav mennyiségének kiszámítása szempontjából és ezért a mézre agresszív szénsav nem tekinthető egyúttal betonra agresszívnek is, mint azt az irodalom általában állítja, mivel a beton túlnyomórészt nem kalciumkarbonátból, hanem szilikátokból, illetve alumínátokból áll. — A betonra agresszív szénsav mennyiségének kiszámítása szempontjából a szerző a vizeket három csoportba osztotta be. Az 1. csoportba sorolta a 20 változó n k f-nál nem keményebb vizeket, melyek mézre agresszív szénsavat is tartalmaznak. A 2. csoportba tartozónak találta azokat a 20 n k f-nál kisebb keménységű vizeket, melyeknek pH értéke alacsonyabb 7,0-nál, de szabad szénsav tartalmuk változó keménységüktől függően nem lépi túl a 100—450 mg/litert. A 3. csoportba pedig azokat a vizeket osztotta, melyek 100—450 mg/liternél nagyobb szabad szénsav tartalmuk miatt a 2. csoportba már nem illenek bele. Számításait elméleti fejtegetéseit laboratóriumi kísérletekkel és példákkal támasztja alá.

Vastagh Gábor.

Jelentés a Magyar Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1944. évi működéséről.

1944-ben a Szakosztály négy előadó-ülést tartott (337—340.) Ezek tárgysorozatát a Magyar Chemiai Folyóirat 1944. évi 3—4. füzeté (60. o.), továbbá az 5. 6. füzeté (108. o.) közölte.

A nyári szünet után a Szakosztály már nem tartotta meg előadó-üléseit.

M. S.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KÖNYVTÁRA 57032/19.17 N. SZ.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalán csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélyomatókat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.** A kéziratot nem küldjük vissza, amiért is arra kérjük t. munkatársainkat, hogy kéziratuk másodpéldányát tartsák kéznél.

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 füzetet kapnak. Amennyiben különnyomatot óhajtanak, a nyomdával, illetőleg a kiadóhivatallal kell érintkezésbe lépniök. A költséget a t. szerzők viselik

Kérjük a t. munkatársakat, hogy a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentéseket a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Müller Sándor egyet. c. ny. rk. tanárhoz (Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b., vagy: V., Váci-út 34.), kézírataikat és a kijavított kefélyomatót pedig Dr. Baskai Ernő egyet. ny. rk. tanárhoz (IV., Szerb-utca 23., vagy: Budafok, Jókai-út 11.) küldjék.

A Chemiai Szakosztály előadó-üléseit (a nyári szüenidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és Előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat, vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizen-nég nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó, rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rendszerint félóránál tovább nem

tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályülésen szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estében, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és kiadó Dr. Baskaí Ernő.

829. — Műegyetemi Nyomda. Budapest, XI., Budafoki-út 4—6. F.: Németh Sándor.