

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
PFEIFER IGNÁCZ

FABINYI RUDOLF
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA
WESZELSZKY GYULA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

BALLÓ REZSŐ

XXIV. ÉVFOLYAM 1918.

BUDAPEST

MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1918.

108/60

47/c.
II. j.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT
TARTALOMJEGYZÉKE



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXIV. évfolyam. 1918.

NÉVJEGYZÉK ÉS TÁRGYMUTATÓ.

I. NÉVJEGYZÉK.

- Bálint I. A fizikai-chemia újabb haladásáról **2, 44, 67, 102.**
- Balló R. A chemia-ásványtani szakosztály üléseiről 21, 56, 80, 132, 155. — A chemia haladása 1. — Javaslat kutató-alap létesítése tárgyában 57.
- Berczeller R. Az adszorpczióról **59, (80), 116.**
- Bertalan J. Adatok a katalizátorok belső kimerüléséhez (21). — A hidrogénperoxid bomlásának sebességéről vas-ion jelenlétében (80), **81.**
- Dorner B. Grittner Albert emlékezete **133.**
- Incze Gy. Megemlékezés Hoffmann A. W.-ről századik születésnapja alkalmából **25***, (56).
- Kazay E. Egyszerű polarizáló-félműkészülék 123*.
- Lantos E. Mérőoldatkészítés sósvagzával (23).
- Maucha R. Adatok a szennyvízvizsgálat köréből (24), **38.** — Higított vizes oldatok benső surlódásáról (155).
- Mauthner N. Az arylzsírsavak szintézise **15.** — Adatok a trimetilgallusaldehid és a syringaaldehid ismeretéhez **74.** — A piceinnek, a pinus picea glükozidjának szintézise és új mesterséges glükozidek **124.** — Glükozidek szintetikus előállítása (132).
- Orient Gy. Új módszer kismennyiségű kloroform, klorálhidrát meghatározására, térfogatos úton **98.**
- Rózsa M. A németországi káliumsótelepek polyhalittartalmának megállapítása van't Hoff adatai alapján (132).

- Sailer G. Hibát követünk-e el, ha gázelemzéseknél a vízgőzt nem vesszük figyelembe? 128, (132).
- Szilágyi Gy. A komplex thioszulfátok 143.
- Szolnoki I. Az endothermás vegyületekről (155).
- Vásárhelyi L. A nitrogén és oxigén egyesítése folyadékokban, kolloid katalizátorok segélyével 141.
- Wanka F. Adatok a paprika megítéléséhez (56).
- Weiser I. A feltárt szalma tápláléértékéről 117. — A lúg hatása a szalma tápláléértékére (132). — A tengeriolaj szabad zsírsavtartalmáról és a tengericsira konzerválásáról 135, (155).
- Zechmeister L. Szintétikus virágfestékek (155).

II. TÁRGYMUTATÓ.

- A**dszorpczió 59, (80), 116.
Arylzsírsavak szintézise 15.
Chemia haladása 1.
Festék. Szintétikus virágfestékek (155).
Fizikai-chemia újabb haladása 2, 44, 67, 102.
Gázelemzés. Hibát követünk-e el, ha g.-eknél a vizgőzt nem vesszük figyelembe? 128, (132).
Glükózid. A piceinnek, a pinus picea glükózidjának szintézise és új mesterséges glükózidek 124. — Szintétikus előállítás (132).
Grittner Albert emlékezete 133.
Hidrogénperoxid bomlásának sebességéről vas-ión jelenlétében (80), 81.
Hoffmann A. W. nekrológja 25*, (56).
Káliumsótelep. A németországi k.-ek polyhalittartalmának megállapítása van't Hoff adatai alapján (132).
Katalizátor belső kimerüléséhez adatok (21).
Kloroform, klorálhidrát meghatározására új módszer 98.
Konzerválás. Tengericsiré 135, (155).
Kutató-alap létesítésére javaslat 57.
Mérőoldat készítés sósavgázzal (23).
Nekrológ. Hoffman A. W.-é 25*, (56). — Grittner Alberté 133.
Nitrogén és oxigén egyesítése folyadékokban, kolloid katalizátorok segítségével 141.
Paprika megítéléséhez adatok (56).
Polarizáló-féltárnyc készülék 123*.
Surlódás. Higított vizes oldatoké (155).
Syringaaldehyd ismeretéhez adatok 74.
Szakosztályi ülések: 21, 56, 80, 132, 155.
Szalma. A feltárt sz. tápláló értékéről. 117. — Tápláló értéke a lúg hatása (132).
Szennyvíz-vizsgálat köréből adatok (24), 38.
Szintézis. Arylzsírsavaké 15. — A piceinnek, a pinus picea glükózidjának szintézise és új mesterséges glükózidek 124.
Tengeriolaj szabad zsírsavtartalmáról és a tengericsira konzerválásáról 135 (155).

Thioszulfátok 143.

Trimetilgallusaldehid ismeretéhez adatok 74.

Vegyület, endothermás (155).

Virágfesték, szintetikus (155).

Jelek. l. = lásd. — * = illusztráció. — *Kövér lapszám* = nagyobb cikk.
— (*Szám*) = rövid kivonat.

Megjelenik min-
den hónap 25-éig
legalább is 1 nagy
nyolczadret ivnyi
tartalommal és
1 ivnyi mellék-
lettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a
Társulat tagjai és
a Term. Közlöny
előfizetői 8 K.-ért
kapják; nem ta-
gok részére elő-
fizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. JANUÁRIUS—FEBRUÁRIUS

1—2. FÜZET.

A chemia haladása.

A tudományos mozgalmak mindenkoron bizonyos alapeszmék tisztázására irányultak. A szaktudományok, sőt azok egyes kialakult ágainak kérdései összefüggésben állottak a kor alapeszméivel és bizony a részletkérdések nagyon sok kutatója nincs és nem is volt tudatában, hogy feladatának megoldásával mennyiben szolgálja éppen ezen alapeszmék kialakulását. Már pedig úgy hiszem, hogy csak oly kutató munkának van értéke, amely még kellő időben járul hozzá a teljesen ki nem alakult nézetek tisztázásához. Szükséges tehát, hogy az egyes kialakult tudományágak munkálatainak célzatát ismerjük, mert csak az ily módon nyert áttekintés segítségével nyerünk kellő tájékozódást a fejlődés irányairól. Az anyag törvényeinek kutatása azonban ma már oly széles területen, oly sok irányban folyik, hogy részleteiben is figyelemmel kísérni szinte lehetetlen. A kutató tudós idejének javarésztét vizsgálódásaival kapcsolatos kérdések irodalma annyira igénybe veszi, hogy alig jut érkezése, hogy a chemia egyéb területén folyó munkálatokról kivonatokból felületes tájékozódást szerezzen, nem hogy azokba elmélyedhessen; a gyakorlati irányban működő kartársaink legtöbbször nem is áll rendelkezésére a folyóiratok hosszú sora. Pedig a szakmabeli termékenységnek talán legelső kelleke, hogy a tudományos mozgalmakkal a legteljesebb és a legszorosabb érintkezés megmaradjon, nehogy egyes részletkérdés kutatásában elmélyedve észrevétlenül változzék meg a tudományos kérdések beállításának és megítélésének szempontja. Ily meggondolások vezettek e rovat beállításában, melyben nem a megjelent tanulmányok cím- és tartalomjegyzékét akarjuk adni, hanem az alapkérdések kidomborítására a kapcsolatok megvilágítására kívánjuk a hangsúlyt helyezni. Nehéz feladat. Hiszen a tanulmányok tömegéből kell kihámozni a lényegét, az egyes munkákkal csak oly mértékben szabad foglalkoznunk, amely mértékben szolgálták a végső célt, illetve mennyire alkalmasak annak szemléltetésére; a folyó munka lázában pedig hideg szemmel kell meglátnunk a kialakulásban lévő kérdéseket.

Talán a jelen pillanat a legkevésbé alkalmas erre az erős elmélyedést, nyugodt lelkületet és pihent kedélyt kívánó nagy munkára; de mégis meg kell kísérelnünk, hogy életerős, a kultúrában tényleg számottevő tudományos munkát készítsünk elő, aminek a háború után minden téren, főleg a chemia terén nagy lendülettel kell megindulnia, ha a magyar kultúra biztosítani akarja magának köteles helyzetét és ha a mi, gyakorlati vonatkozásokkal bíró tudományunk teljesíteni akarja kötelességét Hazánk és embertársaink boldogulásával szemben.

Jelen évben munkatársaink távolléte folytán még nem sikerül a chemia összes ágairól tájékoztatót adnunk, de a most megkezdett fizikai chemia mellett úgy remélem, hogy a szénvegyületek, az elemző chemia és a technológia törekvéseit sikerül talán bemutatnunk, attól a kortól kezdve, amidőn a mai kutatásokat irányító eszmék kezdtek kialakulni.

Olvasóink tudomászeretetére hivatkozom, amikor arra kérem, hogy tárgyilagossá bírálattal támogassanak e rovat helyes kialakításában.

A szerkesztő.

A fizikai-chemia újabb haladásáról.

Irta: *Bálint István.*

Folyóiratunk szerkesztője beköszöntőjében a lap feladatai közé kitzúta a chemia terén elért legújabb eredmények ismertetését. Ezen cél megvalósításához akar hozzájárulni összefoglalásom, mely mint a lap állandó rovata évről-évre újra megjelenvén, a fizikai-chemiának az előző évben történt haladásáról tájékoztatná folyóiratunk olvasóit. A legelső összefoglalásnál nem könnyű a dolgom. A fizikai-chemia haladását folyóiratunkban már több mint tíz éve nem ismertették. Azóta pedig e téren sok minden történt.

A fizikai-chemia területét érintő munkálatok az 1890—1905. évek között csakis a már megállapított igazságok és törvényszerűségeik, — mint a Gibbs-féle fázisszabály, van't Hoff elmélete az oldatokról, Nernst-nek az áram keletkezésének ozmosis teóriája stb. — alkalmazásával foglalkoznak. Ezt a nyugalmi állapotot mozgalmal tudományos tevékenység váltotta fel, melynek közepette a fizikai-chemiának egészen új korszaka fejlődik ki és ebben más irányokkal, új gondolatokkal találkozunk.

A kornak kezdete és egyúttal egyik legjelentékenyebb eseménye az új hőelmélet, a thermodinamika harmadik tételének megállapítása volt. 1906-ban közölte Nernst és jelentőségét eléggé kidomborítja, hogy keletkezésének időpontjától számítjuk a fizikai-chemia legújabb korszakát. Ezen korszaknak a legjellemzőbb sajátága, hogy a fizikának éppen azon eredményeit gyümölcsoztteti a chemiában, melyek a chemiai gondolkodásnak — különösen az atómisztikának — a fizikában való alkalmazásának köszönhetők keletkezésüket. A fizikának mindig több és több terén látszik jogosultnak, a logikailag természetesnek látszó folytonosság helyett, oly megfontolásokat alkalmazni, melyeknél a főszerep bizonyos oszthatatlan egységekre jut. Ez a gondolatátmenet nyilvánul meg az elektromosságban, mely az oszthatatlan elektrónokkal, a Planck-féle sugárzási elméletben, mely az energiamennyiségekkel igyekszik a jelenségeket megmagyarázni. Hogy ezen elméletek a fizikai-chemiára mily nagy hatással voltak, beláthatjuk abból, hogy a rádióaktivitás jelenségeit, valamint az atom szerkezetét elektrónok nélkül elképzelni sem tudjuk; a szilárd testek fajhőjéről, valamint állapotegyenletéről való ismereteinket pedig az energiamennyiségeknek köszönhetjük. A tárgyalási mód is sok tekintetben megváltozott. A tisztán thermodinamikai megfontolások helyett, mindinkább kezdik a statisztikai mechanika módszereit alkalmazni. Különös jelentőséget nyer ez a tárgyalás a molekulaelméletnél és a kolloidoknál, sőt a chemiai rokonságtan egyes fejezeteinél is.

Mint látjuk, a fizikai-chemiának legújabb korszaka tele van új eszmékkel; a kutatók maguk elé tűzött céljai, sőt sokszor a megvalósítás

eszközei is egészen újszerűek. Nem szorítkozhatunk ennél fogva, ha a munkálatok célját és a kutatás irányát teljesen át akarjuk érteni, a legutolsó évben történt haladásnak címjegyzékszerű közlésére, hanem ennek az egész korszaknak eseményeivel kell legalább főbb vonásokban megismerkednünk. E cél érdekében ezen első összefoglalásom a fizikai-chemia legújabb korszakában elért legfontosabb eredményeket ismerteti, tehát felöleli az 1906-tól 1916-ig terjedő időszakot. A könnyű áttekinthetőség kedvéért a fizikai-chemia haladását öt fejezetben fogjuk tárgyalni és pedig:

1. *Általános anyagelmélet* (atóm, atómbomlás, rádióaktivitás, molekula).
2. *Stöchiometria* (gázok, folyadékok, állapotegyenletek, oldatok, kolloidok).
3. *Rokonságtan* (egyensúly, reakciósebesség). 4. *Elektrochemia*. 5. *Fotokemia*.

Általános anyagelmélet.

Az atóm. Az érdeklődés középpontjában az atómszerkezetének kérdése áll. A rádióaktív jelenségek vizsgálata a Rutherford-Soddy-féle atómszétesési elmülethez vezetett, mely a chemiai atómszerkezet oszthatatlanságának elmületevel szemben, az atómszerkezet bizonyos szerkezetet tulajdonít. Ennek folyományaképp különféle elmületeket állítottak fel, melyek több-kevesebb valószínűséggel igyekeztek az atómszerkezetére fényt deríteni. Rayleigh lord¹ föltevése szerint, az atómszerkezet igen sok elektrónból állnak, a pozitív és a negatív elektrónszám egyenlő, de csak az utóbbiaknak van mozgási szabadsága. Thomson J. J.² az atómszerkezetben lévő részecskék számát három különböző módszerrel ki is számítja. Az első módszer a gázok fénytörő képességét, a második a Röntgen-sugarak szétszóródását gázokban, a harmadik a β -sugarak abszorpczióját veszi alapul. Mindhárom módszer egybehangzóan azon eredményre vezetett, hogy a részecskék (corpusculum) számai a különböző elemeknél úgy aránylanak, mint az elemek atómsúlyai. A pozitív töltésű tömeg igen nagy, a körülötte keringő negatív részecskékhez képest. Stark³ az atómszerkezet elektrónszerkezetéből való szerkezetéből alapján igen beható elmületeket dolgozott ki, melylyel az elemek különböző vegyértékét igyekezik megmagyarázni. Bernoulli A. L.⁴ fölteszi, hogy az elemek egyetlen őanyagból disszociációs és kondenzációs termékei. Az atómsúly értéke csak középérték, éppúgy mint pl. a kén molekulasúlya. A kén ugyanis két, hat és nyolczatómos molekulából állván, a molekulasúlya ezek disszociációs egyensúlyából adódó középérték. Az őanyag disszociójára a tömeghatás törvénye és a thermodynamika alkalmazható és ezek segítségével az atómszerkezetekre is sikerül bizonyos egyenleteket megállapítani, melyek a tapasztalattal többé-kevésbbé megegyeznek. Nicholson⁵ atómmodellje Thomson-étől abban különbözik, hogy a pozitív töltés rendkívül kis térfogatot tölt be (a negatív elektrónszerkezet) és a pozitív töltésű mag körül keringenek az elektrónszerkezetek. A legegyszerűbb ilyen berendezések kis atómsúlyú elemekhez az ú. n. őselemekhez vezetnek, melyekből a periódusos rendszer többi elemei fölépíthetők. Nicholson kiszámítja elmülete alapján az őselemek színképét, melyek közül kettőnek, a *nebulium*-nak a ködfoltokban, *proto-fluor*-nak a nap koronájában sikerült megtalálni a színképét.

¹ Phil. Mag. (6) 11, 117.

² Phil. Mag. (6) 11, 769 Wilson-nal együtt. U. o, 21, 718 Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1140.

³ Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 5, 124.

⁴ Zeitschr. f. phys. Ch. 65, 391.

⁵ Phil. Mag. (6) 22, 864 Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 72, 49, 139, 176, 677, 739.

Az atomszerkezet fölsorolt elméletei tisztán spekulatív okoskodások eredményei. Rutherford-é¹ az érdem, hogy ez a kérdés is a valóság világába lépett, amennyiben olyan jelenségeket ismert föl egyenesen az atomok belső szerkezetétől függőknek, mik a kérdés kísérleti megközelítését eredményezték. Az anyagnak azon tulajdonságait, melyek az atomok belső szerkezetétől — az atómmagtól — függenek, *nukleáris tulajdonságoknak* nevezte, szemben a nem nukleáris tulajdonságokkal, melyek a mag körül keringő elektrónok számától és elrendezésétől függenek. Nem nukleáris sajátosságok pl. az elemek közönséges színképe, a kémiai, a mágneses sajátosságok stb. A belső magtól függő nukleáris tulajdonságok, a rádióaktív átalakulás és azok a jelenségek, melyeket az α - és β -sugarak szenvednek anyagi testeken való áthatolásuk alkalmával mint a surlódás következtében létrejövő sebességváltozás, szétszóródás és elhajlás; és végül az elemek Röntgen-színképe. Felhasználva e nukleáris tulajdonságokról való ismereteinket Rutherford olyan atómmoddellt szerkesztett, amely az elemek eddig még ismeretlen tulajdonságai tanulmányozásával kísérletileg is ellenőrizhető. Ezen kérdéssel foglalkozva Geiger és Marsden,² az α -részecskék szilárd elemek okozta eltérítését, Mayer F.³ az α -részecskéknek szilárd testek okozta szétszóródását, Rutherford és Nuttal⁴ pedig ugyane részecskék gázok okozta szóródását vizsgálták. A kísérletek eredményei összhangban voltak a Rutherford-féle atómmoddellel.⁵

Az atómmag pozitív elektromos töltése Geiger és Marsden szerint fent említett kísérleteiből következtetve összefüggésben van az elem atómsúlyával, amennyiben ez az érték $\frac{1}{2} A c$, hol A az illető elem atómsúlya e pedig az elektromosság eleme mennyisége. Ezzel szemben van der Broek⁶ az atómmag töltésszámát nem az atómsúly, hanem az elemek sorszáma függvényének tekinti. Az elemek sorszáma alatt azt a számot érti, mely az elemet a periódusos rendszerben való helyzete folytán megilleti, pl. a hidrogén az első elem, sorszáma 1, a hélium a második elem, sorszáma 2, a lithium a harmadik elem, sorszáma 3 s. i. t. Ezen elmélet alapján Darwin,⁷ de különösen Bohr⁸ a Rutherford-féle atómmoddell tovább fejlesztette. Az így előállított Rutherford-Bohr-féle atómmoddell alapján Bohr-nak sikerült a hidrogén spektrumát kiszámítani, mely jól egyezik a Balmer-féle tapasztalati úton készült egyenlettel. A Rutherford-Bohr-féle atómmoddell kísérleti ellenőrzésével az elemek Röntgen-színképe kapcsán Moseley⁹ szerzett érdemeket. Ő és Darwin számos fémnek rögzítették a Röntgen-spektrumát és azt találták, hogy ezek a spektrumok rendkívül egyszerűek és elemről-elemre meglepő egyszerű módon változnak. Minden elem Röntgen-spektruma jellemző vonal rezgési számának olyan függvényét állíthatjuk elő, mely az elem sorszámát adja, ugyanabban az értelemben, mint az fentebb megállapítottak. Bár későbbi vizsgálatokból¹⁰ kiderült, hogy a Röntgen-

¹ Phil. Mag. (6) 21, 669.

² Phil. Mag. 25, 604.

³ Ann. Phys. 41, 931.

⁴ Phil. Mag. 26, 702.

⁵ Az egész kérdéstről jó áttekintést nyújt a londoni Royal Society 1914 márczius 9-iki üléséről szóló jelentés. A kérdéshez hozzászóltak: Rutherford, Moseley, Nicholson, Soddy, Hicks.

⁶ Phys. Zeitschr. 14, 32; Phil. Mag.

27, 455, 28, 630.

⁷ Phil. Mag. 23, 907, 25, 207, 27, 499.

⁸ Phil. Mag. 25, 10, 26, 1, 476, 857, 27, 506.

⁹ Phil. Mag. 26, 210, 1064, 27, 703.

¹⁰ Rohman: Phys. Z. 15, 715; Seemann: u. o. 794; Rawlinson: Phil. Mag. 28, 274; Malmer: u. o. 787.

spektrumok nem olyan egyszerűek, mint azt Moseley kezdetben vélte, de bizonyos igen erős vonalak minden elemnél feltűnnek, melyek rezgésszáma az elemek sorszámának négyzetgyökével arányos. Így sikerült megállapítani egyes elemek helyzetét, melyeket atómsúlyuk alapján a periódusos rendszerben elhelyezni nem lehetett. Így Moseley szerint a *Ni* a *Co* után következik, (*Co* sorszáma 27, *Ni* sorszáma 28 atómsúlyuk $Co = 58.97$, $Ni = 58.68$), de Broglie¹ szerint a jód a tellur után (*Fe* sorszáma 53, *J* sorszáma 54, atómsúlyuk $Te = 127.5$, $J = 126.9$), holott atómsúlyuk alapján tulajdonságuknak megfelelő helyezni nem lehetett. Az elemeknek ilyen módon előállított sorszáma tehát biztosabb eszköznek bizonyult az elemek természetes helyének megállapításánál, mint az elemek atómsúlya.

A viszonyosság elvének megfelelően a periódusos rendszerben elfoglalt helyzetéből viszont az elemek sorszáma is meghatározható. Ehhez azonban az elemek abszolút számának ismerete szükséges. Ebből kifolyólag újból fölmerültek törekvések, hogy a napkorona és ködfoltok ismeretlen vonalainak, melyeket már Nicholson ismeretlen kis atómsúlyú elemek vonalainak tartott, hovátartozóságát megállapítsák. Bourget, Buisson és Fabry² interferométerrel vizsgálták az Orion ködeit és abban a Nicholson-féle archonium jelenlétét megállapították. A rádióelemek hovátartozóságával Rausch H. v. Traubenberg³ foglalkozott. A ritka elemek sorszámának meghatározása még bizonyos nehézségekkel jár.

A nem nukleáris tulajdonságokról, melyek a belső mag körül forgó elektrónok egyensúlyától függnek, a Rutherford-féle atómmodell nem sok fölvilágosítást ad. Bohr a már említett dolgozataiban igyekezett a mennyiségek elméletének alkalmazásával e jelenségekre is némi világosságot deríteni. Kivüle Peddie,⁴ Laude⁵ és Widdington⁶ foglalkoztak a kérdéssel.

A régi Proust-féle feltevés, mely szerint az összes elemek a hidrogén sűrűsödéséből keletkeztek, Hardin W. D. és Wilson E. D.⁷ elméletében nyert felújítást. Az elemek atómsúlyai a hidrogén atómsúlyának többszörösei. Az egész számú többszöröstől való eltérés, mely állandó és kb. 0.77% úgy fogható föl, mint csomagolási effektus (Pack-effekt). Elméletüket később oda módosították, hogy az elemek a hidrogén és a hélium sűrűsödéséből keletkeztek. Fajans-nak⁸ ugyanaz a nézete. Az atómszerkezet kérdésével még számosan foglalkoztak, a munkálatok tárgyalására nem terjeszkedhetünk ki, legyen elég a dolgozatokra utalnunk.⁹

Nem hiányoznak olyan dolgozatok sem, melyek az atómhipotézis mellőzésével igyekeznek a chemia törvényeit fölépíteni. Ostwald,¹⁰ Benedict,¹¹ Wald¹² és Nasini¹³ igyekeznek egy-egy dolgozatukban a stöchiometria törvényeit atómhipotézis nélkül magyarázni. Mi sem jellemzőbb az ily irányú

¹ Compt. rend. 158, 1785.

² Compt. rend. 158, 1017, 1269.

³ Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen, 1915, S. 28.

⁴ Phil. Mag. 27, 257.

⁵ Physik. Z. 15, 793.

⁶ Proc. Roy. Soc. London 85, 323.

⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1367, 1886, 1396. Phil. Mag. 30, 723.

⁸ Verb. d. deutsch. phys. Ges., 1916, 15, 240.

⁹ Traube J.: Phys. Z. 10, 667;

Katayama: Chem. Centralbl. 1912, II. 1890; Radulescu: u. o. 1912, II. 1418; 1913, II. 922; Daubier: Journ. chim. phys. 11, 265; Guye: u. o. 267; Bilecki: Zeit. f. phys. Ch. 82, 249; Crehore: Phil. Mag. 26. 25; Wilde: u. o. 732, Collins Chem. News 107, 99.

¹⁰ Journ. of the Chem. Soc., London 85, 106.

¹¹ Zeitschrift f. anorg. Ch. 49, 298.

¹² Chem.-Ztg. 30, 963.

¹³ Garr. chim. ital. 36, I. 540.

törekvések meddőségére mint az, hogy Ostwald¹ egyik későbbi dolgozatában az atomtheória elleni ellenvetéseit feladja.

Atombomlás, rádióaktivitás. A rádióaktív jelenségek Rutherford-Soddy-féle² atombomlás elméletével való magyarázata újabb és újabb beigazolást nyert. Az esetleges más nézetek és megfontolások olyan kísérleti eredményeknek köszönhetőek keletkezésüket, melyekhez bizonyos hibaforrások elnézésével jutottak. Így Ramsay, Rutherford-dal ellentétben azt állítja, hogy az α -részecskék nem héliumatómkból állanak. Az α -részecskéknek az emanáció atómjaihoz való ütközéséből, ha az emanáció egyedül van jelen, hélium keletkezik. Ha az emanáció-atóm vízmolekulával egyesült az α -sugarak hatására neon, réz jelenlétében pedig argon keletkezik. A rézből tisztán az α -sugarak hatására lithium, esetleg nátrium keletkezik; thoriumból, titánból, zirkonból, sőt ólomból is, pedig szén. Értekezéseit³ melyekben kísérleti eredményeiből ezen elméletét levezette, számos oldalról kritika tárgyává tették. Curie-né és Gletitsch,⁴ valamint Rutherford és Royds⁵ Ramsay kísérleteit nagy gondnal megismételték és eredményeik azoknak ellentmondó. Herschfinkel⁶ gondosan tisztított thoriumpéldányokból az α -sugarak hatására nem kapott széndioxidot, miből azt következteti, hogy Ramsay kísérleteinél szennyezésképpen jelenlévő thoriomoxalátból keletkezett a széndioxid. Ramsay⁷ ezt a föltevést visszautasítja.

Hogy azonban a Rutherford-Soddy-féle elmélet inkább megállja a helyét és Ramsay nézetével egyedül áll, azt a kutatók egész sora bizonyítja. Így Giesel⁸ kimutatja, hogy a rádiumból hélium keletkezik. Bragg,⁹ Hahn O.¹⁰ és Rutherford¹¹ a rádióaktív anyagok α -sugárzását vizsgálva arra az eredményre jutottak, hogy az α -részecskék kezdeti sebessége a különböző rádióaktív anyagoknál különböző, de a tömegnek a töltéshez való viszonya mindezeknél 2-vel egyenlő. Minthogy más kísérletekből kitűnt, hogy az α -részecskék 2 töltéssel bírnak, ebből következik, hogy tömegük megegyezik a hélium tömegével, azaz minden olyan rádióaktív átalakulásnál, mely α -sugárzással jár, hélium keletkezik. Ennek megfelelőleg a hélium keletkezését aktiniumból Debiérne-nek, polóniumból Greinacher-nak, sikerült kimutatnia. Héliumnak a rádiumból való keletkezéséhez Rutherford és Rodys¹² és később Boltwood és Rutherford¹³ szolgáltatott újabb bizonyítékot minden körülményekkel véghezvitt kísérletükkel. Meghatározták, hogy 1 g rádiumból 1 év alatt 156 kcm hélium keletkezik. Az 1 mp. alatt kilövellt α -részecskék számából számított érték 158 kcm. Annak a bizonyítására, hogy az α -részecskéknek tényleg 2 pozitív töltésük van Regener¹⁴ és Geiger¹⁵ végeztek kísérleteket. A kísérleti eljárás az α -részecskék megszámlálása volt; Regener az α -részecskéknek

¹ Zeitschr. f. phys. Ch. 64, 509.

² Rutherford-Soddy-féle atombomlási elméletet lásd: Weszelsky Gyula, Magyar Chemiai Folyóirat, XVIII., 154, 171.

³ Camerón-nal együtt Journ. Chem. Soc. London 91, 1593; Usher F. d.-val együtt Journ. Amer. Chem. Soc. 95, 624; Berichte d. deutsch. chem. Ges. 42, 2920.

⁵ Compt. rend. 147, 345.

⁶ Phil. Mag. 16, 812.

⁷ Compt. rend. 153, 255.

⁸ Compt. rend. 153, 373.

⁹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2244.

¹⁰ Phil. Mag. (6) 11, 617, 754.

¹¹ Phil. Mag. 12, 82, 793; Phys. Zeitschrift 7, 456, 557.

¹² Phil. Mag. 12, 124, 348, 371.

¹³ Phil. Mag. 17, 281.

¹⁴ Phil. Mag. 22, 586.

¹⁵ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 10, 78.

¹⁶ Jahrb. f. Rad. u. Elektronik 5, 408.

czinkszulfid ernyőhöz való odaütődésével létrehozott felvillanásokat számlálta meg, Rutherford és Geiger pedig az α -részecskék számának meghatározására elektromos módszert alkalmaztak.

Az α -sugarak terjedési sebessége és hatótávolsága a különböző rádióaktív átváltozásoknál különböző. Geiger és Nuttall¹ figyelemreméltó összefüggést fedeztek föl a rádióaktív elemek élettartama, vagyis az ezt kifejező bomlási állandó és a belőle keletkező α -sugarak hatótávolsága között. Az összefüggés a következő:

$$\text{bomlási állandó} = k (\text{hatótávolság})^n$$

hol k és n állandók; és pedig k a különböző rádióaktív családoknál különböző, míg n értéke ugyanaz. Geiger és Nuttall² meg is határozták néhány α -sugárzás hatótávolságát, különösen a thoriumsorozat tagjait és a fent megállapított összefüggést érvényesnek találták.

Svinne³ a bomlási állandó és az α -részecskék kezdeti sebessége⁴ között talált összefüggést:

$$\text{bomlási állandó} = a + b (\text{kezdősebesség})^n;$$

itt a és b állandók a értéke ebben az egyenletben is a különböző rádióaktív családokban különböző, b azonban egyenlő. Az n értéke legtöbbször 1. Wilson H. O.⁵ elméleti fejtegetésében a bomlási sebességet reakciósebességnek fogja föl, az α -részecskék kezdő sebességét pedig egy új fogalommal az atómhőmérséklet fogalmával hozza kapcsolatba. Gondolatmenete a következő: az α -részecskék kezdő sebessége egyenlő azzal a sebességgel, melylyel az α -részecskék az atómon belül mozgásukat végzik. A kinetikai gázelmélet értelmében a gázmolekulák sebessége a hőmérséklet függvénye, ugyanebben az értelemben tehát az α -részecskék kezdő sebessége az atómhőmérséklet függvénye. A bomlási sebesség és atómhőmérséklet között, felhasználva a reakciósebesség és hőmérséklet között ismeretes összefüggést, egyenletet vezet le, mely Geiger és Nuttall képletétől egy tagban különbözik és a tapasztalati tényekkel jó összhangzásban van. A β -sugárzásra nézve hasonló összefüggést megállapítani nem sikerült, minek Rutherford⁶ szerint az az oka, hogy bár azoknál a rádióaktív átalakulásoknál, melyek β -sugárzással járnak, csak egy bizonyos jellemző β -sugárfaj keletkezik éppen úgy, mint az α -sugárzásnál, de ez a β -sugár keresztülhaladva a rádióaktív elem atómjain bizonyos fokozatos változásokon megy keresztül, miáltal különböző fajú β -sugarak egész sora keletkezik, mely az illető rádióaktív elem β -sugárzásának mágneses szinképét szolgáltatja. A különböző sebességű β -sugarak mágneses szinképe ennek megfelelőleg bizonyos szabályszerűséget mutat, mit Rutherford és Robinson⁷ észleltek.

A β -sugarak sebességük változtatása közben γ -sugarak keletkezésére adnak impulzust. Minden egyes rádióelemnél a fellépő γ -sugarak azonosak a rádióelemnek megfelelő X -, vagy a katódsugarak hatására kisugárzott Röntgen-sugarakkal. (Moseley szerint az elemek jellemzésére legalkalma-

¹ Phil. Mag. 22, 613.

² Phil. Mag. 23, 439; 24, 647.

³ Phys. Zeit. 13, 14; 14, 145.

⁴ Megjegyzendő, hogy a hatótávolság

a kezdősebesség harmadik hatványával arányos.

⁵ Phil. Mag. 23, 981.

⁶ Phil. Mag. 24, 453, 893; 28, 305.

⁷ Phil. Mag. 26, 717.

sabbak az elemek Röntgen-spektrumai.) Richardson¹ kimutatta, hogy a β -sugarak hatására tényleg a jellemző Röntgen-sugárzás lép föl. A γ - és β -sugarak között azonban kölcsönhatás van. Robinson és Rawlinson² kimutatták, hogy a γ -sugarak hatásának kitett ólom β -sugarakat bocsát ki magából. Ezen β -sugárzás mágneses színeképe megegyezik az ólommal izotop³ *Ra B* β -sugárzásának mágneses színeképével. Nemcsak a β -, hanem az α -sugárzás is képes másodlagosan γ -sugárzást létrehozni. Ilyen γ -sugárzást észlelt Chadwick és Russel⁴ az ólumnál, mely rádióaktív átalakulásánál csak α -sugarakat termel.

A rádióaktív elemek β - és γ -sugárzásának mágneses színeképét, tekintve a dolog elméleti fontosságát, sokan mérték. Legyen elég ezen a helyen csupán a dolgozatokra utalnom.⁵

A rövid élettartamú rádióaktív elemek elválasztására és tisztán való előállítására Hahn és Meitner⁶ dolgoztak ki módszert. A robbanásszerű bomlásnál a negatív elektrónok felszabadulnak, a visszamaradó atom töltése pozitív és ellenkező irányú sebességet nyer, tehát a vákuumban a szemben fekvő fémlemezhez ütődik különösen akkor, ha az negatív elektromossággal van feltöltve. Ezen a módon sikerült a thorium *D*-t előállítani. Svedberg Th. és Strömholm D.⁷ az izomorfizmus jelenségét használják fel kismennyiségű rádióaktív anyagok jellemzésére. A thorium *X* az oldatából rádium- és ólomsókkal kristályosodik ki; az aktinium a lanthánnal, a rádióaktinium a thoriummal, az aktinium *X* az alkáli földfémekkel izomorf. Felhasználható a rádióaktív elemek leválasztására a kovasavon való adszorpcziójuk is, mely jelenséget Eblér és Fellner⁸ tanulmányozták. Az igen rövid periódusú elemek kimutatására még Moseley és Fajans dolgoztak ki módszert. Ezen módszerekkel sok igen rövid élettartamú elem kimutatása sikerült. Így Rutherford és Geiger⁹ megállapították, hogy a thoriumból és aktiniumból két igen rövid élettartamú elem a thorium *A* és az aktinium *A* keletkezik, melyeknek félideje 0.14, illetve 0.002 mp.

Érdekes jelenséget írt le Fajans.¹⁰ Ő ugyanis azt találta, hogy a *RaC* nem egységes, hanem *RaC₁* és *RaC₂*-ből áll. Azonban a *RaD* nem a *RaC₂*-ből, hanem a *RaC₁*-ből keletkezik, szóval a *RaC₁* kétféle rádióaktív átalakulást szenved egyidejűleg *RaC₂* és *RaD* keletkezésén. Antonoff¹¹ hasonló elágazású bomlást észlelt az uránnál, melyből az *UX* mellett egyidejűleg *UY* is keletkezik. A thorium-sorozatban a thorium *C*-nél hasonló elágazás lép föl (Marsden és Barrath).¹²

A rádióaktív elemek fizikai tulajdonságainak megismerésében is történt haladás. Ramsay¹³ az emanáció forráspontját és kritikus hőmérsékletét határozza meg. Debiérne¹⁴ meghatározza a rádium-emanáció molekulásúlyát és azt a dezagregáció elméletnek megfelelően közelítő megegye-

¹ Chem. Zentr. 1914, II. 1338.

² Phil. Mag. 28, 277, 281.

³ Az izotopia fogalmát I. 10. oldal.

⁴ Proc. Roy. Soc. 88, 217.

⁵ Bayer, Hahn és Meitner: Phys. Zeit. 11, 488; 12, 273; 14, 321; 15, 649. Danysz: Ann. chim. phys. 30, 241. Richardson: Phil. Mag. 27, 252. Russel és Chadwick: Phil. Mag. 27, 112. Rutherford és Antrade: Phil. Mag. 28, 263. Moseley és Robin-

son: Phil. Mag. 28, 327. Schmidt: Phil. Mag. 28, 527.

⁶ Phys. Zeitschr. 10, 422.

⁷ Ztschr. f. anorg. Chem. 61, 338, 63, 197.

⁸ Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 1

⁹ Phil. Mag. 22, 201, 621.

¹⁰ Phys. Zeitschr. 12, 369; 13, 699.

¹¹ Phil. Mag. 22, 419.

¹² Phys. Zeitschr. 13, 193.

¹³ Journ. Chem. Soc, London, 95, 1973.

¹⁴ Compt. rend. 150, 1740.

zessel 220-nak találja. Leslie¹ a thorium- és aktinium-emanáció diffúzióját tanulmányozza levegőben és azt találta, hogy a két anyag diffúziósebessége egyenlő. Ramsay és Gray² igen érzékeny mikromérleg segítségével, a *niton* (rádium-emanáció) gőzsűrűségét és ebből molekulatömegét határozták meg. Ugyancsak Ramsay és Gray³ meghatározták a rádium atómsúlyát és azt 226.36-nak találták. Hönigschmid⁴ meghatározásában ugyanez az érték 225.95. A niton abszorpcziós együtthatóját vízben és más oldószerekben Royle⁵ és Ramstedt⁶ mérték. A rövid életű aktinium-emanáció oldékonyságával különböző oldószerekben és adszorpcziójával szénen Hevesy⁷ foglalkozott. A thorium-emanáció molekulatömegének értékéül Leslie 200 körüli értéket kapott.

A rádióelemek kémiai tulajdonságait vizsgálva Schrader⁸ kimutatta, hogy az aktinium *B* és *C*, klór, bróm, klórhidrogén, brómhidrogén, jelenlétében folyósabb lesz; a rádium, aktinium és thorium *B* és *C* termékei hidrogén jelenlétében folyósabbak, mint oxigén jelenlétében, a mi arra mutat, hogy ezek az elemek mind fémek, melyeknek az oxidjai nehezebben folyósíthatók, mint maguk a fémek. A rádióelemek elektrochemiai jellemével Hevesy⁹ foglalkozott. Kimutatta, hogy a Lucas-Lerch-féle törvény, mely szerint a bomlási sorozatban való egymásutánosság maga után vonná a feszültségi sorozatban való egymásutániságot — minden rádióaktív átváltozásnál nemesebb jellemű elem keletkezvén — nem felel meg a valóságnak. A *RaA* könnyebben leválasztható oldatából mint a *RaB*, de nehezebben mint a *RaC*. A rádium *B*, az aktinium *B* és a thorium *B* egymáshoz hasonlóak és csak magas negatív potenciálra válnak le, a *C* termékek ellenben alacsony potenciálú pozitív vagy negatív fémlémezre is kiválnak. Nernst egyenletének felhasználásával Hevesy diffúziós kísérleteivel meghatározta a rádióelemek vegyértékét.

A rádióelemek elektrochemiai viselkedése alapján Hevesy¹⁰ más jelenségek és megfontolások alapján Soddy,¹¹ Fajans¹² és Russel¹³ a rádióaktív átalakulásoknál a következő törvényszerűséget állapították meg: az α -sugárzással járó átalakulásnál a keletkező elem vegyértéke 2-vel kevesebb, a periódusos rendszerben 2 oszloppal balra esik, ennek megfelelően pozitívabb jellemű. A β -sugárzással járó átalakulásoknál a keletkező elem vegyértéke 1 egységgel nagyobb a periódusos rendszerben egy oszloppal jobbra esik, tehát nemesebb. Az α -átalakulásoknál, héliumatóm hasadván le az elem atómsúlya négygyel kisebb; β -átalakulásoknál az elem atómsúlya nem változik.

A Hevesy-Fajans-féle jellemváltozási elméletnek szép bizonyítéka a Fajans és Göhring¹⁴ által fölfedezett *UrX₂*. Mielőtt e fölfedezés történt az urán átváltozási sémája a következő volt:

¹ Phil. Mag. 24, 637.

² Compt. rend. 151, 126, Proc. Roy. Soc. 84, 536.

³ Proc. Roy. Soc. 86, 270.

⁴ Wien. Monatschr. 33, 253.

⁵ Phil. Mag. 22, 840.

⁶ Le Radium 8, 253.

⁷ Phys. Zeitschr. 12, 1214.

⁸ Phil. Mag. 24, 125.

⁹ Phil. Mag. 23, 628; Phys. Zeitschr.

13, 672.

¹⁰ Phys. Zeitschr. 14, 49; Phil. Mag. 25, 390.

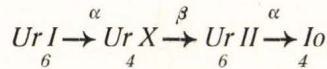
¹¹ Chem. News 107, 97.

¹² Journal Chemic. Soc. 103, 381, 1052.

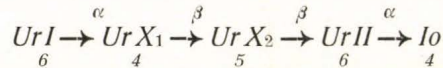
¹³ Wien. Monatschr. 34, 1393; Phys. Zeitschr. 15, 797.

¹⁴ Phys. Zeitschr. 14, 49; Phil. Mag. 27, 586.

¹⁴ Phys. Zeitschr. 14, 877.



Eszerint az $Ur X$ β -sugárzással átalakul a kettővel nagyobb vegyértékű $Ur II$ -vé. Ez fönti elmélet szerint nem lehetséges, mert β -sugárzással csak egy vegyértékkel magasabb vegyértékű elem keletkezhetik. Ezt a fel fogást igazolta a közbeeső $Ur X_2$ fölfedezése, mely 5 vegyértékű. Ez β -sugárzással keletkezik a 4-vegyértékű $Ur X$ -ből és β -sugárzással alakul át a 6-vegyértékű $Ur II$ -vé. Ezek után az urán átalakulási sora így alakul:



A jellemváltozási elmélet alapján a rádióelemek a periódusos rendszerbe Fajans szerint a következőképpen helyezhetők el.¹

0	II	III	IV	V	VI
		TC 204·4 Akt D ThD ₁ 208·4 RaC ₂ 210·5	Pb(RaG)206·5 ThD ₂ 208·4 RaD 210·5 Akt B Th B 212·4 RaB 214·5	Bí 208·4 Ra C ₂ 210·5 Akt C Th C ₁ 212·4 Ra C ₁ 214·5	Ra F 210·5 Th C ₂ 212·4 Ra C' 214·5 Akt A Th A 216·4 Ra A 218·5
Akt Em Th Em 220·4 Ra Em 222·5	Akt X Th X 224·4 Ra 226·5 MesThI 228·4	Akt MesThII 228·4	Ra Akt Ra Th 228·4 Io 230·5 Th 232·4 Ur X ₁ 234·5	Ur X ₂ 234·5	Ur II 234·5 Ur I 238·5

Ezen táblázatban szembe tűnő, hogy az eddigi ismereteinknek megfelelő egy elem helyén, az elemek egész csoportját látjuk. Ezeket az elemcsoportokat Soddy *izotop*-elemeknek, Fajans *plejád*-oknak nevezte el. Az egy plejádba tartozó elemek, atómsúlyuktól eltekintve, egymáshoz minden tekintetben hasonlóak, egymástól semmiféle kémiai úton el nem választhatók, szinkéjük, sőt Röntgen-szinkéjük és ennek megfelelően rendszámuk megegyezik. Erre vonatkozó kísérleti bizonyítékokat szolgáltatott: Fleck,² ki rendszeresen megvizsgálta az izotop-elemek elválaszthatatlanságát és az elmélettel összhangzásban azt találta, hogy az aktinium és mezothorium II, a thallium és aktinium D, a rádium A és a rádium F egymástól kémiai úton el nem választhatók, Hevesy és Paneth,³ kik a rádium D és az ólom elválaszthatatlanságát mutatták ki a legkülönbözőbb módon. Többek közt mérték az $PbO_2/RaDo_2$ láncz elektromotoros erejét és azt O-nak talál-

¹ A rádióaktív elemek atómsúlyait az urán és thórium jól ismert atómsúlyából a Hevesy-Fajans-törvény alapján számítottuk ki. Az aktinium átváltozási sorozat elemeinek az atómsúlya az

aktinium atómsúlyának bizonytalansága miatt nincsenek feltüntetve.

² Journ. Chem. Soc. 103, 381, 1052.

³ Wien. Monatschr. 34, 1093; Phys. Zeitschr. 15, 797.

ták. Rutherford és Andrada¹ a *RaB* sugárzásának szinképét összehasonlították a vele izotop-ólom *X* spektrumával és azt találták, hogy a két szinkép teljesen megegyezik.

A rádium átváltozási sorozat végső tagja a *RaG*, melynek atómsúlya 206·5, izotop a thorium átváltozási sorozat végső tagjával a thorium *D₂*-vel, melynek atómsúlya 208·4. Ebbe a plejádba tartozik a természetes ólom is, melynek atómsúlya 207·1. Lember² meghatározta az uránérczekben található ólom (*RaG*) atómsúlyát, Soddy és Hymán³ pedig a thorium-érczekben található ólomét (*ThD₂*) és azt a theóriával megegyezőleg 206·6, illetőleg 208·4-nek találták. Ebből azt lehetne következtetni, hogy a természetes ólom (atómsúlya 207·1) a rádió-ólmom és thorium-ólmom keveréke, mely föltevésnél természetesen fölvetődik a kérdés, hogy vajjon közönséges ismert elemek nem-e izotop elemek keverékei?

Ennek a felfogásnak kedvezne az a régi, először Campbell-től⁴ hangoztatott nézet, hogy az összes elemek bizonyos mértékig rádióaktívak. Az erre vonatkozó vizsgálatok azonban tagadó eredményre vezettek. Csakis a káliumról és rubidiumról sikerült eddig kétségtelenül kimutatni, hogy kis mértékű önálló rádióaktivitásuk van. A kérdés behatódó tárgyalása nem szükséges, legyen elég a hozzá szóló irodalomra hivatkozni.⁵

A molekula. A kinetikai gázelmélet és a statisztikai mechanikai eredményeinek kísérleti alapon való ellenőrzése jellemzi e téren a kutatást. A kísérleti módszer főleg két elven alapszik. Az első módszer az ultramikroszkóp alkalmazásának köszönheti létrejöttét és egyenesen a részecskék megfigyelésével akar eredményhez jutni; a második a nagy érzékenységű elektromos módszerekre támaszkodik, tehát csak elektromosan töltött részecskéknél jöhet tekintetbe.

Perrin J.⁶ kísérleteiben az előbb említett módszerhez folyamodott. Gummitüti és mastix emulziót készített és azt frakcionáltan addig centrifugálta, míg majdnem tökéletesen egyenlő dimenziójú emulziót kapott. A részecskék nagysága különböző kísérleteinél 0·1—1 μ között váltakozott. Ezekben az emulziókban az ultramikroszkóp segítségével meghatározta az Avogadro állandó értékét, *N*-t, mely egy gramm molekula anyagban foglalt molekulák számértékét fejezi ki. Az *N* kiszámítására három jelenséget figyelt meg és pedig:

1. az egynemű emulzióknak a gravitációs térben történő koncentráció eloszlását;
2. a diffúzió folytán meghatározott idő alatt való elmozdulást;
3. a Brown-féle mozgást.

A megfigyelések számértékeit Einstein-nak a kinetikai gázelméleten nyugodt erre vonatkozó egyenleteibe behelyettesítve, az első jelenség alapján *N* értékéül 70·5 · 10²², a második alapján 71·5 · 10²² és végül a harmadik alapján 65 · 10²² értéket kapott. Egy későbbi dolgozatában⁷ nagyobb gon-

¹ Phil. Mag. 27, 854.

² Zeitschr. f. anorg. Ch. 88, 429.

³ Journ. Chem. Soc. 105, 1402.

⁴ Jahrb. Rad. u. Elek. 2, 434.

⁵ A. Wood: Proc. Cambr. Phys. Soc. 14, 15, 211; Mc. Lennan: Phys. Zeitschr. 8, 556; Ruer és Levin: Ú. o. 10, 576; Campbell: Proc. Cambr. Phys. Soc. 15, 11; Strong: Amer. Chem. Journ. 42, 147; Henriot: Compt. rend. 148, 910, 150, 1757; Le Radium 7, 40; Ann. Chin. Phys. 25, 377; 26, 54; Elster és Geitel: Phys. Zeitschr. 11, 275.

⁶ Compt. rend. 146, 967; 147, 475, 530; Kolloidchem. Beihefte I, 6. és 7. füzet.

⁷ Compt. rend. 112, 1380.

dossággal végrehajtott kísérleteiből $N = 68 \cdot 8 \cdot 10^{22}$ -nek adódik.¹ A gummi-gutti glicerines emulziójában ugyanezen jelenségeket észelve² N értékét kielégítő megegyezéssel $64 \cdot 10^{22}$ -nek találja.

Einstein és Smoluchowski a kolloidok diffúziós együtthatója, a részecskék átmérője és a szuszpenzió közeg belső surlódása között matematikai összefüggést állapítottak meg. Svedberg Th.³ meghatározta a kolloid aranyoldatban az arany részecskék diffúzió sebességét és ebből Einstein egyenletével kiszámítva a részecskék átmérőjét ezt megegyezőleg Zsigmondy-nak az ultramikroszkóp segítségével meghatározott értékével $1 \mu\mu$ -nek találta. A fent említett egyenleteket az oldott gázok ismert diffúzió együtthatójára alkalmazva, kiszámította azok molekula átmérőjét. Az értékek mint következő táblázat mutatja, elég jó megegyezést mutatnak a kinetikai gázelméletből számított értékkel.

Oldott anyag	Molekula-átmérő		Kinetikai gázelmélettel számított érték
	Einstein egyenletével számítva	Smoluchowski egyenletével számítva	
Hidrogén	0·06	0·16	0·18
Oxigén	0·20	0·46	0·23
Klór	0·20	0·50	0·31
Bróm	0·32	0·76	—
Jód	0·52	1·20	—

Ugyancsak Svedberg⁴ a valódi oldatok és kolloidok fényelnyelését vizsgálva, arra az eredményre jut, hogy míg a valódi oldatoknál a fényelnyelés a koncentrációval és a rétegvastagsággal egyenes arányban áll, a kolloidoknál ez az arányosság megszűnik. A különbség azonban csak kvantitatív és nem kvalitatív. Így pl. a kolloid-aranyoldatoknál az összefüggés a részecskék kisebbedésével mindinkább közeledik a valódi oldatoknál megállapított összefüggéshez. Ebből arra lehet következtetni, hogy a valódi oldatokban a molekuláknak éppúgy, mint a kolloid-oldatokban valódi testi létezését kell tulajdonítani. Hasonló eredményre jut Coehn,⁵ ki a kolloidoknál föllépő ismeretes Tyndall-tüneményt takarmányozása közben azt találta, hogy az igen gondosan megtisztított nádcukoroldat hasonló jelenséget, tehát diszkontinuitást mutat. A diszperz rendszerek egy másik tulajdonsága, hogy elektromos erők hatására elmozdulnak. A nádcukor híg sósav jelenlétében szintén elmozdul a katód felé.

A kinetikai gázelmélet értelmében a homogén gázok ill. oldatok egyes helyein létrejövő koncentráció ingadozásokat szintén Svedberg⁶ tette vizsgálódásai tárgyává. Polóniumklorid oldatát cizinkszulfid ernyőre hozta és meghatározta azokat a villanásokat, amelyeket elhatárolt területen az α -részecskék okoztak. A másodpercenként ütköző α -részecskék száma nem

¹ Bicornum-mal együtt Compt. rend. 152, 1569.

² N értéke a Planck-féle sugárzási elméletből számítva $62 \cdot 10^{22}$, az α -részecskék számából és töltéséből (Rutherford) $62 \cdot 10^{22}$, a gázok belső surlódásából Reinganum egyenlete alapján (Rapenecker) $61 \cdot 6 \cdot 10^{22}$.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie 67, 105.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chemie 65, 624; 66, 752; 67, 249; 74, 413.

⁵ Zeitschr. f. Elektroch. 15, 652.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chemie 83, 151.

lehet mindig egyenlő, hanem az elméletnek megfelelően középértékek körül kell ingadoznia. Ezen ingadozásoknak számértékei a valószínűségi számítás alapján kiszámíthatók.¹ A megfigyelések a kinetikai gázelmélettel kitünő egyezést mutattak. Hasonló célú tüzetek maguk elé Svedberg és Inouye,² kik kolloid-aranyoldatban és gummi-gutti emulzióban ultramikroszkóp alatt megszámlálták azon részecskék számát, melyek optikailag határolt térfogatban másodpercenként megjelentek. A megállapított ingadozások Smoluchowski egyenleteivel csak nagy higitásban, kis átmérőjű részecskéknél mutattak megegyezést. Ebben az esetben a részecskékre érvényes a Boyle-Gay-Lussac gáztörvény. Nagyobb töménységben és nagyobb átmérőjű részecskéknél eltérések vannak, melyek az aransolnál nagyobbak, mint a gummi-gutti emulziónál. Az eltérések a van der Waals-féle egyenletekkel nem magyarázhatók. Illjin³ és Constantin⁴ hasonló irányú kísérletei Smoluchowski elméletének megfelelő értéket szolgáltatottak, viszont Westgreen⁵ és Lorenz és Eitel⁶ Svedberg eredményeivel egyértelműleg eltéréseket észleltek a Boyle-Gay-Lussac törvénytől. Ez utóbbiak szilárd testeknek gázokban való diszperziójában (füstökben) figyelték meg az ingadozásokat.

A molekulaelmélet még számos más dolgozatban nyert megerősítést. Seddig⁷ cinóberszuszpenziók Brown-féle mozgását vizsgálta, Illjin⁸ a szuszpendált részecskék a nehézségi erő okozta töménység változását, Brillouin⁹ a gummi-gutti részecskék diffúzióját nagy belső surlódású vízglicerinelegyekben, Seelis¹⁰ ugyanezen elegyekben a cinóber szuszpenziók Brown-féle mozgását, Westgreen¹¹ az aranyak és a szelénnek kolloid-oldatában a Brown-féle mozgását és a töménységnek a nehézségi erővel történt változását, Schidlof és Targonski¹² olaj és fém szuszpenzióknak Brown-féle mozgását. A mérések eredményei kielégítő megegyezést mutattak Einstein-nek idevágó formuláival.

A hipszometrikus egyenleteket, melyeket először hig kolloid-oldatokra alkalmazott Perrin, koncentráltabb oldatokra is kiterjeszti.¹³ A gravitációs térben való koncentrációváltozásra ebben az esetben nem érvényesíthetők van't Hoff törvényei, hanem azokat van der Waals szellemében módosítani kell. Ennek az elméletnek kísérleti ellenőrzésével Constantin¹⁴ foglalkozott és azt találta, hogy a van der Waals-féle a állandó negatív, összhangzásban a kolloidok stabilitásának azon elméletével, mely szerint a kolloid részecskék egyenlő előjelű elektromos töltést tartalmazván, egymást taszítják.

Az elektrochemiai egyenérték (96500 coulomb) és az Avogadro-féle állandó viszonya az elektromosság elemi mennyiségét szolgáltatván az összes mérések, melyek az N meghatározására szolgálnak, az elemi elektromos töltés kiszámítására is hasznosíthatók. Perrin méréseiből kiszámítva az elektromosság elemi mennyisége $e = 4.25 \cdot 10^{-10}$ (C. G. S. egységekben). Hogy tényleg ekkora-e a legkisebb elektromos töltés és ennél kisebb töltés nem létezik

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 77, 175.

² A számértékek ingadozásainak hatásaira Smoluchowski állapított meg egyenletet.

³ Chem. Zentrbl. 1911, II, 1095.

⁴ Compt. rend. 158, 1341.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chemie 83, 151.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chemie 87, 293, 434; Zeitschr. f. anorg. Chem. 87, 357.

⁷ Zeitschr. f. anorg. Ch. 73, 360.

⁸ Chem. Zentralb. 1912, II., 570.

⁹ Compt. rend. 154, 112.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Ch. 86, 682.

¹¹ Zeitschr. f. phys. Ch. 89, 63.

¹² Compt. rend. 162, 788.

¹³ Compt. rend. 158, 1168.

¹⁴ Compt. rend. 158, 1171.

állandó érdeklődéssel kísért és még mai napig sem teljesen tisztázott kérdés. Ehrenhaft¹ indifferent gázokban elektromos ívfénnyel elporlasztott ultramikroszkópos fémrészecskék esési sebességét tanulmányozta elektromos mezőben és sokkal kisebb elektromos töltéseket észlelt, mint az elektromosság elemi mennyisége. Przibram² kísérletei is ezt a tényt látszanak igazolni. Millikan³ gondosan végrehajtott kísérleteivel mikroszkópos kicsinségű olajcseppeknek esési sebességét tanulmányozta és a mindig tökéletesebben és tökéletesebben végrehajtott kísérlet végeredményül $e = 4 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$ értéket szolgáltatott. Fletcher,⁴ Regener,⁵ Schidlof és Murzynowska⁶ körülbelül hasonló módon berendezett kísérleteikben hasonló eredményeket kaptak. Valamivel kisebb értéket szolgáltatott e értékül az a kísérlet, melyet Roux⁷ kengyolócskákkal hajtott végre. A számérték $e = 4 \cdot 17 \cdot 10^{-10}$ jó egyezést mutat Perrin kísérleteiből számított értékkel.

Az az eltérés, illetve ellenmondás, mely Ehrenhaft kísérleti eredményei és Millikan és társai kísérletei között mutatkozott hosszas vitára adott alkalmat. Főleg Ehrenhaft kísérletei ellen hangzott fel számos kritika. Az eltérés oka Regener⁸ szerint az elektromos mező nem teljes egyenletessége. Joffe⁹ szerint, hogy a kis fémrészecskék nem rendelkeznek azokkal a tulajdonságokkal, melyek alapján a számítások történtek, nevezetesen nem gömbalakúak és bizonyára tartalmaznak ultramikroszkópos részekenél kisebb részeket is, melyek nem figyelhetők meg, de a megfigyelhető részek mozgását befolyásolják. Ezekre a támadásokra Ehrenhaft¹⁰ számos dolgozatban felelt meg. Konstantinovszky¹¹ az Ehrenhaft-féle kísérleteket még kisebb részecskéjű fémköddökkel megismételte és az elektromosság elemi mennyiségének $1/50 - 1/100$ részét észlelte töltés gyanánt. Ezen kísérlete alapján az elektromosság atómisztikus elméletét nem fogadja el.

Ezen nem egybehangzó eredmények ellenére a rádióaktív jelenségek és a katódsugarak tanulmányozása alapján a negatív töltésű elektron létezését el kell fogadnunk; a pozitív töltésű elektron önálló létezése kétséges és a kísérletek inkább azon felfogás mellett döntenek, hogy nem léteznek. Wien W.¹² kísérlete szerint a csősugarakban a pozitív részecskék tömege megegyezik, a vákuumszóben lévő gáz atómjainak tömegével. Ugyanezt tapasztalták Thomson,¹³ Gehrcke és Reichenheim.¹⁴ Richardson¹⁵ a fémek által magas hőmérsékleten kibocsátott pozitív töltésű elektromos részecskéket az úgynevezett *thermion*-okat tanulmányozta és azt találta, hogy a *thermion*-ok tömege megegyezik a nátrium atóm tömegével. Ebből következteti, hogy az általa vizsgált fémek nátriumot tartalmaznak szennyezésképpen. Alkáli sóval bevont platinadrót az alkáli fém atómjainak megfelelő tömegű *thermion*-okat bocsát ki magából.

Meg kell még emlékeznünk azokról a nagy pontosságú kísérletekről, melyekkel Landolt¹⁶ az anyag megmaradásának törvényét ellenőrizte. A mérőeszközök tökéletesedésével a régi Lavoisier-féle kísérletek nem elé-

¹ Phys. Zeitschr. 11, 619; 12, 94, 261.

² Phys. Zeitschr. 12, 62, 260; 13, 106.

³ Phys. Zeitschr. 12, 61; 14, 791.

⁴ Phys. Zeitschr. 12, 61; 14, 791.

⁵ Phys. Zeitschr. 12, 202.

⁶ Phys. Zeitschr. 12, 135.

⁷ Compt. rend. 156, 304.

⁸ Phys. Zeitschr. 12, 135.

⁹ Phys. Zeitschr. 12, 268.

¹⁰ Ann. d. Phys. 44, 657; Wien. Akad. d. Wiss. 123, II, A. 53; Ph ys. 2, 15, 952; Compt. rend. 158, 1071.

¹¹ Ann. Phys. 46, 261; 48, 57.

¹² Ann. d. Phys. 27, 1025.

¹³ Phil. Mag. 16, 657.

[209.

¹⁴ Zusammenfas. Naturw. Rundsch. 23,

¹⁵ Phil. Mag. 20, 545, 981, 999.

¹⁶ Ztschr. f. phys. Chem. 55, 589; 64, 581.

gítették ki az igényeket, tehát szükségesnek látszott az elérhető legnagyobb pontosságot elérni ezen kérdés tisztázására. A kísérletek végrehajtása arra az eredményre vezetett, hogy az anyag megmaradásának törvényétől való eltérés a kísérleti hibák határain belül esik. Ez a hiba Landolt-nál körülbelül $0.5 \cdot 10^{-6}$. Még nagyobb pontossággal hajtott végre hasonló méréseket Manley,¹ ki kimutatta, hogy kémiai reakcióknál a súlyváltozás kisebb mint az összsúlynak $1 \cdot 10^{-8}$ része.

Az arylzsírsavak szintézise.²

Irta: *Mauthner Nándor.*

Egynéhány éve közzétettem³ a fenilzsírsavak oly általános szintézisét, amelynél kiindulási anyagul arómás aldehideket szolgálnak. Az aldehideket Erlenmeyer-féle eljárással hippursavval a megfelelő azlaktonokká alakítjuk, az utóbbi vegyületeket híg nátronlúggal hidrolizáljuk és a keletkező fenilpiroszöllősavakat, előzetes elkülönítésük nélkül, hidrogén-szuperoxid-oldattal a megfelelő fenilzsírsavakká alakítjuk át. Az arómás aldehidek szintézise Gattermann és Grignard munkálataival igen nagy haladást tett és ez késztetett arra, hogy a szintézis lefolyását a naftalinsorban vizsgálat tárgyává tegyem. Elsőizben is az α -naftalinaldehidet vizsgáltam, amely a Grignard-Bodroux-féle szintézis szerint előnyösen állítható elő α -brómnaftalinnal. Az α -naftalinaldehidből rendes módon azlakton keletkezett, amelyből a fentebbi közbeneső reakciók szerint az α -naftilecetsav állott elő. A Mayer és Oppenheimer,⁴ Wislicenius és Elvert⁵ α -naftilecetsav szintéziseiknél kiindulási anyag gyanánt α -metilnaftalint használnak. Ha nem rendelkezünk α -metilnaftalinnal, úgy eljárásom szerint az α -naftilecetsavat elő lehet állítani a könnyen hozzáférhető α -brómnaftalinnal. A β -naftolmetiléterből a Gattermann-féle szintézis segítségével a β -naftol α -naftalinaldehidet nyertem, amelyet hippursavval a megfelelő azlaktonná alakítottam át. Az azlaktonból a 2-methoxi-1-naftilecetsavat nyertem, mely a Stoermer⁶ által előállított 2-oxi-1-naftilecetsavból származtatható le. A Gattermann-féle szintézis szerint α -naftolmetiléterből könnyen előállítható 1-oximetil-4-naftalinaldehidből a 1-metoxi-4-naftilecetsavat nyertem. Előző szintéziseim kiegészítésül még egynéhány halogénbenzaldehiddel eszközöltem a szintézist és így a megfelelő halogénzsírsavakat nyertem.

Kísérleti rész.

α -Naftilecetsav.

Ezen vegyület előállításához szükséges α -naftalinaldehidet Bodroux⁷ adatai szerint α -brómnaftalinnal állítottam elő és az aldehidet részleges lepárlással tisztítottam.

Az azlakton előállításához 7.5 g α -naftalinaldehidet, 4.7 g porított

¹ Proc. Roy. Soc. London 87, 202.

² A budapesti kir. m. tud.-egyet. II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

³ Ann. 370, 368 (1910); Matematikai és Természettudományi Értesítő 28. kötet.

⁴ Ber. 49, 2137 (1916).

⁵ Ber. 49, 2820 (1916).

⁶ Ann. 313, 79.

⁷ Ber. 16, 641.

vízmentes nátriumaczetátot, 7 g hippursavat és 19 cm³ eczetsavanhidridet egy óra hosszat vízfürdön hevítjük és a kihűlt reakcióelegyet leszűrjük és előbb hideg vízzel, majd alkohollal jól kimossuk. Termelés 5·5 g. A további tisztítás céljából a vegyületet sok forró alkoholból kristályosítjuk át.

0·1325 g anyag adott:

0·3905 g CO₂-t és 0·0523 g H₂O-t.

0·1413 g anyag adott:

6·1 cm³ nitrogént (20°, 754 mm).

A C₂₀H₁₃NO₂ képlet alapján a számított értékek:

C = 80·26%, H = 4·34%, N = 4·68%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 80·38%, H = 4·32%, N = 4·80%.

A vegyület sárga kristályai 170—171 C°-on olvadnak. A termék hideg alkoholban nehezen, melegben azonban könnyen oldódik. Benzolban az azlakton könnyen oldódik. Meleg ligroinban és éterben a kondenzációs termék könnyen oldódik. Petróleuméterben melegen is csak kevésbé oldódik.

A hidrolízis eszközésére 5 g azlaktont 50 cm³ 10%-os nátriumlúggal 5 óra hosszat visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban hevítjük. Ezután a reakcióelegyet jeges vízzel való hűtés közben 25 cm³ 10%-os hidrogénszuperoxid-oldattal elegyítjük és éjjelen át állni hagyjuk. A folyadékot híg kénsavval megsavanyítjuk és 4 óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk. A lombik tartalmát még melegen ránczos szűrőn átöntjük és a folyadék lehülésekor az α-naftileczetsav hosszú tűkben váltott ki. Az anyalúgból éterrel még kivonhatunk kis mennyiségű savat. A további tisztítás céljából a terméket meleg vízből kristályosítjuk át és csontszénnel színtelenítjük. A vegyület összes tulajdonságait azonosnak találtam a Boessneck¹ által α-naftoilhangyasavból előállított termékkel.

0·1236 g anyag adott:

0·3514 g CO₂-t és 0·0602 g H₂O-t.

A C₁₂H₁₀O₂ képlet alapján a számított értékek:

C = 77·41%, H = 5·37%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 77·54%, H = 5·45%.

2-methoxy-1-naftileczetsav.

A kísérletekhez szükséges β-metoxi-1-naftalinaldehidet Gattermann² adatai szerint β-naftilmetiléterből állítottam elő.

A kondenzáció eszközésére 5 g aldehyd, 4·8 g hippursav, 3·2 g vízmentes nátriumaczetát és 25 cm³ eczetsavanhidrid elegyét egy óra hosszat a vízfürdön hevítjük. A lehülés után a kristályokat leszűrjük, előbb vízzel, majd alkohollal jól kimossuk. A további tisztítás céljából a vegyületet sok meleg alkoholból kristályosítjuk át. Hozadék 2·5 g.

0·1388 g anyag adott:

0·3902 g CO₂-t és 0·0572 g H₂O-t.

¹ Ber. 16, 641. — ² Ber. 16, 641.

0·1573 g anyag adott:

6·3 cm³ nitrogént (20^o, 746 mm).

A C₂₁H₁₅O₃N képlet alapján a számított értékek:

C = 76·59^o%, H = 4·55^o%, N = 4·25^o%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 76·66^o%, H = 4·62^o%, N = 4·40^o%.

Az azlakton sárga tüi 178—179 C^o-on olvadnak. A termék hideg alkoholban nehezen, melegben azonban könnyen oldódik. Úgyszintén benzolban is. Meleg petróleuméter igen nehezen oldja. A vegyület hidrolízisét a következőképpen eszközöljük: 5 g kondenzációs terméket 50 cm³ 10^o%-os nátronlúggal 5 óra hosszat visszafolyó hűtőcsövet hevítjük. A reakcióelegyet ezután híg kénsavval megsavanyítjuk és 5 óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk. A vízgőzökkel kezdetben olajos termék desztillált át, amely a szedőben nemsokára szintelen lapocskákká dermed meg. A terméket leszűrjük és híg alkoholból kristályosítjuk át.

0·1500 g anyag adott:

0·4598 g CO₂-t és 0·0914 g H₂O-t.

A C₁₂H₁₂O képlet alapján a számított értékek:

C = 83·72^o%, H = 6·97^o%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 83·53^o%, H = 6·76^o%.

Az elemzés adatai és az anyag egyéb tulajdonságai alapján e vegyületet 2-metoxi-1-metilnaftalinnak¹ minősíthetjük. A vegyület szintelen lapocskákban kristályosodik, 41—42 C^o-on olvad és a használatos organikus oldószerekben könnyen oldódik. A lombikban visszamaradt folyadék még melegen ránczos szűrőn öntöttem át. A lehüléskor 2 g anyag váltott ki. Az anyalúgnak éterral való kivonásával még kevés anyagot nyerhetünk. A további tisztítás céljából a vegyületet ligroinból kristályosítjuk át. Olvadási pont 119—120 C^o.

0·1255 g anyag adott:

0·3161 g CO₂-t és 0·0540 g H₂O-t.

A C₁₄H₁₂O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 68·84^o%, H = 4·84^o%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 68·69^o%, H = 4·78^o%.

A vegyület összetétele és az alábbi 2-metoxi-1-naftilecetsavvá való átalakíthatósága alapján a 2-metoxi-1-naftilpiroszöllősavnak minősül. A termék könnyen oldódik alkoholban és benzolban, ellenben igen nehezen petróleuméterben.

A 2-metoxi-1-naftilecetsavvá való átalakítására a termék 2·5 g-ját melegítés közben feloldjuk 20 cm³ 50^o%-os ecetsavban, jeges vízzel

¹ Ber. 39, 442 (1906), Fries u. Hübner.

jól lehűtjük, 20 cm³ 10⁰/₀-os hidrogénszuperoxidot és még 10 cm³ jég-cetetet adunk hozzá. A reakcióelegyet másnapig állni hagyjuk, azután a kiválótt anyagot leszűrjük és meleg alkoholból átkristályosítjuk és csontszénnel színtelenítjük. Olvadási pont 210—211 C⁰.

0·1573 g anyag adott:

0·4175 g CO₂-t és 0·0752 g H₂O-t.

A C₁₃H₁₂O₃ képlet alapján a számított értékek:

C = 72·22⁰/₀, H = 5·55⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 72·38⁰/₀, H = 5·35⁰/₀.

A sav könnyen oldódik alkoholban és éterben. Meleg benzolban a vegyület könnyen oldódik. Meleg ligroinban csak nehezen oldódik; meleg petróleuméterben a vegyület pedig majdnem oldhatatlan.

4-metoxi-1-naftilecetsav.

Az alábbi vegyület előállításához szükséges 4-metoxi-1-naftalin-aldehidet Gattermann¹ adatai szerint 4-oxi-1-naftalinaldehidből állítottam elő jodmetil segítségével.

A kondenzáció eszközlésére 4·6 g aldehidet, 2·9 g vízmentes nátriumacetátot, 4·4 g hippursavat és 12 cm³ ecetsavanhidridet egy óra hosszat a vízfürdőn hevítjük. A lehülés után a terméket leszűrjük és vízzel, majd alkohollal jól kimossuk. A további tisztítás céljából a terméket meleg alkoholból kristályosítjuk át. Termelés 2 g.

0·1385 g anyag adott:

0·3897 g CO₂-t és 0·0571 g H₂O-t.

0·1400 g anyag adott:

5·3 cm³ nitrogént (16⁰, 758 mm).

A C₂₁H₁₅NO₃ képlet alapján a számított értékek:

C = 76·59⁰/₀, H = 4·55⁰/₀, N = 4·25⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 76·73⁰/₀, H = 4·61⁰/₀, N = 4·38⁰/₀.

A vegyület vörössárga tükben 189—190 C⁰-on olvadnak. Az azlakton nehezen oldódik hideg alkoholban, ellenben könnyen oldódik. Meleg ligroinban a vegyület oldódik. Petróleuméterben és éterben az azlakton melegen is csak igen nehezen oldódik. A kondenzációs termék 5 g-ját 50 cm³ 10⁰/₀-os nátronlúggal 5 óra hosszat a visszafolyó hűtő-csővel hevítjük. A reakcióelegyet ezután jeges vízzel lehűtjük, 25 cm³ 10⁰/₀-os hidrogénszuperoxid-oldattal elegyítjük és éjjelen át állni hagyjuk. Az oldatot ezután 4 óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk és még melegen ránczos szűrőn átöntjük. A lehüléskor a termék kikristályosodott és a további tisztítás céljából meleg vízből kristályosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítjük.

¹ Ann. 357, 365.

0·1458 g anyag adott:

0·3865 g CO₂-t és 0·0745 g H₂O-t.

A C₁₃H₁₂O₃ képlet alapján a számított értékek:

C = 72·22%, H = 5·55%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 72·31%, H = 5·71%.

A sav szintelen tűkben kristályosodik, melyek 144—145 C⁰-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, benzolban és éterben. Meleg ligroinban a vegyület csak kevéssé oldódik. Petróleum-éterben a termék oldhatatlan.

p-klórphenilecetsav.

E kísérlethez szükséges *p*-klórbenzoil-iminofahéjsav-laktimidet már Friedmann és Maase¹ előzőleg előállították.

Az azlaktont a már előzőleg megadott módon dolgozzuk föl: 5 g azlaktont 50 cm³ 10%/os nátronlúg, 25 cm³ 10%/os hidrogén-szuperoxidból, 1·8 g terméket nyerünk.

Ligroinból átkristályosított savtűi 104—105 C⁰-on olvadnak, ami egyezik Neuhof² adataival.

0·1477 g anyag adott:

0·3001 g CO₂-t és 0·0593 g H₂O-t.

A C₈H₇O₂Cl képlet alapján a számított értékek:

C = 56·47%, H = 4·21%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 56·56%, H = 4·21%.

o-klórphenilecetsav.

Az azlaktont 10 g *o*-klórbenzaldehyd, 6·3 vízmentes nátriumaczetát, 9·5 g hippursav és 25 cm³ ecetsavanhidrid elegyének egy óra hosszáig a vízfürdőn való hevítéssel állítjuk elő. A nyersterméket előbb vízzel, majd alkohollal jól kimossuk és a további tisztítás céljából meleg alkoholból kristályosítjuk át. Sárga tűkben válik ki, amelyek 158—159 C⁰-on olvadnak.

0·1370 g anyag adott:

0·3415 g CO₂-t és 0·0443 g H₂O-t.

0·1407 g anyag adott:

6·6 cm³ nitrogént (20°, 750 mm).

A C₁₆H₁₀NO₂Cl képlet alapján a számított értékek:

C = 67·84%, H = 3·53%, N = 4·94%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 67·98%, H = 3·62%, N = 5·19%.

¹ Biochem. Ztschr. 27, 97.

² Ann. 147, 346; Ber. 2, 208.

A vegyület nehezen oldódik hideg alkoholban, ellenben könnyen melegben. Benzolban a termék könnyen oldódik. Ligroinban és éterben a vegyület könnyen oldódik. Petróleuméterben az azlaktól melegen is igen nehezen oldódik.

A kondenzációs terméket egészen úgy dolgozzuk föl, mint azt az első szintéziseknél ismertettem. Alkalmazunk: 5 g azlaktont, 50 cm³ 10%-os nátronlúgot, 25 cm³ 10%-os hidrogénszuperoxidot.

A termék meleg vízből kristályosítva 92 C⁰-on olvad, meg, mint azt Me h n e r¹ ismertette.

0.1224 g anyag adott:

0.2532 g CO₂-t és 0.0462 g H₂O-t.

C₈H₇O₂Cl képlet alapján a számított értékek:

C = 56.46%, H = 4.11%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 54.40%, H = 4.19%.

m-brómfenilecetsav.

A kondenzációt a következőképpen eszközöljük: 5 g *m*-brómbenzaldehidet, 4.8 g hippursavat, 3.2 g vízmentes nátriumaczetátot és 13 cm³ ecetsavanhidridet egy óra hosszat a vízfürdőn hevítünk. A lehülés után a terméket vízzel és alkohollal jól kimossuk. Meleg alkoholból a terméket átkristályosítva 156–157 C⁰-on olvadó tűkben válik ki.

0.1447 g anyag adott:

0.3113 g CO₂-t és 0.0416 g H₂O-t.

A C₁₆H₁₀NO₂Br képlet alapján a számított értékek:

C = 58.53%, H = 3.05%, N = 4.26%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 58.67%, H = 3.22%, N = 4.23%.

A kondenzációs termék nehezen oldódik hideg alkoholban, ellenben könnyen melegben. Benzolban a vegyület könnyen oldódik. Ligroinban és éterben a termék melegben könnyen oldódik. Petróleuméterben nehezen.

Az előbb ismertetett módon az azlaktontól előállított sav meleg vízből átkristályosítva, 100 C⁰-on olvadó tűkben váltott ki.²

0.1291 g anyag adott:

0.2116 g CO₂-t és 0.0381 g H₂O-t.

A C₈H₇O₂Br képlet alapján a számított értékek:

C = 44.65%, H = 3.25%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 44.70%, H = 3.32%.

E vizsgálat kísérleti részét M i k a E l z a kisasszony eszközölte.

¹ Journ. p. Chem. [2] 62, 556.

² Gabriel B.: 15, 811; J. 1880, 482.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztálya január havában

a szénhiányra való tekintettel szak- kedden tartott vacsora összejöve-
ülést nem tarthatott. A szakosztályt telen beszélte meg a jelen volt
érdeklő fontos ügyeket, a rendes, utolsó 28 tag.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi február hó 26-án tartott 161. szakülése.

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Balló Rezső.

Jelen van: 64 tag és vendég.

Illosvay Lajos elnök bejelenti, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat 1917. évi melléklete Wesselszky Gyula dr.: „A rádióaktivitás“ című

könyve megjelent. A szerkesztőbizottság a könyv árát a Kir. Magyar Természettudományi Társulat tagjai számára 7, nem tagok számára 10 koronában állapította meg. A napirend első tárgya:

1. Bertalan József: *Adatok a katalizátorok belső kimerüléséhez* címen tartott előadása volt, amelyben előterjesztette 1916. nyarán ezirányban végzett vizsgálatainak eredményét: Bevezetésében a katalitikus hatást következőképpen magyarázta:

„A legújabb anyagelmélet szerint a testekben bizonyos elektrónok vannak. Szerintünk ezen elektrónok a testek chemiai ellenállását okozzák, mely megakadályozza azok vegyülését. Már most a katalizáló test ezen elektrónjai, melyek az atómot is kötik, a katalizátor készítésénél összezavarodnak s míg előbb rendezettségük folytán elégségesek voltak az atómot kötésére, most rendezetlenségük miatt kevesek arra, hogy minden atómot lekössenek. Ezért tehát, míg egyrészt a katalizátor elektrónjai rendeződnek, másrészt ha a katalizátor a megfelelő anyagok, a katalizálható testek közé jut, azokból elektrónokat von el, mert több elektrón rendezetlenül is képes lekötni az összes atómot. Tehát a katalizálható testek chemiai ellenállását megbontván, azokat vegyülésre képessé teszi.“

A katalizátorok szerepét az ammónia oxidációján vizsgálta. Az oxidálást olymódon eszközölte, hogy *frissen* redukált rézre vizes ammónia-oldatot öntött és melegítés közben 45 percig oxigént vezetett át rajta. A kísérlet után a lombikban az előadó állítása szerint a réz helyett egy új vegyület *rézperoxid* maradt, melynek színe paprikavöröstől a feketéig váltakozott és vízben nem, de sósavban, kénsavban és salétromsavban igen könnyen oldódott. Hangsúlyozza, hogy csak *frissen* redukált rézből sikerült a rézperoxidot előállítania, minek okát kimerülési folyamatban véli lelteni. E kimerülési folyamat okát más kutatókkal (*Sabatier*) szemben nem külső (katalizátormérgek), hanem belső okokban keresi. Ez állításának alapjául szolgál azon megfigyelése, hogy amidőn a mérgezés lehetőségét kizárta, akkor is megállapíthatta, hogy az oxidációs folyamat, *frissen* redukált rézrel sokkal gyorsabban folyt le, sőt még a redukálásra használt rézoxid kora sem volt közömbös. A rezet olymódon állította elő, hogy CuSO_4 -ból Cu(OH)_2 választott le, ami izzítás-

sal rézoxidá alakított, amelyet redukált. A rezet leöntötte ammónia-oldattal és félórai melegítés után leszűrte. Az ammónia, az oxidálás erőssége szerint nitritté, illetőleg nitrittá oxidálódott. A keletkezett nitrit és nitrát kimutatásására, illetve mennyiségének durva megbecslésére a nitrozó-ferroszulfát és a difenilamin-reakciót használta olymódon, hogy 0.001 g 0.003 g és 0.005 g (H₄N)NO₃-t tartalmazó oldatok színeződésével hasonlította össze. Kísérleteinek eredménye a következő táblázatokban foglalja össze:

A réz kora	Az ammónia mennyisége	A réz mennyisége	Hevítés ideje	Barnagyűrűs NO ₂ reakció	Difenilaminos NO ₃ reakció
Friss	40 cm ³ 5%	1 1/2 g	43'	szépen sikerült	halvány kékülés
Friss	40 cm ³ 5%	1 g	30'	szépen sikerült	erős, szép tejesedés
3 éves CO-ból friss	100 cm ³ 3.1416%	1 g	20'	alig látható	halvány tejesedés
1 napos	100 cm ³ 0.354%	1 g	18'	elég szép	elég erős tejesedés
7 napos	100 cm ³ 3.1416%	1/2 g	20'	meglehetősen	közepes tejesedés
3 napos	100 cm ³ 0.360%	1 g	20'	gyenge	gyenge tejesedés

A réz kora	Az ammónia mennyisége	A réz mennyisége	Hevítés ideje	Eredmény leginkább hasonlít
8 napos CuO-ból friss	100 cm ³ 3.2096%	1 1/2 g	20'	III. (0.005 g) mintához
8 napos CuO-ból 10 napos	100 cm ³ 3.2096%	1 1/2 g	15'	I. (0.005 g) „

A katalizátorok *belső* kimerülésére vonatkozó állítását a közölt adatokon kívül, még fotografiai vizsgálatokkal is támogatni kívánta. Kísérleteit olymódon eszközölte, hogy fekete papirosba csomagolt lemezt érzékeny oldatával fölfelé fordította és oly 1 mm vastag fekete kéregpapírral borította le, melynek közepére 1 cm átmérőjű kör alakú nyílást. Ebbe a nyílásba 1 g vegytiszta fekete selyempapírosba csomagolt vegytiszta rezet helyezett, az úgy előkészített lemezt többszörös selyempapírosba való csomagolás után fénymentes dobozba zárta és félév múltán hívta elő. 5 párhuzamos kísérletet végeztet a réz és a rézoxid kora szerint. A réz kora a reáhelyezésig 3 óra, 14 napos és 21 napos volt és az a rézoxid csak néhány napos volt, az első két kísérletnél pedig párhuzamosan 3 éves rézoxidból redukált rezet is használt. A félév múltán előhívott lemezeken az előadó úgy véli, hogy az eset kivételével a kép erőssége csökken a réz korával. A kép az előadó véleménye szerint úgy keletkezett, hogy a levegőben levő oxigén és hidrogén hatására rézperoxid keletkezve, aminek hatása bontaná el a brómezüst lemezt.

Az előadáshoz Balló Rezső szólott hozzá, aki a kérdés lényegének mellőzésével reámutat arra, hogy az előadó figyelmen kívül hagyta a tudományos kutatásoknál szükséges elveket és rendszerességet. Az előadó még a kérdés beállításánál sem járt el a megfelelő gondossággal és be nem

bizonyított föltételének alkalmazásánál akarja alaptételét bizonyítani. Felhívja az előadó figyelmét arra, hogy amennyiben vizsgálatait folytatni kívánja, mindenekelőtt új anyagának, a rézperoxidnak a keletkezését bizonyítsa be. Ennek bizonyítása után az összehasonlító kísérleteknél föltétlenül ügyelnie kell arra is, hogy minden tekintetben azonos körülmények között eszközölje a kísérleteket egyedül csak a megvizsgálandó körülményt változtassa. A fotográfia vizsgálatainál sem tartotta szem előtt a kellő óvatosságát, mert amint a bemutatott másolatokon látható, még az előhívás sem történt egyenlően, a lemezeket különböző mértékben hívta elő. Csakis helyesen *egyenlően előhívott* lemezek és csak másodszorban, az *egyszerre* másolt, *egyenlő árnyalatú* másolatok használhatók az összehasonlítására, ha maga a kísérlet végrehajtása és beállítása helyes

volna. A kísérlet kivitele sem helyes, mert egyrészt a lemez érzékeny rétege *nyomás alatt* érintkezett fél-éven át festett papirossal, ami szintén elváltozást okoz és ennek megítélésére nem csinált összehasonló vakkísérletet, másrészt, ha tényleg a keletkező rézperoxid kémiai hatása bontja el a lemezt, akkor nem lett volna szabad több papirosréteggel elválasztania. A kísérlet beállítása sem állja meg a szigorú bírálatot, mert a használt rezekek korkülönbsége (3 óra 14 és 21 nap) kísérlet megkezdéséig annak időtartamához (183 nap) viszonyítva sokkal kisebb, sem hogy ily durva megállapításoknál következtetés alapjául szolgálhatna.

A felszólalásra az előadó megjegyzi, hogy eddigi munkálata csak elővizsgálatnak tekintendő és a következő vizsgálatokban nem fogja szem előtt téveszteni azon szempontokat, a mikre a felszólaló figyelmeztette.

2. Lantos Ernő: *Mérőoldat készítés sósavgázzal*. Roth¹ és Raschig² foglalkoztak először azzal a gondolattal, hogy a közvetlenül vízben oldott sósavgáz lemerésével kerüljék el a hosszadalmas súlyelemzést.

Bár Raschig közleménye előbb jelent meg, mindazonáltal Roth kiemeli, hogy az eszme eredetileg ő tőle ered, amennyiben már a berlini V. internáczióális kongresszuson az $\frac{1}{10}$ n. savat ajánlotta alapanyagul. Roth a sósavat vízbe leméri, de a súlymérést nem meri Raschig módjára közvetlenül a töménység meghatározására alkalmazni, hanem e célból mindig végez súlyelemzést is. Ha azonban a mérés nem megbízható és súlyelemzést kíván ellenőrzésül, akkor az egész munka értéke csak képzelt, hiszen a kívánt időbeli nyereség teljesen elesik. Miért is a súlymérő eljárást olyfokú tökéletesítését tűzte ki feladatul, hogy a belőle levezetett faktor legfőljebb 0·05⁰/₀-kal térjen el a súlyelemzéssel megállapított faktortól, amivel az utóbbi műveletet fölöslegessé válik.

Két tényezőről kellett gondoskodnia: 1. hogy amit mér, vegytiszta teljesen vízmentes HCl legyen, 2. hogy amidon a gázt felfogja, az edényből vízgőz ne távozhassék el.

A sósavat vegytiszta olvasztott ammóniumkloridból (Kahlbaum) és vegytiszta 95—96⁰/₀-os kénsavból (Kahlbaum) Kipp-féle készülékben hidegen állította elő.

A sósavgázt szárítás céljából foszforpentoxidon (Merck chem. puriss.) és vegytiszta koncentrált kénsavon (Kahlbaum) vezette át. A

¹ Zeitschr. f. angew. Ch. XVII. 22.

² Zeitschr. f. angew. Ch. XVII. 18.

gázt 50 cm³ tartalmú vízzel félig telt lombikban fogta föl, amelynek szorosan záró gummidugójába közvetlenül alatta végződő, derékszögben hajlított üvegcsővet tett. Az üvegcsővön 4—5 órán át sósavat vezetett, ügyelve arra, hogy a súlyszaporodás legalább is 0·8—1·0 g legyen, amit 0·5 súlyrész pontosságig mért.

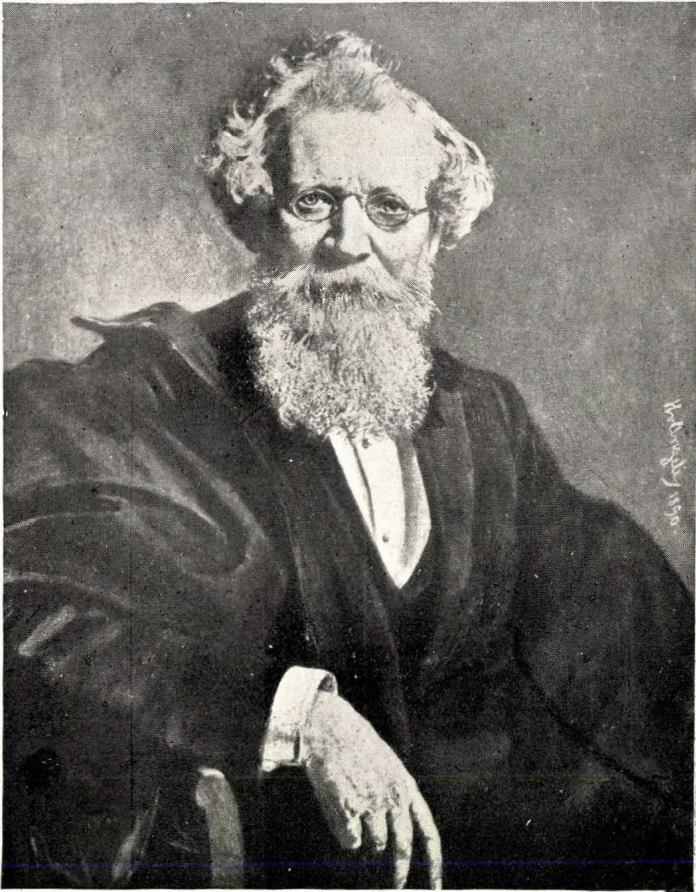
Az edény tartalmát mindennemű veszteség kizárásával úgy az edény, mint a dugó és a cső többszöri gondos utánöblítésével átvitte és a jelig feltöltötte. Higitásra és mosásra, szénsavtól hidrogénnel mentesített kétszer desztillált vizet használt. A víz tisztaságát elektromos vezetőképességével ellenőrizte és a Németországban szénsavmentes víz maximális megengedhető vezetőképesség gyanánt elfogadott $4·5 \times 10^{-6}$ reciprok ohm helyett kísérleteinél $2·25 \times 2·75^{-6}$ -nál mindig kisebb értéket kapott.

Az ily módon készített sósavat súlyelemzéssel ellenőrizte és az ezüstklóríd súlyából kiszámított faktortól 0·01 % = 0·1 %-nyire tér el. Emellett még fémnátriumból készült és Roth tanártól származott sósavval, Schuchhard gyárából eredő és átkristályosított és félévig P₂O₅ fölött szárított benzoészavval ellenőrzött lúggal is meghatározta a faktort, amely kissé erősebb 0·05 % = 0·5 %₀₀ eltérést mutat.

Az előadáshoz hozzászólnak Wiener Jenő, aki felhívja az előadó figyelmét arra, hogy az eljárás nem új és Buchböck Gusztáv-nak is van hasonló ismert eljárása. Az előadó megjegyzi, hogy erről nem volt tudomása. Majd Zemplén Géza reámutat, hogy az előadó közölte eljárás bonyolódottsága és nehézsége mellett semmi előnyt nem mutat és így elterjedésre sem számíthat. Az előadó a közvetlen módszer előnyét hangsúlyozza. Végül Incze György nyolcz munkára hívja föl az előadó figyelmét, amelyek már Roth tanár előtt foglalkoztak e kérdéssel,

de nem is azt tartaná lényegesnek, hogy ki foglalkozott a kérdéssel először, hanem, hogy a közvetlen mérés elvének alkalmazására, gyors-könnyed és jó módszert dolgozzanak ki.

3. Maucha Rezső: „Adatok a szennyvízvizsgálat köréből“ czimen terjesztette elő ily irányban végzett vizsgálatainak eredményeit és tapasztalatait. Az érdekes előadáshoz hozzászóltak N. Konek Frigyes, Pfeiffer Ignác és Halmi Gyula. Az előadás a hozzászólással a Magyar Chemiai Folyóirat legközelebbi számában fog megjelenni.



Aug. Witt von Hofmann

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi mellékettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 8 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. MÁRCZIUS—ÁPRILIS

3—4. FÜZET.

HOFMANN A. W.

— Megemlékezés századik születésnapja alkalmából. —

Tudományunk eredetét kutatgatva két forrásra akadunk: az egyik a tapasztalat, a másik az a velünk született ösztön, mely ellenállhatatlanul készlet a végokok keresésére. A tapasztalati ismeretekből alakult ki az ipar, a bölcselkedés eredményeit a filozófia öleli föl.

Az elméleti természettudományok a chemiával együtt, a filozófiából váltak ki, ezért nevezték régen az elméleti chemiát „chemiai filozófiá”-nak. A chemiai filozófia mindig szigorúan elzárkózott a tapasztalattól és céljait kizárólag spekuláció útján óhajtotta elérni. Ezzel szemben a mesterségek és az ipar irtóztak minden általánosító, ok és okozati összefüggést kereső törekvéstől.

Azoknak, akik az elméleti és gyakorlati tudományok kölcsönös vonatkozásának korszakában élnek, nagyon nehéz még elképzelni is, hogy a fejlődés ilyen, „a logikával homlokegyenesen ellenkező irányú” utat tett meg. Hiszen a belénk nevelt fölfogás szerint, sokkal természetesebb lett volna, ha az elmélkedők megfigyelésre alapították volna következtetéseiket, vagy pedig viszont, ha a gyakorlat emberei a sok egymástól független tapasztalati igazság között kapcsolatot kerestek volna!

E nagy átalakulás természetesen igen lassan történt. Legelőször elhagyták a tisztán spekulatív irányt és az egyszer megfigyelt tüneményeket céltudatosan végzett kísérletek alapján kezdték tanulmányozni; vagy fordítva, a továbbkövetkeztetések helyességét kísérletekkel ellenőrizték. Az elmélet és a gyakorlat, a kísérleti módszer meghonosítása után, azonban még sokáig haladt egymás mellett kölcsönös kapcsolatok keresése nélkül.

A chemia, vagy a chemiai ipar történetének azon időszakában, melyben az alapjukat tevő elmélkedés, illetőleg tapasztalat, független utat követett, azt látjuk, hogy mindkettő egymagában is elért bizonyos fejlődési fokot, utána azonban hosszú pangás állott be; mióta azonban a maga szűkebb területén az emberi szellem mindkét irányú működésének egyenlő teret engedtek, sőt a tapasztalat összekötő hidján át állandó érintkezésben állanak egymással, azóta hasonlíthatatlanul termékenyebb mind a kettő, úgy az egyik, mint a másik, egy század alatt többet fejlődött, mint azelőtt évezredek alatt.

Ismerünk oly iparágakat, melyek a tudomány beavatkozása nélkül jöttek létre, sőt később a tudománynak igen nehéz föladatokat tűztek ki,

melyeknek megoldása óta, az ipar rohamosan fejlődött, mint pl. a vas-, üveg-, szappan-, papir- és kaucsukgyártás. A chemia-iparnak más ágai viszont laboratóriumi kísérletek megvalósításából születtek, ilyenek pl. a cukor, az aluminium, a levegőből való salétrom és a szénvegyületek gyártása.

Az elméleti chemia művelői között mindig akadtak elszórtan olyanok, akik a gyakorlat kérdései iránt érdeklődtek. Ez az irány már a chemia nagy átalakulásának korszakában megkezdődött, így pl. Lavoisier határozta meg először a tüzelőanyagok fűtőértékét,¹ Berthollet a „*Statique chimique*“ szerzője találta föl a klórral való fehéritést, ugyancsak ő kezdte vizsgálni Vandermonde-al és Monge-al együtt a vas különféle fajtáit. Acharde a cukor-, Leblanc a szódagyártást találták föl. Chevreula a zsírok és a szappan chemiájával foglalkozott, Clement és Désormes, nemkülönbén Gay-Lussac a kénsav gyártását tökéletesítették.

Mind ezek, eleinte, mint mondom, csak elszórt jelenségek voltak. A tudomány és gyakorlat szoros kapcsolata az ötvenes-hatvanas években alakult ki, mikor Hofmann és tanítványai a kátránytermékek iparát laboratóriumi kísérletek alapján megteremtették. A festékgyártás terén elért nagyszerű sikerek győzték meg végre mindkét tábort arról, hogy egyedül ez a helyes út, ezt kell követni.

Hofmann ötven évre terjedő munkássága elválaszthatatlanul összenőtt úgy az organikus chemia, mint a szénvegyületek nagyiparának kialakulásával. Munkásságának hatásait követve a tudomány megannyi kérdésének érdekes szövevénye tárul föl előttünk.

E messze elágazó kérdéseknek útvesztőjében egyedül a fejlődéstörténet fonala szolgálhat biztos vezetőként. Csak ennek segítségével találhatjuk meg azt a pontot, ahol nagy Mesterünk alkotásai a tudomány akkori állapotába szervesen belekapcsolódtak. Műveinek nagyszerűsége, a maguk teljességében csupán vonatkozásaiknak ismeretével érvényesülhet.

A szénvegyületeknek az ókor kutatóitól kezdve, az egyik nemzedékről a másikra hagyományozott kaoszára az első világosságot Lavoisier elemzéseivel vetették. Ezek állapították meg először, hogy a „szerves testek“ szénvegyületek, melyek a szénen kívül hidrogént, oxigént, esetleg ként és foszfort is tartalmaznak. A tisztán preparatív és leíró iránynak ezzel vége szakadt, ettől kezdve főként ez anyagok összetételét kezdték tanulmányozni.

Sokáig ezen a csapáson haladt a szénvegyületek chemiája. Az első kutatók nevezetesen: Berthollet, Dalton, Saussure, Prout, majd Gay-Lussac és Thénard hosszú fáradozás után sem tudták Lavoisier módszerét oly megbízható eljárássá kidolgozni vagy más általánosan alkalmazható módszerrel helyettesíteni, melylyel az egyszerű és a sokszoros súlyviszonyok törvényének érvényességét a szénvegyületekre is sikerült volna bebizonyítani. Berzelius kezdetben úgy segített ezen a nehézségen, hogy néhány sav sóját megelemezte. A klasszikus elemzésnek a Lavoisier által megjelölt irányban való kialakulásához ezután még húsz év kellett. Az utódoknak így csaknem ötven évi kemény

¹ Oeuvres II. 285, 287; Ostwald Klassiker der Naturwissenschaften 25.

munkára volt szükségük, hogy az általánosságban megadott módszer részleteit megtalálják. A megoldás Lavoisier lángelméjében, a többi még nagyobb horderejű s alapvető gondolat mellett, oly könnyedén fogant meg s oly magától értetődőnek látszott, hogy csak a későn megtalált laboratóriumi jegyzeteiben való rögzítésre találta érdemesnek.

Az elemzés tökéletesítése körül Gay-Lussac, Berzelius majd Liebig és Dumas szereztek hervadhatatlan érdemeket. Különösen nagy haladást jelentett Liebig káliapparátusa, melyet a harminczas években talált föl.¹ Hogy az elemzések megbízhatósága mekkora jelentőséggel bír, abból is kitűnik, hogy alig kezdtek csak némileg pontos adatokat szolgáltatni, már is új korszak állott be a szénvegyületek megismerésében. Gay-Lussac a cziángyököt, Liebig és Wöhler pedig az első izomér esetet fedezték föl. Az előbbi Lavoisier gyökfogalmát keltették új életre, melyből később a gyökelmélet alakult ki; az utóbbi pedig új fogalom meghonosítását jelentette, mely a későbbi szerkezet-elméletek egész sorának lett kiinduló pontja.

Ebben az első korszakban az eszméket Berzelius irányította. Nemcsak a súlyviszonyok törvényeinek érvényességét igazolta be, hanem az anorganikus chemiában bevált dualisztikus elméletet, a szénvegyületekre is kiterjesztette.

Mint minden elmélet, úgy eleinte ez is összhangzásban látszott állani a tapasztalattal, azonban lassan, de mindinkább határozottabban jelentkeztek olyan tények, melyek ellentmondtak ennek a fölfogásnak és a szubsztituczió-elmélet hajnala vetette előre sugarait.

A lökést, mint azt Hofmann, Dumas életrajzaiban² elbeszéli, az adta, hogy Tulieries-ben egyik udvari estélyen a viaszgyertyák igen kormozva égtek s nagyon kellemetlen szúrós füstöt árasztottak. Brogniart a sèvres-i porcellángyár igazgatójának véleményét kérték ki ebben az ügyben, mivel állásánál fogva úgyszólván az udvar vegyésze volt. Brogniart az etikett ellen vétő gyertyák megvizsgálásával vejtét, Dumas-t bizta meg, aki annyival is inkább szívesen vállalkozott erre, mivel a kérdést már ismerte. Kévéssel azelőtt ugyanis egy kereskedő is hozott neki olyan viaszt, melyet nem lehetett a rendes módon fehéríteni és forgalomba hozni. A rejtvényt Dumas könnyen megoldotta: az udvar gyertyáit klórral fehérített viaszból készítették, a viasz klórt vett föl és égése közben sósav keletkezett.

Az a tény, hogy a viasz nagyobb mennyiségű klórt tud lekötni, mint amennyi tisztátalanságnak tekinthető, irányító hatással volt Dumas kutatásaira s olyan elmékedésekre vezették, melyeknek eredménye évtizedeken át kihatott a tudomány fejlődésére.

Ez a nekünk olyan természetesnek látszó dolog, homlokegyenest ellenkezett az akkori nézetekkel s így nem csodálható, hogy a további vizsgálatok nyomán kialakult magyarázat heves ellenzésre talált.

Az elektrochemiai fölfogáson nyugvó Berzelius-féle dualisztikus rendszer szerint, minden összetett anyag elektromosan különmemű két

¹ Kiválóan tárgyalja ezt a kérdést Dennstedt „Die Entwicklung d. Organ. Elementaranalyse“ című munkája (Stuttgart 1899), hol az egész idevágó irodalom összeállítását is megtaláljuk.

² Erinnerung an vorangegangene Freunde, II. köt., 264. l.

részből állt: egy elektropozitív és elektronegatív részből. A szénvegyületek értelmezésénél az elemek helyett összetett gyökök szerepeltek.

Miután a hidrogén elektropozitív volt, lehetetlenségnek látszott, hogy elektronegatív elemmel, a klórral kicserélhető legyen. Pedig az ez irányban végzett rendszeres kutatások során egyre több olyan esetet figyeltek meg, melyekben valamely szénvegyület hidrogénjét, sósav keletkezés közben egyenértékű klórral sikerült helyettesíteni.

Maga a tény nem is volt új: hiszen Gay-Lussac már 1815-ben előállította a klórcziánt,¹ Faraday 1821-ben pedig az etilénklorid összes hidrogénjét klórral cserélte föl,² sőt Liebig és Wöhler a szubsztitucziós elmélet heves ellenzői is, még az elmélet fölállítás előtt maguk kimondták,³ hogy a benzoilklorid előállításakor a keserű mandulaolaj hidrogénjének helyébe klór lép. Ezek az eddig figyelemre sem méltatott esetek, most egyszerre nevezetesek lettek.

Dumas a szubsztitucziós elméletét határozottan először a kloroformról és klorálról szóló munkájában⁴ fejtette ki. Mindkét anyagot Liebig fedezte föl, azonban helytelenül elemezte meg, amennyiben hidrogént nem talált benne. Dumas nem csak helyes összetételüket adta meg, hanem keletkezésüket is megmagyarázta. Tulajdonképpen ezért végezte tanulmányait. Ez anyagok keletkezését természetesen szubsztitucziós folyamatra vezette vissza.

Dumas-án kívül nemsokára a kutatók egész raja, Péligot, Regnault, Malaguti, Laurent majd Cahours és Gerhardt foglalkozott a szubsztitucziós jelenségek vizsgálatával. Egymásután állították elő legkülönbözőbb szubsztitucziós termékeket. Ezek közül Dumas trkilóreczetsava⁵ keltette a legnagyobb föltűnést, melynek fölfedezése már-már Liebig-et is majdnem megnyerte az új fölfogásnak.⁶

A dualisztikus elmélet képviselői élükön Berzelius-sal, Liebig-gel és Wöhler-rel, elkeseredetten védelmezték álláspontjukat; ebben a korszakban jelent meg Liebig Annaleséiben⁷ S. C. H. Winder aláírással az a közismert gúnyirat, melynek szerzője Wöhler volt. Sajnos, nem követhetjük ezt a nagy hévvel vívott érdekes harcot, melyben különösen a dualisták ragadtatták el magukat és amely mint tudjuk, Dumas-ék győzelmével végződött. Berzelius haláláig kitartott a dualizmus mellett, Liebig ellenben belátta ellenfelei igazságát és pedig, mint majd még rátérek éppen tanítványa Hofmann vizsgálatai alapján.

Röviden összefoglalva ezen a fejlődési fokon állott a szénvegyületek megismerése, mikor Hofmann első munkái megjelentek. Ha azonban csak az akkor divatos elméleteket ismernénk, a kor gyakorlati ismereteit ellenben figyelmen kívül hagynánk, nagyon fogyatékos megvilágításba kerülne Hofmann munkássága, melylyel a szénvegyületek elméleti

¹ Annales de Chimie XCV, 136.

² Phil. Trans. 1821, 47.

³ Annalen d. Pharm. III, 249.

⁴ Ann. Chim. et Phys. [2], 56, 113.

⁵ Compt. rend. 8, 609.

⁶ Liebig megjegyzése Berzelius cikkéhez Ann. d. Chemie u. Pharm. 31, 113.

⁷ Ann. d. Chemie 33, 308.

megismerését és gyakorlati felhasználását egyidejűleg és egyenlő mértékben előbbre vitte.

A chemia azon szűkebb területéről, melyről Hofmann tevékenysége szorítókozott, hű képet nyújtani aránylag elég könnyű és pedig egyrészt azért, mert úgyszólván csak egy irányban: a kátrány termékekkel s az anilin festékekkel, másrészt azért, mivel a chemia és a chemiai ipar ezen ágát, néhány tanítványával együtt majdnem semmiből teremtette meg.

Abban az időben a kőszénkátrány még igen kellemetlen hulladék volt, melynek összetételéről nagyon gyér ismeretekkel rendelkeztek. Runge 1834-ben kelt vizsgálatai¹ alapján, csupán annyit tudtak róla, hogy három savanyú anyagból: a karbolsavból, rozolsavból és brunolsavból, továbbá három lúgtermészetű anyagból: a pyrolból, kyanolból és leukolból áll. Ezekből gyárilag egyedül, a fenolt állították elő, amit az offenbachi aszfaltgyár kreozot néven hozott forgalomba.

Az anilint szintén ismerték már, ekkor azonban még indigóból állították elő. Neve is innen ered, fölfedezője Fritsche orosz vegyész² az indigó növény latin nevéből, az „indigófera anil“-ből származtatta. Ugyanezt a vegyületet már *benzidám* néven is ismerték, ezt redukció útján a Mitscherlich-féle nitrobenzolból, egy másik orosz, Zinin állította elő. A kettő azonosságát Fritsche mutatta ki.

A benzolt és mint láttuk, a nitrobenzolt is ismerték. A benzolt azonban nem kátrányból állították elő, hanem Mitscherlich szerint benzoésavból, melyet ismét a benzoe-gyantából nyertek.

Az elmondottakból kitünik, hogy ezen a téren az ismeretek nagyon hiányosak voltak. Ismertek ugyan egyes anyagokat, azonban azok összetételükről, egymásközötti vonatkozásáról egyáltalán nem tudtak semmit, vagy csak nagyon homályos sejtelemmel bírtak. Ki hitte volna akkor, hogy ezek a hitvány anyagok egykor oly hatalmas ipar nyers anyagai lesznek!

Bennünket, vegyészeket a kátránytermékek iparának fejlődése elsőben nem a napjainkban annyira előtérbe került gazdasági és politikai szempontból érdekel, a mi szemünk előtt a tudományos munka nagyszerű és csodálatos alkotásainak sikere lebeg. Sehol nem aratott annyi sikert az emberi elme, mint általában a chemiai ipar, de különösen az organikus ipar területén. Csak a vegyész esze, tudása és szorgalma tudta sajátunkká tenni a természet rejtett kincseit. Mennyi áldást, jólétet varázsolt elő ez az ú. n. „száraz“ tudomány? És micsoda függetlenséget, önbizalmat jelent ez a siker? Korunk szomorú napjai még az avatatlanokkal is kézzelfoghatóan érezteti, hogy mit nyújtott nekünk a múltban, s mit jelent napjainkban a vegyi ipar.

A chemiai ipar jelentőségéről elmélkedni ma szinte közhelyyé lett s ez sok reményt önt belénk, az iránt, hogy a sok tanulság hatása alatt tudományunkért és az azon nyugvó iparért, nemcsak az entente államaiban fognak sokat tenni, hanem hazánkban is.

Magam is szeretnék hinni ebben, azonban történeti ismereteim kétélyeket támasztanak bennem. A világtörténelemben ugyanis nem az

¹ Pogg. Anal. 31. 65, 513; 32. 308, 328.

² Ann. d. Chemie u. Pharm. 36, 84, (1840).

első eset az, mikor a tudomány és a chemiai ipar mentett meg egy nemzetet az elpusztulástól s a tanulást mégis hamar elfelejtették.

A történelem tanúsága szerint 1793-ban Franciaország belső forradalom közepette majdnem az egész világgal harczban állott.¹ Éppen úgy el volt vágva minden beviteltől, mint ma mi és Németország, azzal a különbséggel, hogy nem támaszkodhatott olyan hatalmas iparra, ellenben hozzá szokott, hogy a legszükségesebb hadianyagokat is külföldről hozza be. Ha önállóságát meg akarta menteni, rövid időn belül, úgy szólván a semmiből kellett megteremtenie a védekezés alapját képező ipart. Három² lelkes tudós sietett a szorongatott francia haza védelmére, két vegyész és egy matematikus: Berthollet, Guyton de Morveau és Monge. Hihetetlen gyorsasággal és bámulatos finom érzékkel kikutatták az országban található nyers anyagokat és csodálatraméltó energiával szervezték meg a legsürgősebb szükségleteket kielégítő ipari telepeket.

Igaz, hogy ez a nagy siker alapozta meg a francia chemiai ipart; igaz, hogy ennek hatása alatt a háború után az ország kormányzása tudósok kezébe került; Berthollet, de Morveau és Monge mellé még két vegyész Fourcroy és Chaptal, továbbá még egy matematikus Laplace társult; igaz, hogy ezek megreformálták az iskolákat, nagy teret engedtek a természettudományok tanításának; azonban a nagy idők és nagy tettek tanulságai aránylag hamar elmosódtak. Bár Franciaország csak úgy ontotta magából a nagy tehetségeket, a természettudományokat és főleg a chemia fejlődését előmozdító tényezőket a későbbi, politikusokból álló kormányok, megint csak elhanyagolták. A chemia tanítása és chemiai ipar fejlődése nem tarthatott lépést a korrallal, s hogy ez mennyire megboszulhatja magát, a jelen szomorú eseményei mutatják.

Azonban térjünk vissza tárgyunkhoz, e történeti képet csak azért idéztem föl, mivel a történelmi események ismétlődni szoktak és mivel azt látom, hogy korunk vérrel szerzett tanulságait már majd minden nemzet értékesíteni kezdte, csak nálunk nem történt a nagy lelkesedéssel kívül semmi.

A festékchemia s a tudományos organikus ipar megalapozója Hofmann A. W. száz évvel ezelőtt, Giessenben született.³ Kora ifjúságáról, életrajz írói semmi érdekeset és semmi olyat nem tudnak, amiről rendkívüli tehetségére lehetne volna következtetni, hacsak azt nem tekintjük ilyennek, hogy nem a legjobb tanulók közé tartozott.

Eredetileg nyelvésznek készült, azonban érdeklődéssel viseltetett a természettudományok iránt is, s így belekerült a Liebig-iskola bűvkörébe, melynek hatása alatt vegyész lett belőle.

Doktorrá avatása után Liebig privátasszisztense lett, s mint ilyen az *Annales* szerkesztésében is segített mesterének. Az 1843-iki évfolyam részére összefoglaló cikket kellett készítenie Dumas, Laurent és Erdmann az indigóról szóló dolgozatairól s így terelődött figyelme első, egyszersmind alapvető munkájának tárgyára, az anilinra és az organikus bázisokra.

¹ Kopp: *Geschichte d. Chemie* I, 287.

² Kopp de Morveau-t nem említi.

³ 1818 április 18.

Legelőször is gondos kísérletekkel megállapította,¹ hogy az Unverdorben kristallinja, Zinin benzidámja és Fritsche anilinja azonosak, továbbá, hogy ugyanezt a vegyületet Runge kyanoljából is lehet választani. Ezen összehasonlító kísérletek közben az anilint klórral kezelte, így állította elő a triklóranilint s vizsgálta meg a triklór-fenolt és klóranilint.

Az anilinról szóló tanulmányát az indigó és anilin közti összefüggésre is kiterjesztette. Az indigó akkor még szintén az ismeretlen összetételű organikus anyagok közé tartozott. Bomlási termékeiről Erdmann és Laurent kutatásai révén csak annyit tudtak, hogy oxidáció útján izatin keletkezik belőle, s hogy ennek egy, esetleg két hidrogénje klórral vagy brómmal helyettesíthető. Hofmann megállapította, hogy az izatinból káliumhidroxiddal anilin keletkezik s a monohalogén és a dihalogén vegyület ugyanígy viselkedik. Így olyan eljárás birtokába jutott, melynek segítségével mono-, illetőleg dihalogén anilint lehet előállítani, közvetlen eljárással ugyanis azonnal triszubsztitucziós termékek keletkeztek. Ez utóbbiak közömbös anyagok, míg a mono- és dihalogén származékok, még határozottan bázisok. Az anilin lúgos hatása a halogénnel kicserélt hidrogének arányában tompul le.

E vizsgálatok nagy izgalmat keltettek a dualisztikus fölfogásnak hódoló chemikusok körében. Dumas triklóreczetsava esetében még sikerült nekik valami mesterkélt magyarázatot kitalálni, azonban az a körülmény, hogy valóságos bázisban az elektropozitív hidrogén elektro-negatív klórral lehet fölcserélni s egyszersmind annak bázikus jellemét is el lehet venni, erre még a legelkeseredettebb dualista sem volt elkészülve.

Liebig tanítványa dolgozatához a következő megjegyzést fűzte: „Der Verfasser scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, dass der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie dies die elektrochemische Theorie voraussetzt, durch die Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich durch ihre Lagerungsweise bedingt ist.“

Dolgozatát a párisi *Société de Pharmacie* arany éremmel tüntette ki, azonban tévedés volna azt hinni, hogy úgy Liebig, mint tanítványai Hofmann-nal együtt azonnal megtértek. Azt a fölfogást, melyben fölnövekedtünk, nagyon nehezen hagyjuk el új meggyőződésekért. Hofmann eredményeit egyedül Berzelius kísérlete meg úgy magyarázni, hogy a dualizmus erre is alkalmazható legyen.

Az anilinról szóló munkája nagy hatással volt a másik táborra is. Laurent-et arra indította, hogy a természetes bázisok és a halogének egymásra való hatását tanulmányozza.

Hofmann mint vérbeli kísérletező, nem bocsátkozott vitákba, hanem haladt tovább a maga útján. A következőkben Muspratt-tal együtt dinitrobenzoldból kénammóniummal a nitranilint állította elő. Ez a lépése ismét az alkaloidok szintézisének gondolatával foglalkozó vegyészek figyelmét vonta magára. Deville abban a reményben, hogy ez irányban tovább jut, a nitrotouolból a paratoluidint állította elő.

Ugyanebből az időből származik Hofmann azon fölfedezése is,

¹ Ann. d. Chemie u. Pharm. 53, 1.

hogy az aromás szénhidrogének nitrálása kénsav jelenlétében könnyebben eszközölhető, s hogy a nitrobenzol cizikkel és kénsavval biztosan és kényelmesen redukálható anilinné.

Aki otthonos organikus kemiában, az meg tudja ítélni, mekkora jelentőségűek e fölfedezések úgy a tudományra, mint az iparra.

Liebig lelkesége Hofmann tehetségének kialakulására nagy hatással volt. A meggyőződésből származó lelkesedésnek varázsereje van a környezetre, magával ragadja, lelket önt még a legközömbösebb hallgatószágba is. Ez tette Liebig-et és Hofmann-t oly kiváló mesterekké, ezért neveltek egész tudományos nemzedéket.

Azonban Liebig-nél is mélyebb hatással voltak az ifjú Hofmann-ra egyik unokahugának szép szemei, úgy hogy csak másfél évig maradt Giessenben. Itt ugyanis Will és Kopp álltak előtte, úgy hogy gyorsabb előmenetelre, mely tervbevetett családalapítását lehetővé tette volna, nem számíthatott, Bonnba ment tehát, hol 1845-ben agrikultúrchemiából magántanárrá habilitáltak.

Bár Bonnban nem sokáig maradt, ottartózkodása alatt mégis jelentős fölfedezéssel gazdagította a tudományt. Ott desztillálta le először a kőszénkátrányt és mutatta ki benne a benzolt. Fölfedezése horderejéről akkor természetesen még fogalma sem lehetett. A kérdés technikai megoldását, mint még majd rátérek, később Mansfield valósította meg.

Liebig hírneve ebben az időben már messze földet bejárt. Ennek hatása alatt Angliában magasrangú és befolyásos emberek azzal a tervvel foglalkoztak, hogy Londonban a giesseni laboratórium mintájára tudományos intézetet alapítsanak. Mikor megfelelő szakerő végett Liebighez fordultak, Liebig Fresenius-t ajánlotta, midőn pedig ez a meghívást elutasította, Will-t és Hofmann-t ajánlotta. Will szintén nem vállalta el a megbízatást, s így került Hofmann Londonba, hol hűsz évig működött.

Abban az időben a chemia tanítása még sehohsem folyt oly rendszeresen mint ma. Nem azért vittek Liebig-tanítványt Londonba, mivel Angliában nagy vegyészekben hiány lett volna (hiszen akkor élt többek között Graham és Faraday is), hanem azért, mivel Liebig-nek a tanítás körül igen nagy érdemei és sikerei voltak. Liebig titka nem annyira a tervszerűségben, hanem főleg megnyerő egyéniségében és lelkeségében rejlett, amit a leggondosabban kidolgozott tanterv sem pótolhat. Nagy szerencsájük volt tehát az angoloknak, mikor Hofmann jutott nekik, Hofmann ugyanis nemcsak a giesseni methodikát, hanem lelkesedését is magával vitte.

Londonban eleinte nagy nehézségekkel kellett megküzdenie. Az intézet megteremtése is az ő vállaira nehezedett, de kezdetben az idegen nyelven való tanítás is terhére volt. A nyelvet ugyan jól bírta, azonban hogy megértésre találjon, előbb az idegen gondolkodásba, szellembe kellett beleélnie magát. Ehhez járult még, hogy az első időkben a *College* anyagi viszonyai sem voltak a legfényesebbek.

Hofmann sohasem elernyedő munkabírásán, kitartásán azonban nem tudtak erőt venni ezek az akadályok, egyiket a másik után győzte le. Mikor pedig később 1853-ban a *College* állami intézmény lett, az anyagi zavarok is elmúltak.

Bár az erős szervező munka kezdetben minden idejét lefoglalta,

előadásait azonnal megkezdte, úgyszintén kísérleti munkáját is folytatta, sőt segédeit és tanítványait is ellátta kutató munkával. Az intézet tekintélye egyre növekedett, tanítványainak száma állandóan emelkedett. Abban a jelentésben,¹ melyben az intézet három évi működéséről beszámolt, összesen tizennyolc tudományos közleményre hivatkozhatott, amelyek néhány analitikai természetű kivételével, nagyrészt a szénvegyületek területén mozogtak.

Saját dolgozatai szintén bennfoglaltatnak a jelentésben. Továbbra is az anilin kötötte le érdeklődését és néhány fontos származékát állította elő. Legfontosabbak ezek közül az anilin és ammónia hidrogénjeinek alkylyökökkel való helyettesítésére vonatkozó kutatásai.

Hogy ezek jelentőségét átláthassuk, emlékezetünkbe kell idézni az egyidejű eseményeket és nézeteket. Az organikus bázisokról az időben kétféle fölfogás uralkodott: Berzelius-é, mely szeriűt az organikus bázisokban az ammónia szabad állapotban van jelen és csak organikus gyökhöz társult, továbbá Liebig-é, melynek értelmében ezek egy föltételezett amidgyök és egy organikus gyök kapcsolatával fejezhetők ki.

Wurtz hasonló tárgyú munkája² közvetlenül Hofmann-é előtt jelent meg. Wurtz-nak sikerült az ammónia egyik hidrogénjét metil-illetőleg etilgyökökkel helyettesíteni és ezzel az ammóniából szénvegyületet előállítania.

E kísérletek az egész chemikus világot meglepték, mert általuk nemcsak Liebig tíz évvel előbb föltételezett vegyületeinek előállítása sikerült, hanem Dumas változhatatlan típusai is megrendültek, amennyiben ezúttal a helyettesítés magában a típusban is sikerült.³

Hofmann különféle alkiljodidokat ammóniával kezelt és két-három hidrogént is helyettesített alkylyökökkel, sőt ammóniumgyökből levezethető szerves bázisokat is állított elő.⁴

E két mestermű kísérleti eredményein épült föl Gerhardt típus-elmélete, mely az organikus vegyületek első maradandóbb és általánosabb rendszerének bizonyult. Hofmann anilin-alkyl helyettesítési termékei, elméleti jelentőségükön kívül, később a festékgyártás fontos közbeső termékeivé lettek.

A kialakuló típus-elmélet kérdései fölött kifejlődött vitában élénken részt vett, azonban sohasem mint az eszmék irányítója. Ő a kísérlet embere volt. Csak annyiban érdekelte az elmélet, amennyiben a további kutatások során szüksége volt reá, vagy amennyiben kísérleti eredményei támogatták vagy beleütköztek.

A szerves bázisok vizsgálatával egész életén át foglalkozott, sikert-sikerre halmozott, azonban ezen megemlékezés keretében az egyes munkák taglalására nagy fontosságunk ellenére sem térhetünk ki.

College-működéséről szóló jelentés még egy nagy fontosságú vizsgálatról ad számot, s ez a köszönkátvány lepárlási termékeire vonatkozik.

¹ The royal college of chemistry and reseaches conducted in the laboratories in the years 1845—1847.

² Compt. rend. 28. 224, 323; 29. 169, 186;

³ lásd ehhez Laurent Annales de Chim. et de Phys. 18. 266; Dumas Compt. rend 29. 203; Hofmann Erinnerung III. 340.

⁴ Ann. d. Chemie 66. 129; 67. 61, 129; 70. 129; 73. 180; 74. 1, 33, 117; 75. 356; 78. 253; 79. 11.

Mint már említettem, ezzel a kérdéssel Hofmann még Bonnban kezdett foglalkozni. Londonban a problémát tanítványának Mansfieldnek engedte át s így a részletek kidolgozása az utóbbi érdeme. Mansfield nem elégedett meg tisztán tudományos sikerekkel, kutatásai eredményét gyakorlatilag is értékesíteni törekedett. A szeszfinomításnál használt Savalle-féle kolon-készülék alkalmazásával sikerült neki a benzol nagybani előállítását úgy megoldani, hogy a benzolgyártás terén nagyjában még ma is az általa kijelölt utat követik.

A nagy reményekre jogosító fiatal kutató, azonban sajnos áldozata lett az általa megalapított új iparágnak. Ugyanis 1854-ben a párisi kiállításra küldendő nagyobb mennyiségű benzol készítésén fáradozván, üzemzavar következtében tűz támadt, melynél megsebesült és súlyos égési sebeibe belehalt.¹

A Hofmann iskolájának harmadik nagy horderejű eseménye, az anilin-festékek fölfedezése. Ez, mint minden onnan kikerülő munka, az első két kutatás-sorozat eredményeivel szerves összefüggésben áll.

Az első anilin-festék fölfedezése, bár szintetikus kutatás közben történt, nem czéltudatos szintézis eredménye, mint azt a mai kor szemléiben felnőtt ember gondolná, hanem a véletlen játéka volt. Egyáltalában a szintézis gondolata még csak abban az időben kezdett elterjedni, Berthelot nagyszerű, úgynevezett teljes szintéziseinek² hatása alatt. Az organikus chemia akkor még mindig analitikai irányban haladt és az életerő szerepének még mindig nagy fontosságot tulajdonítottak. Bár ma sokszor úgy tüntetik föl, mintha Wöhler első szerves szintézise,³ melyet különben maga sem tartott teljes szintézisnek,⁴ ezt a hitet 1828-ban egyszerre megdöntötte volna.⁵

Ha tágabb értelemben fogjuk fel a szintézis fogalmát, akkor tulajdonképpen minden helyettesítés szintézis volt, vagyis a kutatók már régóta állítottak elő szintetikus vegyületeket, anélkül hogy annak lehetőségében hittek volna. Fölfogásuk szerint ezek csak az életerő által egyszer létrehozott vegyületek változásai voltak. Csak Kolbe teljes ecetsav-szintézise⁶ (1845), főleg pedig Berthelot közvetlenül az elemekből felépített vegyületei terelték a színvegyületek chemiáját szintetikus irányba⁷ (1851—60).

Hofmann 1849-ben foglalkozott először azzal a gondolattal, hogy a chinin naftalinból szintetikusán előállítsa.⁸ A feladat kísérleti megoldásához azonban csak 1856-ban fogott hozzá, még pedig tanítványával, Perkin-nel együtt. A mester gondolatmenete a következő volt: a

¹ Journal of chem. Soc. 8. 110 (1855.)

² Bulletin de la soc. chim. VII, 113, 124, 217, 274, 303, 310; Chimie fondée sur la Synthèse, 1860.

³ Ez még nem volt czéltudatos szintézis, hasonló módon állított elő „mesterséges terméket“ sokkal előbb Scheele, mikor cukorból oxálsavat kapott.

⁴ Wöhler levelei Berzelius-hoz 42.

⁵ A kor két legnagyobb organikus chemikusa, kik különben két ellentétes pártot képviseltek, Berzelius és Gerhardt, a negyvenes évek végén is az életerő-elmélet hívei voltak.

⁶ Annalen d. Chemie u. Pharmacie 54, 183.

⁷ Erre vonatkozólag lásd Hjelt: Geschichte d. org. Chemie, 38. 43, 363; Ladenburg: Entwicklungsgeschichte d. Chemie, 121, 299; Graebe Berthelot méltatása Berichte 41. 4832 (1908).

⁸ Perkin: Journal of the Chemical Society, 69, 603 (1896).

naphtilidin, a mai naphtilamin (az akkori fölfogás szerint) csak két egyenértékkel tartalmaz kevesebb vizet, mint a chinin, ha tehát sikerülne a naphtilamint hidratálni, akkor chinin keletkezne. Perkin viszont az allil-toluidinből akart kiindulni, mivel ha ennek „két vegyértéke“ oxigént vesz föl és ugyanakkor hidrogént veszít, a chinin képletéhez jutunk. Az izomeria fogalma és a vegyérték-elmélet akkor még nem riasztotta vissza a kutatókat az ilyen spekulációktól. Perkin meg is kísérlete a dolgot. Allil-toluidint káliumbikromáttal oxidálta és chinin helyett azonban piszkosbarna csapadékot kapott. Perkin azonban nem jött zavarba, őt éppen ez az „organikus piszkos“ érdekelte. Ez egyszer nem követte a Hofmann n-iskola szabályait, nem tisztította meg a terméket szentszénen. A kísérletet megismételte anilinnal, a kapott termék oldószerekben gyönyörű színeket mutatott, festési próbákat végzett s ezek sikerültek. A szüneti utazásáról hazatérő Hofmann, tanítványát a chinin szintézise helyett, már az első anilin-festékgyár építésénél találta.

Akár mennyire is a véletlen játszotta a 17 éves Perkin kezére ezt a fölfedezést, nem lehet tőle az eredetiséget megtagadni. A korszellem hatása alatt helyében a legtöbb chemikus eldobta volna az ő „chnin-szintézisének“ nyert „organikus mocskot“. Mint ahogy Hofmann még két évvel azután is (1858) megtette a pararosanilinnal, mikor a széntetetraklorid és anilin egymásra való hatásának tanulmányozása közben melléktermék gyanánt kapta és csupán tisztátalanságnak tartotta.¹ Ezt a „tisztátalanságot“ Verguin, Lyonban egy évvel később (1859) újra föltalálta és „fuchsin“ néven hozta forgalomba.

Mikor valami új találmány nagy föltünést kelt, azonnal kitudódik, hogy hiszen ez már régen ismeretes! Így volt ez a mauveinnal, az első anilinfestékkel is. És valóban már Runge, a ki a köszénkátrányt először ledestillálta, tudta, hogy a kyanol, klórmészszel jellemző színreakciót ad.

Hofmann a szerves bázisok tulajdonságait kutatva, sok ilyen színes anyag keletkezését figyelte meg, rendszeres vizsgálatokkal azonban csak a fukszin fölfedezése után kezdett foglalkozni. Legelőször a rosanilint, ezt az oly sok anilinfesték alapanyagát állította elő kristályos alakban, és meghatározta összetételét is. Majd kimutatta, hogy egyenértékű savval festéket ad. További kutatások során fölismerte, hogy a tiszta anilin és toluidin a rendszeren használt oxidáló szerekkel (higany- és ónklorid, vagy arzénsav) nem ad anilinvöröset.² Ha azonban a kettőt keverjük, azonnal előáll, tehát a gyártási folyamatnál használt nyers anilin, mindig tartalmaz toluidint, ezért keletkezik belőle festék.

Girard és de Laire, Hofmann tanítványai, e közben az anilin-kéket fedezték föl. Nicholson, Hofmann másik tanítványa mutatta ki, hogy a festék itt is szintelen bázis sójából áll. Hofmann állapította meg azután, hogy ez a rosanilin trifenilmetan származéka.³

Az anilinkék nyomán merült föl az a gondolat, hogy a rosanilin alkilgyökökkel kapcsolva esetleg festéket ad. Ezt az eszmét Hofmann valószínűsította meg,⁴ mikor a trietilrosanilin jódetilátját állította elő, mely Hofmann-féle ibolya néven került forgalomba.

¹ Proc. Rog. Soc. 9. 284 (1858).

² Proc. Rog. Soc. 12. 645 (1863).

³ Proc. Rog. Soc. 13. 9, 341.

⁴ Proc. Rog. Soc. 13. 13 (1863).

A Hofmann és tanítványai által életrekelített kátrányfestékipar kialakulása, a chemia és chemiai ipar történetének legszebb fejezetei közé tartoznak. Ezekre a sikerekre minden vegyész elragadtatással gondol és azért nehéz ellentállani a csábításnak, nehéz ki nem térni a további események ecsetelésére.¹ Fényes nevek és még fényesebb sikerek jutnak eszünkbe; Graebe és Liebermann alizarin-szintézisére, Bayer mesterséges indigójára gondolunk, mely fölfedezések, mind Hofmann és tanítványainak úttörő munkáin épültek föl. De le kell mondanunk még sok más idevágó kérdés kidomborításáról is, mint a milyen például a kátrányfestékipar fölvirágzásának kedvező hatása az alapul szolgáló anorganikus ipar fejlődésére.

Hofmann-nak az anilinfestékek chemiája terén szerzett érdemeit megelőző kutatásaihoz hasonlóan, csak futólagosan érintettük. Azonban az itt bemutatott legkimagaslóbb alkotások egymagukban is elégségesek ahhoz, hogy minden túlzást kerülve kimondhassuk: bár az anilinfestékek ismeretét nem Hofmann-nak köszönhetjük, bár azok ipari értékesítésére nem ő gondolt először, tudományos és ipari téren mégis az ő gazdag munkásságának tulajdoníthatunk legtöbbet.

A szerves vegyületek más kérdéseire vonatkozó kutatásait szintén csak névszerint említhetjük meg, mint pl. a glükol-származékokról, az alkilált foszforhidrogénekről szóló munkáit, vagy az alil-alkohol fölfedezését.

Hofmann ötven évre terjedő munkássága annyira összenőtt a szénvegyületek megismerésével és a szerves-ipar történetével, hogy lehetetlenség ilyen szűk keretben minden vonatkozásában megvilágítani.²

Korának azonban nemcsak egyik legnagyobb kutatója, hanem egyzersmind egyik legkiválóbb tanítómestere volt. Élvezetes előadásait, melyekről hallgatói elragadtatással nyilatkoztak, nagy találékonyságról és didaktikai tehetségről tanuskodó kísérletekkel tette könnyen érthetővé. E kísérletek nagy részét, anélkül hogy tudnánk azok szerzőjének nevét, úgyszólván mindnyájan ismerjük, akik valaha chemiát hallgattunk, csak vízbontó készülékére és eudiométereire kell utalnom.

A chemia tanításának ennél is nagyobb szolgálatot tett „*Einleitung in die moderne Chemie*“ című munkájával. Hogy ennek jelentőségét átláthassuk, tudnunk kell, hogy megjelenésének idejében az anorganikus és organikus chemikusok fölfogása két külön világból való volt. A szervesetlen chemia művelői, hiányozván a kényszerítő alkalom, még nem tették meg a haladás azon fáradságos útját, mely a dualisztikus elmélettől Kekulé fölfogásának korszakába vezet. Canizzaro és Gerhardt munkái a modern atómfogalomról, az atóm és molekula közti különbségről, csak ekkor kezdték áthidalni a chemia két ága között támadt szakadékot.

Miután az anorganikus chemia tanítása mindig megelőzi az organikusot, a két különböző fölfogás összeegyeztetése nagy nehézségekbe ütközött Canizzaro és Gerhardt nézeteit Hofmann vitte be először az

¹ Munkásságát E. Fischer méltatta kimerítően *Berichte 35 Sonderheft 197—287* (1903). Itt találjuk meg az összes irodalmi vonatkozásokat.

² Bővebb adatokat Nietzki „*Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organ. Farbstoffe*“ Stuttgart 1902. című könyvben találhatunk.

iskolába azáltal, hogy ő írta az első könyvet, melyben a chemia két ágát újra harmonikus rendszerbe foglalva találjuk.

Írásait és előadásait ugyanaz a lelkesedés, kifejezőmód hatotta át. Lelkesedése épp úgy átragadt tanítványaira, mint Liebig-é. Egykori mesteréhez hasonlóan, egyéniségével, közvetlen modorával nyerte meg tanítványait, kik közül nem egyhez később baráti viszony fűzte.

Angliában, húsz évi működése alatt, olyan tudományos nemzedéket nevelt, melyre úgy Hofmann, mint Anglia büszke lehetett. A kutatás és tanítás terén elért sikerei révén fényes helyzetet vívott ki magának. Az akkori tudományos és politikai világgal sűrű társadalmi érintkezésben állott. Barátainak köre azonban messze túlterjedt Anglia vagy Németország határain, úgyszólván kora valamennyi számottevő természettudósával összeköttetésben állott. Mesterei és atyai barátaiként tisztelte Faraday-t, Graham-et. Liebig-ről, Wöhler-ről nem is szólva, érintkezést tartott fenn Dumas-val, Laurent-nal, Wurtz, Regnault, Cahours, Pelouze szintén barátaai közé tartoztak.

Húsz évi tartózkodás után Angliát második hazájának vallotta és mégis mikor Berlinbe meghívták, elhatalmasodott rajta a szülőföld iránti szeretet. Lemondott fényes állásáról és beérte az aránylag szűkös berlini viszonyokkal, hogy tudását és tetterejét nemzete szolgálatába állíthassa.

Ez az elhatározása, melyet Hofmann oly emelkedett szavakban tudott kifejezni, nem maradt csupán szóvirág. Hazatérve, 1892-ben bekövetkezett haláláig lankadatlan testi és szellemi erőben működött a tudomány és hazája javára. E csaknem harmincz évre terjedő időszakban mintegy százötven tudományos értekezése jelent meg. Kiváló szakértőket nevelt a német tudomány és ipar számára, kik a tudományos kutatás módszereit a gyárakban is meghonosították. Az ő tanítványaiból alakult ki az a tudományos vezérkar, melynek irányítása alatt a német organikus chemiai ipar az egész világon vezető helyet vívott ki magának.

Két évvel hazatérte után alapította a „*Deutsche chemische Gesellschaft*“-ot, melynek egyik legfőbb vezető embere volt, s mely ötven éves fennállásának évfordulóját nemrégén Hofmann századik születése napján ünnepelte.

Hofmann hatalmas munkássága ezzel még mindig nincs kimerítve. Az elsoroltakon kívül még egy sorozat emlékbeszéddel és életrajzzal gazdagította tudományunk irodalmát.¹ Ezek majdnem kizárólag olyan tudósokról szólnak, kikhez személyes összeköttetés fűzte és így a hozzájuk való anyagot nemcsak okiratokból, vagy az illetők munkáiból kellett összehordania, hanem bőségesen meríthetett eseményekben gazdag életéből.

Mindegyik egy-egy remekmű. A legpompásabb szavakba, kifejezésekbe öltöztetett nemes érzésekkel és mélységes gondolatokkal vannak tele. E tekintetben vetekszenek Arago és Dumas hasonló természetű munkáival, csakhogy Hofmann egyformán mesterien kezelte akár a német, akár az angol, francia vagy olasz nyelvet.

Költői szárnyalása mellett valami leírhatatlan közvetlenség, melegség nyilatkozik meg bennök. Hősei megelevenednek előttünk, úgyszólván szemünk láttára dolgoznak, küzdenek, alkotnak, érik el céljukat, úgy

¹ Összesen 51 ilyen természetű munkát írt.

hogy róluk nyert benyomásainkat, mint valami átélt dolgot maradandóan megőrizzük emléünkben.

Idevágó művei közül legjobban sikerült Liebig méltatása,¹ melyet angolul írt és Faraday tiszteletére olvasott föl az angol chemikusok társaságában, továbbá Wöhler,² Wurtz³ és mindenekfölött Dumas⁴ életrajzra. Liebig-ről szóló munkájában inkább a mester nagyszerű alkotásaira, Wöhler-nél pedig inkább életének részleteire veti a fősúlyt, míg Wurtz-nál és Dumas-nál mind a két részt egyenlően kidolgozta. Mind a kettő valóságos regény és korrajz, melyekben a szerző saját életének egy-egy részletét is beleszötte.

Életrajzaival és emlékbeszédeivel valóban sikerül maradandó emlékművet állítania az egyes szellemi nagyságoknak és nem hiszem, hogy túlzásba esnénk, mikor azokat azokat a világirodalom gyöngyei közé soroljuk.⁵

Mindent egybefoglalva, Hofmann legszebb alkotásait a kátrány-festékipar megalapozásában, továbbá a tudomány és a gyakorlat között ma fennálló kapcsolat megvalósításában látjuk. Századik születése napján tehát nemcsak a nagy Mester kegyeletos emlékét, hanem a tudomány és gyakorlat együttes sikereinek diadalát is ünnepeljük.⁶

Incze György.

Adatok a szennyvízvizsgálat köréből.

Írta: *Maucha Rezső.*

Az immár negyedik éve húzódó háború minden téren új helyzetet teremtett, de különösen az ipar terén éreztette hatását. Természetes, hogy ilyen körülmények között a gyárakból levezetett szennyesvizek mennyisége és kémiai összetétele a békeidők szennyes víztől lényegesen eltér. Ennek okát a gyárak fokozott üzemében, továbbá a nyersanyag hiányban kereshetjük. A fokozott üzem a termelt szennyesvizek mennyiségét növelte meg tetemesen, a nyersanyag hiány miatt szükségből bevezetett új gyártó eljárások pedig, a szennyesvizek kémiai összetételét befolyásolták. Általában azt mondhatjuk, hogy a háború következtében a szennyesvizek mennyisége és töménysége jóval nagyobb.

Ennek a körülménynek általános hidrológiai szempontból kétségtelenül nagy jelentősége van, mert a megnövekedett mennyiségű, tömény szennyesvizek a folyókba jutván, ott olyan nagymérvű vízszennyezéseket okoznak, melyeket azelőtt nem tapasztalhattunk. Ily módon az élővizek öntisztító erejének helyes megítélése körül új ismeretekhez jutottunk.

¹ Erinnerung an vorangegangenen Freunde, I. köt., 197; Journal of the Chemical Society XXVIII, N. S. XIII, 1065 (1875).

² Erinnerung, II. köt., 3; Berichte XV, 3127 (1882).

³ Erinnerung, III. köt., 173; Berichte XI, 815 (1887).

⁴ Erinnerung, II. köt., 207; Berichte XVII, (3), 629 (1884); Nature Extra Number February 1880.

⁵ Semmiféle dicséret nem képes fogalmat adni szépségökről; legfeljebb szemelvényekkel demonstrálhattam volna; legjobb azonban eredetiben olvasni.

⁶ Hofmann életrajzára vonatkozó adatok a következő helyen találhatók: Berichte 25, 3369; Berichte 33, Sonderheft; Berichte 35, Sonderheft; Perkin Hofmann Memorial Lecture Journal of chem. Soc. 69. 603 (1896).

Gyakorlati szempontból a vizek közhasználati érdekeinek érintése folytán különös fontosságú ez a dolog, s ezért az a természetes vizek tisztántartásának ellenőrzésére hivatott szakemberek figyelmét is hamarosan magára vonta, mert a vízszennyezések ártalmait ellen új óvintézkedések foganatosítása vált szükségessé.

A következőkben a m. kir. halélettani és szennyvíztisztító kísérleti állomáson végzett vizsgálataim alapján néhány ilyen szennyvíz kémiai összetételét óhajtanám ismertetni.

I. táblázat.

Szennyvíz. Merítettett 1916. április 4-én a magyaróvári katonai löporgyár szennyvíz-vezető csatornájának kifolyásából.				Szennyezett folyóvíz. Merítettett 1916. április 4-én a mosonmegyei <i>Lajta</i> -csatornából.			
Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 g vízben van g	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 g vízben van g
Száraz maradék...	794.8	H•	0.0063	Száraz maradék...	735.6	K•	0.0004
Izzítási maradék...	595.2	K•	0.0006	Izzítási maradék...	579.2	Na•	0.0028
Oxigén fogyasztás...	2.9	Na•	0.0029	Oxigén fogyasztás...	4.8	Ca••	0.1425
Cl	35.1	Ca••	0.1206	Cl	24.3	Mg••	0.0273
Összes nitrogén...	42.5	Mg••	0.0330	Összes nitrogén...	12.8	Fe•••	0.0053
N ₂ O ₅	147.5	Fe•••	0.0053	N ₂ O ₅	45.6	Cl'	0.0244
N ₂ O ₃	11.3	Cl'	0.0351	N ₂ O ₃	2.4	NO ₃ '	0.0524
SO ₃	456.0	NO ₃ '	0.1693	SO ₃	308.7	NO ₂ '	0.9029
CaO	194.7	NO ₂ '	0.0114	CaO	200.0	SO ₄ '	0.3879
MgO	54.7	SO ₄ '	0.5526	MgO	45.2	HCO ₃ '	0.0100
Fe ₂ O ₃	7.6	SiO ₂	0.0065	Fe ₂ O ₃	7.5	SiO ₂	0.0075
K ₂ O	0.9			K ₂ O	1.5		
Na ₂ O	3.3			Na ₂ O	2.6		
SiO ₂	6.5			SiO ₂	7.5		
A víz sűrűsége	21.2 C ⁰ /4 C ⁰ ...	0.998706		A víz sűrűsége	20.25 C ⁰ /4 C ⁰ ...	0.998730	
A víz tisztasága	Tiszta.			A víz tisztasága	Tiszta.		
A víz színe	Szintelen.			A víz színe	Gyengén sárgás.		
A víz szaga	Gyengén vegyszer-szagú			A víz szaga	Szagtalan.		
A víz kémhatása	Savanyú.			A víz kémhatása	Gyengén lúgos.		
Aciditás	6.3 cm ³ n. sav 1000 cm ³ vízre			Lúgosság	0.96 cm ³ n. lúg 1000 cm ³ vízre.		

A táblákban föltüntetett adatok, az elemzések eredményeit a szennyvízvizsgálatok terén még ma is használatos dualisztikus fölfogás szerint, t. i. az 1000 cm³ szenny vízben foglalt, milligrammokban megadott bázisok és savak mennyiségét fejezik ki. Czélszerűnek látszott azonban az iónos kifejezőmódot is használni, ezért ebben az alakban is föltüntetjük az elemzések eredményeit, amint az minden további magyarázat nélkül a táblák megfelelő rovataiból kitünik.

Az első tábla a magyaróvári katonai löporgyár szennyvízéből, valamint az azzal elszennyezett mosonmegyei *Lajta* csatornából merített

2. tábla.

Szennyesvíz. Merítettét 1916. június 23-án a Nobel-féle pozsonyi dinamitgyár szennyvízvezető csatornájából.				Folyóvíz. Merítettét 1916. június 23-án Pozsony város határában a malomligeti árokból, a Nobel-féle dinamitgyár szenny vízének beömlése telett.				Szennyezett folyóvíz. Merítettét 1916. június 23-án Főrév község határában a malomligeti árok vizéből 2 kilométerrel a Nobel-féle dinamitgyár szenny vízének beömlése alatt.			
Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van g	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van g	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van g
Száraz maradék ...	12845·0	H·	0·1923	Száraz maradék ...	605·0	K·	0·0096	Száraz maradék ...	5333·0	H·	0·0620
Izzítási maradék ...	2335·0	K·	0·0144	Izzítási maradék ...	447·0	Na·	0·0329	Izzítási maradék ...	2374·0	K·	0·0109
Oxigén fogyasztás ...	56·4	Na·	0·2498	Oxigén fogyasztás ...	8·2	Ca·	0·1321	Oxigén fogyasztás ...	22·1	Na·	0·3078
Cl ...	36·0	Ca·	0·2224	Cl ...	89·2	Mg·	0·0389	Összes nitrógén ...	124·7	Ca·	0·1744
Összes nitrógén ...	658·4	Mg·	0·0803	Összes nitrógén ...	0	Fe·	0·0033	N ₂ O ₅ ...	479·6	Mg·	0·0470
N ₂ O ₅ ...	2534·5	Fe·	0·0665	N ₂ O ₅ ...	0	Cl ^l	0·0892	N ₂ O ₃ ...	0·9	Fe·	0·0228
N ₂ O ₃ ...	2·7	Cl ^l	0·0360	N ₂ O ₃ ...	0	SO ₄ ^{ll}	0·1523	SO ₃ ...	3210·4	NO ₃ ^l	0·5506
SO ₃ ...	7056·5	NO ₃ ^l	2·9099	SO ₃ ...	126·9	HCO ₃ ^l	0·4765	CaO ...	244·1	NO ₂ ^l	0·0011
CaO ...	311·1	NO ₂ ^l	0·0033	CaO ...	184·8	SiO ₂	0·0226	MgO ...	78·0	SO ₄ ^{ll}	3·8519
MgO ...	133·2	SiO ₂	0·0337	MgO ...	64·5			F ₂ O ₃ ...	32·6	SiO ₂	0·0255
Fe ₂ O ₃ ...	95·0			Fe ₂ O ₃ ...	4·7			K ₂ O ...	13·1		
K ₂ O ...	17·4			K ₂ O ...	11·6			Na ₂ O ...	414·8		
Na ₂ O ...	336·7			Na ₂ O ...	44·3			SiO ₂ ...	25·5		
SiO ₂ ...	33·7			SiO ₂ ...	22·6						
A víz tisztasága ...	Tiszta.	A víz tisztasága ...	Kissé zavaros.	A víz tisztasága ...	Tiszta.	A víz tisztasága ...	Tiszta.				
A víz színe ...	Sárga.	A víz színe ...	Szintelen.	A víz színe ...	Sárga.	A víz színe ...	Sárga.				
A víz szaga ...	Erősen vegyszerszagú.	A víz szaga ...	Szagtalan.	A víz szaga ...	Vegyszerszagú.	A víz szaga ...	Vegyszerszagú.				
A víz kémhatása ...	Savanyú.	A víz kémhatása ...	Lúgos.	A víz kémhatása ...	Savanyú.	A víz kémhatása ...	Savanyú.				
Aciditás ...	1908 cm ³ n. sav 1000 cm ³ -re.	Lúgosság ...	7·8 cm ³ n. lúg literenkint.	Aciditás ...	61·5 cm ³ n. sav 1000 cm ³ vízre.						

vízminták kémiai összetételét tartalmazta. A 2. táblában a Nobel-féle pozsonyi dinamitgyár szennyvizének, továbbá az azt befogadó malomligeti árok vizéből vett két vízmintának elemzési eredményeit tüntettük föl. Az utóbbi két minta közül egyik vízfolyás szerint a gyári szennyvizek fölvétele fölött, másik pedig mintegy két kilométerrel azok fölvétele alatt vétetett, a befogadó árokból.

A vízminták vizsgálatára a szokásos kémiai módszereket használtam. A K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , SO_4^{--} ionok és az SiO_2 meghatározását gravimetriás úton végeztem. A Cl^- iont, minthogy savanyú kémhatású vízminták is voltak a vizsgáltak között, Volhard térfogatós eljárása szerint, a NO_3^- iont Schülze-Tiemann szerint, a NO_2^- iont pedig Winkler Lajos¹ nagyon érzékeny jodometrikus eljárásával határoztam meg. Végül a lúgosságot a Wartha Vinczétől ajánlott módon állapítottam meg.

A szóbanforgó két szennyvíz kémiai alkotó részeit vegyületekké csoportosítva azt találjuk, hogy a magyarvári katonai löporgyár szennyvizéből merített vízminta

1000 grammjában	0·0360 g szabad sósav (HCl)
	0·1719 g szabad salétromssav (HNO_3)
	0·0114 g szabad salétromsav (HNO_2) és
	0·1118 g szabad kénsav (H_2SO_4)

összesen tehát: 0·3311 g szabad sav van.

Ezzel szemben a dinamitgyárból eredő vízmintában 1000 g-onkint:

7·0506 g szabad kénsav
2·9563 g szabad salétromsav és
0·0034 g szabad salétromossav

összesen: 10·0103 g szabad sav jelenléte volt megállapítható. Hogy a szennyvizek aránylag nagyobb mennyiségű szabad savat tartalmaznak, az onnan van, hogy azok cellulózét és gliczerint nitráló üzemekből erednek. Különösen a dinamitgyár szennyvizének savtartalma igen nagy. Aciditása literenkint $190·8 \text{ cm}^3$ normál savával egyenlő, tehát a szennyvíz közel $\frac{1}{5}$ normál savoldatnak tekinthető. Minthogy ezek a nagyipartelepek naponként több ezer m^3 szennyvizet termelnek, igen nagy mennyiségű szabad sav kerülne a szennyvizekkel levezetésre, ha a hatóságok nem köteleznék a gyárakat a folyóvizek tisztántartása érdekében szennyvizeik tisztítására.

A szabad savat kisebb mennyiségben tartalmazó magyarvári katonai löporgyár szenny vizének hatása, az elég nagy vízhozamú mosonmegyei *Lajta* csatorna vizére még 5—6 kilométerrel a gyári szennyvíz fölvétele alatt is kétségtelenül megállapítható, mert az e ponton vett vízminta lúgossága, a tiszta folyóvizek lúgossága alatt messze elmarad. A dinamitgyár szennyvizét befogadó Malomligeti árok vizén a gyári szennyvíz hatása még szembetűnőbb, mert míg a szennyvíz fölvétele fölött merített vízminta kémiai összetétele a normális folyóvizek kémiai összetételét mutatja, addig a gyári szennyvíz fölvétele alatt két kilométerrel fekvő ponton vett vízminta

¹ Winkler Lajos: Salétromossav kimutatása és jodometriás meghatározása a vele szennyezett vízben. Gyógyszerészi Közlöny 31, 86, 104, 132 (1915).

2·5865 g szabad kénsavat
 0·5595 g szabad salétromsavat és
 0·0011 g szabad salétromossavat

összesen: 3·1471 g szabad savat tartalmazott literenkint, melynek közömbösítésére még mindig 61·5 cm³ normál lúgra volna szükség.

Hidrológiai szempontból a fenti vizsgálatok alapján azt a tanulságot meríthetjük, hogy a nitráló üzemekben keletkező savanyú kémhatású szennyes vizek szabad savtartalmát a nagyobb vízhozamú folyóvizek öntisztító ereje (amely ebben az esetben a víz savkötőképességén alapzik), még több kilométeres folyószakaszon sem képes megkötni.

Ennek az észleletnek gyakorlati jelentősége elsősorban halászati szempontból mérlegelendő. Mint a dinamitgyárra vonatkozó vizek mikroszkópos vizsgálata mutatta, a szennyeztetlen folyóvíz eredetileg gazdag planktónja (a halak természetes tápláléka) a szennyvíz tartására teljesen kipusztult. De nemcsak a planktón elhalását okozzák ezek a szennyesvizek, de mindkét esetben több kilométeres folyószakaszon az egész halállományt is kiölték, ami kétségkívül nagy közgazdasági kár. A szabad savak, mint azt a halmérgező kísérletek¹ mutatták, igen erős halmérgek. A legérzékenyebb indikátorokkal éppen kimutatható csekély mennyiségű szabad ásványi savak jelenléte a vízben már elegendő ahhoz, hogy kevésbé érzékeny halfajok egyedei is rövid idő alatt elpusztuljanak.

Közhasználati célokra az ekként elszennyezett folyóvizek szintén teljesen alkalmatlanok. Sem mosásra, sem főzésre, sem állatok itatására vagy fürdőzésére azok nem használhatók. Az ilyen folyóvizek szabad savtartalma megtámadja a betonból és fémből készült vízi művek anyagát (hidak, zsilipek, hajók fém alkotórészei), s ipari célokra sem alkalmasak az ásványi savakkal szennyezett folyóvizek. (Kazántáplálás, szesz- és cukorgyártás stb.)

Végül a közegészségügyi szempontokat is föl kell említeni. A folyóvizeknek közvetlenül ivásra való használata ugyan nem ajánlatos, sőt hatóságilag el is tiltották, még sem lehet azonban megakadályozni, hogy kisebb intelligenciájú egyének a folyók vizéből ne igyanak. Már pedig a szabad savat tartalmazó víznek az emberi szervezetre okvetlenül káros hatása van.

Szükségszerű követelmény tehát, hogy a nitráló üzemek szennyes vizét megfelelő eljárásokkal tisztítsák, illetőleg azok káros alkotórészeit, a szabad savakat, közömbösítsék. Ez a művelet azonban nem egyszerű feladat, mert gyakorlatilag elég nehezen valósítható meg és tekintettel a szennyesvíz nagy mennyiségére költséges is. A közömbösítés legegyszerűbben kellő méretű üleptető medencékben, mésztejjel történhetik. Az ekkor keletkező kalciumszulfát csekély oldékonysága miatt az oldatból részben kiválik és leülepedik. A gyárak olcsósága miatt szívesebben alkalmazzák közömbösítés céljából a mészkövet olyan módon, hogy azt az üleptető medencékbe rakják és a szennyesvizet a mészkő hézagai között folytatják át. Ez az eljárás azonban nem megfelelő, mert a mészkő felületét rövid idő múltán nehezen oldódó kalciumszulfátréteg vonja be,

¹ U n g e r Emil: Adatok savak és lúgos anyagok halmérgező hatásának ismeretéhez. Kísérletügyi Közlemények 18, 373, (1915).

miáltal a mészkő és szennyesvíz érintkezése lehetetlenné válik, a be rendezés határfoka pedig mindinkább alászáll.

Most még egy különleges szennyesvíz vizsgálatáról óhajtának beszámolni, amely egyik katonai léghajóállomásunk hidrogénfejlesztő telepéről származott és vizsgálata érdekesebb eredményekre vezetett. A szennyvíz kémiai összetételét a 3. sz. tábla mutatja:

3. tábla.

Alkotórész	1000 cm ³ vízben van mg	Alkotórész	1000 cm ³ vízben van g
Lebegő anyag ...	5076.0	K ⁺	3.0368
Száraz maradék ...	523375.0	Na ⁺	109.4869
K ₂ O ...	3658.2	Ca ⁺⁺	1.3073
Na ₂ O ...	147569.4	Mg ⁺⁺	0.2927
CaO ...	1830.8	Fe ⁺⁺⁺	2.5804
MgO ...	485.3	OH ⁻	72.3690
Fe ₂ O ₃ ...	3690.0	SiO ₂	327.6600
SiO ₂ ...	327660.0		
A víz tisztasága ...		Erősen zavaros.	
A víz színe ...		Feketés szürke.	
A víz kémhatása ...		Lúgos.	
Lúgosság ...		4255.0 cm ³ normállúg 1000 cm ³ vízre.	

Mint az elemzési adatokból látszik, a szennyvíz 523.3 g oldott anyagot tartalmazott literenkint, tehát olyan nagy mennyiséget, amilyent eddig még a legtöményebb szennyesvizekben is csak ritkán határoztak meg. Feltűnő nagy ezenkívül a szennyvíz lebegőanyag tartalma is. Az oldott szárazanyag tartalom zöme, mint az, az ionok vegyületekké való csoportosítása útján valószínűséggel következtethető, a Na₂Si_nO_(2n+1) általános képletnek megfelelő különböző nátriumszilikátok keveréke, tehát vízüveg. A nátrium és szilikát ionokon kívül még kevés Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ és Fe⁺⁺⁺ ion, továbbá literenként 72.3690 g hidroxil ion is volt meghatározható. Ez adatok alapján számítva arra az eredményre jutunk, hogy a vizsgált vízminta szárazanyag tartalma 167.1 g Na(OH)-ból, 4.3 g K(OH)-ból és 351.8 g vízüvegből állott, mely utóbbi 1.7% egyéb (CaO, MgO és Fe₂O₃) anyagot is tartalmazott. A víz szokatlan kémiai összetétele miatt a rendes vízvizsgáló módszerek nem voltak alkalmazhatók s az egyes alkotórészek szabatos meghatározása elég körülményes műveletekkel volt csak elérhető. A szennyesvíz nagy szilikát tartalmát a sósavval való kezelés útján leválasztott SiO₂ gravimetriás meghatározásával állapítottam meg, de ellenőrzésül az így kapott tekintélyes mennyiségű SiO₂-öt fluorhidrogénsavval is kezeltem, hogy a mért SiO₂ azonoságáról meggyőződjem. A K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ és Fe⁺⁺⁺ ion mennyiségének meghatározása végett a víz szilícium tartalma előzőleg fluorhidrogénsavval volt elüzendő és jóval nagyobb mennyiségű szennyesvízből kellett kiindulni, mint az SiO₂ és Na meghatározásakor, mivel ez utóbbi alkotórészek mennyisége a fentiekhez képest igen kicsiny volt. A hidroxil ion

mennyiségének titrimetriás úton való megállapításától eltekintve, az összes többi alkotórész gravimetriásan határozott meg.

A szennyesvíz hidrológiai hatásáról a helyi körülmények miatt tapasztalati úton nem győződhattunk meg, mert azt a telep körül elterülő rétegre vezették, ahol elszikkadt. Nagy szárazanyag tartalma azonban mindenestre mélyreható elváltozásokat okozott volna a folyóvizekben. Már desztillált vízzel való hígításkor megfigyeltem ugyanis, hogy néhány percnyi állás után az oldat megzavarosodott, s a zavarosodás mindinkább előrehaladt úgy, hogy néhány óra múlva nagy mennyiségű, kocsányás, nehezen ülepedő SiO_2 csapadék volt az oldatot tartalmazó edényben észlelhető. Ezt valószínűleg a hidroxil ion koncentrációjának csökkentése okozta, minek hatására a poliszilikátokból SiO_2 kiválása közben egyszerű nátriummetaszilikát keletkezett. Ugyanez a folyóvizekben azok széndioxid tartalma miatt előreláthatólag fokozottabb mértékben következett volna be, ami azután a meder eliszaposodását okozta volna. Hogy ilyen módon nagyobb mennyiségű iszap várható, az megítélhető abból, hogy teljes üzemnél a telep naponként mintegy 100 m^3 szennyvizet termelt. Minthogy az elemzés szerint a víz köbméterenként 351.8 q vizüveget tartalmazott, tekintélyes mennyiségű SiO_2 kiválására kellett számítanunk.

Halászati szempontból a szabad lúgtartalom szintén igen ártalmas; mint a kísérletek mutatják, már kevés szabad lúg is veszélyezteti a halak életét.¹ A vízben lebegő SiO_2 pedig a halak kopolyülemezeire rakódva, a halak légzését akadályozza.

Minthogy az e szennyesvízzel történő vízszennyezések esetén föllépő előrelátható súlyos következmények nemcsak halászati, de közhasználati és egészségügyi okokból sem kívánatosak, a szennyes víznek folyóvízbe leendő levezetését nem javasoltuk. Ezért a víz nagy nátriumhidroxid és vizüvegtartalmának czélszerű értékesítése végett azt ajánlottuk, hogy valamelyik erre illetékes kísérleti állomáson vizsgáltsák meg a szennyvizet arra nézve, nem-e volna az alkalmas hadiszappan előállítására, amidőn a vizüveg töltőanyagként szerepelt volna. Napi 100 m^3 szennyes vízzel ugyanis, összesen 171.4 q lúg és 352 q vizüveg megy veszendőbe akkor, ha a telep teljes üzemmel dolgozik. Amennyiben a szappanfőző kísérletek negatív eredményre vezettek volna, a szennyesvíznek lakatlan területen, gödrökben leendő elszikkasztását javasoltuk.

A fizikai-chemia újabb haladásáról.

Irta: *Bálint István.*

(Folytatás.)

Stöchiometria.

Egyszerű anyagok (gázok, folyadékok, szilárd anyagok.)

A fizikai chemia újabb korszakának e téren az anyagok hőmozgásának a quantum-elmélet alapján való alaposabb megismerése a legjelentősebb esemény. A klasszikus kinetikai elmélet (Clausius, Maxwell, Boltz-

¹ Unger Emil: I. h.

mann) nem vált ezen új felfogás következtében feleslegessé, inkább mélyebb értelmet és nagyobb jogosultságot nyert, amennyiben eredményeinek a quantumelmélettel való összeegyeztetése folytán a valóságról sokkal megfelelőbb képet sikerült kapnunk.

Elsősorban a fajhő és a fajhő hőmérséki együtthatójának, — melyeknek szabatos ismerete a Nernst-tétel alkalmazásának szempontjából is elsődrendű fontosságú — elméleti úton való megállapításánál vezetett a quantum-elmélet eredményre. A kinetikai gázelmélet értelmében a gázok egy moljával 1 C⁰-kal való fölmelegítéskor tudvalevőleg annyi $R/2$ energiamennyiséget kell közölnünk, amennyi a molekulák és az ezt alkotó atómkok energia fölvételi szabadságának összege. (Az energia egyenletes elosztásának tétele.) Az egyatómos gázoknál, ahol a mozgási lehetőség csak a tér három irányában történő egyenes irányú elmozdulásra szorítkozik, a molekulahő $3 R/2$ kal. A több atómos gázoknál az atómkoknak a molekulán belül bizonyos rezgési és forgási szabadságuk van, melyre a fönti tétel szerint szintén szabadsági fokként $R/2$ energia mennyiségnek kellene esni. Ez a követelmény azonban csak a gáz anyagi minőségétől függő magas hőmérsékleten teljesül. Az alacsonyabb hőmérsékleten föllépő eltérések Bjerrum,¹ Nernst,² Tetrode³ és Sackur⁴ felfogása szerint a Planck-Einstein-féle quantum-elmélet alapján onnan származnak, hogy a molekuláris rezgőrendszerek energiafölvétele nem folytonos, hanem az atómkok csak rezgésszámuk egész számú sokszorosainak megfelelő energiamennyiséget vehetnek föl. A két atómos gázok molekulahője ezen az alapon kiszámítva nem $R/2$ egész számú sokszorosa, hanem

$$C = 3 R/2 + 2 \cdot R/2 + R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

a három atómosaké

$$C = 3 R/2 + 3 R/2 + R \sum_{\nu_1}^{\nu_3} \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

Az első tag $3 R/2$ a tovahaladó mozgásnak felel meg, a második a forgásnak, végül az utolsó a rezgésre jutó, a quantum-elmélet alapján kiszámított energia-hányad. Az ezen tagban szereplő $\beta = 4.865 \cdot 10^{-11}$ általános konstans, a ν pedig az atóm rezgésszáma, tehát egyéni jellegű. Ha a két atóm a molekulán belül különböző, akkor a rezgésszámuk különböző lévén, az első egyenlet utolsó tagja is két tagból fog állani. Egyikben az egyik atómnak megfelelő ν_1 , a másikban a másiknak megfelelő ν_2 rezgési szám fog szerepelni. Hasonló, de kissé eltérő alakú egyenleteket állapítottak meg Nernst és Lindemann,⁵ Debye,⁶ Born és Kármán.⁷ A forgási energia fölvétele fenti egyenletek szerint folytonosan történhetik, bár Nernst⁸ ezen föltevés jogosságát is kétségbe vonja.

¹ Zeitschr. f. Elektroch. 17, 732, 18, 302.

² Zeitschr. f. Elektroch. 17, 270, 20, 357, 22, 185; Phys. Zeitschr. 13, 1066.

³ Phys. Zeitschr. 14, 212 Ann. d. Phys. 38, 434, 39, 255.

⁴ Ann. d. Phys. 40, 87.

⁵ Zeitschr. f. Elektroch. 17, 817.

⁶ Ann. d. Phys. 39, 789.

⁷ Phys. Zeitschr. 13, 297.

⁸ Zeitschr. f. Elektroch. 17, 270; 1. még Eucken Berl. Ber. 141.

A fenti képlettel számított fajhők a kísérletekkel jó egyezést mutattak. Ily irányú kísérleteket végeztek: Pier,¹ Bjerrum,² Holborn és Henning.³

A Dulong-Petit törvény helyes értelmezését szintén a quantum-elméletnek köszönhetjük. A szilárd anyagok hőmozgása az atomoknak egyensúlyi helyzetétől való kilengésében nyilvánulván, fölmelegítéskor az atomok rezgési és helyzeti energiájukat változtatják meg. Ennek megfelelően a klasszikus elmélet értelmében az elemek atómjainak hat szabadsági fokuk lévén, az atómhő értéke $6 R/2 = 6 \text{ cal.}$ (Dulong-Petit-törvény). Lewis⁴ a közvetlenül mért állandó nyomáson való fajhő értékéből az összenyomhatósági együttható számbavételével számítja a C_v értékét és azt találja, hogy az így nyert adatok sokkal jobban megfelelnek a Dulong-Petit-törvénynek, mint a közvetlen méréssel meghatározott C_p értékek, mi a kinetikai elmélet természetszerű folyamánya. La emmel⁵ szerint a Dulong-Petit-törvény az összehasonlítható hőmérsékleten érvényes. Ilyenek az abszolút olvadáspont egyenlő tört részei. Így az olvadáspont fél részénél az atómhő 6 kal., az olvadásponton 9—10 kal.

A Dulong-Petit-féle törvénytől való eltérések magyarázatára Richarz⁶ és Wigand⁷ fölteszi, hogy ez a törvényszerűség csak abban az esetben érvényesül szigorúan, ha a hőmozgás következtében történő kilengések távolságai kicsinyek a szomszédos atomok távolságaihoz képest. A Dulong-Petit-törvénytől való eltérés tehát azoknál az elemeknél a legnagyobb, melyek kis atómsúlyúak és amelyeknek az atómtérfogatuk kicsiny. Az eltérések mennyileges elméleti magyarázata a quantum-elmélet alkalmazásával Einsteinnek sikerült. A szilárd anyagok atómjainak hőmozgása rezgésekben nyilvánulván, Einstein⁸ szerint csak quantumokban vehetik föl az energiát és így atómhőjüket nem a $6 R/2$, hanem

$$C = 3 R \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2}$$

(a β és ν jelentéséről l. a 45. oldalt.) képlet fejezi ki. Ezen elmélet értelmében az összes szilárd anyagok fajhője igen alacsony hőmérsékleten a 0 felé konvergál, magas hőmérsékleten pedig eléri a 6 kaloria felső határt. Hogy ez milyen magas hőmérsékleten történik, az tisztán az atóm rezgés-számának függvénye. Minél nagyobb a ν értéke, annál magasabb hőmérsékleten éri el az illető anyag a Dulong-Petit-törvénynek megfelelő értéket. Ez irányban végzett kísérletek⁹ az elméletet megerősítették.

Az anyag kinetikai elméletének a quantum-elmélettel való kibővítése természetszerű kihatással volt — különösen a szilárd anyagok állapot-egyenletének megállapításánál — az anyagok hőmérséklet- és nyomásváltozással szemben való viselkedésének értelmezésében.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie 62, 1, 385, 66, 795; Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 136, 16, 897.

² Zeitschr. f. phys. Chemie 79, 513, 81, 281; Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 731, 18, 101.

³ Ann. d. Physik 23, 899.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chemie 55, 200.

⁵ Ann. d. Phys. 23, 61.

⁶ Zeitschr. f. anorg. Chemie 58, 356.

⁷ Phys. Zeitschr. 8, 344, Ann. d. Phys. 22, 64, 99.

⁸ Ann. d. Physik 22, 189.

⁹ Nernst, Ann. d. Phys. 36, 295; Eucken, Phys. Zeitschr. 10, 586.

A szilárd anyagokra érvényes állapotegyenlet elméletének alapjait lerakni csak a legújabb időben sikerült. Sackur¹ az Einstein-féle fahő elmélet alapján megállapítja az ideális szilárd anyag fogalmát, mely az Einstein-féle elméletnek teljesen hódol. Az ilyen szilárd anyag kiterjedési tényezője 0 és összenyomhatósága minden hőmérsékleten ugyanaz. Ezen főltűnően egyszerű tulajdonságok meg határozzák az ilyen ideális szilárd anyag állapotegyenletét. A valóságban a szilárd anyagok eltérnek ettől az ideális állapottól; az eltérés annál kisebb, minél alacsonyabb a hőmérséklet, úgy hogy az eltérések okának a számbavételével éppúgy alkotható a szilárd anyagokra érvényes állapotegyenlet a főnti föltevés alapján, amint az ideális gáztörvény alapján sikerült a van der Waals-féle egyenletet megállapítani. Ilyen fajta az egyatómos szilárd elemekre érvényes állapotegyenlet megállapítása Grüneisen-nek² sikerült. A kiterjedési együtthatót és az összenyomhatósági koefficiens tanulmányozásánál a következő törvényszerűségeket tapasztalta: a kiterjedési együttható és a fahő viszonya a fémeknél közelítőleg független a hőmérséklettől, maga a kiterjedési együttható a hőmérséklet csökkenésével mindig kisebb. Az összenyomhatóság a hőmérséklettel keveset változik és igen alacsony hőmérsékleten eltűnik. Mint látjuk, a hőmérséklet csökkenésével teljesülni kezdenek azok a föltevések, melyek az ideális szilárd anyagra vonatkoznak. Grüneisen ezen megfigyelésekre támaszkodva, bizonyos föltevéssel a rezgési szám változására a térfogat és hőmérséklet változásával levezeti négy állandós állapotegyenletét:

$$pv + \frac{A}{v} - \frac{mB}{v^m} = \frac{3m+2}{6} \int_0^T CvdT,$$

mely egyenletben A , m és B állandók és $\int_0^T CvdT$ kifejtve, csak az atom rezgési számát, νt -t tartalmazza mint állandót. Thiesen³ szintén egy négyállandós állapotegyenletet állapít meg a szilárd anyagokra, melyről azonban kimutatja, hogy csak határeset, mely csak igen alacsony hőmérsékleten érvényes. Ratnowsky⁴ majdnem hasonló eredményre jutott, mint Grüneisen, jóllehet a gondolatmenet, melyet követett, Grüneisenétől eltérő. A Grüneisen-féle összefüggés a több atómos szilárd anyagra, mint Lindemann-nak⁵ a hőkiterjedés és a fahő közötti viszony tanulmányozásából kitűnt, nem alkalmazható.

Az atom rezgési számának az összenyomhatósági együtthatóból való kiszámítására összefüggést állapít meg Einstein⁶ és Grüneisen.⁷

A szilárd anyagok nyomástérfogat görbéivel rendszeresen Richards⁸ is foglalkozott. Kimutatta, hogy az elemek összenyomhatósága periodikus függvénye az atómsúlyoknak. Az összenyomhatóság alapján megszerkesztett görbe egyezik az atómtérfogat alapján megszerkesztett görbével. Mathews-vel együtt⁹ a felületi feszültség (γ) és összenyomhatóság (β) között fenn-

¹ Ann. d. Physik 34, 465.

² Ann. d. Physik 26, 211, 33, 33, 65, 1239, 39, 257; Phys. Zeitschr. 12, 1023.

³ Ber. d. deutsch. phys. Ges. 6, 410.

⁴ Ann. d. Phys. 38, 637.

⁵ Phys. Zeitschr. 13, 737.

⁶ Ann. d. Phys. 34, 170, 35, 679.

⁷ Ann. d. Phys. 39, 370.

⁸ Z. f. Elektroch. 13, 519; Z. f. phys. Ch. 61, 77, 100, 171.

⁹ Z. f. phys. Chem. 61, 449.

álló összefüggéssel foglalkozva, kimutatták, hogy a következő tapasztalati összefüggést sikerült megállapítaniok: $\beta \cdot \gamma^{4/3} = \text{const.}$ A halogénvegyületek kivételével, melyeknél az állandó igen nagy, érvényes ez az összefüggés és a legnagyobb ingadozás 10⁰%. Richards és Jones¹ só-sorozat összenyomhatóságát vizsgálták és azt találták, hogy ez a tulajdonság szoros összefüggésben van más fizikai állandókkal, mint az olvadáspont, felületi feszültség stb. Az összenyomhatóság annál kisebb, minél nagyobb a só keletkezési hője és a molekula összenyomhatósága kisebb, mint az alkotó atómkok összenyomhatóságának összege. Ez eredmények összhangzásban vannak Richards-tól már régebben hangoztatott elmélettel, mely szerint az atómkok a chemiai egyesüléskor kontrakciót szenvednek, még pedig olyan mértékben, mint amilyen mértékben szabad energiájuk csökken. Tehát a molekulatérfogot az alkotó atómkok affinitásának függvénye. Ha valamely vegyület keletkezési hője a hőmérséklettel emelkedik — e szabály szerint — térfogatának csökkennie kell. Ez magyarázhatná meg az ezüstjodid negatív kiterjedési együtthatóját. Ludwig² kimutatja, hogy a kiterjedési tényező és az olvadáshő között összefüggés van, majd egy másik dolgozatában³ megállapítja, hogy a húzási szilárdság az abszolút olvadásponttól mért hőmérséklettel arányos. A szilárd anyagok kinetikai elméletével, illetőleg állapotegyenletével foglalkozó többi dolgozatra⁴ e helyen nem terjeszkedhetünk ki.

A szilárd anyagok szerkezetének megismerését nagy mértékben elősegítették a Röntgen-sugarak interferencia jelenségeinek tanulmányozását célzó kísérletek. Laue⁵ szerint az interferenciát maguk a kristálmolekulák okozzák a különböző módon elhajlított hullámsorok segítségével. Bragg W. L. ezt az elméletet oda módosította, hogy a sugaraknak a kristályos állapotnak rácsszerű elmélete⁷ által föltételezett hasadási felületekről való visszaverődéseiből származnak az interferenciás jelenségek. Ezen elmélet alapján a Röntgen-sugarak és fénysugarak között teljes analógiát föltételezve, monochromás Röntgen-sugárzás⁸ segítségével a kristályok rácslállandói kiszámíthatók. Bragg W. L. különböző sóknak, mint *NaCl*, *KCl*, *NaBr*, *KBr* stb. rácslállandóit és a Laue-féle Röntgen-diagramm-jait ilyen módon meghatározva, arra az eredményre jutott, hogy a rácsoz működést nem a molekulák, hanem az atómkok fejtik ki. Főleg a nehezebb atóm érvényesül annyira, hogy már a *NaCl* esetében lényegileg csak a klóratóm fejt ki működő hatást, még sokkal inkább a *NaBr*-nál a brómatóm, a *KJ*-nál a jódatóm s így tovább. A *ZnS*-nál a súlypont a *Zn*-re esik, míg a *KCl*-nál, minthogy az atómsúlyok nagyon közel vannak, mind-

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 158, 191; Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 385.

² Zeitschr. f. Elektroch. 20, 325.

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 88, 632.

⁴ Riecke, Zeitschr. f. Elektroch. 15, 473; Traube: Ber. d. deutschen phys. Ges. 11, 231; Madelung: Phys. Zeitschr. 11, 898; Sutherland: Phil. Mag. 20, 657; Einstein: Ann. d. Phys. 34, 170, 35, 679; Born és Kármán: Phys. Zt. 13, 297, 14, 65, 15, 185; Thiering: Phys. Zt. 15, 180, Debyi, Ann. d. Phys. 39, 789.

⁵ Sitzungsber. d. Münch. Akad.

1912, S. 303, 363. V. ö. Stark, Phys. Zeitschr. 13, 973, 14, 319, Mandelstam és Rohmann Phys. Zeitschr. 14, 241.

⁶ Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43; Proc. Roy. Soc. 89, 248, 468.

⁷ Az antikathodról visszaverődő karakterisztikus Röntgen-sugárzás, mely az illető antikathod-anyagnak megfelelő elem jellemző Röntgen-vonala, monochromatikus Röntgen-sugárzás (L. Magyar chem. foly. 1918, 5. old.)

⁸ L. Groth: Physik. Kristallogr. IV. kiadás, 272. lap.

két atóm kifejti hatását. Pfeiffer¹ a Bragg-féle elmélet alapján kifejti, hogy a kristálysókban a molekuláris egység elveszett, mert a csomópontokban nem molekulákat, hanem atómkokat vagy atómcsoportokat kell föltételezni. Így pl. a konyhasó kristálycsomópontjaiban nem *NaCl* molekulák vannak elhelyezve, hanem egy nátriumatóm hat klóratómmal vagy egy klóratóm hat nátriumatómmal van egyesülve. Mohr² szerint a gyémántban cyclolexan-gyűrűt kell föltételezni. Glocker³ új eljárást állapít meg monokromás Röntgen-sugarak előállítására, kimutatván, hogy egy kristályrácsközzel bizonyos irányban elhajlított sugarak monokromás Röntgen-sugarak. Canac⁴ és Pfeiffer⁵ az elméletnek megfelelően a jobbra és balra forgató módosulatok Bragg állandóit egyenlőnek találták. A Röntgen-sugaraknak a kristályok alkotta Laue-diagramm fölvételével, a rácsállandók meghatározásával és a kérdés elméletével még számosan⁶ foglalkoztak.

A folyós és gázalakú anyagokra egyaránt érvényes (kontinuos vagy folytonos) állapotegyenletek a van der Waals-féle elmélet szellemében fejlődtek tovább. Happel⁷ a van der Waals-féle volumkorrekció javítását czélozva, kimutatja, hogy a kritikus hőmérséklet felett az eredeti egyenlet helyett különösen a nemes gázokra jobban érvényes a módosított

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v} + 0.625 \left(\frac{b}{v}\right)^2 + 0.2869 \left(\frac{b}{v}\right)^3\right)$$

egyenlet. Ez az egyenlet van der Waals gondolatmenetének szigorúbb keresztülvitelével keletkezett. Hogy a követelményeknek ez sem felel meg,

mutatja, hogy az $\frac{R \partial_o}{\pi_o C_o}$ (∂_o = kritikus hőmérséklet, π_o = kritikus nyomás, C_o = kritikus térfogat) kifejezés számértéke, melynek az eredeti egyenlet alapján 2.67-nek, eszerint 2.85-nek kellene lennie; a valóságban 3 és 4 között van. Az eltérések magyarázatára van der Waals⁸ eredeti föltevését, — mely szerint a molekulák kemény, összenyomhatatlan gömbök, — odamódosította, hogy nagy nyomással szemben ezeknek bizonyos összenyomhatóságot tulajdonított. Az eredeti egyenlet ezáltal úgy módosul, hogy a b állandó, mint a térfogat függvénye szerepel. Hasonló Richards-nak⁹ a gondolatmenete, ki kimutatja, hogy a valósághoz sokkal közelebb álló eredményt kapunk, ha a van der Waals-féle b állandó helyett az \bar{b} elméletét fogadjuk el az az atómkok összenyomhatóságáról.

Mind a térfogat-, mind a molekula-attrakciós korrekciónak javítását tartalmazza a Wohl-féle¹⁰ állapotegyenlet. Jelentőségre különösen azáltal tett szert, hogy a tapasztalattal kitünően egyezik, bár elméleti alapja ez idő

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 92, 376.

² Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Heidelberg math.-naturw. Kl. A. 1915, 7. Abt.

³ Ann. d. Phys. 47, 377.

⁴ Compt. rend. 159, 405.

⁵ Zeitschr. f. anorg. Chem. 97, 161.

⁶ Fridrich, Knipping, és Laue: Ann. d. Phys. 41, 971; Laue: U. o. 41, 989, 42, 397, 1561, Physische Zeitschr. 14, 421, 1075; Laue és Tank: Ann. d. Phys. 41, 1003; Fridrich: Phys. Zeitschr. 14, 317, 1079; Bragg W. H. és Bragg W. L.: Nature, 1913.

évi január 23, Zeitschr. f. anorg. Chem. 90, 1533, X-ray and cristal-structure, London, 1915; Debye: Ann. d. Phys. 43, 49; Sommerfeld: Die Naturwissenschaften 1, 705; Rinne: Ber. d. kgl. Sächs. Ges. Wiss. math.-phys. 67, 303.

⁷ Ann. d. Physik 21, 342, 30, 175, 31, 841.

⁸ Weiteres zur Zustandgleichung, Leipzig, 1913; lásd még Van Laar: Proc. Amsterdam 14, 278, 428, 563, 711, 771, Journ. Chim. Phys. 14, 3.

⁹ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 617.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Chemie 87, 1.

szerint hiányzik. Az $\frac{R \vartheta_0}{\pi_0 C_0}$ kifejezés értéke ezen állapotegyenlet szerint 3·75, tehát a valóságnak megfelelő. Érdekes, bár erőltetett Drucker¹ magyarázata az ideális gáztörvénytől való eltérésre. Szerinte a van der Waals-féle egyenlet fölösleges, mert a valódi gázokat mint ideális gázok keverékeit foghatjuk föl, mely ideális gázok molekulásúlya a gáz molekulyasúlyának egész számú többszöröse. Az eredeti molekulák asszociálva vannak többszörös molekulákra, mely asszociációra a tömeghatás törvényei irányadók. Elegendő számú asszociáció fölvetelével minden a gáztörvénytől való eltérést meg lehet magyarázni. Hasonló Schames-nek² a gondolatmenete is, bár ő csak a van der Waals-féle egyenlettől való eltérést magyarázza molekula-asszociációval.

A folytonos állapotegyenletekkel még számosan³ foglalkoztak. Az ilyen állapotegyenletek alapján az anyag kritikus állandói meghatározhatók és ezek segítségével minden folytonos állapotegyenletből egy megfelelő alakú állapotegyenlet állapítható meg, mely többé egyéni jellegű állandót nem tartalmaz, de amelynek alapján az anyagok csak megfelelő állapotban (a kritikus állapotjelzők egyenlő tört részei) hasonlíthatók össze. A megfelelő állapotok egyenletének (redukált állapotegyenlet) elméletével és a kritikus állandókkal foglalkozik Kaufmann,⁴ majd Lorenz,⁵ ki az ezen törvényszerűségnek hódoló anyagokat ideális fizikai-chemiai anyagoknak nevezi.

A kritikus hőmérsékleten föllépő zavarodást, illetőleg ködöket Smoluchowski⁶ a kinetikai gázelmélettel magyarázza. A gáz sűrűsége középérték, melytől a térbeli eltérés általánosságban csekély, de a kritikus hőmérsékleten, mint a számítások mutatják, már számottevő. Keesom⁷ kísérletileg kimutatja, hogy ezen elméletnek az a követelménye, hogy a fényszétszórás intenzitása a kritikus hőmérséklettől való távolsággal fordítva arányos, teljesül. Young⁸ folytatva a kritikus állapottal foglalkozó vizsgálatait, kimutatja, hogy a kritikus elméletnek hőmérsékleten a klasszikus megfelelően, a gőz és folyadék azonos lesz. Tehát Traube és mások állítása, hogy a kritikus hőmérsékleten csak a meniskus tűnik el, de a sűrűségkülönbségek továbbra is fennállnak, nem teljesedik. Ugyanezzel a kérdéssel foglalkoznak Hein⁹ és Teichner¹⁰. Smith¹¹ a Clausius-Mosotti formulából és van der Waals egyenletéből levezeti, hogy a kritikus hőmérsékleten minden folyadék törésmutatója 1·126 Ez a tétel általánosságban a valóságnak megfelel. A szénvegyületek homológ sorainál Herz¹² beigazolja a Guldberg-Guye törvény igazságát, mely szerint a közönséges nyomáson való forráspont hőmérséklete a kritikus hőmérséklet $\frac{2}{3}$ része.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 616.

² Phys. Zeitschr. 14, 1172.

³ Nabl: Wien. Ber. 120, 851; Rudorf: Ann. d. Phys. 29, 342, 751, 31, 416; Kleemann: Phil. Mag. 21, 83, 325, 22, 566; Jüptner: Zeitschr. für phys. Chem. 80, 299, 85, 1; Lewis: Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 196, Phil. Mag. 28, 104; Prud'homme: Journ. chim. phys. 11, 520, 589, Järvinen: Zeitschr. f. phys. Chem. 82, 541, 88, 428; Fuchs: Zeitschr. f. phys. Chem. 84, 755; Matthews: Journ. d. Chim. Phys.

12, 428, 17, 154, 337; Lorenz: Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 240.

⁴ Phil. Mag. 30, 140.

⁵ Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 240.

⁶ Ann. d. Phys. 25, 205.

⁷ Ann. d. Phys. 35, 59f.

⁸ Phil. Mag. 20, 793

⁹ Z. f. ph. Ch. 86, 385.

¹⁰ Ann. d. Phys. 13, 585.

¹¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 24.

¹² Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 253, 96, 289.

A csak a gázalakú anyagokra érvényes állapotegyenletek szorosan összefüggnek a gázhőmérő használhatóságával és ezért ennek a kérdésnek tanulmányozása kapcsán foglalkoznak velük leginkább. A Berthelot-féle állapotegyenlet felhasználásával Chappuis¹ a kiterjedési együtthatót határozza meg nagy pontossággal. A nitrogén hőmérő használhatóságát Day és Sosman² és Valentiner³ vizsgálták. Reinganum állapotegyenletével Vogel⁴ foglalkozik és ennek használhatóságát izopentán-nal való mérései alapján kimutatja. A nehezen folyosítható gázok állapotegyenletével Baume és Wourtz⁵ foglalkoznak; a gázokra vonatkozó összes állapotegyenleteket pedig kritikailag Wagner⁶ világítja meg.

A folyadékokra nagy nyomáson (500 atm. fölött) érvényes állapotegyenletet állapít meg Tammann.⁷ Az egyenlet a következő:

$$(v - v_p \infty) (k + p) = CT$$

($v_p \infty$ = a végtelen nagy nyomáson való térfogat, k = a folyadék belső nyomása, C = az anyag minőségétől függő konstans.)

A k meghatározása a nyomás-hőmérséklet görbék alapján történik. A különböző görbék teljesen egyértelműleg határozzák meg értékét, miből láthatjuk, hogy a Tammann-féle egyenlet a valósághoz igen közel áll. Ezen egyenlet követelménye, hogy $v_p \infty = v_{T=0}$, azaz a végtelen nagy nyomáson való térfogat egyenlő a $T=0$ hőmérsékleten való térfogattal. Ez annyit jelent, hogy az abszolút 0^0 -on a folyadék összenyomhatatlan. Ez csak úgy érthető, ha a belső nyomás = K , $T=0$ hőmérsékleten végtelen nagygyá válik, mely föltevés pedig ellenkezik magával az egyenlettel, mely szerint K a hőmérséklettől független. Tehát az abszolút 0^0 -on a Tammann-féle összefüggés már nem érvényes. Ugyanerre az eredményre jut Körber.⁸ Kimutatja, hogy a térfogat a hőmérséklettel négyzetes függvény alapján változik meg és ezen összefüggés szerint kiszámított $v_{T=0}$ értékek nagyobbak a $v_p \infty$ értékénél; Nernst hőelmélete alapján pedig $v_{T=0}$ -nak meg nagyobb értéket kell tulajdonítani. Ugyancsak Körber foglalkozik azokkal az eltérésekkel, melyek a Tammann-féle egyenlettől alacsonyabb nyomáson föllépnek. Negatív nyomáson a folyadékok viselkedését Meyer⁹ tanulmányozta és kimutatta, hogy a tagulási együttható az összenyomhatósági együtthatóval kifejezhető. Walden¹⁰ megállapítja, hogy a folyadékok kiterjedési együtthatója fordítva arányos a kritikustól mért hőmérséklettel, tehát a felületi feszültség hőmérséki együtthatója arányos a kiterjedési modulussal. A folyadékok állapotegyenletével foglalkoznak még Gay,¹¹ Amagat¹² és Tyer.¹³

Az anizotrop folyadékok szerkezete állandó érdeklődéssel kísért kérdés. A jelenséggel Lehmann¹⁴ foglalkozott legtöbbit és megállapítása szerint

¹ Nouvelles Etudes sur les thermometres à gas, Trav. et Mém. Bur. intern. Poids et Mes. 13, 66.

² Amer. Journ. of Science 29, 93.

³ Ann. d. Phys. 31, 275.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chemie 73, 429.

⁵ Journ. de Chym. Phys. 10, 520.

⁶ Ann. d. Phys. 45, 1169.

⁷ Ann. d. Phys. 37, 975; Nachr. d. Götting. Akad. 1911, S. 527.

⁸ Ann. d. Phys. 37, 1014.

⁹ Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 743.

¹⁰ Compt. rend. 153, 262, 722, 156, 1070, 1978.

¹¹ Compt. 153, 851, 156, 271, 843; Ann. chim. phys. 28, 5.

¹² Journ. chem. Soc. 103, 1675; Zeitschr. f. phys. Ch. 87, 182.

¹³ Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 129; Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 713.

¹⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 355, 73, 598; Phys. Zeitschr. 11, 575.

bizonyos kristályszerűség az anizotropia oka. Az ilyen folyadékban poláris mikroszkóppal kettősen törő kristályokat találhatunk, melyek azonban hajlékonyak, éleik a felületi feszültség folytán legömbölyítettek stb. Azon nézetek, amelyeket ezen megfigyelések alapján a folyadékok általános elméletéhez hozzáfűz, nem tekinthetők bebizonyítottak. Nevezetesen a van der Waals-féle molekulaegyértékűséget feladja, a folyadékot szivacsos szerkezetűnek gondolja, melynek pórusai között mozognak a gázmolekulák. Friedel és Grandjean¹ a folyós kristályok tulajdonságait egy egész új elmélettel igyekeznek megvilágítani. Fölteszik, hogy maga a folyadék izotop és optikailag aktív, a folyadék felszíne pedig kettősen törő. Ezen föltevések segítségével az összes tulajdonságok megmagyarázhatók, ha a forgató tehetőséget és a kettős törést elég nagyoknak választjuk. Schenck² az Eötvös-törvény alapján kimutatja, hogy a folyós kristályok molekulásúlya normális. Ezen tényt, mely ellentétben látszik állani a föltételezett kristályos szerkezettel, igen szerencsés módon sikerült Bose³-nak összhangzásba hozni Lehmann megfigyeléseivel. Bose Vorländer-nek abból a tapasztalatából indult ki, hogy az anizotrop folyadékokban a hosszúsági tengelyükben igen megnövekedett molekulák vannak, az anizotropia okát ezen molekulák párhuzamos elhelyezkedésével magyarázza. A hőmérséklet emelkedésével a molekulák mozgása élénkebbé válik a párhuzamos elhelyezkedés csak egyes molekularajokra szorítkozik, ezen molekularajok mindig kisebbek lesznek és végül megfelelő magas hőmérsékleten észrevehető szabályos elrendeződés a kinetikai elméletnek megfelelőleg már nem észlelhető. Ekkor az anizotropia megszűnik és a folyadék feltisztul. A megfigyelések, nevezetesen a zavarosodásnak alacsony hőmérsékleten való csökkenése vagy teljes megszűnése, a föltisztulás hőmérsékleten való térfogatváltozást stb., a Bose-elmélettel jól magyarázhatók. Nernst⁴ ezen elméletet termodinamikai kiegészítéssel látta el és fölhívta a figyelmet arra, amit már Bose is észlelt, hogy mágneses térben a mágneses erővonalak a folyadékmolekulákra irányítólag hatván ezek irányában a folyadéknak föl kell tisztulni. Mauguin⁵ és Wartenberg⁶ kimutatták, hogy ez a föltevés teljesül, és az ilyen térbe hozott kristályos folyadék minden tekintetben úgy viselkedik, mint egy optikailag egytengelyű kristály. Mágneses térben a belső surlódásnak kisebbnek kell lenni. Neufeld⁷ azt a jelenséget nem észlelte. Krüger⁸ azt azzal magyarázza, hogy a molekularajok sokkal kisebbek, mint a milyeneknek Bose tartotta. Érdekes Scherrer⁹ megfigyelése, ki a hidrogéngázzal kimutatja, hogy ennek molekulái a bennük foglalt elektrónok következtében mágneses térben bizonyos elrendeződést mutatnak. Tehát bizonyos föltevések mellett gáz is mutathat a kristályoshoz hasonló tulajdonságot.

Az anyagok hőmozgásával összefüggő tulajdonságok közül — részben a kinetikai elmélettel való megegyezés szempontjából, részben más fizikai tulajdonságokkal való összefüggésükkel kapcsolatban — a gázokhöz vezető tehetőséget Soddy és Berry¹⁰ tanulmányozták. Méréseiknek eredménye a kinetikai elmélettel nem egyezik. Hasonló eredményre jut Kundsen.¹¹ Ezen mérés-

¹ Chem. Centralblatt 1910, II., S. 711.

² Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 6, 572.

³ Phys. Zeitschr. 9, 708, 10, 32, 230, 406.

⁴ Zeitschr. f. Elektroch. 16, 702.

⁵ Compt. rend. 152, 1680, 154, 1359. 576.

⁶ Phys. Zeitschr. 12, 837, 1230.

⁷ Phys. Zeitschr. 14, 646.

⁸ Phys. Zeitschr. 14, 651.

⁹ Gött. Ges. Wissensch. 1915, 179.

¹⁰ Proc. Roy Soc. London, 83, 254, 84,

¹¹ Ann. d. Phys. 34, 593.

seket kritikailag méltató Smoluchowski¹ kimutatta, hogy a hővezető tehetség meghatározásánál tekintettel kell lennünk a szilárd fal és a gáz közötti hőmérsékleti ugrásra. Ezen elméletnek számbeli figyelembevételével Lasarew² majd Leontiew³ a kinetikai elmélettel összhangzásban lévő eredményeket kapott. Hasonlóképpen megfeleltek a kinetikai elméletnek Eucken-nek⁴ tág hőmérséki határok (—190 — +100 C⁰) közt végzett kísérletei. A kinetikai elmélet követelményeinek a következő egyenlet tesz eleget $k = \alpha c_v \eta$ (k = hővezetőképesség, c_v = fajhő, η = belső surlódás, α = valószínűleg a hőmérséklettől független állandó). Ugyancsak Eucken⁵ foglalkozott a szilárd anyagok hővezető tehetségével és a következő törvényszerűségeket észlelte: Kristályos anyagoknál a hőmérséklet csökkenésével a hővezetőképesség emelkedik és pedig közelítőleg az abszolút hőmérséklettel fordítva arányosan. A hővezető tehetség abszolút értéke annál nagyobb, mennél kevesebb a molekulákban lévő atomok száma és mennél magasabb az olvadáspont. Az amorfanyagok hővezető tehetsége általában kisebb és csökken a hőmérséklet csökkenésével. A szilárd anyagok hővezető tehetségének elméletével a quantum-elmélet alapján foglalkozik Debye,⁶ majd a Debye-féle harmónikus rezgések elmélete alapján Brillouin⁷ az egyatómos folyadékok belső surlódására állapít meg egyenletek.

A gázok belső surlódásának meghatározásával foglalkozott Rankine,⁸ ki a nemes gázok, a klór, és a bróm és a jód belső surlódását a transzpirációs módszerrel határozta meg. Kísérleteiből a kinetikai elmélet alapján kiszámította a nemes gázok molekula-átmérőit; egyszerű összefüggés ezek között nem állapítható meg, általánosságban az atom nagysága az atom tömegével növekedik. Rappenecker⁹ a gőzök belső surlódását mérve az eredményeket Reinganum állapotegyenleteibe behelyettesítve az Avogadro állandó értékét határozta meg. Thomsen¹⁰ gázkeverékek belső surlódását vizsgálta, Puluy-nek a kinetikai elméleten alapuló egyenlete alapján. Az ezen elméletnek megfelelő maximum föllépett ugyan, de a megegyezés csak kvalitatív. Gaede¹¹ úgy találja, hogy Kundsen egyenlete a gázok belső surlódásáról csak igen alacsony nyomáson (0.001 mm alatt) érvényes. A nagyobb nyomáson föllépő különbségek a falon adszorbeált gázzal magyarázhatók. Elméleti alapját közli egyúttal az általa szerkesztett légszivattyúnak. A gázok belső surlódásának hőmérséki együtthatóját határozta meg igen alacsony hőmérsékleten Vogel.¹² Az erre vonatkozó Sutherland-féle egyenlet a tapasztalatokkal nem egyezett. A gázok belső surlódásának kinetikai elméletével tisztán elméleti alapon Smoluchowski¹³ foglalkozik.

Madelung¹⁴ a folyadékok felületi feszültségéről kinetikai elméleti alapon értekezik. Sikeres neki az egyenletes energia elosztás tétele alapján bizonyos föltevésekkel a főlzinen lévő molekulák számára és rezgésük mód-

¹ Ann. d. Phys. 35, 983.

² Chem. Centralb. 1911, II. S. 1100.

³ Chem. Centralb. 1913, II. S. 1343.

⁴ Phys. Zeitschr. 12, 1101, 14, 324.

⁵ Ann. d. Phys. 34, 185; Nernst Festschrift 168.

⁶ Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen VI, 19.

⁷ Compt. rend. 159, 27.

⁸ Proc. Roy. Soc. (A) 83, 265, 516, 84, 181, 86, 162, 88, 575; Phys. Zeitschr. 11, 497, 745.

⁹ Zeitschr. f. phys. Ch. 72, 695.

¹⁰ Ann. d. Phys. 36, 815.

¹¹ Ann. d. Phys. 41, 289, 337; Phys. Zeitschr. 13, 864.

¹² Ann. d. Phys. 3, 1235.

¹³ Kosmos 35, 543.

¹⁴ Phys. Zeitschr. 14, 729.

módjára nézve Eötvös-törvényének elméleti indokolását adni. Ezen fejtegetéseket Born és Courant¹ bizonyos megfontolásokkal egészítik ki.

A folyadékok belső surlódásával, különösen molekula szerkezet szempontjából, Dunstan² és munkatársai foglalkoztak. Azt a figyelemreméltó törvényt állapították meg, hogy a szénvegyületek homológ soraiban a belső surlódás (η) és a molekulatérfogát (M_v) között a következő egyszerű összefüggés áll fenn $\frac{\eta}{M_v} = \text{const.}$ A különböző homológ soroknál az állandó

más és más. Bingham³ nagyszámú organikus anyagon való kísérletei alapján megállapította, hogy magas hőmérsékleten a belső surlódás a gőznyomás lineáris függvénye. A megfelelő hőmérsékleteken a különböző anyagok belső surlódása egyenlő.

A molekulásúly meghatározására szolgáló módszerekkel foglalkozó dolgozatok részben ezek javítását czélozzák bizonyos hibák kiküszöbölésének segítségével, részben arra helyezik a fősúlyt, hogy a molekulásúly számbeli meghatározásával a molekulák asszociáció és disszociáció viszonyait tanulmányozzák.

A kísérleti tökéletesítést czélzó munkálatok közül megemlítjük Berthelot-ét,⁴ melyben kimutatja, hogy a molekulásúly a gáztörvény alapján csak úgy volna hiba nélkül kiszámítható, ha az összes gázok ideális gáz módjára viselkednének. A könnyen folyósítható gázoknál a PV-szorzat lineáris függvénye a sűrűségnek és parabolikus függvénye a nyomásnak. Ezen a gáztörvénytől leginkább eltérő gázok sűrűségét, hogy a molekulásúly meghatározásához használható értéket kapjunk, legczélszerűbb végtelen kis nyomáson meghatározni, ami csak extrapoláció segítségével lehetséges. Guye⁵ a gáztörvénytől való eltérés számbavételével határozza meg a molekulásúlyokat és ebben az esetben olyan pontos értékeket kap, melyek még atómsúly meghatározásra is fölhasználhatók. Az ideális állapottól való eltérést nem a kritikus állandókból, hanem a nyomástérfogát görbékből számítja, mert a kritikus hőmérsékleten disszociáció v. polimerizáció léphet föl. A Berthelot-féle elvet a gőzsűrűség meghatározásra kiterjesztve Blackman⁶ oly eljárást ismert, melylyel a gőzsűrűséget jóval a forráspont alatt alacsony nyomáson határozhatjuk meg. A folyadékok molekulásúlyának a felületi feszültségből az Eötvös-(Ramsay-Schields)-törvény alapján való meghatározására Livingstone Morgan⁷ új berendezésű módszert állapít meg, mely egy csepp súlyának a meghatározásán alapszik. A módszert néhány szerves folyadék molekulásúlyának meghatározásával ellenőrizte kielégítő eredménnyel.

Molekulásúly meghatározására tisztán abból a szempontból is történetek mérések, hogy ez az elméletnek megfelelő érték-e vagy esetleg asszociáció, ill. disszociáció lép-e föl. Wartenberg⁸ Mayer Viktor módszerével iridiumedényben és argon atmoszférában néhány fém gőzsűrű-

¹ Phys. Zeitschr. 14, 731.

² Dunstan és Thole: Journ. de Chim. Phys. 204; Journ. Chem. Soc. 101, 552, 103, 19, 127, 133, 317, 105, 782, 2004; Thole és Mussel: Phil. Mag. 23, 417, 1008.

³ Amer. Chem. Journ. 43, 287; Phil. Mag. 23, 458; Porter: Proc. Roy. Soc. London, 87, 48.

⁴ Compt. rend. 145, 65, 180, 317.

⁵ Compt. rend. 144, 976, 1369; Journ. d. Chim. Phys. 6, 769, 8, 222; I. még Leduc: Compt. rend. 148, 407, 548.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 48, 635.

⁷ Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 151, 64, 170, 67, 112; Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 309; I. még Lohnstein Pharm. Ztg. 53, 641.

⁸ Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 320.

séget határozta meg igen magas hőmérsékleten (kb. 2000 C⁰). Eredményei szerint ilyen körülmények között a Bi, a Sb, a S, a Se, a Tc, az Pb, a Tl és a Zn már majdnem teljesen atómjaikra disszociáltak. Az Al-, Mg-, Cu-, Au- és Pb-nak még 2130 C⁰-on sem volt mérhető gőznyomásuk. Felületi feszültség hőmérségi együtthatójának a fölhasználásával Turner és Merry¹ kimutatták, hogy a primér aminoknál asszociáció, a szekundérekéknél disszociáció lép föl.

Walden² szintén a felületi feszültségből az Eötvös-törvény alapján kísérli meg a tristearin, tripalmitin és formamid molekulásúlyát meghatározni, de kísérleti adataiból kitűnt, hogy az Eötvös-törvénytől való eltérés nem magyarázható minden esetben asszociációval illetőleg disszociációval és így az nem általános érvényű. Hasonló eredményre jut elméleti úton Einstein. Kimutatja, hogy a megfelelő állapotok törvényét csak abban az esetben lehet az Eötvös-törvényre összhangzásba hozni, ha a molekula vonzó erők csak a szomszédos molekulákra hatnak, ami legtöbbször csak közelítő mértékben teljesül.

Az asszociáció tényezőik meghatározására szolgáló módszereket használhatóságuk szempontjából összefoglalta Tyreer.³ Szerinte Ramsay-Schild's törvénye alapján meghatározott asszociáció faktorok a valódiaknál kisebbek. Longinescu⁴ egyenletét teljesen alkalmatlannak tartja ezen érték kiszámítására; a Traube-féle összefüggés pedig szintén kis értéket szolgáltat. A legjobban használható Guye egyenlete, $M = K \frac{T_c}{p_c} \frac{1}{R}^{1.5}$ melynek azonban azonban az a hátránya, hogy csak a kritikus hőmérsékleten alkalmazható.

Ezen módszereken kívül a Trouton-szabály is fölhasználható folyadékok molekulásúlyának meghatározására. Ezzel a módszerrel igyekeztek a fémek molekulásúlyát megállapítani Greenwood⁶ és van Aubel.⁷ Méréseik nem vezettek egyértelmű eredményre, annyi azonban kitűnt, hogy a fémek majd mind egyatómosak. Hildebrandt⁸ szerint a Trouton-szabály jobban használható abban az esetben, ha a forráspont hőmérséklete helyett az egyenlő molkoncentrációknak megfelelő hőmérsékletet vesszük, mely az ideális gáztörvénytől való eltérés következtében más.

A Trouton-szabályal azonos tételt állított föl Walden⁹ csak a párolgási hő helyett az olvadáshőt a forráspont abszolút hőmérséklete helyett az olvadáspont hőmérsékletét alkalmazta.

Trouton szabálya $\frac{M \lambda}{T} = \text{const.}$ (λ = párolgási hő, T = forráspont).

Walden szabálya $\frac{M \omega}{T} = \text{const.}$ (ω = olvadáshő, T = olvadáspont).

Walden¹⁰ még kimutatta, hogy $\frac{\omega}{\alpha^2} = \text{const.}$, hol α^2 a fajlagos kohé-

¹ Journal of the Chem. Soc. London 97, 2069.

² Zeitschr. f. phys. Chemie 75, 555, 79, 700.

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 80, 50.

⁴ Journ. Chim. Phys. 6, 552.

⁵ M = molekulásúly, T_c = kritikus rséklet, p_c = kritikus nyomás, R =

specifikus refrakció. A K állandó értéke 1.85.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 484.

⁷ Compt. rend. 156, 456.

⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 970.

⁹ Zeitschr. f. Elektroch. 14, 713.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 129.

ziót jelenti. A két egyenlet összevetése alapján $\frac{M \alpha^2}{T} = \text{const.}$ Walden ezen egyenlet segítségével számos fémnek meghatározta a molekulásúlyát; az alkáliák, az ólom, a bizmuth, a kádmiium, a cink és az ón egyatomosnak, az ezüst kétatomosnak bizonyult. A metalloidek közül a brómnak az asszociáció tényezője 2, a szeléné és foszforé 6, a kéné 10. A megolvasztott sók asszociáció együtthatója 1 és 2 között van. Erősen asszociálva vannak az alkáliloklidok és a kadmium.

(Folytatjuk.)

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztálya márczius havában

tekintettel a husvétii ünnepekre szakülést nem tartott.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi április hó 30-án tartott 162. szakülése.

Elnök: H o s v a y Lajos.

Jegyző: B a l l ó Rezső.

Jelen van 53 tag és vendég.

1. A napirend első tárgya I n c z e György előadása, aki „Hofmann A. W.: Megemlékezés századik születésnapja alkalmából“ czímen tartott gondolatokban gazdag előadása volt, amely a M. Ch. F. jelen számának első cikke.

2. W a n k a Ferencz terjeszti elő „Adatok a paprika megítéléséhez“ című dolgozatát, amely folyóiratunk legközelebbi számában jelenik meg. Székely Salamon hozzászólásában rámutat, hogy az előadó önálló fölfogással élelmiszervizsgálatoknál nem nagy jelentőségű hamúalkotó részekre helyezte a súlyt és ezzel úgy látszik, sikerült a paprika minőségének megítéléséhez szilárd alapot találnia.

3. Az elnök közli a szakosztályal, hogy a nyomdai költségek és a papírárak nagymérvű emelkedése a Kir. Magy. Természettudományi Társulat pénztárát túlerősen veszi igénybe, úgy hogy nem tartaná czélszerűnek, ha a chemia-ásványtani szakosztály is a segély fölemelését kérné a Társulattól, annál

kevésbé, mert hiszen az erősen megnövekedett kiadások fedezésére többféle módon lehetne biztosítani. Így többek között fölmerült egy nagyobb alap gyűjtésének gondolata is.

Az elnök közlésével kapcsolatban kér szót B a l l ó Rezső, aki már hosszú ideje foglalkozik azzal az eszmével, hogy időszerű volna a szakosztályhoz méltó alapot létesíteni, amelynek hivatása nemcsak a szakosztály belső szükségleteinek fedezése volna, hanem a chemiai kutatások segélyezését is eszközölhetné. Rámutat arra, hogy amíg nagy gyárvállalataink nagy összegeket kerestek a háború folyamán, egyetlenegynek sem jutott eszébe, hogy annak a tudománynak, melynek köszönheti létét és virágzását, legalább morzsákat juttasson, holott éppen hazánkban volna szükség arra, hogy önálló kutatásokat támogató anyagi eszközök szaporíttassanak. Szaporíttassanak, hiszen mindössze évi kétezer korona áll (Tudományos Akadémia) e célra rendelkezésre. Úgy véli, hogyha kellő módon fordulnánk vállalatainkhoz, sikerülne oly összeget szereznünk, amely nem csak a folyóiratunk és kiadványaink

fejlesztését tenné lehetővé, hanem módot nyújtana arra, hogy tudományos életünk föllendítéséhez is határozottan hozzájáruljon. A kérdéshez hozzászólnak Weiser István és Halmi Gyula, akik úgy vélik, hogy a szakosztály felhívása nem maradna eredménytelen és ajánlják a szakosztálynak, hogy az eszmével komolyan foglalkozzék.

4. A szerkesztő-jegyző a május havi szakülésre vonatkozólag előterjeszti, amennyiben a háborús viszonyok lehetővé teszik, illetőleg az esetleg tárgyalásra kitűzött tárgyak jelentősége meg nem kívánják, hogy a szakülés rendes helyén tartassék meg, régi szokáshoz híven valamilyik nagyobb gyártelep megtekintésével kapcsolatban tartjuk.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 8 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. MÁJUS—JUNIUS

5—6. FÜZET.

Javaslat kutató-alap létesítése tárgyában.

Előterjesztette a Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi május hó 28-án tartott ülésén: *Balló Rezső*.

Magyarországon az elméleti és a gyakorlati chemiai bűvárkodás céljaira mindössze a Tudományos Akadémia 2000 (kettőezer) koronája áll rendelkezésre. Amíg az irodalmi és művészeti törekvéseket évente sok tízezer korona támogatja, valamint a nyelvészeti és történeti tudományok meglehetősen ellátottak, addig a természettudományok koldusfillérekben tengődnek és az összes tudományok között legárvább a chemia, mert még anyatársulatunk pályadíjai között sem találunk egyetlen egyet, amely a chemiai bűvárkodás előmozdítását czélozná.

E ténymegállapítás ne hangozzék panaszképpen azon nagylelkű adományozókkal szemben, akik alapításaikat az említett szép és nemes czélok szolgálatába állították. Még a legelfogultabb természetbűvár sem gondolhat ténykedésükre másként, mint a hála és kegyelet érzésével, hiszen ők a magyarság javát, a magyar kultúrát akarták szolgálni és hogy tudatukban a magyarság java az említett két cél szolgálatában merült ki, annak számos mélyen fekvő oka van. Nincs itt az ideje, sem a helye, hogy ez okokat keressük, de úgy vélem, hogy közöttük a legjelentősebb, hogy volt idő, amikor nyelvünk fejlesztésében, multunk alapos megismerésében látták egyedüli lehetőségét a magyar nemzet megmentésének és iskolai nevelésünk még mindig — e hál' Istennek — muló állapot ecsetelésével véli egyedüli módon hazafiságra nevelhetni ifjúságunkat s emellett politikai életünk és hirlapirodalunk sem alkalmas arra, hogy a régi „nyelvében él a nemzet“ jelszó mellé beidegezzék a köztudatba a ma jelszavát, hogy „*munkájából él a nemzet*“.

Igen, munkából, termelő munkából él meg a nemzet! És erős, a honi földben gyökerező ipar csak úgy fejlődhetik, ha képzett, tudományos gárda készíti elő a folytonos fejlődést, ha gondolkozó, önálló ítélőképességű szakemberek simítják a különleges viszonyokhoz és ha mindig akadnak, akik a ma és a holnap feladatait fölismerik és megoldják. Különösen áll ez a vegyészeti iparra.

Nyugaton már régóta fölismerték, hogy az iparnak a tudományos munkálatokból kell fölfrissülnie és már évtizedek óta versenyzik az állam és a társadalom abban, hogy a tudományos munkának a legkedvezőbb előfeltételeket biztosítsa. Hosszadalmassá válnék, ha elsorolnám, hogy a tudományos kutatásokban is vezető egyetemek mellett a belga *Solvay-intézetek*, az amerikai *Carnegie-laboratóriumok*, sőt az angol *Faraday-munkahelyek* és a nagyszerűen működő *Kaiser-Wilhelm-Institut*, szinte ideális szervezete mellett, hány és milyen nagy alapítvány teszi lehetővé a chemia fölmerülő problémáinak megoldását, hogy a németországi nagy gyárakban mily élénk tudományos munka folyik. Tiszteletlen volnék, ha annak részletes fejtegetéseire pazarolnám a tisztelt Szakosztály idejét, hogy a magyar kultúrának, a magyar gazdasági életnek is szüksége van arra, hogy a chemia terén erős tudományos élet fejlődjék és hogy *ne pazaroljuk* a nemzet egyik, úgylis fogyatékán levő legnagyobb értékét, *az idealizmust, az ügyszeretet* oly akadályok legyőzésére, amik pénzzel, legtöbb esetben kis összeggel, elháríthatók volnának. A helyzet ma az, hogy akik ilyirányú munkásságot folytatnak, le kell mondaniok mindenről és lelkességükből nemcsak a pihe-nésből ellopott időben végzett munkájukhoz kell fizikai erőt meríteniök, hanem sok, nagyon sok lelki erőt is, hogy ily elfoglaltságukból reájuk szakadó hátrányok mellett, még meg is tudják teremteni munkásságuk előfeltételeit. Még azon néhány szerencsés is, kik valamelyik főiskolánk laboratóriumában dolgozhatnak, csak küzdelemmel juthatnak megfelelő munkalehetőséghez. Másfél évtizede figyelem e jelenséget. Hány tehetőség elszürkülését, mennyi tudományoszeretet ellanyhulását volt alkalmam megfigyelni! Mennyi menthető érték veszett el. És hogy a jelenlegi kedvezőtlen viszonyok dacára sem teljesen meddő a tudományos életünk, az csak a magyar őstehetség bizonyítéka.

No hát ennek az őstehetségnek teret kell nyitni. Azt hiszem a Szakosztály érdemes munkát végezne és csak negyedévszázados hagyományaihoz maradna hű, ha reá terelné a közfigyelmet erre az elhanyagolt kérdésre, ha emlékeztetné a háborúban erősen felgazdagodott vegyészeti vállalatainkat, hogy az a tudomány, amelynek fejlődésüket köszönhetik, mily mostohán van ellátva. Méltóztassanak tehát megengedni a következő indítvány előterjesztését:

1. *Határozza el a Szakosztály, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat alapítványainak növelésére erőteljes mozgalmat indít és a begyűlő összeg kamatait chemiai kutatások támogatására, részben pedig a Folyóirat fejlesztésére használja.*

2. *Küldjön ki e mozgalom szervezésére és intézésére bizottságot, amely szükséghez képest kiegészítheti magát.*

A javaslatához elsőnek R ó z s a Mihály szól hozzá, aki örömmel

üdvözölte a javaslatot és bizton reméli, hogy a mozgalomnak eredménye lesz és azért már most felhívja a bizottság figyelmét, hogy az alap hivatásának biztosítására, a protekció érvényesülésének kizárásáról föltétlenül gondoskodják.

Bernauer Zsigmond felszólalásában kiemeli a mozgalom megindításának időszerű voltát és a mozgalom mielőbbi, de alapos előkészítésére helyezi a súlyt. Hasonló értelemben szólal föl Halmi Gyula is, aki rámutat az esetleges aggodalmakkal szemben, hogy az előző ily irányú mozgalmak miért nem jártak eredménnyel.

Nagy Samu és Krécsi Béla pártoló hozzászólása után, melyben az ily kutatások jelentőségét vázolták, Illosvay Lajos nyomatékosan kiemeli, hogy a *begyűlő összeg nemcsak tudományos, hanem gyakorlatilag is értékesíthető kutatásokat is támogatna* és ezért szükségesnek tartja félreértések elkerülésére, hogy a javaslat szövegében ez kiemeltessék. A következő szöveget ajánlja:

Határozza el a Szakosztály, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat alapítványainak növelésére erőteljes mozgalmat indít és a begyűlő összeg kamatait tudományos és gyakorlati chemiai kutatások támogatására, részben pedig a Folyóirat fejlesztésére használja.

A Szakosztály a javaslatnak első pontját ily módosítással, a másodikat pedig változatlanul egyhangúlag elfogadta és a bizottságba Illosvay Lajos elnöklete alatt: Buchböck Gusztáv, Halmi Gyula, Pfeiffer Ignác, Szarvassy Imre, Schwicker Alfréd, 'Sigmund Elek, Weiser István, Zemplén Géza szakosztályi tagokat és Balló Rezsőt, a szakosztály jegyzőjét és a Folyóirat szerkesztőjét küldi ki.

Az adszorpczióról.¹

Irta: *Berczeller László.*

Ezen vizsgálatokkal azon mennyiségi összefüggés megállapítását céloztam, amivel a különböző anyagok közös vizes oldatai felszíni feszültsége változik, ha a vizes oldatban két, a felszíni feszültséget csökkentő anyag van oldva. Hetényi István-nal közösen végzett kísérleteimből kiderült, hogy az alkoholok azon hatása, mely vizes oldataikban más anyagok adszorpcziójának csökkentésében nyilvánul, nem függ egyedül az alkoholok vizes oldatainak felszíni feszültségétől, még azon legegyszerűbb esetben sem, ha a metilalkoholsorozat tagjait hasonlítjuk egymással össze. Vizsgálataink kimutatták azt is, hogy a kolloid anyagok felszínből való kiszorítása sokkal nagyobbfokú, mint a kristályos anyagoké.

A további feladat volt a kiszorítás függését az alkoholok koncentrációjától vizsgálat tárgyává tenni.

¹ A budapesti tud.-egyetem élettani intézetében készült dolgozat. Igazgató: dr. T a n g l Ferencz, egyet. ny. r. tanár.

Vizsgálataimat metil-, etil-, propil- és izoamilalkohollal végeztem. Ezen alkoholok hatását fenol valeriánsav, thymol és hemoglobín oldathoz vizsgáltam. Tekintve, hogy az alkoholok hatását óhajtom elsősorban összehasonlítani, kísérleteim ezen anyagok szerint vannak rendezve.

Fenol.

Az első táblázatban a fenollal végzett kísérletek eredményeit foglaltam össze. A táblázatból látható, hogy Δ sem a metilalkohol százalékos töménységével (1), sem pedig felszíni feszültséget csökkentő hatásával (2) nem változik arányosan. Ha ugyanis az első föltevés volna helyes, akkor

$$\Delta \times P = K$$

(állandó) egyenlet volna érvényes, ha pedig a 2., akkor

$$\frac{\Delta}{D} = K$$

kellene fennállania. Amint azonban az a következő adatokból kitűnik, egyik egyenlet sem ad állandó értékeket.

P	1·6	2·0	3·2	12·0	21·4
$\Delta \times P$...	29·3	40·8	62·1	187	299
Δ/D	15·0	13·0	8·7	2·0	1·3

A további számításokban ezek alapján azon föltevést használtam, hogy *csak* a felszínben levő alkohol töménysége befolyásolja a felszíni feszültség változását. Első megközelítésben ez a töménység a százalékos koncentráció négyzetének 3. gyökével ($\sqrt[3]{P^2}$) arányos. Amint az első táblázatból kitűnik, az így kapott értékek sem állandók ($\Delta \times \sqrt[3]{P^2}$). Ha azonban az így nyert értékeket az alkohol felszíni feszültséget csökkentő hatásával elosztjuk, akkor ilyen állandó értékeket kapunk. Ez a törvényszerűség azonban csak a metilalkoholnál áll fenn, a többi alkoholnál állandóbb értékeket kapunk, ha $\Delta \times \sqrt[3]{P^2}$ tényezőt nem az alkohol felszíni feszültségét csökkentő hatásával, hanem ennek négyzetgyökével osztjuk.

Ezek alapján metilalkoholnál a következő törvényszerűséget találjuk:

$$K_M = \frac{\Delta \cdot \sqrt[3]{P^2}}{D}$$

általában pedig

$$K = \frac{\Delta \cdot \sqrt[3]{P^2}}{\sqrt{D}}$$

A metilalkoholnál K nagyobbfokú változásnak van alávetve, mint K_M .

Az etilalkoholnál igen állandó értékeket kapunk. Az alkohol koncentrációjának tízszeres növelése, a Δ -nak félerőkre való csökkentése az állandó 10%-os változásának felel meg.

Ez a különbség azonban nagyon könnyen kísérleti hiba is lehet, mert a felszíni feszültség három adata fordul elő az egyenletben és ha csak 0.2 csepp hiba véletlenül mindegyik esetben egyirányú volna, akkor már hat csepp különbségnél is 10 százaléknyi hibát kapunk. Ez az oka egyúttal legalább is részben annak, hogy nagyobb alkoholkoncentrációkban az egyenlet nem használható, mert Δ nagyon kicsi, másrészt azonban tekintetbe kell azt is vennünk, hogy nagy alkoholkoncentrációk mellett a felül a felszínből teljesen kiszorított és ez nincs az egyenletben tekintetbe véve.

Propyl- és izoamilalkoholnál az értékek kevésbé állandók, mint az etilalkoholnál, de még mindig nagy állandóságot mutatnak.

II. táblázat.

$$T_o = 86.1$$

Metilalkohol								Etilalkohol							
1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	8	
1.6	45.0	86.2	41.2	1.2	55.0	45.8	50.3	2.0	47.0	90.0	43.0	3.2	3.2	38.2	
2.0	45.4	88.5	43.1	1.6	68.4	42.8	54.1	2.3	47.0	87.2	40.2	3.2	3.2	39.2	
3.2	46.0	86.2	40.2	2.2	87.3	39.7	58.8	4.6	50.0	87.2	37.2	6.2	6.2	41.3	
12.0	51.4	86.2	34.8	7.6	18.2	24.0	66.2	11.3	55.5	85.2	29.7	11.7	11.7	30.1	
21.4	60.2	85.2	25.0	11.0	19.2	17.5	58.1	18.7	61.0	90.2	29.2	17.2	17.2	36.1	
48.0	64.0	87.2	23.2	20.7	30.7	14.9	67.3	38.0	75.1	92.8	17.7	29.1	29.1	38.1	
Propilalkohol								Izoamilalkohol							
1	2	3	4	5	6	8	1	2	3	4	5	6	8		
2.0	51.0	93.0	42.0	7.2	66.8	24.8	0.6	56.7	91.2	34.5	12.9	22.7	6.4		
3.0	53.4	92.2	38.8	9.6	74.7	24.2	2.0	77.0	112.0	35.0	33.2	55.5	9.6		
5.0	57.4	90.0	32.6	13.6	95.3	25.9	2.4	82.2	115.0	32.7	38.5	58.9	9.5		
6.0	60.4	93.2	31.8	16.6	105	25.8	—	—	—	—	—	—	—		
17.2	78.2	102.9	24.7	34.4	165	35.3	—	—	—	—	—	—	—		
23.5	85.2	111.0	25.8	41.4	212	33.9	—	—	—	—	—	—	—		

Izovaleriánsav.

A metilalkohollal végzett kísérletekben $K \left(= \frac{\Delta \cdot \sqrt[3]{P^2}}{\sqrt{D}} \right)$ mutat nagyobb állandóságot, mint $K_M = \left(\frac{\Delta \sqrt[3]{P^2}}{D} \right)$. Míg Δ a felére csökken, addig K csak 17%-kal változik. Az etilalkoholnál úgy, mint a fenollal végzett

kísérletekben, ismét K nagyfokú állandóságát észleljük. Propil- és izomilalkoholnál ismét kevésbé állandó K .

Ha a fenolnál és izovaleriánsavnál megállapított állandókat egymással összehasonlítjuk, azt észleljük, hogy párhuzamosan változnak egymással, ezért még néhány anyagra terjesztettem ki vizsgálataimat.

III. táblázat.

$$T_0 = 60.2$$

Metilalkohol							Etilalkohol						
1	2	3	4	5	6	8	1	2	3	4	5	6	8
2.0	45.4	46.0	59.8	14.4	22.9	14.3	2.0	47.0	60.0	13.0	3.2	20.6	11.5
3.2	46.0	57.8	57.8	11.8	25.6	17.3	4.6	50.0	59.3	9.3	6.2	25.7	10.3
21.4	54.8	63.1	63.1	8.3	64.0	14.3	11.3	55.5	63.1	7.6	11.7	38.3	11.2
48.4	64.0	66.0	66.0	2.0	26.4	5.8	38.0	72.9	76.1	3.2	29.1	26.2	6.7
Propilalkohol							Izoamilalkohol						
1	2	3	4	5	6	8	1	2	3	4	5	6	8
2.0	51.0	63.2	12.2	7.2	19.4	7.2	0.6	56.7	68.0	11.3	12.9	7.4	2.1
5.0	57.4	67.0	9.6	13.6	28.1	7.6	2.0	77.0	86.0	9.0	33.2	16.2	2.9
6.0	60.4	67.2	6.8	16.6	23.5	5.5	2.4	82.3	92.2	9.9	38.5	15.7	2.7
17.2	78.2	83.8	5.6	34.4	37.3	6.4	—	—	—	—	—	—	—

Thymol.

Metilalkoholnál ismét a $\frac{\Delta \cdot \sqrt{P^2}}{\sqrt{D}}$ hányados állandó. Azonban a thymollal végzett kísérletekben a metil- és etilalkoholnál csak kisebb fokú állandóságát észlelhetjük ezen értéknek, mint az előbb említett anya-

IV. táblázat.

$$T_0 = 55.0$$

Metilalkohol							Etilalkohol						
1	2	3	4	5	6	8	1	2	3	4	5	6	8
1.6	45.0	56.0	11.0	1.2	14.7	13.4	2.0	47.0	55.4	8.4	3.2	13.3	7.4
2.0	45.4	55.4	10.0	1.6	15.9	12.6	2.3	47.0	56.4	9.4	3.2	16.4	9.2
3.2	46.0	53.0	7.0	2.2	15.2	10.3	4.6	50.0	54.4	4.4	6.2	30.6	12.3
12.0	51.4	58.2	6.8	7.6	35.7	10.8	11.3	55.5	62.0	6.5	11.7	32.7	9.6
21.4	54.8	60.0	5.2	11.0	31.9	11.5	13.7	61.0	65.0	4.0	17.2	28.2	6.8
48.0	64.0	66.2	2.2	20.7	29.1	6.4	38.0	72.9	74.0	1.1	29.1	12.4	2.3

Propilalkohol							Izoamilalkohol						
1	2	3	4	5	6	8	1	2	3	4	5	6	8
2·0	51·0	58·2	7·2	7·2	11·4	4·2	0·6	56·7	66·2	9·5	12·9	6·2	1·7
3·0	53·4	63·0	8·6	9·6	18·5	5·6	2·0	77·0	80·2	3·2	33·2	5·1	0·88
5·0	57·4	63·2	5·8	13·6	17·0	4·6	2·4	82·3	84·4	3·1	38·5	3·8	0·69
6·0	60·4	62·2	1·3	16·6	6·1	1·5	—	—	—	—	—	—	—
17·2	78·2	80·0	1·8	34·4	12·0	2·1	—	—	—	—	—	—	—
23·5	85·2	86·2	1·0	41·4	8·2	1·3	—	—	—	—	—	—	—

goknál. Ugyanis már 48⁰/₀-ös metilalkohol és 38⁰/₀-os etilalkohol-oldatban *K* nagyfokú csökkenést mutat.

Az említett kristályos anyagokon kívül kísérleteket végeztem a haemoglobin oldatokkal.

Haemoglobin.

A haemoglobinnál az értékek még kevésbé állandóak, mint a thymolnál. Azonban A és $\frac{A \times \sqrt[3]{P^2}}{\sqrt{D}}$ állandósága között még egy hozzávetőleges törvényszerűséget észlelhetünk. Kristályos anyagoknál azt láttuk, hogy $K \left(= \frac{A \times \sqrt[3]{P^2}}{\sqrt{D}} \right)$ addig állandó, míg A hozzávetőleg felére csökken, a kolloidális haemoglobin-oldatoknál ez sokkal előbb (kisebb alkoholkonzentrációk mellett) következik be. Ezen koncentrációhatások között K itt is állandó. Izoamilalkoholoknál nem állandó ezen érték.

Ezek után áttérünk az így nyert állandók egymással való összehasonlítására. Az állandók középértékei az V. táblázatban vannak feltüntetve.

V. táblázat.

	Thymol	Izovalérián-sav	Thymol	Haem.
Metilalkohol ...	36·6	59·6	17·0	11·7
Etilalkohol ...	19·1	34·7	11·0	8·6
Propilalkohol ...	12·6	28·3	6·7	4·9
Izoamilalkohol ...	4·7	8·5	2·6	1·1

Amint az az V. táblázatból látható, a különböző anyagoknál az állandók teljesen párhuzamosan változnak. Ezért, hogy ezen törvényszerűség még jobban fel legyen tüntetve, a különböző anyagoknál a metilalkohollal nyert állandót egyenlőnek (5-nek) vettem és erre viszonyítva számítottam a többi alkohollal nyert állandókat. Az így nyert értékek a VI. táblázatban vannak feltüntetve.

VI. táblázat.

	Metil-	Etil-	Propil-	Izoamil-
	a l k o h o l			
Fenol	5	3·5	2·4	0·9
Valériánsav	5	2·9	2·5	0·8
Thymol	5	3·2	2·1	0·8
Haemoglobin	5	2·8	2·1	0·45

A VI. táblázatból látható, hogy az így nyert értékek nagy mértékben függetlenek az illető anyag kémiai természetétől és hozzávetőleg az alkoholsorozatú a következő hányadokban fejezhetők ki:

$$\text{metil} : \text{etil} : \text{izoamilalkohol} = 5 : 4 : 3 : 1$$

A további számításokban összefüggést kerestem a 2. kapilláraktivanyag felszíni feszültséget csökkentő hatása és az így nyert állandó között. Ezen számítások arra mutattak, hogy a különböző anyagoknál ez az állandó majdnem csak a felszíni feszültséget csökkentő hatástól függ, amint az a VI. táblázatból kitűnik.

VII. táblázat.

	D_o	K/D_o			
		Metil	Etil	Propil	Izoamil
Fenol.....	20·1	1·32	0·95	0·63	0·23
Valériánsav	42·3	1·41	0·82	0·68	0·22
Thymol	16·4	1·04	0·69	0·41	0·16
Haemoglobin	11·4	1·05	0·77	0·45	0·11

Ezen kísérletek arra mutatnak, hogy a fent említett törvényszerűség, ha nem is ad teljes állandó értékeket a felszínből való kiszorításra vonatkozólag, az anyagok kémiai tulajdonságaitól teljesen független, még nem ismert törvény fölismerésében adja meg az utat. Mindenek előtt is több homolog sorozatnál kellene ily irányú kísérleteket végezni és ezen vizsgálatokat a teljes felszínből való kiszorítást okozó koncentráció mérésével kiegészíteni. Azonban erre a háború kitérése óta alkalmam nem volt, ezért ezen kísérleteimet mint az első ezirányú útmutatót közlöm.

* * *

Az előadáshoz hozzászólt P e k á r D e z s ő, aki úgy véli, hogy az eredmények közötti eltérések magyarázata a metodikában volna, majd P o l á n y i a következő elgondolásokat fűzi hozzá:

Két oldott anyagnak közös oldatuk felszíni feszültségére gyakorolt befolyását a következő termodinamikai úton hozhatjuk összefüggésbe:

Polányi hozzá-
szólása.

Legyen A és B a két oldott anyag; η_A és η_B a két alkatrész molekuláris koncentrációja és $\nu_A = \nu_B$ az oldat térfogata.

Mint hogy föltettük, hogy az oldott anyagok a felszíni feszültségre befolyást gyakorolnak, tehát kell, hogy szükségképpen (pozitív vagy negatív értelemben) adszorbeálódnak is az oldat felszínén. Amennyiben továbbá az egyik oldott alkatrész a másiknak a felszíni feszültségre gyakorolt hatását befolyásolja, föl tennünk a Gibbs-féle törvény alapján, hogy ugyanakkor az illető alkatrésznek adszorpczióját is befolyásolja. Ha az adszorpczióra gyakorolt befolyás, mint az termodinamikailag kimutatható, csakis kölcsönös lehet és A és B alkatrésznek ezúton egymás koncentrációjára gyakorolt hatását illetőleg a következő összefüggés áll fenn:

$$\eta_A \left(\frac{d\eta_B}{d\eta_A} \right)_{\nu_B} = \eta_B \left(\frac{d\eta_A}{d\eta_B} \right)_{\nu_A} *$$

Nevezzük m_A -nak, illetve m_B -nek az A , illetve B alkatrész a szabad felszín 1 cm^2 -jén adszorbeált moljainak számát, úgy

$$\left(\frac{d\eta_B}{d\eta_A} \right)_{\nu_B} = \frac{\omega}{\nu_B} \left(\frac{dm_B}{d\eta_A} \right)_{\nu_B}$$

Alkalmazzuk az egyes alkatrészek adszorpcziójára a Gibbs-törvényt, mely szerint

$$\frac{\eta_A}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d\eta_A} \right)_{\nu_B} = m_A \text{ és}$$

$$\frac{\eta_B}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d\eta_B} \right)_{\nu_A} = m_B$$

σ az oldat felszíni feszültsége, R a gázállandó, T az abs. hőmérséklet és helyettesítsük be ezen értékeket a legutóbbi egyenletünkbe, akkor egyszerűsítés után

$$\left(\frac{d \left(\frac{d\sigma}{d\ln\eta_B} \right)_{\nu_A}}{d\ln\eta_A} \right)_{\nu_B} = \left(\frac{d \left(\frac{d\sigma}{d\ln\eta_A} \right)_{\nu_B}}{d\ln\eta_B} \right)_{\nu_A}$$

Ezen összefüggés A -nak és B -nek minden töménységére érvényes, melyen belül az ideális oldatok elvei a két oldott anyagra alkalmazhatók. Az egyenletből szereplő valamennyi mennyiség kísérletileg közvetlenül meghatározható.

* L. Polányi: Zt. f. Phys. Chem. 88, 622, 1914.

A fizikai-chemia újabb haladásáról.

Irta: *Bálint István.*

(Folytatás.)

Összetett anyagok. Oldatok. Az oldatok elmélete csak lassan fejlődik. Van't Hoff elméletének következményei már köztudatba mentek, ahhoz pedig, hogy a kinetikai gondolatmenet az oldatokra nézve is alkalmazható legyen, hiányoznak az eszközök, mert tekintve hogy a folyós anyagok molekuláris mozgása rendkívül bonyolult jelenség, még a folyadékok kinetikai elmélete sem győzte le a kezdet nehézségeit.

Az oldatok tulajdonságait az összetevők tulajdonságaival, Konowalow,¹ majd sokkal általánosabb módon Dolezalek² igen egyszerű módon fejezik ki. Elméletük szerint az oldatok tulajdonságai az összetevők tulajdonságaiból a keverési szabály alapján kiszámíthatók és minden ettől való eltérés molekulavegyületek keletkezésére vezethető vissza. Ezen elmélet alapján a kettős folyadékelegyek részleges gőznyomásainak Zawidzki³ által meghatározott három fajtája a következőképpen magyarázható: 1. Az elegy gőzének összetétele lineáris függvénye az oldat összetételének (moltört) és az egész gőznyomás követi a keverési szabályt. — Ez megfelel a Dolezalek-féle elméletnek ideális esetben, de csak ritkán teljesül (pl. benzol és etilén-klorid). 2. A gőznyomás-görbe homorú lefutású a moltörtnek megfelelő egyeneshez viszonyítva. — Ebben az esetben az eredetileg asszociált elegyedő folyadékok asszociáció-foka a higitással a tömeghatás törvénye értelmében kisebbedik (pl. benzol és tetraklórmetán). 3. A gőznyomás-görbe domború, mely esetben vegyület keletkezését kell föltételeznünk (pl. kloroform és éter). Ha az asszociáció fokát, illetőleg a keletkező vegyület mennyiségét a tömeghatás törvénye alapján a gőznyomás-görbe kiszámításánál megfelelő módon tekintetbe vesszük, úgy a gőznyomást pontosan is kiszámíthatjuk. Ezen föltevés kísérleti bizonyítékait szolgáltatták: Müller,⁴ ki folyadékelegyek gőznyomását a más módszerrel meghatározott asszociáció-tényező segítségével számította ki, Dolezalek és Schulze,⁵ kik az éter és kloroform elegyében, azzal a föltevéssel, hogy egy molekula kloroform egy molekula éterrel molekula-vegyületet alkot, különböző összetételű oldatok gőznyomását, sűrűségét, fajhőjét és a nagy hullámhosszúságú sugarak törésmutatóját számították ki additív módon a komponensek megfelelő tulajdonságaiból; Schulze,⁶ ki a benzol és tetraklórmetán elegy tulajdonságait magyarázza meg azon az alapon, hogy a tetraklórmetán a koncentrációtól függően asszociálva van. Schulze és Hock⁷ azt találták, hogy a benzol és etilénklorid elegye ideális, ellenben a benzol és stanniklorid esetében ez utóbbi asszociációját kell föltételezni. Ugyancsak az egyik anyag asszo-

¹ Chem. Zentralbl., 1907, I. 1521, II. 1372.

² Zeitschr. f. phys. Chemie, 64, 727, 83, 40.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie 35, 129.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem., 69, 449.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem., 83, 45.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem., 86, 309.

⁷ Zeitschr. f. phys. Chem., 86, 445.

zcíacióját kell föltételezni a kloroform és aceton elegyében, melyet Beckmann és Faust¹ tettek tanulmányuk tárgyává. Vanstone szilárd oldatokra nézve mutatta ki, hogy ideális elegyet képeznek.²

A Dolezalek-féle elmélettel szemben Timmermann,³ majd van Laar⁴ úgy vélik, hogy ha az oldat valamilyen fizikai tulajdonságának a töménységtől függő görbéje minimumot, illetőleg maximumot mutat, abból még nem kell vegyület keletkezését föltételezni, hanem ilyen alakú görbéket kapunk akkor is, ha a van der Waals-féle egyenleteket az oldatokra alkalmazzuk.

A Dolezalek féle elmélethez kísérleti bizonyítékot szolgáltatva az oldott anyag és oldószer közötti vegyületek (hidrátok, szolvátok) tanulmányozása, ehhez azonban nem rendelkezünk ezideig könnyen hozzáférhető és általánosan használható módszerrel, pedig e kérdés tanulmányozása az oldatok általános elmélete szempontjából is elsőrangú fontosságú. Mindazok a diszkontinuitások, melyek az oldatok bizonyos fizikai tulajdonságainál föllépnek, ilyen molekulavegyületek keletkezésére vezethetők vissza, azonban a legtöbb esetben csak kvalitatív következtetést vonhatunk a hidrátáció, illetőleg szolvatáció fokára és a kvantitatív viszonyok megállapítása csak körülményes módon lehetséges.

Különböző fizikai tulajdonságokból következtetnek a hidrátáció jelenlétére Jones és munkatársai. Így Jones és Pearce⁵ és Jones és Stine⁶ számos elektrolit fagyáspontcsökkenését határozták meg és az elmélettől való eltérést hidrátációval magyarázzák. Jones és Andersen⁷ kimutatják, hogy az oldott sók abszorpció-spektruma nagymértékben függ az oldószer minőségétől, és ebből azt kell következtetni, hogy az oldott anyag mint szolvát van jelen. Jones-nek⁸ ezen kísérletekből vont kvantitatív következtetései nem teljesen helyesek, mert a híg oldatok törvényeit jogosultság nélkül a koncentrált oldatokra is kiterjeszti.

Armstrong⁹ kimutatja, hogy az oldott anyag úgy befolyásolja az oldat tulajdonságait, hogy egy indiffirens anyag feloldása folytán az oldat töményebbnek látszik. Tanulmányozta a sók gyorsító hatását a nádcukor savak által létrehozott inverziójának sebességére; a metilacetát hidrolízisének gyorsulását sók jelenlétében; és a sók oldatának befolyását sók és nem elektrolitok oldékonyságára. Ezen jelenségek tanulmányozása alapján az oldat látszólagos koncentráció növekedéséből a sók hidrátáció-fokát kiszámította és a különböző módszerekkel egyező eredményeket kapott. Ugyancsak oldékonyság befolyásból (gázok és nádcukor) számította ki Philip¹⁰ a KCl, a NaCl és a BaCl₂ hidrátációját. Abból a jelenségből, hogy a különböző észterek elszappanosításának H-ion katalizisét a sók úgy

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 235.

² Journ. Chem. Soc., London, 97, 429.

³ Bull. Soc. Chim. Belg. 23, 129.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem., 83, 599.

⁵ Amer. Chem. Journ., 38, 683.

⁶ Amer. Chem. Journ., 39, 363; l. még Hildebrand és Glescock: Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 26.

⁷ Phys. Zeitschr. 10, 276, 499; l. még Waenting: Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 513, Guye, Schaffer, és Jones: Phys. Chem., 14, 278, 15, 447; Ann. Phys. 43, 555.

⁸ Jones: Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 325.

⁹ Proc. Roy. Soc. 79A, 564.

¹⁰ Journ. Chem. Soc., London, 91, 711; l. még Riesenfeld és Milchsack: Zeitschr. f. anorg. Chem. 85, 401.

módosítják, hogy ez a befolyás nagymértékben független az észter minőségétől, Taylor¹ azt következteti, hogy az oldószer változott meg, aminek az oka a hidratáció lehet.

Közvetlen kísérleti bizonyítékot szolgáltatott ehhez a kérdéshez Buchböck.² Módszere, mely az iónok relatív hidratációjának quantitativ meghatározására alkalmas, azon alapszik, hogy ha egy nem elektrolit jelenlétében határozzuk meg az elektrolit átviteli számát, a nem elektrolit töménységének változásából az elektrolit ionjainak relatív hidratációját kiszámíthatjuk. Kísérleteiből, függetlenül az indifferens anyag (jelen esetben a rezorczin és mannit) anyagi minőségétől, kitűnik, hogy a klór-ión körülbelül négyszer annyi vízmolekulát tartalmaz, mint a hidrogén-ión. Washburn³ hasonló módon nádcukor, raffinóz és arzénessav jelenlétében végrehajtott kísérleteivel a kálium-, nátrium- és lithium-ión relatív hidratációját határozta meg.

Bousfield⁴ a Stokes-formula felhasználásával az ión mozgékonyságából következtet az ión átmérőjére és közvetve a hidratáció fokára. A Bousfield és Buchböck-féle módszer egyesítésével az átviteli számnak a töménységgel való változásából számítják ki a hidratáció fokát Riesenfeld és Reinhold.⁵ Az ilyen módon az irodalomban talált adatokból kiszámítva a hidratációt, a hidrogén- és hidroxil-iónok kivételével elég magas értékeket kapnak, így pl. végtelen híg oldatban a kálium-ión 22, az ezüst-ión 37, a klór-ión 21, a nitrát-ión 25 molekula vízzel van egyesülve.

A hidratációs elmélet még számos dolgozatban nyer megerősítést. Így Benrath,⁶ Heydweiler⁷ és Tyrer⁸ az oldatok sűrűségi viszonyait és az oldott anyag fajtérfogatát, Hubbard⁹ folyadékegyek törésmutatóját, Bingham, White, Thomas és Cadwell,¹⁰ valamint Thole, Mussel és Dunstan¹¹ folyadékegyek belső surlódását tanulmányozták ebből a szempontból, és kísérleteikből kiderült, hogy a hidratotoknak, illetőleg szolvátotoknak az oldatokban való föltételezése jogosult.

Az egész kérdés jelen állásáról és irodalmáról jó áttekintést nyújtanak Baur,¹² Washburn¹³ és Dhar¹⁴ dolgozatai.

Az oldatok van't Hoff-féle elmélete részben a kísérleti eljárások tökéletesítése részben újabb megfontolások alkalmazásával jutott előbbre.

A híg oldatok ozmosis törvényeit kinetikai alapon értelmezi Lowry.¹⁵ A folyadék gőzével akkor van egyensúlyban, ha adott időben ugyanannyi folyadék kerül a gőztérbe, mint amennyi gőztérből lecsapódik. Az oldott molekulák a felületen megakadályozzák az oldószer molekuláinak a gőztérbe

¹ Chem. Centrbl., 1913II. 1547.

² Mathem. és termtud. ért., 21, 210.

³ Journ. Amer. Chem. Soc., 31, 322; Zeitschr. f. phys. Chem., 66, 513.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem., 53, 257; Proc. Roy. Soc. London, 77A, 377, 90, 41, 544; l. még Lorenz: Zeitschr. f. phys. Chem., 73, 252.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem., 66, 672; Zeitschr. f. Elektr., 15, 654.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem., 67, 501.

⁷ Ann. d. Phys., 30, 973, 37, 733, 289.

⁸ Journ. Chem. Soc., 99, 871.

⁹ Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 207.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Chem., 83, 641.

¹¹ Journ. Chem. Soc., 103, 1108.

¹² Ahrens-Sammlung, 8, 466.

¹³ Jahrb. f. Rad. u. Elektr., 5, 493, 6, 69.

¹⁴ Zeitschr. f. Elektr., 20, 57.

¹⁵ Phil. Mag., 13, 552.

való jutását és ezért gőznyomáscsökkenés keletkezik. A mennyiségi következtetések nem teljesen helytállóak, mert nem veszi tekintetbe a folyadék felületén a felületi feszültség következtében létrejövő változásokat. Ugyancsak a híg oldatok van't Hoff-féle törvényeinek kinetikai értelmezésével foglalkoznak Jäger¹ és Jellinek.²

Van't Hoff törvényeit a töményebb oldatokra alkalmazva Sackur³ kimutatja, hogy a legtöbb ilyen oldatban az oldott anyag a $p(v^{1/3}b) = RT$ állapotegyenletnek hódol. Az egyenlet olyan van der Waals-féle egyenlet, melyben az attrakciós tag nem jut érvényre. Ezen állapotegyenletnek megfelelő tömény oldatokat ideális koncentrált oldatoknak nevezi. Ezzel a kérdéssel foglalkoznak még Broensted⁴ és Nernst.⁵

Armstrong⁶ és Sutherland⁷ az oldatok ozmosis elméletét más elmélettel igyekeznek helyettesíteni. Elméletüket azon az alapon dolgozzák ki, hogy a víz polimerizációját az oldott anyag módosítja. Van Laar⁸ célszerűbbnek tartja az ozmosis elmélet helyett a termodinamikai potenciál bevezetését; Traube⁹ szerint pedig nem az ozmosis-nyomás, hanem a tapadási nyomás (Haftdruck) az oldatok jellemző tulajdonsága, mely az oldott anyag kémiai tulajdonságaitól függ, és az oldat felületi feszültségével mérhető.

Az ozmosis nyomás mérésére új eljárást állapítanak meg Berkeley és Hartley¹⁰. Félig áteresztő hártvány az átáramlási sebességet mérve következtetnek a hajtóerőre, azaz az ozmosis-nyomásra. Ezen a dinamikai úton gyorsabban érhetők el az eredmények és egyértékűek a statikai módszerrel elért eredményekkel. Trouton¹¹ az áteresztő falat olyan folyadékkal pótolja, mely az oldószert oldja, de az oldott anyagot nem. Ilyen anyag pl. az éter a vizes cukoroldat esetében. Az egyezések jók. Az ozmosis-nyomás közvetlen mérésével félig áteresztő hártvány segítségével Kahlenberg,¹² Barlow,¹³ Morse és Frazer,¹⁴ Cohen és Commelin,¹⁵ Vegard,¹⁶ Vilcox,¹⁷ Antropoff,¹⁸ Fouard,¹⁹ Kohnstamm²⁰ és Prud'homme²¹ foglalkoznak. Eredményeik a gáztörvénynyel megegyeznek, az esetleges eltérések leginkább a hártvány nem tökéletes, félig áteresztő voltára vezethetők vissza.

Az ozmosis-nyomás folytán föllépő egyéb tulajdonságok, mint a gőz-

¹ Wiener Bericht (IIA), 122, 979.

² Zeitschr. f. phys. Chem., 92, 169.

³ Jahresber. der Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur, 1908. junius 24.

⁴ Zeitschr. f. Elektr., 20, 151, 278.

⁵ Zeitschr. f. Elektr., 20, 153.

⁶ Proc. Roy. Soc., London, 78, 4.

⁷ Phil. Mag. 22, 17.

⁸ Votr. über d. therm. Potential.

⁹ Ber. d. deutsch. phys. Ges. 6, 880; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 86.

¹⁰ Proc. Roy. Soc. 82, 271.

¹¹ Proc. Roy. Soc. 86, 149.

¹² Journ. of phys. Chem. 10, 141, 13, 93.

¹³ Proc. Chem. Soc. 21, 242; Proc. Cambr. Phil. Soc. 13, 229; Phil. Mag.

11, 595.

¹⁴ Amer. Chem. Journ. 39, 667, 40, 1, 194, 45, 91, 237, 383, 554, 48, 29.

¹⁵ Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 1.

¹⁶ Phil. Mag. 16, 247.

¹⁷ Journ. of Physic. Chemistry 14, 576.

¹⁸ Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 721.

¹⁹ Compt. rend. 152, 519, 153, 769; Bull. Soc. Chim. 9, 637.

²⁰ Chem. Zentralbl. 1911/1 1668.

²¹ Bull. Soc. Chim. 9, 857.

nyomáscsökkenés, forráspontemelkedés, fagyáspontcsökkenés tanulmányozásánál a kísérleti eljárás tökéletesítése volt a főszempont. Így a gőznyomáscsökkenés mérésére Lincoln és Klein,¹ Menries² és Frazer és Lovelace³ irnak le új módszert, a kriozkópia és ebullioszkópia tökéletesítése pedig Beckmann és munkatársainak⁴ érdeme.

A kriozkópia és ebullioszkópia módszereit a könnyű végrehajthatóság különösen alkalmassá tette az oldott anyag molekulásúlyának meghatározására. Ezen okból számos szerző a legkülönbözőbb oldatokat vizsgált, melyről szóló dolgozatokra e helyen csak hivatkozunk.⁵ Tapasztalataikból nagy általánosságban az tűnik ki, hogy az oldószer disszociáló ereje annál nagyobb, mennél nagyobb a dielektromos állandója és az asszociált folyadékok inkább szüntetik meg az oldott anyag asszociációját, mint a normálisak.

Kolloidok. A kolloidchemiának a molekulaelmélettel kapcsolatos jelentős eredményeivel már más helyen foglalkoztunk. Bár a különböző módszerekkel végrehajtott kísérletek ott felsorolt azon eredménye, hogy az Avogadro-állandó értékét egyértelműleg határozzák meg, feljogosít annak a föltevésére, hogy a kolloidrészecskéknél önálló kinetikai energiájuk van, mégis végeztek más irányú kísérleteket is ennek bebizonyítására.

Hogy a Brown-féle mozgást, mint a kolloidrészecskék hőmozgását (kinetikai energiáját) kell felfognunk, kísérleti úton való bizonyításával különösen Svedberg⁶ foglalkozott. Kísérletében a kolloid részecskéknél lassú lefolyatással állandó tranzláció sebességet adva, ultramikroszkópon való megfigyeléssel megvizsgálta azokat a szinusgörbákat, melyek ilyen körülmények között keletkeznek és ezek amplitudójából a részecske önálló mozgására lehet következtetni. A kinetikai elmélettel megegyezésben azt találta, hogy az amplitúdo a hőmérséklet emelkedésével nő és a belső surlódás növekedésével csökken. Ezen méréseiből kiszámítva kolloid platinarészecske sebességét, meghatározva annak tömegét és felhasználva azokat az adatokat, melyeket Ramsay⁷ nagyobb tömegű részecskék sebességére kapott, extrapoláció segítségével meghatározta egy platinamolekulának sebességét, melynek értéke a platinamolekulának a kinetikai gázelméletből számított sebességével megegyezett. Smoluchowski⁸ ugyancsak a Brown-féle mozgással foglalkozva, elméleti úton kimutatja, hogy ennek minden a hőmozgás-

¹ Journ. Phys. Chemistry 11, 318.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 231.

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 155.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 236, 74, 291, 297, 77, 90, 200, 275, 89, 167; Junker-rel 55, 175, Zeitschr. f. phys. Chem.; Kirchhoff-fal 58, 543, 78, 725, 79, 177; Liesche-vel 86, 337 és 88, 13, 21, 419, 89, 111; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47, 2875.

⁵ Johnstone: Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh 44, 193; Hunter Journ. phys. Chim. 10, 330; Riech és Travers: Journ. Chem. Soc. 89, 872; Walden és Centnerow: Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 231; Timmermann: Journ. de Chim. phys. 4, 170; Hantzsch: Zeitschr. f. phys. Chemie 60, 257; Meldrun és Turner: Journ. Chem. Soc. 93, 871; Schröder és Steiner: Journ. f. prakt. Chem. 79, 49; Bruni és Amadori Garz. chim ital. 4011, 1; Paddle és Turner: Journ. Chem. Soc. 99, 685, 880; Lorenz: Nernst-Festschr. 266; Sackur: Zeitschr. f. phys. Chem. 78, 550; Hantzsch és Hoffmann: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44, 1776.

⁶ Zeitschr. f. Elektr. 12, 853.

⁷ Chem. News 65, 90.

⁸ Ann. d. Phys. 21, 756.

tól eltérő értelmezése ellenmondásokra vezet. Svedberg¹ egy későbbi dolgozatában néhány mintát szerkeszt, melynek segítségével elméletileg megoldja azon kérdést, miképpen lehet a kolloidrézecskek hőenergiáját a kolloid-oldat egyidejű lehűlésével kapcsolatban munkavégzésre fordítani. Kimutatja, hogy ez a működés a termodinamika elveivel ellenkezik és ezért az ultramikroszkóppal megfigyelhető részekre a termodinamikát nem tartja alkalmazhatónak. Hasonló eredményre jut a már említtelt dolgozatában Smoluchowski, valamint Einstein, kik egyértelműleg kimutatják, hogy ebben az esetben a termodinamikát kinetikai megfontolásokkal kell kiegészíteni.

A kolloidrézecskek kinetikai energiája folytán létrejövő diffúziós jelenségeket elméleti szempontból Einstein² tanulmányozta. Kimutatja, hogy a diffúzió-állandót kétféleképpen számíthatjuk ki. 1. Az ozmosis-nyomás és a hidrodinamika tételeiből föltételezve, hogy az oldott anyag átmérője vagy az oldószer molekuláinak átmérőjéhez képest csekély, a diffúzió-állandót

(D) a következő egyenlettel adja: $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta s}$ (N = Avogadro-állandó, η = oldószer belső surlódása, s = oldott anyag sugara); 2. a kinetikai

elmélet alapján számított diffúzió-állandó $D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau}$ (Δ a τ idő alatt befutott

középut). A két egyenlet egybevetése alapján Avogadro állandójának ismeretével meghatározható a Δ és s közötti összefüggés. Ha $s = 1$ mikron, akkor Δ értéke 0.8 mikron. A nádcukor diffúzió-állandójából Δ értékét kiszámítva, 27.6 mikront kapunk, miből viszont s értéke $\frac{1}{1000}$, ami egyezik

a szilárd nádcukor molekulatérfogatából számított értékkel. A cukoroldat valódi oldat. Hogy a fenti egyenletek alkalmazhatók rá, annak a jele, hogy kinetikai szempontból a kolloidok és valódi oldatok között elvi különbség nincs. A diffúziós jelenségekkel kísérletileg foglalkozva Henri³ és Seddig⁴ kinematografiai és pillanatfölvételekkel kimutatták, hogy a kinetikai elmélet-

nek az a követelménye, melynek a $\Delta = \sqrt{\frac{\tau}{\eta}}$ (τ = abs. hőmérsék) egyenlet

teszt eleget, teljesül. Herzog⁵ Einstein egyenleteinek segítségével a diffúzió-állandó értékéből kiszámítja a fehérje molekulásúlyát (73.000). Különböző cukorfeleségeknél ilyen módon meghatározott molekulásúlyai a ténylegesekkel megegyeznek. A diffúzió-állandó meghatározására szolgáló Stefan féle törvényt sok esetben nem találja helyesnek, amit azzal magyaráz, hogy a kolloidrézecskek nem egyenlő nagyságúak.

A felsorolt elméleti felfogásokból kitűnik, hogy a kolloid rendszerek és valódi oldatok között kinetikai szempontból csupán a diszperzió foka között van különbség. A valódi oldatok tehát, mint molekuladiszperziók (Ostwald Wolfgang) foghatók fel, ennél fogva a kolloid oldatoknak is mutatniuk kell, habár sokkal kisebb mértékben, a valódi oldatoknak tulajdonságait. Tehát a kolloidoknak kisfokú ozmosis-nyomásuk,

¹ Zeitschr. f. Chem. 59, 451, 73, 547.

² Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 235.

³ Compt. rend. 146, 1024, 147, 62.

⁴ Phys. Zeitschr. 9, 465.

⁵ Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 540, 16, 1003, 17, 679.; Herzog és Polotzky: Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 449; Vanretti: Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 570.

gőznyomáscsökkenésük stb. van. Ezen sajátságok kísérleti meghatározására a részecskék számának alapján Duclaux¹ a következő eljárást követi. Méri a kolloid és ennek Bechold² módszerével szűrővel megtisztított maradéka (tehát a kolloidrészeztől megtisztított oldat) vezetőképességének különbségét, úgy okoskodván, hogy minden kolloidrészecske egy egyenérték elektromos töltést tartalmaz. Fagyáspontcsökkenés mérésével is meghatározza néhány kolloid oldat (vashidroxid, thoriumhidroxid) ozmosis-nyomását és igen valószínű értéket — néhány tized atmoszférát kap. Közvetlenül mérte az ozmosis-nyomást Lille³ Kolloidumhártyák segítségével meghatározta a fehérje, majd a zselatin ozmosis-nyomását és azt 2 mm, emezt 6 mm higanytal találta egyenlőnek. Ellenkező eredményre jut Biltz és Vege-sack,⁴ kik azt mondják, hogy a kolloidoknak nincs mérhető ozmosis-nyomásuk. Egy későbbi dolgozatukban⁵ saját magukra czáfolva az ozmo-metriás méréseket használhatóknak jelentik ki és maguk is alkalmazzák.

Donnan azokat⁶ a viszonyokat tanulmányozta, melyek akkor lép-nek föl, mikor egy erősen disszociált semikolloid (ilyen pl. a szappan-oldat, számos festékoldat stb.) mellett egy hasonló iónt tartalmazó, könnyen diffundáló elektrolit van jelen. Kimutatja termodinamikai úton, hogy ebben az esetben ozmotikus egyensúlynál a hártya két oldalán a könnyen diffundáló elektrolit töménysége nem egyenlő, hanem a viszonyok olyan-képpen változnak meg, hogy a két oldalon az elektrolit két ionja szorzatá-nak kell egyenlőnek lenni. Ha a semikolloid közös iónt tartalmaz a hártya azon oldalán, melyen a semikolloid van, természetszerűleg az elektrolit koncentrációjának kevesebbnek kell lenni, mint a másik oldalon, tehát semikolloidok jelenlétében a különben áteresztő hártya bizonyos mértékig át nem eresztő lesz, mely jelenség a kolloid ozmosis-nyomása ellen működik, azt kisebbitvén.⁷ A kérdés kísérleti bizonyításával Donnan és Hariss, Bayliss,⁸ Donnan és Allmand,⁹ valamint Biltz¹⁰ foglalkoztak. Ered-ményeik az elméletnek teljesen megfelelnek.

A kolloid oldatok stabilitására és koagulációjára általánosan alkal-mazható elmélet mindezeideig nem alakult ki és valószínűleg nem is lesz lehetséges egységes elmélet alapján megmagyarázni az összes eseteket, mint-hogy sokféle jelenséggel állunk szemben. Legáltalánosabban használható külö-nösen a szuszpenziós kolloidokra a Duclaux által megalapozott, Freundlich által kifejlesztett ion-adszorpciós magyarázat. Duclaux¹¹ szerint a kolloid oldat előállításánál jelenlévő elektrolit-tisztatlanságok a kolloid oldat képzésé-ben „aktív“ és lényeges részt vesznek a kolloidok stabilitásában. Az elektrolitok kicsapó hatását az elektrostatikai töltés folytán föllépő erőknél tulajdonítja, de a kicsapó elektrolit és a kolloid közötti chemiai rokonság is szerepet játszhatik. Hasonló a gondolatmenet Lottermoser¹²

¹ Compt. rend. 147, 131.

² Zeitschr. f. Elektr. 13, 527; Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 257.

³ Amer. Journ. of Physiolog. 20, 127.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 357.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 481, 77, 91.

⁶ Zeitschr. f. Elektroch. 17, 572.

⁷ Journ. Chem. Soc. 99, 1.54.

⁸ Zeitschr. f. phys. Chem., 77, 91.

⁹ Journ. Chem. Soc. 105, 1941.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 625.

¹¹ Journ. de Chim. Phys. 5, 29.

¹² Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 451.

értekezésében. Freundlich¹ a kolloid oldatokat hidrofil és hidrofob kolloidokra osztja. A hidrofil kolloidok (emulziós kolloidok) elektrolit kicsapó hatásának jobban ellenállanak és ha koaguláltak is, rendszerint az emulzióközeggel való egyszerű hígítás által újra kolloid oldatba hozhatók. A hidrofób kolloidok (szuszpenziós kolloidok) elektrolitok iránt nagymértékben érzékenyek és ha elvesztették stabilitásukat, a kolloid állapotba való jutás csak körülményes úton lehetséges. Különösen ez utóbbi stabilitásában és kicsapásában lényeges szerepe van az adszorpcziós jelenségeknek. Míg a stabilitásban a Duclaux-féle aktiv anyagok adszorpcziója és az ezektől kölcsönzött egyenlő előjelű elektromos töltésnek van lényeges szerepe, addig a kicsapásnál az elektrolit egyik ionjának adszorpcziója által a kolloid-részecske töltésétől megfosztva koagulál. Ezen elmülethez kísérleti bizonyítékot szolgáltatott Moravitz², Lottermoser és Maffia³ Ishizaka,⁴ Freundlich és Schucht.⁵

Adatok a trimetilgallusaldehid és a syringaaldehid ismeretéhez.⁶

Irta: Mauthner Nándor.

A trimetilgallusaldehid⁷ és a syringaaldehid⁸ a már közölt eljárások szerint könnyen előállíthatók, és így a már régóta tervezett,⁹ a magnéziumorganikus vegyületeknek a trimetilgallusaldehidra való behatásának tanulmányozását, más munkálatok miatt csak most fejezhettem be. E vizsgálatok azon eredménye, hogy a magnéziumorganikus vegyületek és a trimetilgallusaldehid között végbemenő reakció rendes módon folyik le és a megfelelő másodlagos alkoholok keletkeznek. A magnéziummetiljodidnek a trimetilgallusaldehidre való behatásakor a 3,4,5-trimetoxifenilmetilkarbinol keletkezik. Ez utóbbi vegyület szerkezetét úgy állapíthattam meg, hogy a Beckmann-n-féle kémszerrel való oxidációval a 3,4,5-trimetoxiacetofenon keletkezett. E vegyület szerkezetét pedig már előzőleg¹⁰ két különböző szintézise útján megállapítottam. A magnéziummetiljodid és a trimetilgallusaldehid közötti reakcióban a 3,4,5-trimetoxifenil-étilkarbinol keletkezett. E vegyület oxidációja a 3,4,5-trimetoxifenil-étilketont adja, melyet olajszerű állapotban nyertem és paranitrophenilhidrazonja útján jellemeztem. Ezenkívül még több, a trimetilgallusaldehidből leszármazó chalkon szintézisét is eszközöltem, mert a trimetilgallusaldehid előreláthatólag a flavonok szintéziséhez alkalmas

¹ Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 749; Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 385, 73, 385.

² Kolloidchem. Beihefte 1, 301.

³ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 43, 3613; Zeitschr. f. Elektroch. 17, 806; Kolloidalchem. Beihefte, 3, 85.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 97.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 64.

⁶ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. kémiai intézetében készült dolgozat.

⁷ F. Mauthner: Ber. 41, 920 (1908).

⁸ F. Mauthner: An. 395, 273; Matematikai és Természettud. Értesítő 31, 374 (1913).

⁹ Ber. 41, 2533 (1908).

¹⁰ Journ. f. pr. Chem. 82, 275 (1910.)

kiindulási anyagnak ígérkezik. Kostanecki¹ eljárása szerint a trimetilgallusaldehydnek kondenzációjánál trimetilgallacetofenonnal alkoholos oldatban, tömény nátronlúg behatására a 3',4',5'—3,4,5-hexametoxikalkon keletkezett. A trimetilgallusaldehydnek, aczetovertrollal való kondenzációjánál a fentebbi kísérleti körülmények között a 4',5'—3,4,5-pentametoxikalkon keletkezett. E kísérletekkel kapcsolatban még a nitrometánnak a trimetilgallusaldehydre és a syringaaldehydre való behatását vizsgáltam, amely reakciónál nitrosztirolok² keletkeznek. A trimetilgallusaldehydnek nitrometánnal való kondenzációjánál alkoholos lúgos közegben a 3,4,5-trimetoxinitrosztírol keletkezett. Hasonlóképpen a syringaaldehydnél is ugyanezen reakció folyik le, anélkül, hogy a syringaaldehyd szabad hidroxilgyökét előzőleg az acetilgyökkel kellene helyettesíteni és a 4-oxy-3,5-dimetoxinitrosztírol keletkezik.

Kísérleti rész.

3,4,5-trimetoxifenil-metilcarbinol.

A trimetilgallusaldehydnek éterben való nehéz oldhatósága miatt, az aldehyd benzolos oldatát alkalmaztam és ezt hagytam az éteres metilmagnéziumjodid-oldatra hatni.

1·5 g magnéziumból, 9 g jódmethylből és 60 cm³ abszolút éterből magnéziumethyljodid-oldatot állítunk elő. A lombikot jeges vízzel lehűtjük és 10 g jól kiszáritott trimetilgallusaldehydbenzolos (50 cm³) oldatát csepegtető tölcser segítségével lassacskán hozzácsepegtetjük, miközben a lombikot erősen összerázzuk. Miután a reakcióelegyet még félóra hozsztat a vízfürdőn hevítettük, a lombik tartalmát jeges vízzel és híg kénsavval szétbontjuk. A folyadékot éterrel kivonjuk és az éteres oldatot esetleges kis mennyiségű változatlan trimetilgallusaldehyd eltávolítására, előbb tömény, ezután pedig 10%-os nátriumbiszulfid-oldattal többször átrázzuk. Az éteres oldatot híg nátronlúggal rázzuk át és végül vízmentes nátriumsulfáttal szárítjuk. Az étert lepároljuk és az olajszerű maradékot a vákuumban frakcionálva desztilláljuk. A vegyület szintelen olaj alakjában 11 mm nyomás alatt 178—180 C⁰-on desztillál. Az elemzés céljaira szolgáló anyagot még egyszer frakcionáljuk. Termelési hányad 65%.

0·1607 g anyag adott:

0·3644 g CO₂-t, 0·1064 g H₂O-t.

C₁₁H₁₆O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 62·26%, H = 7·54%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 62·46%, H = 7·35%.

Az elemzés adatai alapján a termék összetételére nézve a 3,4,5-trimetoxifenil-metilcarbinolnak felel meg és szerkezetét azáltal is bizonyítom, hogy krómsavval oxidálva 3,4,5-trimetoxiacetofenonná alakul át. Az így nyert termék azonosnak bizonyult a már előzőleg előállított trimetilgallacetofenonnal.

¹ Ber. 31, 698; Ber. 32, 311.

² K. W. Rosenmund: Ber. 42, 4779 (1909).

3,2 g carbinolt, 4,7 g káliumbikromátból, 3,9 g tömény kénsavból és 30 cm³ vízből készített Beckmann-féle keverékkel összerázzuk, miközben külső hűtés által gondoskodunk, hogy a hőmérséklet 60 C⁰ fölé ne emelkedjen. A reakcióelegy lehülése után, éterral kivonjuk és az oldatot nátriumszulfáttal szárítjuk ki. Az oldószer lepárlása után gyengén sárgás színű olaj marad vissza, amely, mihamar megdermed. Az olajos alkotórészek eltávolítására agyagtányérra kenjük és a további tisztítás céljából ligroinból kristályosítjuk át. Elemzéssel, 72 C⁰-on észlelt olvadáspontjával és nitrofenilhidrazonjával, a már előzőleg ismertett trimetilgallacetofenonnal azonosítottam.

0,1658 g anyag adott:

0,3802 g CO₂-t, 0,0992 g H₂O-t.

C₁₁H₁₄O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 62,85%, H = 6,66%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 62,54%, H = 6,38%.

3,4,5-trimetoxifeniletílcarbinol.

A fentebbi vegyület előállításához, 1,5 g fémmagnéziumból, 10 g jódetilből és 70 cm³ éterből ismert módon magnéziumetiljodidot készítünk. Jeges vízzel lehűtött reakcióelegybe 10 g trimetilgallusaldehid benzolos (50 cm³) oldatát csepegtető tölcser segítségével hozzáadagoljuk, miközben a lombikot erősen összerázzuk.

A reakcióelegyet még egy félóra hosszat a vízfürdőn hevítjük, majd a lombik tartalmát jeges vízzel és hígított kénsavval szétbontjuk. A folyadékot éterral kioldjuk és az oldatot előbb tömény, majd híg nátriumbiszulfit-oldattal többször átrázzuk. Az éteres oldatot ezután híg nátronlúggal mossuk és nátriumszulfáttal szárítjuk. Az éter lepárlása után a visszamaradó olajat a vákuumban frakcionálva desztilláljuk. A termék 11 mm nyomás alatt 184—185 C⁰-on desztillál. Az elemzőskor használt terméket még egyszer frakcionáljuk. Termelési hányad 60%.

0,1514 g anyag adott:

0,3538 g CO₂-t, 0,1057 g H₂O-t.

C₁₂H₁₈O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 63,71%, H = 7,96%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 63,71%, H = 7,75%.

A vegyület szerkezetének megállapítására oxidációnak vetjük alá, mikor 3,4,5-trimetoxifenil-etilketont nyerünk, amelyet nitrofenilhidrazonja alakjában különítünk el.

2,9 g 3,4,5-trimetoxifeniletílcarbinolt, 4,3 g káliumbikromátból, 25 cm³ vízből és 3,6 g tömény kénsavból készített oldattal összerázzuk és külső hűtéssel elejét vesszük, hogy a hőmérséklet a 60 C⁰ fölé emelkedjék. Kihülés után az oldatot éterral kirázzuk és az éteres oldatot

nátriumsulfáttal szárítjuk. Az oldószer lepárlása után gyengén sárgás színű olaj marad vissza. Ez utóbbi terméket 20 cm^3 50%-os eczetsavban oldjuk és 2 g paranitrofenilhidrazin 50%-os eczetsavas oldatával (20 cm^3) elegyítjük. Rövid hevítés után a kondenzációs termék kiválik, melyet leszűrünk, szárítunk és alkoholból kristályosítunk át.

0·1629 g anyag adott:

0·3589 g CO_2 -t, 0·0813 g H_2O -t.

0·1114 g anyag adott:

$11\cdot8\text{ cm}^3$ N (22° , 765 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ képlet alapján számított értékek:

C = 60·16%, H = 5·84%, N = 11·69%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 60·11%, H 5·47%, N = 11·93%.

A nitrofenilhidrazon vörösesbarna tüi 170 — 171°C -on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban és benzolban. Ligroinban a termék nehezen oldódik és petróleuméterben oldhatatlan.

3',4',5'—3,4,5-hexametoxichalkon.

Előállításához szükséges trimetilgallacetofenont¹ az előzőleg már megadott eljárás szerint készítjük elő.

A kondenzációt a következőképpen eszközöljük: 1·9 g trimetilgallacetofenont és 1·8 g trimetilgallusaldehidet 45 cm^3 alkoholban oldunk. Közönséges hőmérsékleten 10 g 50% nátronlúgot adunk az oldathoz és éjjelen át meleg helyen állani hagyjuk, miközben a termék sárga lemezekben kiválik. Hozadék 2 g. A további tisztítás céljából a terméket híg alkoholból kristályosítjuk át.

0·1516 g anyag adott:

0·3601 g CO_2 -t, 0·0833 g H_2O -t.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$ képlet alapján a számított értékek:

C = 64·94%, H = 6·18%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64·71%, H = 6·10%.

A kalkon gyengén sárgás színű lapocskákban kristályosodik, amelyek 128 — 129° -on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, éterben és benzolban. Meleg petróleuméterben a termék igen nehezen oldódik. Tömény kénsav vérvörös színnel oldja.

4',5'—3,4,5-pentametoxichalkon.

A kísérletekhez szükséges acetoveratrolt Friedl és Crafts² eljárása szerint állítjuk elő.

¹ Journ. prakt. Chem. 82, 278 (1910).

² Gattermann: Bericht 32, 1199 (1890).

A kondenzáció eszközésére, 1·1 g acetoveratrolt és 1·2 g trimetilgallusaldehidet 20 cm³ alkoholban oldunk fel. Ezután 5 g 50⁰/₀-os nátronlúgot elegyítünk az oldathoz és másnapig a reakcióelegyet meleg helyen állani hagyjuk, miközben a kondenzációs termék kiválik. A nyers terméket alkoholból kristályosítjuk át. Hozadék 1·3 g.

0·1604 g anyag adott:

* 0·3940 g CO₂-t, 0·0892 g H₂O-t.

C₂₀H₂₂O₆ képlet alapján a számított értékek:

C = 67·03⁰/₀, H = 6·14⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 66·99⁰/₀, H = 6·22⁰/₀.

Világos-sárga lapocskákban kristályosodó vegyület; 131—132 C⁰-on olvad. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, éterben és benzolban. Ligroinban a termék melegen könnyen oldódik. Meleg petróleuméter a kalkont csak kevéssé oldja. Tömény kénsavban a vegyület vérvörös színnel oldódik.

3,4,5-trimetoxinitrostyrol.

Az aldehidek kondenzációját Rosenmund¹ adatainak megfelelőleg eszközöljük.

6 g trimetilgallusaldehidet 80 cm³ tömény alkoholban oldunk és az oldathoz 4 g nitrometánt adunk. Az oldatot ezután hűtőkeverék segítségével —5 C⁰-ra hűtjük le és lassan 8 g káliumhidroxidból, 8 cm³ vízből és 20 cm³ alkoholból készített alkoholos kálioldatot adagolunk hozzá, miközben arra ügyelünk, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék —5 C⁰ fölé. A reakciókeveréket negyedórán át 0 C⁰-on hagyjuk, ezután 50 cm³ vízzel elegyítjük és egynéhány jégdarabot adunk hozzá. A lombik tartalmát keverés közben 100 cm³ tömény sósav és 300 cm³ víz lehűtött keverékébe öntjük, miközben a nitrosztírol kiválik. Negyedórai állás után szűrjük, vízzel jól kimossuk és agyagtányéron kiszárítjuk, majd alkoholból átkristályosítjuk. Termelés 80⁰/₀.

0·1360 g anyag adott:

0·2754 g CO₂-t, 0·0675 g H₂O-t.

0·1920 g anyag adott:

9·0 cm³ N (14⁰, 770 mm).

C₁₁H₁₃O₅N képlet alapján a számított értékek:

C = 55·23⁰/₀, H = 5·43⁰/₀, N = 5·83⁰/₀.

A styrol könnyen oldódik alkoholban és éterben. Meleg ligroinban a termék könnyen oldódik, ellenben petróleuméterben csak igen nehezen. Sárga, 119—120 C⁰-on olvadó tükben kristályosodik. Tömény kénsav vörös színnel oldja.

4-oxi, 3,5-dimetoxinitrostyrol.

2 g syringaaldehidet és 1 g nitrometánt feloldunk 5 cm³ alkoholban. Hűtőkeverék segítségével —5 C⁰-ra lehűtött oldathoz 2 g kálium-

¹ loc. cit.

hidroxidból, 2 cm³ vízből és 5 cm³ alkoholból készített oldatot elegyítünk és a hőmérsékletet nem hagyjuk —5 C⁰ fölé emelkedni. Negyedórai hűlés után, 12 cm³ vizet és egynéhány jégdarabot adunk hozzá. Az oldatot keverés közben 25 cm³ tömény sósav és 75 cm³ víz lehűtött elegyébe folytatjuk, miközben a kondenzációs termék kiválik. A leszűrt kristályokat agyagtányéron szárítjuk és alkoholból kristályosítjuk át. Hozadék 69⁰/_o.

0.1136 g anyag adott:

0.2230 g CO₂-t, 0.0498 g H₂O-t.

0.1325 g anyag adott:

7.4 cm³ N (21⁰, 772 mm).

C₁₀H₁₁NO₅ képlet alapján a számított értékek:

C = 53.33, H = 4.88⁰/_o, N = 6.22⁰/_o.

Kísérletileg talált értékek:

C = 53.52⁰/_o, H = 4.87⁰/_o, N = 6.34⁰/_o.

Sárga tűkben kristályosodó vegyület; 115—116 C⁰-on olvad. A styrol könnyen oldódik alkoholban, éterben, benzolban és ligroinban. Petróleuméterben a termék melegen is csak kevésbé oldódik. Tömény kénsavban a vegyület ibolyaszínnel oldódik.

3,5-dimetoxi-4-acetoxi(α)-benzoiil-iminofahéjsavanhidrid.

2 g syringaldehydet, 2.6 g hipursavat és 1.5 g vízmentes nátrium-acetátot porcellánmozsárban jól összekeverünk; 6.5 cm³ ecetsavanhidridet adunk hozzá és 2 óra hosszat a vízfürdőn hevítjük. A reakcióelegyet lehűlés után leszűrjük és alkohollal, majd vízzel jól kimossuk. A további tisztítás céljából a terméket alkoholból kristályosítjuk át. Hozadék 1.8 g. Mint az alábbi elemzés igazolja, a kondenzációnál egyidejűleg a benzolgyűrűben levő hidroxilcsoporton acetilgyökök léptek be.

0.1517 g anyag adott:

0.3637 g CO₂-t, 0.0657 g H₂O-t.

0.1473 g anyag adott:

5.25 cm³ N (18⁰, 766 mm).

C₂₀H₁₇O₆N képlet alapján a számított értékek:

C = 65.37⁰/_o, H = 4.63⁰/_o, N = 3.81⁰/_o.

Kísérletileg talált értékek:

C = 65.37⁰/_o, H = 4.81⁰/_o, N = 4.13⁰/_o.

Az azlacton citromsárga tűi 212—213 C⁰-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik meleg alkoholban, benzolban és ligroinban. Petróleuméterben melegen is csak kevésbé oldódik. Tömény kénsav vörös színűvel oldja.

* * *

E vizsgálat kísérleti részét Szőnyi Géza úr eszközölte.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi május hó 28-án tartott 163. szakülése.

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Balló Rezső.

Jelen van: 56 tag és vendég.

Az ülés megnyitása után örömmel üdvözli a Svájczból teljesen gyógyultan visszajött Buchböck Gusztáv alelnököt és kívánja, hogy hosszú kényszerpihenését eredményekben dús munka kövesse. A szakosztály szerencsekívánatait tolmácsolja Weiser István tagtársunknak is, akinek eredményes munkáját illetékes körök is elismerve, az állat-életteni és takarmányozási intézet igazgatójává nevezték ki.

A napirend első pontjaként Bálint István előterjeszti Berczeller László tanulmányát, „Az adszorp-

ció“-ról, melyet élénk vita követett. Úgy a tanulmányt, mint a vitát jelen számunkban közöljük. Majd

Gróh Gyula bemutatja Bertalan József „A hidrogén hiperoxid-bomlás sebességéről vas-ion jelenlétében“ című tanulmányát, melyet a Folyóirat legközelebbi számában fogunk közölni. A napirend 3. pontja

Balló Rezső szerkesztő jegyző *kutató-alap létesítése tárgyában* előterjesztett javaslata volt. A nagy érdeklődést keltett előterjesztést hosszú és élénk vita követte, mit a javaslat-
tal egyetemben a jelen szám első helyén talál meg az olvasó.

A napirend befejeztével az elnök a nyári szünetre jó pihenőt kíván a szakosztály tagjainak.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 8 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. JULIUS—SZEPTEMBER

7—9. FÜZET.

A hidrogénperoxid bomlásának sebességéről vas-ión jelenlétében.

Irta: Bertalan József.

A H_2O_2 -oldat bomlását vasvegyületek jelenlétében többen tanulmányozták. Míg abban mindnyájan megegyeznek, hogy e bomlást a vasvegyületek katalizálják, a katalizáló folyamat okát illetőleg nemcsak eltérők, hanem sokszor épp ellentétesek véleményük.

Rendszeres vizsgálatokat s sebességméréseket egyik kutató sem eszközöl. Spring ugyan megállapítja a H_2O_2 -oldat elbomlásának sebességét akképp, hogy az elbomló H_2O_2 -oldat titerjében azonos idők alatt beálló változást grafikusán is szemlélteti, ez azonban a kémiai mechanika elvei szerint eljáró vizsgálatnál még távol esik. Bredig maga megjegyzi többször idézett dolgozatában,¹ hogy annak a folyamatnak — miképp gyakorol a vas a H_2O_2 -oldat bomlására katalitikus hatást — rendszámát a szokásban levő kémiai kinetikai módszerekkel megállapítani egyelőre meg sem kísérelte. De nem csupán abban a tekintetben hiányosak az eddigi vizsgálatok, hogy a H_2O_2 -oldat vas okozta katalitikus bomlásának mechanizmusát nem tárták fel s így sem rendszámot, sem sebességállandót stb.-it nem számítottak, hanem bizonytalanságban vagyunk ama fontos kérdésben is, hogy külön a kolloidális vagy más módon lecsapódó vas s külön a vas-ión minő hatással van a H_2O_2 -oldat bomlására.

A vas-ión hatása egyik szerző munkájából sem látható tisztán; kísérleteikben ugyanis a vas-sók hidrolízisét nemcsak hogy meg nem gátolták, hanem elősegítették és így mindenütt kolloidális avagy nem kolloidális ferrihidrát keletkezésével kellett számolniuk.

Éppen ezen okokból igyekeztem e dolgozat keretében a H_2O_2 -oldat bomlását kémiai-kinetikai tanulmány tárgyává tenni és pedig akképp, hogy a hidrogénperoxid-oldat bomlására tisztán a vas-ión befolyását állapítsam meg.

S tettem ezt nem csupán azért, hogy az ezen irányban végzett kutatásokat kiegészítsem, hanem hogy vizsgálataim alapján azon elterjedt,² de éppen nem valószínű nézetet, hogy a H_2O_2 -oldat bomlása a különböző vas (Fe^{++} és Fe^{+++} -iónak) jelenlétében másképp folyik le, ekképp tisztázzam.

¹ L. c. 281.

² L. c.; továbbá Chem. Zentrbl. 22, 1333 (1908).

I. Vizsgálati módszerek.

Megbízható kísérleti eredmények elérése céljából a kereskedelmi H_2O_2 -t tisztítottam oly módon, hogy a kereskedésbeli 30 súly %-os hidrogénperoxid töményoldatát vákuumban 40—50 mm. nyomás alatt lepároltam. A nyert párlatot fölös baritvízzel ráztam össze. A baritvíz fölöslegét CO_2 bevezetésével csaptam le. Az oldatot leszűrtem s újból vákuumban gondosan lepároltam, a párlat első $\frac{1}{4}$ részét elöntöttem s a többi desztillátumot H_2O_2 -oldatok készítése céljából felhígítottam.

A kereskedésbeli ferroszulfátot kétszeres átkristályosítással tisztítottam. Az átkristályosított ferroszulfátból a ferroszulfát g-mol súlyának felét egy mólos kénsavval 1000 cm^3 -re oldva, 0.5 molos ferroszulfátoldathoz jutottam.

A kísérletekre Ostwald-féle 30—40 literes thermosztátot használtam alkalmas thermoregulátorral felszerelve.

Az összes kísérleteket teljesen sötétben végeztem. A hőmérsékletet 0.1 fokokra beosztott normál hőmérővel mértem.

A reakcióelegyben a H_2O_2 töménységét esetről-esetre 0.1 n. KMnO_4 visszamérésével határoztam meg. Hogy a titrálásokat gyorsan hajtsam végre, a reakcióelegyhez előzetesen MnSO_4 -oldatot elegyítettem. Mivel a reakcióelegy titrálásánál a reakcióelegyben lévő ferro-sók is fogyasztanak KMnO_4 -t és így nehézségekbe ütközött volna a bomlást analitikai úton követni, a ferrosót mindig csak olyan kis töménységekben alkalmaztam, hogy a KMnO_4 -ből a H_2O_2 -hez képest elhanyagolható keveset fogyasztott. Reakciógyorsítás céljából a kísérleti hőmérsékletet elég magasnak, 40°C -nak választottam.

A hidrogénperoxid önkéntes bomlásának megállapítására vakkísérletet végeztem. Oly reakcióelegyet alkalmaztam, mely H_2O_2 -re körülbelül 0.05 molos és H_2SO_4 -re pedig 0.01 molos volt. E kísérletekben 1—2 óráig figyeltem az önként lefolyó bomlást és azt elenyésző csekélynek találtam. Ezen idő alatt ugyanis a H_2O_2 -nak 1%-nál kisebb mennyisége bomlott csak el.

A reakció rendszámának megállapítása.

Chemiai-kinematikai tanulmány nál — mint már erre fent utaltam — fontos kérdés a reakció molekula vagy úgynevezett rendszámának megállapítása. Egyszerű chemiai reakciónál a molekulaszámnak megállapítása a következőképp történhet: Ha c_0 jelenti az átalakuló anyag koncentrációját azon t_0 pillanatban, amelytől kezdve a reakció időbeli lefolyását figyelemmel kísérjük, azaz a kezdetkoncentrációt, akkor a közismert

$\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$ differenciálegyenlet integrál alakja

$$\frac{1}{(n-1)t-t_0} \cdot \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}} = k = \text{const.}$$

$n = 1$ esetben

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \log \text{nat} \frac{C_0}{C} \text{ vagy egyszerűbben:}$$

$$\frac{2.3026}{t} \log \frac{C_0}{C} = K = \text{const.}$$

$$\frac{1}{t-t_0} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = k = \text{const. stb.}$$

$n = 2$ esetében

Ezen egyenletek alkalmazására három kísérletet végeztem 0·04175, majd 0·0208 és 0·0106 hidrogénperoxid mol-kezdetkkonzentrációk mellett. A reakcióelegyet akképp tettem össze, hogy az ezek mellett FeSO₄-ra és kénsavra 0·0025, illetőleg 0·01 molos koncentrációjú legyen.

C_0	jelentse a H ₂ O ₂ koncentrációját (C _{H₂O₂-t})	---	---	---	$C_0 = 0\cdot05$ mol
C_1	” ” FeSO ₄ ”	(C _{FeSO₄-t})	---	---	$C_1 = 0\cdot0025$ ”
C_2	” ” H ₂ SO ₄ ”	(C _{H₂SO₄-t})	---	---	$C_2 = 0\cdot01$ ”
					$t = 40\text{C}^0$

1. kísérlet.

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	2·3026 t log ₁₀ $\frac{C_0}{c}$	1 t-t ₀ $\frac{C_0 \cdot c}{C_0 \cdot c} \cdot 10^{-3}$
0'	16·70	0·04175			
15'	12·50	0·03225	0·0095	0·0172	470
30'	9·30	0·02325	0·0185	0·0195	635
45'	7·05	0·017625	0·024125	0·0192	729
60'	5·20	0·001300	0·02875	0·0196	882
Középérték ...				0·0187	

2. kísérlet.

$C_0 = 0\cdot025$ mol, $C_1 = 0\cdot0025$ mol, $C_2 = 0\cdot01$ mol, $t = 40\text{C}^0$.

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	2·3026 t log ₁₀ $\frac{C_0}{c}$	1 t-t ₀ $\frac{C_0 \cdot c}{C_0 \cdot c} \cdot 10^{-3}$
0'	16·70	0·0208			
15'	12·50	0·0156	0·0052	0·0191	1068
45'	7·60	0·0085	0·0123	0·0199	1546
75'	4·05	0·0057	0·0151	0·0173	1698
Középérték ...				0·0188	

3. kísérlet.

$C_0 = 0\cdot0125$ mol, $C_1 = 0\cdot0025$ mol, $C_2 = 0\cdot01$ mol, $t = 40\text{C}^0$.

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	2·3026 t log ₁₀ $\frac{C_0}{c}$	1 t-t ₀ $\frac{C_0 \cdot c}{C_0 \cdot c} \cdot 10^{-3}$
0'	16·90	0·0106			
15'	12·70	0·00793	0·00267	0·0193	2118
45'	7·70	0·00475	0·00585	0·0178	2589
75'	4·40	0·00275	0·00785	0·0180	3590
Középérték ...				0·0183	

Az $n-t$ majd 1-gyel, majd 2-vel téve egyenlőnek, a kísérleti adatokból kiszámítottam a monomolos, illetőleg bimolos reakciókra alkalmazott egyenletből k értékét, amely n érték mellett az ekként kiszámított k értékek nem változnak, ez adja a helyes n értéket vagyis molekulaszámot.

Ez a módszer a tanulmányozott reakciókra alkalmazva, annyiban vezetett eredményre, amennyiben, mint a három táblázat 5. és 6. rovataiból látható, a monomolekulás átalakulásra jellemző kifejezés a kísérleti hibák határain belül állandó, míg a bimolosra jellemző egyenlet nem állandó.

Ezen módszeren kívül még külön Ostwald módszerével is megállapítottam a rendszámot, amennyiben kikerestem azon időtartamokat, amelyekben különböző kezdetkoncentrációk mellett az átalakuló anyagnak ugyanazon törtrésze (ennek értékét fejezi ki az alábbi táblázatban az r betű) bomlik el. Monomolekulás reakció esetében ezek az időtartamok egyformák, bimolos változásnál pedig fordítva arányosak a kezdetkoncentrációk második hatványával s így tovább.

Az 1., 2., 3. sz. a. között kísérleti adatokból grafikai interpolálás segélyével állapítottam meg ezen időtartamokat, amelyekben 0·04175, 0·0208 és 0·0106 mol kezdetkoncentráció mellett a hidrogénperoxidnak $1/3$ -a, $1/2$ -e és $2/3$ -a alakul át. Számításaimnak eredményei a következő I. táblázatban láthatók összefoglalva.

I. táblázat.

A kísérlet, a melynek adatait fel- használtam	C_o'	C_o''	$r = \frac{1}{3}$					
			t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{C_o''}{C_o'}$		
1 és 2	0·04175	0·0208	21·8	20·0	1·09	0·49		
1 és 3	0·04175	0·0106	21·8	21·0	1·03	0·25		
3 és 4	0·0208	0·0106	20·0	21·0	0·95	5·50		
Középérték ...					1·02			
A kísérlet, a melynek adatait fel- használtam	$r = \frac{1}{2}$				$r = \frac{2}{3}$			
	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{C_o''}{C_o'}$	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{C_o''}{C_o'}$
1 és 2	34·6	34·0	1·01	0·49	53·0	53·0	1·00	0·49
1 és 3	34·6	34·8	0·99	0·25	53·0	53·4	0·99	0·25
3 és 4	34·0	34·8	0·97	0·50	53·0	53·4	0·99	0·50
Középérték ...			0·99		Középérték ...			0·99

A táblázatból kitűnik, hogy azok az időtartamok, amelyekben a hidrogénperoxidnak ugyanazon törtrésze alakul át, igen közel egyformák. A reakció tehát e szerint is monomolekulás.

Hogy a reakció monomolekulás voltáról további bizonyosságot nyerjünk, van't Hoff módszere szerint a különböző kezdetkoncentrációk mellett meghatározott kezdetsebességek értékéből is meghatároztam a molekulaszámot. És ezen módszer épp azért ad kiváló bizonyítékot, mivel a reakció kezdetén, amikor még a reakciótermékek koncentrációja igen

kicsiny, maguk a zavaró hatások is igen csekélyek lehetnek. Ezen módszer szerint a molekulaszám értékét a következő egyenlet

$$n = \frac{\log \frac{dc'}{dt} - \log \frac{dc''_o}{dt}}{\log c'_o - \log c''_o}$$

szolgáltatja, ahol $\frac{dc'_o}{dt}$ a reakciósebesség értékét fejezi ki c'_o és $\frac{dc''_o}{dt}$ ugyan-
ezt c''_o kezdetkoncentráció esetében. Ezen egyenlet szerint végezve a
számításokat, az alábbi II. táblázatban összeállított értékeket kapjuk.

II. táblázat.

A kísérlet, a melynek adatait fel- használtam	C'_o	$-\frac{\Delta C'_o}{\Delta t}$	C''_o	$-\frac{\Delta C''_o}{\Delta t}$	$\frac{\log \frac{\Delta C'_o}{\Delta t} - \log \frac{\Delta C''_o}{\Delta t}}{\log C'_o - \log C''_o}$
1. és 2.	0.04175	0.00063	0.0208	0.00035	0.84
1. és 3.	0.04175	0.00063	0.0106	0.00018	0.93
2. és 3.	0.0208	0.00035	0.0106	0.00018	1.02
Középérték...					0.93

Az ezen módszer szerint számított molekulaszám éppoly közel áll az egységhez, mint az előbbi módszerrel számított, tehát szintén a reakció monomolekulás volta mellett dönt.

Kimondhatjuk tehát, hogy a reakcióban a hidrogénperoxid *egy* molekulával vesz részt.

II. A H₂O₂-oldat bomlásának sebessége ferro-sók jelenlétében.

A vas-sók hidrolizését kénsav alkalmazásával gátoltam meg és így tisztán csak a ferro-ión katalizáló hatását mérhetem.

Mielőtt azonban ezen tulajdonképpeni czéломra tértem volna át, czélszerűnek látszott — már csak az irodalomban erről eddig közölt felfogások érdekében is — előbb megvizsgálni a kénsav és általában a savanyú közeg hatását a H₂O₂ oldat bomlására.

E czélből a kísérletek első csoportjában a FeSO₄ töménységét állandónak tartván, a H₂SO₄ koncentrációját 0.1—0.001 mol koncentráció határok között változtattam.

Az alább közlendő hat kísérletben végeztem vizsgálataimat.

4. kísérlet.

$$C_o = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0025 \text{ mol}, C_2 = 0.02 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^0$$

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	C	x	k
0'	18.90	0.04725	—	—
30'	15.10	0.03775	0.0095	0.00748
60'	12.00	0.03000	0.01725	0.00756
150'	5.90	0.01475	0.03250	0.00776
Középérték ...				0.00760

5. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0025 \text{ mol}, C_2 = 0.02 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^0$$

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	C	x	k
0'	18:60	0.04650	—	—
30'	16:70	0.04175	0.00475	0.00357
60'	15:30	0.03825	0.00825	0.00326
90'	13:70	0.03425	0.01225	0.00340
120'	12:30	0.03075	0.01575	0.00345
150'	11:30	0.02825	0.01725	0.00334
245'	7:70	0.01915	0.02735	0.00352
Középérték ...				0.00342

6. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0025 \text{ mol}, C_2 = 0.1 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^0.$$

t	20 cm ³ , R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	C	x	k
0'	18:70	0.0471	—	—
90'	16:45	0.04113	0.00597	0.00151
120'	15:70	0.0393	0.0078	0.00151
180'	14:40	0.0360	0.0111	0.00150
240'	13:25	0.03313	0.01397	0.00147
300'	12:20	0.0305	0.0166	0.00145
420'	10:00	0.0250	0.0221	0.00151
480'	9:30	0.0233	0.0248	0.00147
Középérték ...				0.00150

7. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0025 \text{ mol}, C_2 = 0.005 \text{ mol}.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	C	x	k
0'	16:50	0.0404	—	—
10'	11:10	0.0272	0.0132	0.0395
30'	5:30	0.0130	0.0274	0.0378
40'	3:70	0.00925	0.03125	0.0368
50'	2:40	0.00650	0.0399	0.0365
Középérték ...				0.0377

8. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0025 \text{ mol}, C_2 = 0.001 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^0.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	C	x	k
0'	12·90	0·0323		
5'	9·90	0·0248	0·0075	0·0553
10'	7·80	0·0195	0·0128	0·0504
15'	6·35	0·0159	0·0164	0·0473
20'	5·40	0·0135	0·0188	0·0436
25'	4·60	0·0115	0·02075	0·0413
	erős sárgulás			

9. kísérlet.

$C_0 = 0·05$ mol, $C_1 = 0·0025$ mol, $C_2 = 0·001$ mol, $t = 40$ C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	12·90	0·0323		
5'	9·90	0·0245	0·0078	0·0553
10'	7·80	0·0195	0·0128	0·0504
15'	6·35	0·0159	0·0164	0·0473
20'	5·40	0·0135	0·0188	0·0436
25'	4·60	0·0115	0·0208	0·0413
35'	3·60	0·0090	0·0233	0·0364
45'	2·80	0·0070	0·0253	0·0349
	sárga csapadék keletkezett			

Az egyes kísérleteknél a monomolekulás reakciókra alkalmazott egyenlet szerint számított sebességállandók elég jól egyeznek s a köztük lévő némi ingadozást az elkerülhetetlen kísérleti hibáknak tudhatjuk be.

A sebességállandók egyszerű összevetése pedig azt igazolja, hogy a H₂O₂-oldat bomlásának reakciósebessége a kénsavtöménység egyszerű függvénye s vele közelítőleg fordítva arányos.

Ezen reakciósebesség a kénsav töménységei között levő összefüggést a III. táblázat mutatja:

III. táblázat.

$C_{FeSO_4} = 0·0025$.

$C_{H_2SO_4}$	K	$C_{H_2SO_4} \cdot K \cdot 106$
0·01	0·0187	187
0·02	0·0760	152
0·05	0·0342	171
0·1	0·0150	150
0·005	0·0377	188
0·001 *	0·0553—0·0340	55—34

A táblázatban az egyes kísérletek sebességállandóinak középértékei a kénsav töménységével és 10^6 -kal szorozva, megközelítőleg jól egyező állandókat adnak.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a 8. és 9. kísérleteknél (e kísérleteket a táblázatban *-gal jelöltem), ahol a kénsav töménysége a legalacsonyabb és pedig 0·001 mol volt, ezen arányosság még megközelítőleg sem áll fenn s pedig annyiban, hogy ezeknél a $C_{H_2SO_4} \cdot K \cdot 10^6$ szorzat értéke 55·2—34·0, tehát mintegy $\frac{1}{3}$ annyi, mint a többi kísérleteknél és emellett a sebességállandók erős csökkenése is tapasztalható.

A sebességállandó e kisebb értéke és a sebességállandónak a reakció folyamán észlelhető csökkenése arra vezethető vissza, hogy e kísérleteknél a jelenlevő kénsav csekély töménysége folytán nagyfokú hidrolízis állott be; ezt az oldat megsárgulása és csapadékkiválás árulta el.

Miután a hidrolízis termékei, mint ez Bredig említett méréseiből is világosan megállapítható, nem voltak olyan aktívok, mint a nem hidrozált ferroszulfát, érthető a sebességállandók aránylag csekély értéke.

Kísérleteim tanúsága tehát az, hogy a katalízis, illetőleg a hidrolízis csak káros lehet, mert csupán a hatékony nem hidrolizált vas csökkentését okozza. Éppen ezért a reakció gyorsítása érdekében a hidrolízist lehetőleg ki kell zárunk.

Ha a 8. és 9. kísérletektől tehát eltekintünk, a táblázatból azt látjuk, hogy a kénsav a H_2O_2 -oldatnak $FeSO_4$ jelenlétében való bomlását gátolja, azonban nem változtat a reakció rendiségén, csupán változó kénsavtöménységénél más-más számértéksebesség-állandók adódnak ki.

* * *

A következő kísérletcsoportnak az volt a feladata, hogy megállapítsa, hogyan alakul a reakció sebessége akkor, ha a kénsavkoncentrációát állandónak, 0·01 mol-nak tartva, a $FeSO_4$ töménységet változtatjuk. E célból három kísérletben a $FeSO_4$ töménységét 0·005—0·0005 mol koncentrációhatárok között változtattam.

0·005 mol konc.-nál magasabbat nem alkalmazhattam, mert az el nem bomlott H_2O_2 -oldat visszamérésére használt $KMnO_4$ -ből a $FeSO_4$ is számba veendő mennyiséget fogyasztott volna. Alább közlöm a végzett három kísérlet adatait.

10. kísérlet.

$C_0 = 0\cdot05$ mol, $C_1 = 0\cdot005$ mol, $C_2 = 0\cdot01$ mol, $t = 40$ C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. $KMnO_4$	c	x	k
0'	17·00	0·0425		
10'	11·30	0·02825	0·01425	0·0408
20'	7·60	0·0190	0·0235	0·0408
50'	2·20	0·0055	0·0370	0·0409
Középérték... ..				0·0406

11. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.001 \text{ mol}, C_2 = 0.01 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^\circ.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	18:90	0.04725		
15'	17:10	0.04275	0.0045	0.00667
30'	15:30	0.03825	0.0090	0.00705
60'	12:30	0.03075	0.0165	0.00716
120'	8:90	0.0200	0.02725	0.00717
150'	6:30	0.01575	0.03150	0.00732
210'	4:00	0.0100	0.03725	0.00738
Középérték...				0.00714

12. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ mol}, C_1 = 0.0005 \text{ mol}, C_2 = 0.01 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^\circ.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	21:80	0.0577		
90'	16:90	0.0423	0.0154	0.00344
150'	13:90	0.0348	0.0229	0.00337
210'	11:40	0.0285	0.0292	0.00332
270'	9:40	0.0235	0.0342	0.00333
330'	7:60	0.0190	0.0387	0.00336
390'	6:10	0.0153	0.0424	0.00340
450'	5:00	0.0119	0.0458	0.00343
Középérték...				0.00338

Az egyes kísérletekből számított sebességállandók elég jól egyeznek. A sebességállandók egyszerű összevetése igazolja, hogy a FeSO₄ töménysége és a H₂O₂-oldat bomlási sebessége között egyenes arányosság forog fenn. Ennek feltüntetésére készült a IV. táblázat.

IV. táblázat.

$$C_{H_2SO_4} = 0.01.$$

C_{FeSO_4}	k	$\frac{k}{C_{FeSO_4}}$
0.005	0.0406	8.1
0.0025	0.0187	7.5
0.001	0.00714	7.1
0.0005	0.00338	6.6

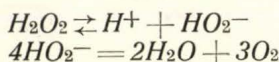
E táblázatban a különböző kísérletek sebességállandóinak középértékeit a megfelelő FeSO₄ mol-konzentráció értékével elosztva, megközelítőleg

egyező állandót $\left(\frac{k}{C}\right)$ nyertem. Megállapítható, hogy a hidrogénperoxid bomlásánál más-más mol-koncentrációjú FeSO_4 hozzáadására más-más számértékű sebességállandót nyerünk. A reakció rendisége azonban itt sem változott, csupán csak a katalitikus reakciónál fennforgó arányossági törvény érvényesült.

* * *

Megvizsgálván külön-külön a kénsavnak és a FeSO_4 -nak hatását a H_2O_2 -oldat bomlására, az észlelt eredmények megmagyarázására a következő föltevessel élhetünk:

A hidrogénperoxid bomlásánál föltehetjük, hogy csupán a hidrogénperoxid disszocziált része bomlik a következő egyenletek szerint:



A bomlás sebessége a vastöménységgel egyenesen arányos, a bomlás differenciálegyenletétől írhatjuk

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{HO}_2^-} \dots 1)$$

Ezek után azt, hogy a sav, illetőleg a H-ión töménységének növekedése miatt csökkenti a H_2O_2 -oldat bomlását, igen könnyen megérthetjük, ha a H_2O_2 -oldat disszociójára a tömeghatás törvényét alkalmazzuk.

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HO}_2^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}},$$

miből látható, hogyha a H-ión töménységét (C_{H^+}) valamely sav hozzáadásával növeljük, abban a mértékben kell a föltevésünk szerint a HO_2^- -ion töménységének ($C_{\text{HO}_2^-}$ -nek) csökkennie.

Ez természetesen föltevésünk értelmében szükségképp a H_2O_2 -oldat bomlásának lassúbbodására fog vezetni.

Fenti differenciálegyenletnek ez értelemben való átalakításához fejezzük ki a fenti egyensúlyi állandóból $C_{\text{HO}_2^-}$ -nak értékét,

azaz $C_{\text{HO}_2^-} = K \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{H}^+}}$ és ezt, 1) alatti egyenletbe helyettesítve, lesz tehát:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{\text{Fe}} \cdot K \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{H}^+}}$$

s ha $k_1 \cdot K$ állandó helyett egy újat $K_1 \cdot K = k$ -t teszünk,

nyerjük

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{H}^+}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ egyenletet.}$$

Az integrálást elvégezve, kapjuk

$$k = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}}} \left(\frac{2 \cdot 3026}{t} \log_{10} \frac{C_0}{C} \right).$$

Ezen újonnan definiált sebességállandó meghatározására nem kell mást tennünk, mint az eddigi összes kísérletek sebességállandóinak egyes

középertékeit a H^+ -iön és ferroszulfát töménységeiből alkotott hányadossal $\left(\frac{C_{H^+}}{C_{Fe^{++}}}\right)$ -al megszoroznunk.

A hidrogén-iön töménysége helyett, első megközelítésben megfelelő sav, a ferro-iön koncentrációja helyett, a megfelelő $FeSO_4$ koncentrációját vehetjük.

V. táblázat.

A kísérlet, a melynek adatait felhasználtam	$C_{H_2SO_4}$	C_{FeSO_4}	k	$k = \frac{C_{H^+}}{C_{Fe^{++}}}, k \cdot 10^{-3}$
1., 2. és 3.	0·01	} 0·0025	0·0186	74·4
4.	0·02		0·00760	60·8
5.	0·05		0·00342	68·4
6.	0·1		0·00150	60·0
7.	0·005		0·0377	75·4
10.	0·01		0·005	0·0406
11.	0·01	0·001	0·00710	71·0
12.	0·01	0·0005	0·00338	67·6

Az így nyert értékeket 10^{-3} -al megszorozva, a fenti V. táblázatba összefoglalva, azt tapasztaljuk, hogy azok egyezése megközelítőleg elég jó, a mi föltevésünk mellett látszik szólni.

A mi az egyes feltűnőbb eltéréseket illeti, azokat elsősorban a kísérleti hibáknak tudhatjuk be, másrészt pedig annak, hogy a $FeSO_4$ disszociós viszonyait nem vettük tekintetbe, holott az az egyes kísérleteknél bizonyára különböző volt.

Ugyanis nem csupán a $FeSO_4$ abszolút töménysége tért el a különböző kísérleteknél, hanem a közeg, azaz a H_2SO_4 koncentrációja is. Ez pedig a disszociációs viszonyokra lényeges befolyással lehetett.

III. H_2O_2 -oldat bomlása ferri-iön jelenlétében.

Az eddigi kísérletekben a vasat $FeSO_4$ alakjában tettem a reakció-elegyhez.

A következő kísérletekkel azt czéloztam, hogy megállapítsam, miképp bomlik a hidrogénperoxid oldata, ha a vasat eleve oxidált állapotban, azaz ferri-iön alakjában teszem a reakcióelegyhez.

E kérdés tanulmányozása céljából szükségem volt tiszta ferriszulfátra. Ennek tisztaságáról pedig csak akkor lehettem bizonyos, ha azt kristályos állapotban sikerült előállítani. Ferroszulfátból salétromsavval oxidált anyag kikristályosítása azonban nem sikerült, úgy, hogy $FeSO_4$ elektrolitikus oxidációjához fordultam. Ezen a réven ugyan szintén nem nyerhettem kristályokban a ferroszulfátot; azonban a dolog természeténél fogva a nyert ferriszulfáthoz így semminemű szennyeződés nem férközhetett.

A $FeSO_4$ savanyú oldat körülbelül 18 óráig tartó elektrolízis után teljesen oxidálódott. A föllépő elkerülhetetlen hidrolízis visszaszorítására a nyert oldatot újból megsavanyítva, kevés ideig pállítottam. Az így kapott oldatot kaliumferricyaniddal Fe^{++} -iönra megvizsgálva, abban ezen iónnak még nyomait sem találtam. Az oxidáció tehát föltétlenül teljes volt.

Ezután a nyert oldat vas- és kénsavtartalmát súlyelemzéssel meghatároztam. A hidrogénperoxid bomlását ferri-ión jelenlétében öt olyan kísérletben végeztem, ahol a hígítás révén a reakcióelegy koncentrációja $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ra 0·00174, 0·00087, 0·000348 és 0·000174¹ mol. kénsavra pedig 0·0118, 0·0059, 0·00236 és 0·00118 mol volt.

13. kísérlet.

$$C_0 = C_{\text{H}_2\text{O}_2}, C_1 = 2 \cdot C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}, C_2 = C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$C_0 = 0\cdot05 \text{ mol}, C_1 = 0\cdot00348, C_2 = 0\cdot0118 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^\circ.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	19:30	0·04825	—	—
15'	15:20	0·03800	0·01025	0·0539
30'	12:10	0·03025	0·0180	0·0529
60'	7:40	0·0185	0·02975	0·0545
90'	4:60	0·0115	0·03675	0·0539
Középérték				0·0538

14. kísérlet.

$$C_0 = 0\cdot05 \text{ mol}, C_1 = 0\cdot00348 \text{ mol}, C_2 = 0\cdot0118 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^\circ.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	19:50	0·04875	—	—
15'	15:20	0·03800	0·01075	0·0563
30'	11:80	0·0295	0·01925	0·0569
45'	9:20	0·0230	0·02575	0·0566
60'	7:20	0·0180	0·03075	0·0563
90'	4:60	0·0125	0·03725	0·0546
Középérték				0·0562

15. kísérlet.

$$C_0 = 0\cdot05 \text{ mol}, C_1 = 0\cdot00174, C_2 = 0\cdot0059 \text{ mol}, t = 40 \text{ C}^\circ.$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	19:25	0·048125	—	—
15'	14:70	0·03675	0·011375	0·0610
30'	11:70	0·02775	0·020375	0·0621
45'	8:50	0·02125	0·026875	0·0618
Középérték				0·0616

¹ A Fe^{+++} -ión jelenlétében végzett kísérleteknél a vaskoncentrációt a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ molkoncentrációjának kétszeresével fejeztem ki, hogy a kísérletek eredményei közvetlen összehasonlíthatók legyenek a FeSO_4 -al végzett kísérletekkel.

16. kísérlet.

$C_0 = 0.05$ mol, $C_1 = 0.00696$, $C_2 = 0.00236$ mol, $t = 40$ C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	19.75	0.049375	—	—
15'	14.60	0.036500	0.012875	0.0681
30'	10.80	0.027000	0.022375	0.0681
45'	8.10	0.020250	0.029125	0.0672
60'	6.20	0.01550	0.033875	0.0658
90'	3.40	0.0085	0.040875	0.0663
Középérték				0.0671

17. kísérlet.

$C_0 = 0.05$ mol, $C_1 = 0.000348$, $C_3 = 0.00118$ mol.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMn ₄	c	x	k
0'	19.50	0.0488	—	—
15'	15.40	0.0385	0.0103	0.0536
30'	11.90	0.0298	0.0190	0.0556
45'	9.10	0.0228	0.0260	0.0574
63'	6.80	0.0170	0.0310	0.0568
90'	4.30	0.0108	0.0380	0.0568
Középérték				0.0561

Az egyes kísérleteknél — mint látható — a vastartalom változásával a kénsavtartalom is megváltozott.

Az újonnan definiált és számított (l. 7. oldal) sebességállandók egyezése pedig az egyes kísérleteken belül jó.

Eme kísérletek után, amelyekben a Fe⁺⁺⁺-ión és H⁺-ión együttes hatását észlelhettük, célszerűnek látszott olyan kísérleteket végezni, ahol amellettt hogy a ferri-ión koncentrációját változtatjuk, a savtöménység pedig állandó.

Előzetes számítás útján hígítás révén elértem, hogy az oldat szén-savra épp 1 mol-os legyen, miközben az oldat Fe₂(SO₄)₃ mol koncentrációja 0.143-ra apadt le.

18. kísérlet.

$C_0 = 0.05$ (kb.) mol, $C_1 = 0.00286$, $C_2 = 0.01$ mol, $t = 40$ C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	18.58	0.02325	—	—
15'	13.43	0.01677	0.00648	0.0762
30'	9.55	0.01194	0.01131	0.0777
45'	6.85	0.008563	0.014687	0.0779
60'	5.23	0.006537	0.016713	0.0737
Középérték				0.0764

19. kísérlet.

$$C_0 = 0.05 \text{ (kb.) mol, } C_1 = 0.000286, C_3 = 0.01 \text{ mol.}$$

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0.1 n. KMnO ₄	c	x	k
0'	18.84	0.0236		
30'	17.82	0.0223	0.0013	0.0660
90'	15.55	0.0194	0.0042	0.0762
150'	13.70	0.0171	0.0065	0.0753
210'	11.90	0.0148	0.0088	0.0772
270'	10.70	0.0134	0.0102	0.0760
Középérték				0.0742

A fenti 18. és 19. kísérletekben, ahol a $\text{Fe}_2(\text{OS}_{1/3})$ koncentrációját — mint látható — 0.00286 illetőleg tizedrésnyi 0.000286-ban állapítottam meg és a kénsav koncentrációját mindkét esetben azonosan 0.01 mol-ban állapítottam meg, a H_2O_2 oldat bomlása elég gyorsan folyt le.

Az egyes kísérletek sebességállandóinak középértékei az alábbi VI. táblázatban láthatók összefoglalva:

VI. táblázat.

A kísérlet, amelynek adatait föl- használtam	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$2C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$	$K \cdot 10^{-3}$
13.	0.0118	0.00348	53.80
14.	0.0118	0.00348	56.2
15.	0.0059	0.00174	61.6
16.	0.00236	0.000696	67.1
17.	0.000118	0.000174	56.10
18.	0.01	0.00286	76.4
19.		0.000286	74.2

A sebesség-állandókat úgy számítottam, mint az V. táblázatban, azaz monomolekulás reakciókra számított sebesség-állandókat a hidrogén-ion-koncentrációból és vastartalomból alakított hányadossal és 10^{-3} -al szoroztam.

E táblázat adatait az V. táblázat adataival összevetve láthatjuk, hogy a számított s ugyanúgy átalakított sebesség-állandók egyezése megközelítőleg elég jó.

Arra nézve pedig, hogy az állandók közötti eltérés itt is elég nagy, mint az V. táblázatban, meg kell jegyeznünk, hogy ezt az elkerülhetetlen kísérleti hibákon kívül a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -nak különböző közegekben való különböző disszociációs viszonyainak tulajdoníthatjuk. Ezen körülmény éppúgy befolyásolja adatainkat, miképp azt már a ferroszulfátnál végzett kísérleteinknél a ferroszulfátra nézve megállapítottuk.

Az V. és VI. táblázat adatait összevetve pedig vizsgálataink eredményeképp kimondhatjuk, hogy a H_2O_2 -oldat bomlása savanyú közegben, ferri-ion jelenlétében, éppúgy folyik le, mint ferro-ion jelenlétében.

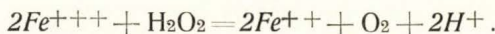
A katalízis tehát nem függ a vas oxidációs fokától, hanem egyedül a vas összes mennyiségétől; azaz, hogy a vas milyen alacsonyabb vagy magasabb oxidációs fokban, ion alakjában van jelen, teljesen mellékes körülmény.

* * *

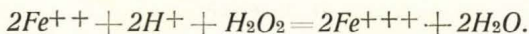
Tapasztalataim nem igazolják, hogy a vas katalizáló hatása más volna ferro-ion és más ferri-ion alakjában,¹ vagy a ferri-ionnak egyenesen gátló hatása² volna a vas okozta katalízisre.

Eme fölfogások szerzői felteszik, hogy a Fe^{++} -ion és H_2O_2 -oldat között „legelőször peroxid-strukturájú vegyület keletkezik, amely peroxid után periodikusan szétesik és visszaalakul. Ugyanakkor azt, hogy a Fe^{+++} - és H_2O_2 -oldat között is hasonló vegyülés jöhet létre, az Ostwald-féle fokozatszabály³ értelmében kizártnak tartják. Ebből következtetik a H_2O_2 -oldat bomlásának különbözőségét Fe^{++} -ion ill. Fe^{+++} -ion jelenlétében.

Eme fölfogásoknak, de különösen annak, hogy a Fe^{+++} -ionnak egyenesen gátló hatása lenne a H_2O_2 -oldat bomlására, tarthatatlanságát a fent kifejtett törvényszerűségeken kívül a következő kísérletek során fölmerült észlelettel is bizonyíthatom: Midőn a vasat Fe^{+++} -ion alakjában adtam a reakcióelegyhez, szigorú pontossággal analitikai úton meggyőződtem az alkalmazott ferriszulfát ferromentességéről. A reakció befejeztével azonban a Fe^{++} -ion jelenléte kimutatható volt. A ferro-ion természetesen csak a ferri-ionnak H_2O_2 általi redukációjából származhatott. Ugyanis, mint ismeretes, a H_2O_2 oxidáló szerekkkel ($KMnO_4$, Cl_2 , Br_2 , $HBrO_3$ s. i. t.) oxigén fejlődése közben reagál és így nincs annak semmi akadálya, hogy a Fe^{+++} -ionnal mint oxidáló szerrel a H_2O_2 -oldat a következő egyenlet szerint hasson.



A keletkező ferro-ion pedig visszaoxidálódik a következő egyenlet szerint:



Ami pedig az irodalomban sokat hangoztatott¹ közbülső vegyület (esetleg peroxid-strukturájú) létezését illeti, meg kell jegyeznünk, hogy arra nézve jelen kémiai-kinetikai vizsgálatok semminemű támpontot nem nyújtanak s azok földertése esetleg csak más, pl. optikai módon történhetik meg.

* * *

Másrészt pedig az itt kifejtett különböző fölfogásokra kimerítő feleletet adhatunk Thán¹ ama föltevésével is, hogy az egyes katalizáló

¹ Manchot: Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 404, 420; Liebigs Ann. 325, 93 (1902), ibidem 105; — Manchot u. Wilhelms: Ber. der deutsch. chem. Ges. (39, 3514 (1906).

² Miss C. C. Benson: Journ. Phys. Chem. 7, 1, 356 (1903).

³ Zeitschr. f. phys. Chem., 22, 306 (1897); ibidem 34, 252.

⁴ l. c.

⁵ Thán: Kis. Chem. II. köt., 212. oldal.

hatások a ható vegyület disszociáció fokának a katalizátor-okozta növelésére vezethetők vissza.

Kísérleteimből ugyanis egyszerű összesítés útján kitűnik, hogy a reakciógyorsítás mindenütt körülbelül egyforma, ahol akár a FeSO_4 , akár a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ disszociációs viszonyai hasonlóak lehetnek; amiért is egyre megy, akár azt tesszük fel, hogy a Fe^{++} -, ill. a Fe^{+++} -ión pusztán jelenléte¹ fokozza a HO_2 -, reagáló ion disszociációját, akár azt, hogy a reakció a Fe^{++} -, ill. Fe^{+++} -ión s HO_2 -ión közt létesült vegyülés folytán gyorsul meg.

IV. H_2O_2 -oldat vas-ión jelenlétében való bomlásának hőmérséki egyíthetősége.

A hőmérséklet befolyását a sebességállandó értékére oly módon állapítottam meg, hogy 40 C°-on végzett kísérleteken kívül még 20 és 30 C°-on azonos H_2O_2 és 0·0025 mol FeSO_4 koncentrációkat megismétltem.

20. kísérlet.

$$C_0 = 0\cdot05 \text{ mol}, C_1 = 0\cdot0025 \text{ mol}, C_2 = 0\cdot01 \text{ mol.}$$

Hőmérséklet 20 C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO_4	c	x	k
0'	15·65	0·039125	—	—
90'	13·25	0·033125	0·00600	0·00740
210'	10·80	0·01700	0·012125	0·00703
330'	8·70	0·02175	0·017375	0·00704
417'	7·90	0·07975	0·019375	0·00054
Középérték...				0·00700

21. kísérlet.

$$C_0 = 0\cdot05 \text{ mol}, C_1 = 0\cdot0025 \text{ mol}, C_2 = 0\cdot01 \text{ mol.}$$

Hőmérséklet 30 C°.

t	20 cm ³ R. E. fogy. 0·1 n. KMnO_4	c	x	k
0'	17·80	0·0445		
45'	13·50	0·0338	0·0107	0·02448
75'	11·10	0·0280	0·0165	0·02470
105'	10·30	0·0258	0·0177	0·02072
Középérték...				0·02330

A legutóbb definiált sebességállandóra vonatkozólag a különböző hőmérsékleten talált értékek az alábbi VII. táblázatban találhatóak összefoglalva.

¹ Lásd erre nézve érdekes fejtegetést M. Trautz, Allg. Chem., 291. lap.

VII. táblázat.

Hőmérséklet C ⁰ -felé fokokban	A sebesség állandó értéke
20 ⁰	0.00702
30 ⁰	0.02330
40 ⁰	0.0744 ¹

Ami a sebességállandó és a hőmérséklet közötti összefüggést illeti, ezen adatokból a következő derül ki, amikor a hőmérséklet 20⁰-ról 30⁰-ra emelkedik, tehát 10⁰-kal nő

a sebességállandó

$\frac{K_{30}}{K_{20}} = \frac{0.02330}{0.00700} = 3.3$ -szer lesz nagyobb s mikor a hőmérséklet további 10 C⁰-kal növekedik, a sebességállandó értéke megint közel ugyanennyiszor lesz nagyobb

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = \frac{0.0744}{0.02330} = 3.20.$$

Tehát minden 10 C⁰-kal való hőmérséknövekedésre a sebességállandó középértékben 3.25-ször lesz nagyobb s így azt lehet következtetni, hogy a hőmérséklet s a sebességállandó közötti viszonyt a megvizsgált határok között elegendő pontossággal következő alakú tapasztalati képlettel fejezhetjük ki:

$$\log k = a + bt,$$

ahol a és b állandó számok és t a Celsius-féle fokokban kifejezett hőmérsékletet jelenti.

Az a és b állandó kiszámítására elegendő a sebességállandó két különböző hőmérsékleten talált értéke és e két hőmérsékletnek ismerete. Jelen esetben a táblázatban látható két adatpár felhasználásával (a legkisebb négyzetek módszerével) következő értékek adódnak ki:

$$a = -3.91813$$

$$b = 0.0513235$$

$$\text{s így } \log k = 0.0513251 t - 3.91813$$

V. Összefoglalás.

A vas-iónek hatását a hidrogénperoxid bomlására vizsgálva, következő eredményre jutottam:

1. A hidrogénperoxid ezen bomlása monomolekulás katalitikus reakció. A reakciósebesség mind Fe⁺⁺-, mind F⁺⁺⁺-ión jelenlétében savanyú közegben egyenesen arányos a hidrogénperoxid s vas-ión töménységével s fordított viszonyban áll a H⁺-ión, illetőleg a jelenlevő sav koncentrációjával.

2. Ama körülmény, hogy a vas milyen ión alakjában, melyik oxidációs fokban elegendő a H₂O₂-oldathoz, nincs hatással a katalitikus reakció

¹ 1, 2, 3 kísérletek középértékeiből.

lefolyására; a mindenkori katalitikus hatás egyedül és kizárólag csupán a vas összes töménységétől függ.

3. A vizsgált reakció hőmérséki foka 3·25 elég magas, mint ez a katalitikus reakciókat kiváltképp jellemzi.

* * *

Jelen dolgozat a magyar királyi állatorvosi főiskola kémiai intézetében készült. Ehelyütt is kedves kötelességemnek teszek eleget, midőn dr. Gróh Gyula úrnak, ezen intézet vezetőjének, szíves útbaigazításáért és tanácsáért köszönetet mondok.

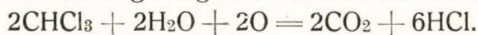
Új módszer kis mennyiségű kloroform, klorálhidrát meghatározására, térfogatos úton.

Irta: *Orient Gyula dr.*

Gyakran kell gyorsan és mennyilegesen meghatározunk kis mennyiségű kloroformot híg vizes oldatban, keverékben, párlatban, gyógyszerési készítményekben, vagy törvényszéki vizsgálatok során nyert desztillátumban. Már a kloroform mennyileges meghatározására szolgáló eljárások különbözősége és száma utal arra, hogy még mindig nem rendelkezünk oly módszerrel, amelylyel a kloroformot mennyilegesen, gyorsan meghatározhatnók. A mennyileges meghatározásra szolgáló eljárások céljára előnyösen használják fel a Dum a s¹-féle reakciót, melylyel a kloroformban levő klórnak, klordímentes alkoholos káliulúggal főzve, klordiddá alakítható:



Az ily módon felszabadított klór, az oldatnak salétomsavval való meg-savanyítása után, súly vagy térfogatos elemzéssel határozható meg és az így nyert adatot kloroformra átszámítva, nyerjük a vizsgálandó anyagban foglalt összes kloroformot. Hasonló eljárást követ Dowzard E.² is a kloroform-tartalmú gyógyszerészeti készítményeiben levő kloroform meghatározásánál. Saint-Martin³ szerint ezúton a kloroform 90·1⁰/₀-nyi pontossággal határozható meg. Az említett utóbbi eljárásnak hátránya azonban az, hogy pl. törvényszéki vizsgálatok során nyert párlatban, az összes egyéb illanó szerves klórvegyületek is a meghatározás körébe jutnak és ez téves eredményekre adhat alkalmat. E kísérleti hibákat kiküszöbölendő, Seyda⁴ törvényszéki vizsgálatok során, a hullarészekből nyert párlatban a kloroformot lúgos rezorcinnal, kolórimetrikus úton határozza meg. Beythien A. és Hennike R.⁵ a kloroformnak mennyileges meghatározására a refraktometriás eljárást ajánlják. Ez utóbbi különösen szénvegyületek keverékeiben, a titkos szerek elemzésénél tesz állítólag szolgálatot. Harcourt A.⁶ vizsgálata, melylyel



¹ Regnault: Journal f. prakt. Chemie 19, pag. 210.

² Americ. Journal Pharm. 30, 511, (1908) 48, 393 (1909).

³ L. de Saint-Martin: Compt. rend. 106, 492, (1888) és 30, 497 (1891)

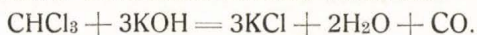
⁴ Zeitschrift f. öff. Chemie, 1897, 333.

⁵ Pharmaceutische Zentralhalle, 1907, 48, 1005.

⁶ Journ. of Chem. Soc. (London) 75, 1006 és 40, 538 (1901).

a kloroformot nedves levegőben szellemesen oly módon határozza meg, hogy izzó platinahuzal hatásával a kloroformot széndioxidra és sósavra bontja:

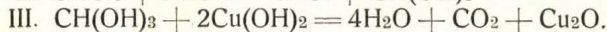
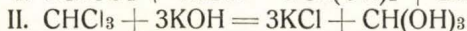
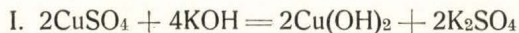
A keletkezett sósavat térfogatós úton meghatározva, kloroformra számítja át, majd a felfogott, ismert térfogatú levegőre vonatkoztatja. Miután Des grez¹ kimutatta, hogy a Dumas-féle reakció nemcsak alkoholos káلیلúggal, hanem vizes oldatban is quantitative zajlik le, s e folyamatnál Des grez szerint megfelelő klorid mellett szénmonoxid keletkezik:



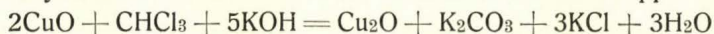
Kippenberger² a Des grez ismertette reakció során keletkezett szénoxidot használja fel a kloroform mennyileges meghatározására. Lúgos rézsókkal, ammóniás cuproklorid (Fehling, palladium), kal. permanganat, valamint friss vérrel végzett kísérleti eredményei azt igazolják, hogy a szénmonoxidot egyedül az ammóniás cuproklorid abszorbeálja mennyilegesen. Külső használatra szánt gyógyszerészi készítmények közül pl. a Linimentum chloroformii-ben, a kloroform mennyiségének meghatározására Mayer József L.³ a következő eljárást alkalmazza: Körülbelül 85 cm³ ürtartalmú és 2·5 cm átmérőjű kémcsőbe a vizsgálandó linimentumból 10 cm³-t önt. A keverékbe azután néhány darabka horzsakövet dob, s a kémcsövet, miután hűtővel összekötötte, enyhén melegíti. A párlatot 25 cm³-es mérőhengerben fogja fel, melybe előzetesen 5 cm³ vizet öntött. A párlatot 10⁰/₀-os kénsavval kiegészíti s jól összerázva üllepedni hagyja. A leolvasott térfogat 10-el szorozva adja meg a linimentumban foglalt kloroform mennyiségét.

Az elősorolt eljárásokon kívül, kísérleteim szerint, a kloroformot mennyilegesen és gyorsan, a következőképpen határozhatjuk meg:

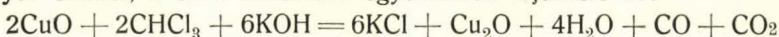
Ismeretes, hogy a kloroform a lúgos rézszulfátoldatot, már enyhített melegítésre is, vörös cuprooxid, Cu₂O kiválása kíséretében redukálja. A redukciót valószínűleg a káliumhidroxidnak kloroformra gyakorolt hatása következtében előállott trioximetilén okozza,⁴ melyet a cuprihidratid, illetve cuprioxid, széndioxiddá és vízzé oxidál, miközben a cuprioxid cuprooxiddá redukálódik.



E folyamat Beaudrimont E.⁵ szerint a következőképpen zajlik le:



Azaz egy molekulásúlynyi kloroform két molekulásúlynyi rézszulfátból keletkezett cuprihidrátot, illetve cuprioxidot redukál cuprooxiddá. Kísérleteimből folyólag azonban két molekula-súlynyi kloroformra vonatkoztatva kapjuk meg a helyes értéket, s ez a következő egyenletben fejezhető ki:



E folyamat a rézszulfát fölöslegében is mennyilegesen zajlik le. Ha a rézszulfátoldat töménységét, illetve százaléktartalmát, melyet jodometrikus

¹ Chem. Ztg. 1897, pag. 1003. és 39, 305 (1900).

² Dr. C. Kippenberger: Bemerkungen zur quant. Ermittlung d. Chloralhydrats und Chloroforms in d. gerichtl.-chem. Analyse. Archiv der Pharmacie 1900, 81.

³ Americ. Journal Pharm.: 84, 372-73.

⁴ Dr. L. Rosenthaler: Der Nachweis org. Verbindungen, pag. 458.

⁵ E. Beaudrimont: Zeitschr. f. analyt. Chemie, IX, pag. 269 (1870).

úton könnyen ellenőrizhetünk, ismerjük, úgy a kloroform mennyiségét a redukciónál fölöslegben maradt rézszulfátból meghatározhatjuk.

Kísérleti célra bármilyen töménységű rézszulfátoldatot használhatunk. Legcélszerűbb, a laboratóriumokban amúgy is készletben tartott, Fehling-oldathoz használt cupriszulfát-oldatot alkalmazni, melynek egy literében 69.28 gramm $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ van feloldva. Az oldat cupriszulfát tartalmát jodometrikus úton, thioszulfátoldattal a következő egyenlet értelmében határozzuk meg:

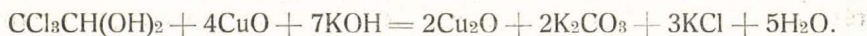


1 cm^3 nátriumthioszulfát-oldattal tehát egyenértékű 0.02495 g kristályos cupriszulfát.

Kísérleti célra 10 cm^3 (0.6928 g cupriszulfátot tartalmazó, 27.8 cm^3 $1/10$ normál nátriumthioszulfáttal egyenértékű) rézoldatot használtam.

$$0.0249 : 1 \text{ cm}^3 = 0.6928 : X, X = 27.8$$

1000 cm^3 vízben oldott 100 g nátriumhidratid és 200 g glicerin bizonyult legjobb lúgsóoldatnak. (A cuprohidratid-oldatban tartására szokásos Seignette-sót szándékosan kerültem, mivel az oldat közömbösítésekor kiváló s vízben kevésbé oldódó borkősavsó, a reakció határmegítélésénél némileg zavarólag hat.) E lúgból is 10 cm^3 -t mértem le, s ezt ismert kloroform-tartalmú vizes oldattal a felforralásig főztem. Főzés után a kiválott rézoxidulról, a fölös rézszulfát-oldatot, kis kettős szűrőn leszűrtem s a híg kénsavval közömbösített szüredékhez 20 cm^3 10%-os káliumjodid-oldatot öntöttem, mire az oldatot erősen összeráztam. A kiválott jódot kevés keményítőoldat hozzáadása után $1/10$ norm. thioszulfát-oldattal titráltam. Az elhasznált köbczentiméterek számát levontam az összes rézszulfátra vonatkoztatott thioszulfát-oldatból, — ami 10 cm^3 rézoldatnál 27.8 cm^3 -t tesz ki, — nyertem a kloroform redukálására elhasznált rézszulfáttal egyenértékű thioszulfát köbczentimétereinek számát. A redukálásra felhasznált rézszulfáttal egyenértékű thioszulfát köbczentimétereinek számát, ha az alábbi egyenletből számított kloroformra vonatkoztatott faktorial 0.01192 szorozzuk, a kloroform grammokban kifejezett mennyiséget kapjuk. Kísérleteimnél különböző (0.03, 0.06, 0.10%) tartalmú kloroformvizes oldatot használtam. A kísérletek mennyileges ellenőrzésére a klorálhidrátnak megfelelő oldatát használtam, mely tudvalevőleg lúg hatására, mennyilegesen kloroformra esik szét. Egy molekulásúlynyi klorálhidrát egy molekulásúlynyi kloroformot ad. Egy gramm kloroformra vonatkoztatott klorálhidrátnak 1.30 grammját mértem le, s ennek 1000 cm^3 -re vizzel kiegészített oldatát használtam ellenőrzésül. A klorálhidrát, illetve a kloroform és rézszulfát között a chemiai folyamat is quantitative zajlik le azzal a feltűnő különbséggel, hogy a klorálhidrát elbontására a rézszulfátból kétszer akkora mennyiségre van szükség, mint amennyi a kloroform elbontására eredetileg igényeltetett. Ezt a körülményt a következő képletnek beállításával magyarázhatjuk meg:



Egy molekula klorálhidrát elbontására tehát, a fenti egyenlet értelmében négy molekula rézszulfátból keletkezett rézoxidra van szükség.

Mivel pedig számításból folyólag a klorálhidrát oxidálásra kétszerannyi rézszulfát, illetve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ igényeltetik, mint amennyi a tiszta kloroform redukálásánál szükséges volt, a nátriumthioszulfátnak kloroformra vonatkoz-

Sorszám	10 cm ³ oldatban a CuSO ₄ mennyisége grammokban	10 cm ³ réz-oldattal egyenértékű n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Kloroformoldat cm ³	A kloroform mennyisége grammokban	A fölös réz-szulfát vissza-mérésére elhasznált n/10 Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	A redukált rézoldattal egyenértékű 1/10 Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	A kloroform mennyisége		Talált közép-érték	Kísérleti eredmény %	
							számított	talált			
Kloroform — (Faktora 0·01192)											
1.	0·692	27·8	50 cm	0·06 %	0·03	25·4	2·4	0·03	0·0286	0·0286	95·3 %
2.	0·692	27·8	50 „	0·06 %	0·03	25·4	2·4	0·03	0·0286		
3.	0·692	27·8	50 „	0·1 %	0·05	23·9	3·9	0·05	0·0464	0·0497	99·4 %
4.	0·692	27·8	50 „	0·1 %	0·05	23·8	4·0	0·05	0·0476		
5.	0·692	27·8	50 „	0·1 %	0·05	23·6	4·2	0·05	0·0499		
6.	0·692	27·8	50 „	0·1 %	0·05	23·6	4·2	0·05	0·0499		
Kloráldhidrát — (Kloroformra vonatkoztatott faktora 0·00596)											
1.	0·692	27·8	50 cm	Kf 0·1 %	0·05	21·0	6·8	0·05	0·0405	0·0442	88·4 %
2.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	20·2	7·6	0·05	0·0452		
3.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	20·0	7·8	0·05	0·0468		
4.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	19·5	8·3	0·05	0·0494		
5.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	20·5	7·3	0·05	0·0435		
6.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	20·9	6·9	0·05	0·0411		
7.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	21·0	6·8	0·05	0·0405	0·0975	97·5 %
8.	0·692	27·8	50 „	„ 0·1 %	0·05	20·0	7·8	0·05	0·0468		
9.	0·692	27·8	100 „	„ 0·1 %	0·10	11·5	16·3	0·10	0·0971		
10.	0·692	27·8	100 „	„ 0·1 %	0·10	12·2	15·6	0·10	0·0989		

tattott faktora, nem 0·00298 lesz, hanem ennek kétszerese 0·00596. Klorálhidrátra vonatkoztatott faktora pedig 0·0557. A mellékelt táblázat a kloroform, valamint a klorálhidrátanak kísérletekből folyó eredményeit tünteti föl, miből következik, hogy térfogatos úton, rézszulfátos eljárással még minimális mennyiségű kloroformot, illetve klorálhidrátot közel 99·4%-nyi pontossággal gyorsan meghatározhatunk.

Szerves kloridok, minő pl. etilén, etilidenklorid, valamint aminek közül a metilamin, úgyszintén etilamin, a reakció lezajlását számbavehetően nem befolyásolják.

A fizikai-chemia újabb haladásáról.

Írta: *Bálint István.*

(Folytatás.)

Chemiai rokonságtan.

A kémiai rokonságtan valamikor szorosan összefüggött a thermochemiával, amennyiben a kémiai rokonság mértékének a reakciók termelte hőmennyiséget tekintették. Ezt a Berthelot-tól származó, tőle még az utóbbi időben¹ is hangoztatott tételt felváltja az a felfogás, melyet a thermodynamikának a fizikai kemiában való alkalmazásával (Hörstmann, van't Hoff) honosítottak meg, nevezetesen, hogy a kémiai folyamatok termelte maximális munkamennyiség — a szabad energia — mértéke a kémiai rokonságnak. Ezzel a kémiai rokonságtan a fizikai kemiának önálló ága lett, amennyiben az affinitás meghatározására nem a reakcióhő, hanem a folyamatok szabad energiájának meghatározása volt a cél. Ez történhetik a reakció egyensúlyának² meghatározásával, a kémiai folyamattal termelt, alkalmas módon — elektromos elemekben — munkává, alakított energia elektromos potenciáljának mérésével stb. Mégis részben, hogy a Berthelot-féle elvnek hatása alatt meghatározott számos reakcióhő ebből a szempontból hasznosítható legyen, részben mivel az sok esetben könnyebben hozzáférhető, illetve a szabad energiánál kényelmesebben meghatározható, állandó volt a törekvés, hogy a reakcióhő és a reakció szabad energiája között fennálló thermodynamikai összefüggést a szabad energia kiszámítására felhasználják. A thermodynamika második tétele alapján ez összefüggést Helmholtz a következő alakban fejezte ki

$$A - Q = T \frac{dA}{dT},$$

azaz a szabad energia (A)² és a reakcióhő (Q) közötti

különbség egyenlő az abszolút hőmérsékletnek (T) és a szabadenergia hőmérsékleti hányadosának szorzatával. A fenti differenciálegyenlet integrálásával, az összefüggés a következő alakra hozható

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + aT,$$

miből A még az esetben sem számítható ki, ha a reakcióhőnek (Q) a hőmérséklettől való függését ismerjük, mivel az a ismeretlen integrációs állandót tartalmazza.

¹ Compt. rend. 142, 1451 (1906).

² A szabad energia (A) és a reakció egyensúlyi állandója (K) között a következő összefüggés áll fenn: $A = RT \ln K$.

Ezen egyenleteket bizonyos föltevésekkel Bronsted¹ felhasználja a kémiai reakció szabad energiájának a kiszámítására abban az esetben, ha a reakcióhő és az affinitás bármilyen adott hőmérsékleten ismeretes. Fölteszi, hogy Q lineárisan változik a hőmérséklettel, mely esetben

$$\frac{dA}{dT} = -a \ln T + k$$

(a a keletkező és eltűnő anyagok fajhőjének különbsége). Ezt az értéket Helmholtz egyenletébe behelyettesítve, ha egy bizonyos hőmérsékleten a szabad energia ismeretes a k értéke kiszámítható, melylyel fenti differenciál egyenlet-megoldást nyer.

Kísérletileg ezen megfontolást a monoklin- és rhombos-kén közötti átváltozás affinitásának mérésével ellenőrizte. A szabad energia a kétféle módosulat oldékonyságának ugyanazon oldószerben való mérésével lett meghatározva

$$\left(A = RT \ln \frac{C_m \text{ (monoklin-kén oldékonysága)}}{C_r \text{ (rhombos kén oldékonysága)}} \right)$$

A 0 és 90 C⁰ között az oldószer minőségétől független értékek a fenti számítások alapján meghatározott értékekkel jó egyezést mutatnak.

A Helmholtz-féle differenciál-egyenlet teljesen Nernst oldotta meg alapvető értekezésében,² melyben kimutatta, hogy a kémiai folyamatok szabad energiája tisztán thermikus adatokból kiszámítható. A megoldás csak bizonyos föltevések segítségével lehetséges, melyek az anyagoknak az abszolút 0⁰-on való viselkedésére vonatkoznak, melyek egy tételben fejezhetők ki, mit Nernst a thermodynamika harmadik főtételének nevezett el. A thermodynamika két tétele alapján az abszolút 0⁰-on, föltéve, hogy e hőmérsékleten $\frac{dA}{dT}$ nem végtelen nagy, ami Nernst szerint nem következhetik be, a

kémiai reakció szabad energiája egyenlő az összes energia-változással, vagyis a reakcióhővel. Tehát a Berthelot-féle elv ezen a hőmérsékleten szigorúan érvényes. A tapasztalat mégis azt mutatja, hogy kondenzált rendszerek közötti reakciónál a Berthelot-féle elv közelítőleg érvényes más hőmérsékleten is. Nernst ezen jelenség magyarázatára fölteszi, hogy az A és Q -nak a hőmérséklettel való változását kifejező görbék, melyeknek a fentiek szerint az abszolút 0⁰-on találkozniok kell, nem metszik egymást, hanem egymáshoz mindig jobban közeledve e ponton érintkeznek, tehát a kettő közötti eltérés már az abszolút 0⁰ közelében is igen kicsiny. Ez a thermodynamika harmadik főtételének tulajdonképpeni tartama, minek következő a matematikai alakja:

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dQ}{dT}$$

Ebből a föltevésből következik, hogy a Helmholtz-féle egyenlet integrált alakjának

$$\left(A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + aT \right)$$

¹ Zeitschr. f. phys. Ch. 55, 371, 56, 645.

² Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1906.

határozatlan állandója a 0-sal egyenlő, miből viszont tisztán matematikai úton a következő tételeket lehet levezetni: 1. A Kopp-féle törvény (a molekulahő additív sajátága) az abszolút 0^o-on szigorúan érvényes. 2. A maximális munka, mely egy chemiai reakciónál szilárd és folyós anyagok között (tehát kondenzált rendszerben) termelhető, kiszámítható, ha a reakcióhő egyetlen hőmérsékleten és ennek a hőmérséklettel való megváltozását ismerjük. A szabad energiának ismerete ellenben egy hőmérsékleten sem szükséges. Áll ez a kén említett esetében is. 3. Azoknál a reakcióknál, melyeknél gázok keletkeznek, vagy eltűnnek, a reakcióhőn kívül szükség van az illető gázok chemiai állandójára a vegyi rokonság kiszámítására. A chemiai állandó értékét az anyag gőznyomásgörbéje határozza meg.

E nagyjelentőségű fölfedezéssel a thermochemia elérte végcéljait, amennyiben ennek alapján elvileg minden reakció egyensúlya és szabad energiája tisztán thermikus adatokból kiszámítható, bár a számítás még bizonyos nehézségekkel jár.

A számítás az

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT$$

egyenlet alapján történik, szükséges tehát Q -nak a reakcióhőnek függését ismerni a hőmérséklettől. Az ismeretes Kirchhoff-féle összefüggés alapján a reakcióhő változása a hőmérséklettel egyenlő az eltűnő és keletkező anyagok fajhőjének különbségével

$$\left(\frac{dQ}{dT} = C - c'\right),$$

tehát e kérdés vissza van vezetve a reakcióban szereplő anyagok fajhőjének és ennek a hőmérséklettel való megváltozásának ismeretére, melyekre nézve a legújabb kutatások alapján a quantum elmélet ad felvilágosítást.¹ Nernst és tanítványai² az elméletet kísérletileg ellenőrizve igen alacsony hőmérsékleten számos anyagnak a fajhőjét határozták meg és Einstein egyenletével csak qualitativ egyezést találtak. Sokkal jobb az egyezés, ha a fajhő kiszámítására Nernst és Lindemann³ által tapasztalati úton megállapított

$$c = \frac{3}{2} R \left(\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(\frac{\beta \nu}{T} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{2T}}}{\left(\frac{\beta \nu}{2T} - 1\right)^2} \right)^*$$

egyenletet használták fel, melynek fizikai értelme szerintük az lehetne, hogy a potenciális energia fölvétele félquantumokban történhetik. A rezgési számnak ν -nek kiszámítására többnyire az olvadáspont hőmérsékletéből (T_s) Lindemann⁴ által megállapított összefüggés alapján történt.

¹ L. Magy. Chem. Folyóirat XXIV., 46.

² Korref Ann. d. Phys. 36, 49; Nernst, Lindemann és Koref Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1910, 247, 262; Nernst Ann. d. Phys. 36, 395; Eucken Phys. Zeitschr. 10, 586.

³ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1911, 494.

* L. Magy. Chem. Folyóirat XXIV., 46.

⁴ Phys. Zeitschr. 11, 609.

$$\left(\nu = 2.80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{m V^{2/0}}} \right)$$

Az Einstein-féle egyenlettől való eltérések elméleti magyarázatát adni Debye-nek¹ sikerült. A már Einstein-tól² hangoztatott azon nézetek alapján, mely szerint a rezgések csillapodásával függnek össze az eltérések, Debye kimutatta, hogy nem szabad monokromatikus rezgést föltételezni, hanem a csillapodás folytán keletkező harmónikus rezgésekből rezgési spektrum áll elő. Alkalmas módon sikerül neki a rezgések eloszlását e spektrumban kiszámítani és ez alapon egyenletet megállapítani, amely a tapasztalatokkal jól egyezik. Nernst és Lindemann tapasztalati egyenlete is azért használható sikerrel, mert Debye egyenletének megközelítése. Egész alacsony hőmérsékletektől eltekintve, csak lényegtelenül tér el a két egyenlet egymástól, de éppen alacsony hőmérsékleten figyelemre méltó Debye egyenlete, amennyiben az tűnik ki belőle, hogy a fajhő alacsony hőmérsékleten

$$\left(C_V = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{R}{(\beta\nu)^3} T^3 \right)$$

egyenlet szerint változik, tehát az abszolút hőmérsék harmadik hatványával arányos, miért is az összefüggést Debye-féle T^3 törvénynek szokták nevezni. Ezen törvény érvényességét kísérletileg ellenőrizték Eucken és Schwes,³ Nernst és Schwes,⁴ Kammerlingh és Keesom⁵ és a számos anyaggal végrehajtott kísérletekből a törvény érvényességét kétségtelenül megállapították.

A szilárd anyagok fajhőjével foglalkoztak még a quantum-elmélet alapján Born és Kármán⁶ és Thirring,⁷ kik a kristályok rácsszerű elmélete által föltételezett rácsközpök pontjainak a rezgése alapján állapítottak meg egyenleteket.

A thermodynamika harmadik főtétele gázok közötti reakció szabad energiájának meghatározására közvetlenül nem használható. A sokszor használt Helmholtz-féle integrált

$$\left(A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + aT \right)$$

egyenletben ugyanis a ebben az esetben nem 0, mivel a gázok folytonosan, tehát halmazállapotváltozás nélkül az abszolút 0^0 -ig le nem hűthetők. Az a értéke azonban nem határozatlan, mert a reakcióban résztvevő anyagok gőznyomási adataiból kiszámítható, amint az Nernst-nek erre az esetre alkalmazott fejtegetéseiből kiténik. A gondolatmenet azon az elven alapszik, hogy a reakció szabad energiája független az úttól, melyen a reakció végbemegy.

¹ Ann. d. Phys. 39, 789; l. még Ortway: Ann. d. Phys. 42, 475; Goldhammer: Phys. Zeitschr. 14, 1185.

² Ann. d. Phys. 35, 679.

³ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 578.

⁴ Ber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1914.

⁵ Communications Nr. 143, Kgl. Akad. d. Wiss. Amt, 1916. jan. 29.

⁶ Phys. Zeitschr. 14, 15.

⁷ Phys. Zeitschr. 14, 867, 15, 127, 180.

Képzeljük ennél fogva a gázok közötti reakciót olyan alacsony hőmérsékleten lejátszódnai, hol az összes gázok már kondenzált alakban is jelen vannak, mely esetben a reakciót két úton képzelhetjük izothermálisan és reverzibilisen lefolyni, melyek közül az egyik már kondenzált rendszerben lefolyó reakció, mire a harmadik főtétel már közvetlenül alkalmazható. Ha a két úton nyert maximális munkát egymással összevetjük, a következő fontos eredményt kapjuk:

$$A = -RT \ln K_p = -T \int \frac{Q}{T^2} dT - RT \sum \nu \ln p,$$

azaz egy homogén gázreakció affinitását az egyes résztvevők gőznyomásából (p) és a kondenzált rendszer szabad energiájából kiszámíthatjuk.

A $\ln p$ kiszámítására minden egyes anyagnál a Clausius-Cla-peyron-egyenletet használhatjuk fel. Ezen egyenlet értelmében

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V-\nu)}$$

(λ = párolgáshő, $V\nu$ a telített gőz, illetőleg lecsapódott folyadék molekula-térfogat). Ebből az összefüggésből azzal a föltevessel, hogy a gőzre érvényes a gáztörvény, a folyadék térfogata pedig elhanyagolható, a következő összefüggés vezethető le:

$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{\lambda}{T^2} dT + i,$$

hol i az integrációs műveletből származó állandó és minden egyes anyagra nézve annak gőznyomási adataiból közvetlenül kiszámítható. Ezt az illető anyagra jellemző számot Nernst az anyag *chemiai állandó*-jának nevezte el.

Ha a $\ln p$ ezen értékét fenti egyenletbe behelyettesítjük,

$$A = -T \int \frac{Q_p}{T^2} dT - RT \sum \nu i \quad (Q_p = Q + \sum \nu \lambda)$$

összefüggést kapjuk, melynek alapján most már gázreakciók szabad energiáját is kiszámíthatjuk, ha egy hőmérsékleten ismeretes az állandó nyomáson való reakcióhő és a reakcióban résztvevő anyagok chemiai állandója.

A chemiai állandók ismerete a Nernst-tétel általános alkalmazhatósága szempontjából igen fontos. Ez az érték az anyagok gőznyomáshőmérséklet görbéiből határozható meg. Ebből a szempontból gőznyomáshőmérséklet-görbék fölvtételével számosan foglalkoztak.

A számítások céljaira legtöbbször sikerrel lehet felhasználni a különböző gőznyomási egyenleteket, melynek pl. a megfelelő állapotok törvényéből is levezethetők.

A chemiai állandó meghatározására szolgáló kísérleti eljárásokat megtalálhatjuk Nernst összefoglalásában.¹

A közelítő gőznyomás-egyenletek alapján úgy Nernst, mint Cederberg a chemiai reakciók szabad energiájának, ill. egyensúlyi állandójának kiszámítására szintén közelítő egyenletet állapítottak meg, melyek kielégítő eredménnyel használhatók. Nernst egyenlete:

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4.571 T} + \sum \nu 1.75 \log T + \frac{\beta}{4.571} T + \sum \nu C^2$$

¹ Zeitschr. f. Elektroch. 22, 185.

Cederberg egyenlete:

$$\log K_p = - \frac{Q_0}{4 \cdot 571 T} + \sum \nu \cdot 2 \cdot 5 \log T + \frac{\sum \nu}{4 \cdot 571} T^{3/4} + \sum \nu \log \pi_0^1$$

Az elméleti irányú dolgozatok közül, melyek a thermodynamika tételével összefüggésben állanak, megemlítjük Sackurét,² ki kimutatta, hogy Boltzmann valószínűségi entropiájának és Einstein-féle fahő-elméletnek összetevéséből Nernst tételét le lehet vezetni, majd a quantum-elmélet alapján a gázok entropiáját számítja ki és így sikerül a tömeghatás törvényét és a chemiai egyensúlyt — mint a molekuláris rendezetlenség növekedését — kinetikai alapon levezetni. Nernst³ ehhez hozzáfűzi, hogy a Planck-féle elmélet csak rendkívül gyors rotációkra alkalmazható, tehát alkalmazható atómokra a molekulán belül, de nem a közönséges gázmolekulákra.

Nernst tételének ugyancsak kinetikai alapon való levezetését közli Jüttner.⁴

Nernst⁵ kimutatja, hogy tétele a következő alakban is kifejezhető: „Lehetetlen, véges méretek között lejátszódó bármilyen folyamattal egy anyagot az abszolút 0^o-ig lehűteni.“

A chemiai állandó elméleti úton való kiszámításával Sackur,⁶ Tetrode,⁷ majd Stern⁸ foglalkoznak. Egymástól teljesen független úton kimutatják, hogy az egyatomos gázok chemiai állandója két tagból áll, az egyik független az anyag minőségétől, a másik része az atóm súlyából közvetlenül meghatározható. Az ily módon kiszámított chemiai állandó a higany-, az argon- és a heliumgőznyomás görbéjével ellenőrizve jó eredményeket szolgáltatott.

Reakciósebeség. Míg a thermodynamika tételeinek segítségével legálább elvben bizonyos föltételek mellett lefolyó reakciók irányát és a reakciók végtermékeit előre kiszámíthatjuk, addig arra nézve, hogy az egyensúly mikor következik be és a közbeeső időpillanatokban mi a rendszer állapota, semmiféle általános érvényű tétellel nem rendelkezünk és minden egyes esetben a reakciósebeség külön meghatározására vagyunk utalva. Elméleti szempontból tehát rendkívül fontosságú annak a megállapítása, hogy a reakciósebeség milyen körülményektől függ és minő fizikai vagy chemiai tulajdonságából a reakcióképes anyagoknak lehetne ez értéket előre kiszámítani.

A kérdés megoldására legalkalmasabb a jelenségeket az anyag kinetikai elméletének alapján megközelíteni. A kinetikai elmélet a gázok tulajdonságainak leírásánál vált be legjobban, azért elsősorban a gázsebeségek kiszámítására alkalmazták e gondolatmenetet. Így Goldschmiedt⁹ Maxwell-nek a sebesség eloszlásáról szóló tételét alkalmazva, azzal a föltevessel, hogy csak az a molekula képes a reakcióra, amelynek sebessége egy bizonyos kritikus

¹ K_p = egyensúlyi állandó, $\sum \nu$ = a molekulaszám-változása a reakció folyamán, β és α az egyes anyagokra jellemző állandók.

² Annal. der Phys. 34, 454, 36 958.

³ Zeitschrift f. Elektroch. 17, 274.

⁴ Zeitschr. f. Elektroch. 17, 139.

⁵ Ber. d. Kgl. Preuss. Akad. der Wiss. 1912, 134.

⁶ Ann. d. phys. Chem. 40, 67, 87.

⁷ Ann. d. Phys. 38, 434, 39, 255.

⁸ Phys. Zeitschr. 14, 629.

⁹ Phys. Zeitschr. 10, 206.

sebességen felül van, a reakciósebességnek a hőmérséklettől való függésére Arrhenius-tól tapasztalati úton megállapított egyenletet elméletileg indokolja. Eredményesebben foglalkozott ezzel a kérdéssel Krüger,¹ ki egy AB gázmolekulának A és B -re való bomlásának sebességét kísérte meg a kinetikai elmélet alapján kiszámítani. Föltételezte, hogy a disszociáció csak akkor következik be, hogy ha a B -nek sebessége az AB molekulán a hatástávolságon belül egy bizonyos értéket elért, valamint az A és B -nek minden összeütközése AB molekula keletkezésével jár. Azzal a további föltevessel, hogy a B -re az AB molekulán belül a Maxwell-féle sebességeloszlás törvénye érvényes, sikerül neki az egyensúly és reakciósebesség ismert törvényeit, különösen e mennyiségeknek a hőmérséklettől való függését levezetni.

Hasonló gondolatmenetből, melynek lényege, hogy csak bizonyos kevés számú „aktív“ molekulák alkalmasak kémiai változásra, indulnak ki a többi ezzel a kérdéssel foglalkozó dolgozatok. Csak abban térnek el a vélemények, hogy az aktív molekulák száma milyen föltevessel számítható ki eredményesen. Legtöbbször bizonyos kritikus sebességen felül levő molekulát tekintenek kinetikailag aktívnak, míg mások azt tételezik föl, hogy a molekulák egy része azért aktív, mert más minőségben, esetleg atomokra disszociálva van jelen a reakcióképes anyagban. Ilyen irányú dolgozata Baume-nak,² Briner-nek,³ Berthoud⁴ és Marcelin-nek van.⁵

Igen figyelemreméltó Langmuir⁶ azon kísérleti eredménye, hogy a wolfram és nitrogén között magas hőmérsékleten végbemenő WON_2 keletkezésével járó reakció sebessége egyszerűen a nitrogénmolekulákban és wolframgőzben jelenlévő wolfram-atomok összeütközésének számával egyenlő, mely a kinetikai gázelmélet segítségével követhető. Ilyen módon fejezhető ki a Strutt⁷ által tanulmányozott az ezüst és ozón között végbemenő reakció, ellenben a szintén Langmuir-től⁸ ebből a szempontból tanulmányozott wolfram és oxigén közötti reakciónál a viszonyok nem ilyen egyszerűek.

Míg az előbb felsorolt dolgozatok a reakciósebesség abszolút kiszámításához a reakció mechanizmusából indultak ki, addig Trautz⁹ egész más szempontból igyekezett e kérdést megvilágítani. Kiindulva a kémiai egyensúly dinamikai értelmezéséből, — mely szerint az egyensúly a két ellenkező irányú reakciósebesség eredője, — felhasználva az egyensúly változása és a hőmérséklet között fennálló thermodynamikai összefüggést és feltételezve, hogy minden reakciónál a kiindulási anyagok és végtermékek között még bizonyos „közbeeső termékek“ vannak, melyek analitikailag ki nem mutathatók, mert igen rövid élettartamúak, továbbá tekintetbe véve ezen feltételezett közbeeső reakciók reakcióhőjét: egyenletet állapít meg, melynek segítségével egy a hőmérséklettől független reakciósebességi állandó határozható meg. Az egyenletek érvényességét $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ reakció (Boden-

¹ Göttinger Nachrichten, 1908, decz. 19.

² Compt. rend. 157, 774, 158, 1177.

³ Journ. chim. phys. 12, 109; Compt. rend. 157, 281, 664.

⁴ Journ. de chim. phys. 2, 352, 10, 573, 11, 577.

⁵ Compt. rend. 157, 1419, 158, 116, 407; Journ. chim. phys. 12, 451.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 901.

⁷ Proc. Roy. Soc. London, 87, 302.

⁸ Amer. Chem. Soc. 35, 105.

⁹ Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 53, 66, 496, 67, 92, 68, 295, 637, 74, 747, 76, 129; Zeitschr. f. El. 15, 692, 18, 513, 908, 22, 103; Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 79.

stein), a $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ reakció (Bodenstein és Lind), a $2NO + O_2 \rightarrow NO_2$ reakció (Bodenstein)¹ sebességi állandójával és ennek a hőmérséklettel való megváltozásával ellenőrizte jó eredményyel.

A reakciósebesség hőmérséki együtthatójával foglalkozik még Skrabal,² ki szintén az egyensúly dinamikai értelmezéséből kiindulva, a reakciósebesség hőmérséklettől való függésére általános egyenletet állapít meg, mely csak egy kinetikailag definiált $\varphi(T)$ hőmérséki függvényvel különbözik az egyensúly hőmérsékleti függését kifejező egyenlet alakjától. Ezen függvény kiszámítására kísérleti eljárást közöl, valamint megállapítja az ú. n. paraméter-szabályt, mely szerint a reakciósebesség állandója, ha valamely paraméter (hőmérséklet, katalizátor, koncentráció, közeg, megvilágítás stb.) megváltozik, annál kisebb változást szenved, minél nagyobb a reakciósebesség maga.

A közeg fizikai tulajdonságai és a benne lejátszódó reakció sebessége közötti összefüggést Dimroth³ tanulmányozta: Van't Hoff nyomán az oldószernek a reakciósebességre gyakorolt hatását abban látja, hogy az oldószer a chemiai egyensúlyt megváltoztatja, tehát a reakció hajtóereje lenne más. Ezt látja igazolva⁴ metiloxitriazokárbonsavametilészter esetében, melynek átalakulási sebessége különböző az oldószerekben oldékonysággal fordítva arányos. Halban és munkatársai⁵ méréseiből viszont arra kell következtetni, hogy az oldószernek az egyensúlyeltoláson kívül más jellegű befolyásának is kell lenni a reakció sebességére. Más fizikai tulajdonságok közül különösen az oldószer belső surlódását és dielektromos állandóját igyekeztek vonatkozásba hozni az oldószernek a reakciósebességre gyakorolt hatásával. A dielektromos állandó és a reakciósebesség közötti párhuzam látszik Bugarszky,⁶ valamint Poma és Tauri⁷ méréseiből, viszont Schidlow és Pudofkin⁸ és Grummel⁹ méréseiből a reakciósebesség és belső surlódás közötti kapcsolat tűnik ki. Mindezen összefüggések azonban kvalitatív természetűek és egyszerű összefüggés a dielektromos állandó és belső surlódás között egyrészt, a reakciósebesség között másrészt nem állapítható meg.

Elektrochemia.

Az érdeklődés tárgya főleg az áramvezetés mechanizmusa, a különböző felületek érintkezésénél létrejövő feszültségkülönbség, valamint a passzivitás jelenségei voltak.

A fémek vezetőképeségének kérdésével különösen Königsberger¹⁰ foglalkozott. Kimutatja, hogy nemcsak az elsőrendű vezetők, hanem a fémoxidok, fémszulfidok stb. is magas hőmérsékleten elektronok segítségével közvetítik az áramot.

¹ Zeitschr. f. Elektroch. 16, 876,

² Monatshefte 35, 1157, 36, 211, 237, 37, 495.

³ Liebigs Ann. d. Chem. 373, 336, 377, 127.

⁴ Liebigs Ann. d. Chem. 399, 1.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chemie 67, 129, 77, 719, 82, 325, 84, 129.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 71, 705.

⁷ Gaz. chim. ital. 42¹, 425.

⁸ Zeitschr. f. Elektroch. 16, 125.

⁹ Journ. de chim. phys. 9, 143.

¹⁰ Ber. d. deutsch. phys. Ges. 5, 386; Phys. Zeitschr. 9, 347; Zeitschr. f. Elek. 15, 97, 16, 162.

Hogy az elsőrendű vezetőkben kizárólagosan az elektrónok az áramvivők és az áramvezetés anyagi részek elmozdulásával nincs kapcsolatban, kísérletileg Kinsky¹ mutatta ki.

A fémek vezetőképességének hőmérséklettel való megváltozásával Nernst és Lindemann² foglalkoztak és azt találták, hogy az ellenállás a hőmérséklettel úgy csökken, mint a fajhő.

Azzal a kérdéssel, hogy a fémekben jelenlevő nagyszámú elektrón fajhője miért nem játszik szerepet a fém fajhőjénél, Wien³, Herzfeld⁴ és Keesom⁵ foglalkoznak. A quantum-elmélet bevezetésével kimutatják, hogy csak kevés számú elektrónokat kell föltételezni. Lindemann⁶ az elektrónok nagy számának föltevését megtartva, úgy magyarázza e jelenséget, hogy az elektrónok a fémen belül kristályszerűen vannak elhelyezve, még pedig olyan módon, mint egy alacsony hőmérsékletű, tehát eltűnő fajhőjű kristályban.

Az ötvözeteknél Bernoulli⁷ a hőmérséklet növekedésével az elektrónok számának növekedését tapasztalta, mi ellentétben áll az észlelt csökkent vezetőképességgel. Ugyanerre az eredményre jut Schenck.⁸ A vezetőképesség csökkenésének magyarázatára föltételezett Rayleigh és Liebenow-féle elmélet helyességét — mely szerint ötvözetekben molekuláris thermoelemek sorát kell föltételezni — Puschin és Maksimenko⁹ kísérletileg zink- és ezüstötvözetekkel végzett vizsgálatok alapján kimutatták.

A másodrendű vezetők áramvezetésének mechanizmusával Jones és Bingham¹⁰ foglalkoztak és az oldószer belső surlódása, valamint a vezetőképesség közötti kapcsolatra mutatnak rá. Walden¹¹ mintegy 50 oldószerben mérte „normálelektrolitjának“, a tetrametilammóniumjodidnak vezetőképességét és a következő törvényszerűségeket észlelte: „A végtelen híg oldatban való egyenértékű vezetőképesség (Δ_∞) homológ sorokban a sorozatban való előhaladással csökken. Legnagyobb ez az érték az aldehid-, keton- vagy cziángyököt tartalmazó, legkisebb az amino- vagy karboxilgyököt tartalmazó oldószerekben. A Δ_∞ szorozva hőmérséki együtthatójával minden oldószerben ugyanaz, valamint az egyenlő disszociációnak megfelelő hígítás harmadik gyökének és az oldószer dielektromos állandójának szorzata is. Fontos kapcsolatot állapított meg, még az oldószer belső surlódása (η) és Δ_∞ között. Kimutatta ugyanis, hogy az oldószer minőségétől kevés kivételtől (víz, formanid, glykol) eltekinvte

$$\Delta_\infty \eta = 0.700,$$

¹ Zeitschr. f. Elektroch. 14, 406.

² Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss., Berlin, 1911, 311.

³ Ber. Preuss. Akad. Wiss., 1913, 184.

⁴ Ann. Phys. 41, 24; Phys. Zeitschr., 14, 1129.

⁵ Phys. Zeitschr. 14, 670.

⁶ Phil. Mag. 29, 127.

⁷ Zeitschr. f. Elektroch. 15, 646.

⁸ Zeitschr. f. Elektroch. 15, 648.

⁹ Journ. russ. phys. chem. Ges. 41, 500.

¹⁰ Amer. Chem. Journ. 34, 481, 35, 195.

¹¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 129, 55, 207, 281, 683.

tehát a végtelen híg oldatban való egyenértékű vezetőképesség az oldószer belső surlódásával fordítva arányos. Ezt az összefüggést Dutois és Duperrhais¹ nem találták helyesnek és pedig Walden² szerint, ki e tétel helyességét újabb mérésekkel igazolta, azért, mert a Δ_{∞} -nek bizonytalan mért értékét vették a biztosabb extrapolált érték helyett.

Krüger³ kimutatja, hogy ez a tapasztalat a szuszpendált részecskék diffúziójának Einstein-féle elméletéből következik. E tétel helyessége esetén az átviteli számnak az oldószertől és a hőmérséklettől függetlennek kell lenni, mit Krumreich 0.01 n. AgNO₃ víz és alkoholos oldatában kísérletileg ki is mutatott.

Az erősen disszociáló elektrolitok tudvalevőleg nem hódolnak a tömeghatás törvényének. Noyes,⁴ Jahn,⁵ Bray és Kraus⁶ és Kendall,⁷ megállapítottak a disszociációknak hígítással való megváltozására elég jó eredménnyel használható egyenleteket, de az eltérés magyarázatára felállított számos elmélet közül egy sem oldja meg lényegében a kérdést.

Az erre vonatkozó elméletek közül megemlítjük Parthington-ét,⁸ ki az elektrolitok és az erős ionizálási befolyás alatt levő gázok között analógiát föltételezve a disszociáció egyensúlyának kiszámítására egyenletet állapít meg, melynek állandója a diektromos állandó és középvárossz függvénye. Az egyenlet 12 erősen disszociáló elektrolit esetében érvényesnek bizonyult. Az elektromosan töltött részecskék vonzása és taszítása következtében létrejött az ozmozott nyomást kisebbitő hatással magyarázzák a jelenségeket Kjellin,⁹ Milner¹⁰ és Svethlage.¹¹ Ez utóbbi szerint az erős elektrolitok híg oldatuktól kezdve egészen a telítettig teljesen disszociálva vannak. A vezetőképesség változása az iónok közep távolságának megváltozására vezethető vissza. Csak a gyöngye elektrolitoknál beszélhetünk tulajdonképpen disszociáció fokról, mely azonban nem iónokra való hasadásból, hanem inaktív molekuláknak aktív molekulákká való részleges átalakulásból áll.

Hidratációval vagy a hidratáció folytán létrejött változással is megkísérelték az eltérések okát adni. Így Roth¹² az iónok hidratációjában és az elektrolit polimerizációjában látja az eltérés okát. Lewis¹³ abban, hogy a hígítással a hidratáció valószínűleg megváltozván, a mozgékonyág is megváltozik. Ugyanezt mondja Horti¹⁴ is. Hidratáció az oka Bousfield¹⁵

¹ Journ. de chim. phys. 6, 699, 726.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 78, 257, Bull. Acad. Roy St. Petersburg 1913, 559.

³ Zeitschr. f. Elektroch. 22, 445.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 987, 33, 1423; Zeitschr. f. phys. Ch. 70, 335.

⁵ Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 129.

⁶ Journ. Chem. Soc. 35, 1315.

⁷ Journ. of phys. Chem. 19, 193.

⁸ Journ. Chem. Soc., London 27, 1158.

⁹ Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 192.

¹⁰ Phil. Mag. 25, 742.

¹¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 90, 1, 139.

¹² Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 599.

¹³ Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1631.

¹⁴ Ann. d. Phys. 37, 1.

¹⁵ Journ. Chem. Soc. 103, 307, 105, 600, 1809.

és Kendall¹ szerint is az eltéréseknek, ellenben Babes² és Grebel³ komplex-iónok keletkezésével és asszociációval magyarázzák.

A nem disszociált résznek tulajdonítanak olyan hatást, mely az eltéréseket létrehozza P o m a és munkatársai.⁴ Ez elmélet indoklására kimutatják, hogy

H ₂	HCl alkálilklorid	közbeeső elektrolit	HCl	H ₂
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ^c alkálnitrát	közbeeső elektrolit	Cu(NO ₃) ₂	Cu

alakú galvánelemek, teljesen egyenlő elektródokkal és koncentrációval szabályos feszültségkülönbséget mutatnak, még pedig olyan értelemben, hogy a Rb és K a disszociációt csökkentik, a Na és Li emelik és pedig abban a „lyotrop“ sorrendben, melyben hidratizálva vannak. Ezen elmélettel ellentétben Nitratán Dhar⁵ szerint az ionok módosítják a disszociáció egyensúlyát, olyképpen, hogy elektromos töltésük folytán az oldószer dielektromos állandóját és ezzel disszociálós erejét megváltoztatják.

Érdeklődésre tarthat számot Georgievics⁶ magyarázata. A tömeghatás törvényétől való eltérés oka szerinte, hogy az ionok a vízmolekulákhoz vannak adszorbeálva, mely adszorbeációs egyensúly az elektrolitos disszociációt befolyásolja.

A különböző határfelületek érintkezésénél fellépő feszültségkülönbséggel foglalkoztak: Haber és Klemensievicz,⁷ kik két egymással nem elegyedő folyadék határfelületén létrejövő feszültségkülönbséget tanulmányozták abból a szempontból, hogy oldott elektrolitoknak erre milyen befolyásuk van. Beutner⁸ ugyanezzel a kérdéssel foglalkozva, a potenciálkülönbséget ion-megoszlási hányadosokra vezeti vissza. Becker⁹ gázok és fémek, Coehn és Raydt¹⁰ különböző dielektrikumok, Taggart,¹¹ Nolan,¹² valamint Coehn és Mozer¹³ pedig gáz és elektrolit-oldatok érintkezésénél fellépő feszültségkülönbségeket vizsgálták.

Az ezen vizsgálatokból, különösen Coehn és munkatársai dolgozataiból nyert azon tapasztalatokat, miszerint dielektrikumok érintkezésénél a magasabb dielektromos állandójú anyag pozitív töltődik fel, Lenard¹⁴ a következőképp magyarázza: A folyadékok felületén elektromos kettős réteg

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1069; Journ. of phys. Chem. 19, 193.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1421.

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 49.

⁴ Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 55, 87, 196, 88, 671.

⁵ Zeitschr. f. Elektroch. 22, 245.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 90, 340.

⁷ Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 385.

⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2045; Zeitschr. f. phys. Chem. 86, 385;

Lapworth, Journ. Chem. Soc., London, 119, 857.

⁹ Ann. d. Phys. 29, 909.

¹⁰ Ann. d. Phys. 30, 707.

¹¹ Phil. Mag. 27, 297, 28, 367.

¹² Proc. Roy. Soc. London 90, 531.

¹³ Ann. d. Phys. 43, 1048; l. még Putnoki Zeitschr. f. El. 19, 920;

Guyot Compt. rend. 156, 220; Christiansen Ann. Phys. 40, 107, 233.

¹⁴ Ann. Phys. 47, 463.

van és pedig kifelé negatív, befelé pozitív töltés. Ez a dielektromos eltolódás annál nagyobb, minél nagyobb a közeg dielektromos állandója. Ha a folyadékon gáz halad keresztül, ez a negatív részeket magával rántja és a folyadék pozitív töltődik fel. Ez a gondolatmenet más halmazállapotú anyagokra is átvihető, minek eredménye, hogy mindig a kisebb dielektromos állandójú anyag ragad magával elektrónokat, miáltal a visszamaradt dielektrikum pozitív töltésű lesz.

A fémek érintkezésénél föllépő thermoelektromos áramok elméletével thermodynamikai és elektrón-elméleti alapon Krüger és Baedeker¹ foglalkoztak. A thermoáramok azáltal jönnek létre, hogy az elektrónok gőznyomása a két fémben különböző.

A fémek és vizes oldatok között fennálló potenciálkülönbség abszolút értékének ismerete elméleti szempontból igen fontos. A régebbi mérések (Palmaert, Bilitier) nem vezettek eredményre, miért is ezen érték (kétségenfelüli) meghatározásával még mindig foglalkoznak.

Elektromotoros erő kiszámításával a Nernst-féle hőelmélet alapján Nernst² és Hella³ foglalkoztak, viszont az elektromotoros erőt a kémiai rokonság meghatározására Broensted, Neumann⁴ és Stegmüller⁵ használták fel.

Egyes fémeknél föllépő, a valódi potenciálérték meghatározását gátló passzivitás jelenségeinek értelmezésére igen eltérőek a nézetek. Haber és Goldschmidt⁶ valamint Haber és Maitland⁷ nehezen oldható oxidhártyával magyarázzák a jelenségeket, ezzel szemben Müller és Königsberger⁸ aktív és passzív fémek optikai vizsgálatából ezen nézet tarthatatlanságát következtetik. Fredenhagen⁹ szerint a passzivitás oka adszorbeált gázzréteg Flade¹⁰ szerint pedig oxidok vagy még inkább oxigénötözöt, Grave¹¹ pedig a fémeket önmagukban passzívoknak tartja és az aktív állapot előidézéséhez hidrogén jelenlétét tartja szükségesnek.

Foerster¹² reakciósebességi alapon kísérli meg a jelenségek magyarázatát. A vas passzivitásának okát pl. a $Fe \rightarrow Fe^{..}$ folyamat kis sebességében látja, mely a hidrátációval függ össze. Egyes katalizátorok (hidrogén, halogén-ionok stb.) e reakciót meggyorsítják, miáltal a vasat aktívvá teszik. Ehhez hasonló a Smits-féle¹³ felfogás, mely szerint az aktív és passzív állapot két allotrop módosulat, mely közül az egyik gyorsan, a másik lassan szolgáltat ionokat.

¹ Phys. Zeitschr. 11, 800.

² Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. 1909, 247.

³ Zeitschr. f. Elektroch. 14, 411, 17, 179.

⁴ Zeitschr. f. Elektroch. 16, 191.

⁵ Zeitschr. f. Elektroch. 16, 85.

⁶ U. o. 12, 49.

⁷ U. o. 13, 309.

⁸ Phys. Zeitschr. 7, 796.

⁹ Zeitschr. f. Phys. Chem. 63, 1.

¹⁰ Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 513, 88, 569, 1. még Reichinstein Zeitschr. f. Elektroch. 19, 518, 672, 914.

¹¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 513, 1. még Rathert Zeitschr. f. phys. Chem. 86, 687.

¹² Abh. d. Bunsengas. 2. H., 1. még Deventer Zeitschr. f. phys. Chem. 91, 687.

¹³ Zeitschr. f. phys. Chem. 88, 743, 90, 723, 1. még Byers és Langdon Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2004, 38, 362.

Fotóchemia.

A sugárzás Planck-féle elméletének a fotóchemiai reakciók értelmezésében is megvolt a hatása. Einstein¹ termodinamikai úton abból a föltevésből, hogy egy molekula szétbontása független a jelenlevő többi molekulák számától és minőségétől és hogy e szétbontás valószínűsége arányos a hatásos sugárzás sűrűségével, levezeti azt a tételt, — a fotóchemia egyenérték tételét — mely szerint egy gramm egyenérték szétbontásához $Nh\nu$ sugárzó energia szükséges. ($N =$ Avogadro állandó, $h =$ Planck-féle állandó $\nu =$ adszorbeált sugárzó energia rezgésszáma). Ezen összefüggés abban az esetben érvényes, ha monokromatikus sugárzás hatásos. Einstein² egy későbbi dolgozatában kiegészíti e megfontolásokat arra az esetre, ha a színek egy bizonyos összefüggő része fotóchemiailag aktív. A molekula szétbontásához szükséges adszorbeált energiamennyiség nem a molekula saját rezgési számától, hanem azon sugárzás rezgésszámától függ, mely a szétbontáshoz szükséges.

Ezen tétel kísérleti ellenőrzésével főképpen Warburg³ foglalkozott. Az azon ibolyántúli sugarak hatása alatt való keletkezésénél, valamint a brómhidrogén fotólízisének a sugárzásnak az elméletnek teljesen megfelelő kihasználását tapasztalta, ellenben az ammónia keletkezésénél eltéréseket észlelt, melyet a következőképp magyarázott. Az elsőrendű⁴ fényreakcióknál két esetet kell megkülönböztetnünk, a molekula fotóchemiai szétbontásához szükséges energiamennyiség ugyanis vagy kisebb, vagy nagyobb mint a hatásos hullámhosszúságú fény sugárzó energiája. Csak az első esetben teljesülhet kvantitatív Einstein elmélete. Ez a követelmény az ozonnál és brómhidrogénnél teljesül, de nem az ammoniánál.

A fotóchemiai reakciók legnagyobb része azonban nem hódol a fotóchemiai egyenérték tételnek, t. i. sokkal kevesebb energiát abszorbeál, mint ezen elméletnek megfelel. Ezen reakciókban Winther⁵ a fénynek, illetőleg valamely a fény által termelt anyagnak katalitikus hatást tulajdonít és az ilyfajta fotóchemiai reakciókat „indirekt“ fényreakciónak nevezi, szemben az elméletnek hódoló „direkt“ fényreakciókkal. Bodenstein⁶ ugyanebből a szempontból a fényreakciókat elsőrendű (primér) és másodrendű (szekundér) fotóchemiai reakcióra osztja és a kettő közötti különbséget a következőképp értelmezi. A fényérzékeny molekulából a fény elsősorban egy elektrónt tesz szabaddá. Már most vagy a pozitív töltésű maradék lép reakcióba (primér fényreakció) vagy a szabad elektrón más molekulához kapcsolódva, ezt reakcióképesé teszi (szekundér fényreakció). Az elsőrendű fényreakció kevésbé függ a hőmérséklettől és a jelenlevő idegen anyagoktól, első- vagy még kisebbrendű reakció és a fotóchemiai egyenérték tételnek hódol. A másodrendű fényreakciót idegen anyagok (pl. O_2) erősen befolyásolják,

¹ Ann. d. Phys. 37, 832, 1. még Stark Ann. d. Phys. 38, 467; Jahiwara Phys. Zeitschr. 13, 1142.

² Ann. d. phys. 38, 881.

³ Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1912, 16, 1913, 644, 1914, 872, 1916, 314.

⁴ A fényreakciók osztályozását elsőrendű és másodrendűre, 1. alább.

⁵ Zeitschr. f. wiss. Photographie 11, 92.

⁶ Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 329. V. ö.: Bodenstein és Taylor Zeitschr. f. Elektroch. 22, 202.

magasabbrendű és Einstein elméletének nem hódol, amennyiben egy működési quantum sok molekula szétbontásához elegendő. Az ismert fényreakciókat ebből a szempontból osztályozva, sok jelenséget megmagyarázhatunk.

Tudvalevő, hogy a fotóchemiai reakciók a hőmérsékletváltozással szemben sokkal kevésbé érzékenyek, mint a közönséges reakciók. Azon kérdéssel, hogy a fény hullámhosszának milyen befolyása van a fényreakció hőmérséki együtthatójára P a d o a és munkatársai¹ foglalkoztak. Az Eder-féle oldatban a kalomel kiválását, a klór és hidrogén közötti fényreakciót és különböző fototrop átalakulásokat tettek ebből a szempontból tanulmány tárgyává azzal az eredménnyel, hogy növekvő hullámhosszával a temperatura koefficiens nő. Így pl. az elsősorban említett reakció hőmérséki együtthatója zöldfényenél 1·75, kéknél 1·21, ibolyántúlinál 1·05; a második reakciónál zöld 1·50, kék 1·31, ibolya 1·21, ibolyántúli 1·17, fehér fényre a középérték 1·23.

¹ Atti R. Acad. dei Lincei Roma 24II, 97, 251, 808, 25II, 215.

Az adszorpczióról.

— Megjegyzés. —

Írta: *Berczeller László.*

Az „adszorpczió“-ról című dolgozatomról a nyomtatott megjegyzés alapján látszólag az mondható, hogy a stalagometriás módszer hibája volna az oka a közölt törvényszerűségtől való eltérésnek. Más helyen már bőven és ismételtelen utaltam arra, hogy sok fizikai-chemiai és különösen kolloid-chemiai mérésekhez a cseppmérési módszerek alkalmasabbak, mint az egyéb a felszíni feszültség meghatározására szolgáló módszer. Már Gróh Gyula tanár úr említette dolgozatomhoz való felszólalásában — melyet a szerkesztőség előttem ismeretlen ok miatt nem közölt¹ — hogy méréseimnél a statikai és dinamikai felszíni feszültség a metodika választása következtében *nem* okozhatja az észlelt különbségeket, amit még megerősít az a tény is, hogy mindig csak hasonló összetételű oldatok felszíni feszültségének különbsége szerepel a számításokban.

Polányi dr. úr megjegyzése dolgozatommal szervi összefüggésben nincs.

¹ Gróh Gyula úr a felszólalását nem küldte be, tehát nem volt közölhető. Polányi úr pedig beküldte. *A szerk.*

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 8 K-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. OKTÓBER

10. FÜZET.

A feltárt szalma tápláló értékéről.

Irta: *Weiser István.*

A feltárt szalma a szecskázott szalmának különböző erősségű lúggal történő főzésével készül. A szalmaszecskán kívül más, nyers rostban gazdag anyag is alkalmas a feltárára, ilyen: a törek, tengeriszárizék, kazalalja, öreg nád, szőlőtörköly kocsánya, stb. A feltárás vagy nyitott edényben rendes légköri nyomás alatt, vagy zárt edényben 4—6 atm. nyomás alatt történik. Mind a két eljárásnál az a cél, hogy a szalma emészthetősége emeltessék. Az őszi szalma ugyanis rosszul emészthető nyers rostot tartalmaz úgy, hogy csakis kérődző használja ki még tűrhető mértékben, de már a ló nagyon rosszul emésztí az őszi szalma nyers tápláló anyagait. Az irodalmi adatok szerint búzaszalma szerves anyagából kérődzőben 34—48%, középtértekben 42%, lóban 1—56%, középtértekben 21% emészthető. Az őszi szalma nyers tápláló anyagai rossz kihasználásának oka, a nyers rostnak kovasav-tartalmú lignin-vegyületekben való gazdagsága, amelyek az emészthető nedvek hatását nagymértékben csökkentik. Csak ezen vegyületek eltávolítása után jut az őszi szalma oly állapotba, hogy kihasználása jobb lesz. Kétségtelen azonban, hogy az inkrusztáló anyagok említett eltávolítása bizonyos veszteségekkel jár, mivel a lúggal való főzéssel nemcsak az összes nitrogén tartalmú anyag és a nyers zsír legnagyobb része pusztul el, hanem állítólag a nitrogénmentes kivonható anyag egy része is elvész.

Egyrészt ezen veszteségeknek a nagysága, másrészt a többi szerves anyag emészthetőségében beállott növekedés fogja eldönteni a különböző feltárási eljárások gazdaságos voltát.

A jelenleg használatban lévő feltárási eljárások a következő módon csoportosíthatók:

I. Eljárás, mely szerint a szalmát sok lúggal (100 kg szalmára 8 kg vagy annál több maró nátron) rendes légköri nyomás alatt tárjuk fel.

II. Eljárás, mely szerint a maró nátron annyi, mint az I. alatti eljárásnál, de a nyomás 1—6 atmoszféra között váltakozik.

III. Eljárás, mely szerint forgó vasedényben, kisebb töménységű lúggal nyomás alatt főzzük a szalmát (Lehmann-féle eljárás.)

Az I. és II. eljárás szerint erősen lúgos kémhatá sű feltárt szalmá nyerünk, melyet etetés előtt addig kell mosni, míg az alkalikus reakció teljesen eltűnt.

A III. eljárásnál a lúgnak erősségétől függ a feltárt szalma reakciója. Ha ugyanis a feltárást gyenge, 1—4⁰/₀-os¹ lúggal végezzük, úgy a feltárt szalma savanyú kémhatású: ha ellenben 100 kg szalmára 4 kg maró nátronnal többet veszünk, úgy a nyert feltárt szalma, úgy mint az I. és II. alatti alkalikus kémhatású, amelyet tehát etetés előtt addig kell mosni, míg a lúgos kémhatás teljesen eltűnik.

A savanyú kémhatás föllépését úgy magyarázzuk, hogy a feltárásnál az inkrusztáló anyagokból különböző szerves savak (humin-ligninsav stb.) oly mennyiségben keletkeznek, hogy nemcsak az összes nátronnal kötött le, hanem ezenfelül a feltárt szalma kémhatása még savanyúvá válik.

Ha azonban 100 kg szalmára 4 kg-nál több maró nátront veszünk, mint említve volt, a szalma kémhatása lúgos marad. Tekintettel arra, hogy az esetben szükséges mosás a gyakorlatban sok fáradságot igénylő, nem igen kellemes művelet, Lehmann F. göttingeni tanár eljárást dolgozott ki, melynek segítségével kimosás nélkül közömbösíti a feltárt szalma lúgos kémhatását.

Eljárásának lényege abban áll, hogy a főzés befejezése után a lúgot leereszti, s aztán kompresszor segítségével levegőt fúj a feltárási gömbbe. A befújt 6 légköri nyomású levegő 2 óráig hat a szalmára, mely idő után a lúgos reakció helyébe savanyú lépett.

A háborús viszonyokkal járó takarmányhiány nálunk is kívánatosabb tette a szalmafeltárási bevezetését. Érdekes különben, hogy míg Németországban a szalma-feltárási, csak a háború okozta takarmányhiányból kifolyólag lett használatos, Ausztriában és Magyarországon már több év óta használja két nagy uradalom a Lehmann-féle eljárást. Az egyik a szászbereké Kohner uradalom, a másik a morvaországi Steinicben lévő Seidl-féle cukorgyári gazdaság. Mind a két helyen Lehmann-féle gömbben nyomás alatt, 3⁰/₀-on aluli maró nátronnal tártják fel a szalmát.

Amidőn a földművelésügyi miniszterium a szalma feltárási általánosabb bevezetését elhatározta, azon elvi kérdés előtt állott, melyik eljárást vegye igénybe? Németországban túlnyomólag a nyomás nélküli Colsmann-féle eljárás szerint dolgoznak, amelynél a feltárási mint említve volt, 8 súlyrész maró nátronnal történik; hasonló eljárás szerint dolgozott Ausztriában és Magyarországon túlnyomólag a hadvezetőség is. Ennek daczára a földművelésügyi miniszterium, nagyon helyesen, a kisebb mennyiségű maró nátronnal felhasználásával, nyomás alatt dolgozó Lehmann-féle eljárás alkalmazására határozta el magát. Elhatározásának indokai nagyjában a következők:

Általában fölteszik, hogy a 8 s. r. maró nátronnal dolgozó nyomás nélküli eljárás jobban feltárt, tehát nagyobb tápláló értékkel bíró szalmát szolgáltat, mint a kevesebb lúggal dolgozó nyomás alatti módszer. Ha föl is tehető, hogy a kétféle módon nyert feltárt szalma emészthetőségében számbajövő különbségek állnak fenn, nem hagyható figyelmen kívül, hogy egyrészt a 8⁰/₀-os eljárásnál az alkalikus reakció miatt szükséges kimosás igen nagy anyagvesztésekkel jár, másrészt a kimosott takarmány izetlen, a lúgszükséglet pedig igen nagy. Ezzel szemben a kevesebb lúggal dolgozó

¹ 100 kg szalmára 1—4 kg maró nátron.

eljárásnál a veszteségek sokkal kisebbek, s a kész takarmány igen aromatikussá s kellemes savanykás ízű, savanyú kémhatású és így közvetlenül felhasználható.

Kivánatos volt tehát szabatos állatkísérletekkel megvizsgálni:

a) milyen nagyok a veszteségek a kevesebb maró nátron felhasználásával és nyomással, továbbá a több maró nátron és nyomás nélküli eljárásnál?

b) milyen tápláló értékű feltárt szalmát kapunk a kétféle eljárással?

c) fokozhatjuk-e a nyomásos eljárásnál a feltárt szalma tápláló értékét a maró nátron mennyiségének emelése által?

E kérdések megvizsgálása volt kísérleteim célja. A kísérleteket két juhon végeztem, melyek a feltárt szalmát szénával együtt etették. Azokra a nagy ingadozásokra való tekintettel, melyeket a nyers szalma emészthetőségére vonatkozó irodalmi adatok mutatnak, a feltáráshoz használt nyers szalma tápláló értékét is két külön kísérletben állapítottam meg.

A föltárás a következő módon történt:

I. 100 kg szalmára 1·7 kg maró nátron¹ főzési idő 4 óra, nyomás 4 légköri nyomás.

II. 100 kg szalmára 4·5 kg maró nátron, főzési idő és nyomás mint I. alatt.

III. 100 kg szalmára 8·3 kg maró nátron főzési idő rendes légköri nyomásnál 4 óra.

Kísérleteim eredményei a következők:

A) A feltárás hatása a nyers szalma nyers kémiai összetételére.

Összehasonlítás lehetősége szempontjából a nyers és háromféle feltárt szalma összetételét száraz anyagra átszámítva adom meg:

	Nyers szalma	1·6 s. r. maró nátronnal feltárt szalma	4·5 s z á z a l é k o k b a n	8·3 s z a l a
Nyers protein	3·56	3·52	2·73	3·44
Nyers zsír	2·71	1·74	1·72	2·37
Nyers rost	33·97	44·23	47·81	41·06
N-mentes kiv. anyag	52·20	40·69	35·72	38·84
Hamu	7·56	9·82	12·02	14·29

E számokból azt látjuk, hogy a legerősebb változás a nyers szalma nitrogénmentes anyagainak mennyiségében állott be; amely mértékben csökkent ezeknek mennyisége, majdnem úgy emelkedett a nyers rosté. Hasonlóképpen emelkedett a feltárt szalma hamutartalma. Csodálatosképpen legnagyobb a mosott, 8·3%-os szalma hamutartalma, ami azt mutatja, milyen nehéz nagyobb tömeget alaposan kimosni. A nyers protein és nyers zsír mennyisége abszolút mértékkel mérve, nem mutat lényeges változást.

A feltárt szalma tápláló értékének kémiai úton való megállapításánál a német vegyészek abból a gondolatból indultak ki, hogy az a feltárt szalma az értékesebb, melynek nyers rost tartalma a legmagasabb, mivel ekkor van a legtöbb egyéb anyag a legjobban eltávolítva. Föltéve, hogy a magasabb

¹ Minthogy a maró nátron a normálisnál valamivel gyengébb volt, a rendes, 96 fokosból körülbelül 1·5 s. r. felel meg a használt 1·7 s. r.-nek.

nyers rosttartalom valóban mértéke lehetne a feltárás fokának, úgy a fenti adatokból az tűnik ki, hogy a maró nátronnak 1·7 s. r.-ről 4·5 s. r.-re való emelése csak lényegtelenül emelte a száraz anyag nyers rosttartalmát. A sok maró nátron felhasználásával, nyomás nélkül készült feltárt szalma száraz anyaga pedig kevesebb nyers rostot tartalmazott az 1·7 s. r. maró nátronnal, nyomás alatt készült szalma száraz anyagánál.

B) Emésztési együtthatók.

A nyers és különböző módon feltárt szalma nyers tápláló anyagaira vonatkozó emésztési együtthatók közlése előtt a következők előrebocsátása kívánatos. Azon szálás takarmányoknál, amelyek nem bírnak túlságosan kicsiny nyers proteintartalommal, a nyers tápláló anyagok kihasználása független az elfogyasztott száraz anyag mennyiségétől vagyis pl. valamely széna nyers tápláló anyagai egyformán használhatnák ki akár 4 vagy 8 kg-ot fogyaszt el egy állat. A normális nyers proteintartalommal bíró takarmányok nyers tápláló anyagaira vonatkozó emésztési együtthatókak tehát addig, amíg nem etetünk túlnagy, már abnormális mennyiséget, abszolút értékű számok. Ez nem áll azon takarmányokra nézve, melyeknek nyers proteintartalma igen csekély.

A növényevő állat bélsara tudvalevőleg a takarmánnyal fölveti nyers tápláló anyagoknak meg nem emésztett részeiből áll, melyekhez hozzá vannak keverve az emésztő nedvek maradéka, ezek között elsősorban nitrogéntartalmú nyájkás anyagok (mucin stb.) nitrogéntartalmú és nitrogénmentes epealkátrészek, bélhámrészek és más anyagcseretermékek, melyek a test szöveteiből mentek át a bélbe, végre nagymennyiségű baktérium.

Minthogy az állati test váladékai nyers rostot egyáltalában nem, szénhidrátot és zsírszerű anyagok pedig igen csekély mértékben tartalmaznak, a felsorolt anyagoknak a bélsárban talált része egészében vagy legnagyobb részében a takarmány meg nem emésztett részéből származik. Ezzel szemben az emésztő nedvek nitrogénben gazdagok, hisz a fermentumokat nitrogéntartalmuk alapján a fehérjék közé sorozzuk.

Minthogy az emésztő nedvek egyrésze a bélsárral keveredve azzal kiürül, a bélsár több nitrogéntartalmú anyagot (és azzal több száraz és szerves anyagot) tartalmaz, mint amennyi a takarmányban lévő meg nem emésztett fehérje mennyiségének megfelelne. Bár ezek a viszonyok akkor is fennállanak, ha normális nitrogéntartalmú takarmányt etetünk, jelentőségük azonban nem jön számba, mivel a bélsár nagyobb nitrogéntartalom mellett nem jön tekintetbe az a mennyiség, amely az anyagcsere termékek maradványából és a sok baktérium-testből származik. Ha azonban nitrogénben szegény takarmányt etetünk, már befolyáshoz jutnak az említett körülmények, miután az e kérdésre irányuló kísérletek eredményei szerint minden 100 g megemésztett száraz anyagra átlag 0·4—0·5 g oly nitrogént találunk, mely nem a takarmányból származik, amely tehát átlag 2·8 g nyers proteinnal emeli a bélsár nitrogéntartalmát. Az említett körülmények magyarázzák meg, miért ingadoznak őszi szalmának nyers tápláló anyagaira vonatkozó emésztési együtthatók oly tág határok között, amilyenekkel más takarmányoknál nem találkozunk. A különböző kísérletezők különböző kísérleti föltételek között dolgoztak, a mi aztán az annyira különböző eredményekhez vezetett. A

mondottakból az következik, hogy a feltárt szalmával végzendő összehasonlító kísérletek csak úgy végezhetők, ha a nyers és feltárt szalmával lehetőleg egyenlő mennyiségű száraz anyagot fogyasztanak el az állatok. Minden feltárt szalma kísérlettel kapcsolatosan tehát a nyers szalmával is végeztem egy kísérletet, a melyben az állatok annyi száraz anyagot fogyasztottak, mint a feltárt szalmából.

E kísérletek végeredményei a következők: Az 1·7 s. r. maró nátronnal eltárt szalma, (I) a nyers szalma, (II) és a kísérleti széna (III) nyers tápláló anyagainak emészthetőségét következőnek találtuk:

	I	II	Különbőség	III
	százalékokban			
Száraz anyag	61·7	49·6	+ 12·1	55·7
Szerves anyag	66·1	51·4	+ 14·7	58·2
Nyers protein	—	14·1	— 14·1	51·0
Nyers zsír	23·6	36·6	— 13·0	37·0
Nyers rost	61·5	49·2	+ 12·3	60·7
N-mentes kiv. anyag	81·1	56·0	+ 25·1	58·8

A széna + nyers szalmával végzett kísérletben az elfogyasztott száraz anyag mennyisége 479·9 g a széna + feltárt szalma kísérletben 470·9 g volt. A 4·5 s. r. maró nátronnal feltárt szalma, (I) a nyers szalma, (II) és a kísérleti széna (III) nyers tápláló anyagainak emészthetősége:

	I	II	Különbőség	III
	százalékokban			
Száraz anyag	58·4	39·7	+ 18·7	55·7
Szerves anyag	61·3	40·0	+ 21·3	58·2
Nyers protein	—	—	—	51·0
Nyers zsír	16·4	28·5	— 12·2	37·0
Nyers rost	63·2	49·8	+ 13·4	60·7
N-mentes kiv. anyag	70·0	44·9	+ 25·1	58·8

Az elfogyasztott száraz anyag mennyisége a széna + feltárt szalma kísérletben 625·4 g, a széna + nyers szalma kísérletben 620·8 g volt.

Hasonlítsuk össze mindenekelőtt a nyers szalmára vonatkozó adatokat egymás között. Látjuk, hogy a nyers szalma mennyiségének 22%-kal való fokozása a nyers szalma szerves anyagának kihasználását 11%-kal csökkentette, mely csökkentés a nyers rost kivételével a többi összes nyers tápláló anyagra terjedt ki. Ami most már a kevesebb és több maró nátron hatására illeti, azt látjuk, hogy a maró nátron mennyiségének fokozásával a nyers szalma emészthetősége nem járt karöltve. Látjuk, hogy mindkét esetben a nyers rost és N-mentes kiv. anyagok emészthetősége egyforma mértékben emelkedett.

Ha az említett két tápanyag emészthetőségét egymás között hasonlítjuk össze, azt látjuk, hogy a maró nátron mennyiségének emelése nem fokozza a nyers rost emészthetőségét, ellenben csökkentette a N-mentes kiv. anyagokét, vagyis végeredményben a kevesebb maró nátron hatására készült szalma egyéb előnytől eltekintve, nagyobb tápláló értékű is.

Fokozott mértékben áll ez, ha fenti adataink a 8·3 s. r. maró nátronnal, nyomás nélkül készült szalma emészthetőségével hasonlítjuk össze:

Száraz anyag	56·6 ⁰ / ₀	Nyers zsír	29·5 ⁰ / ₀
Szerves anyag	58·8 ⁰ / ₀	Nyers rost	60·7 ⁰ / ₀
Nyers protein	0 ⁰ / ₀	N-mentes kiv. anyag	50·5 ⁰ / ₀

Ezek a számok is azt mutatják, hogy a maró nátron mennyiségének emelése nem fokozta a nyers rost emészthetőségét ellenben csökkentette a N-mentes kiv. anyagokét.

Eddigi adataink alapján most már kiszámíthatjuk a nyers és háromféle feltárt szalmának keményítő értékekben kifejtett tápláló értékét. Az erre vonatkozó számítások azt mutatják, hogy

100 kg nyers szalma szárazanyag	14·40 kg
100 „ 1·7 s. r. maró nátronnal készült felt. szalma, széna alatt	40·86 „
100 „ 4·5 s. r. „ „ „ „ „ „	37·34 „
100 „ 8·3 s. r. „ „ „ „ „ „	30·73 „

keményítővel egyenlő táplálóértékű.

C) Mennyi keményítő értéket termelünk a feltárás által?

Kísérleteink folyamán megállapítottuk azokat a veszteségeket, amelyek a nyers szalmának maró nátronnal való kezelésével járnak. Azt találtuk, hogy 1·7 s. r. maró nátronnal használatánál a nyers szalma szárazanyagában beállott veszteség 11·37%, 4·5 s. r. maró nátronnal 14·22% volt. Ezen veszteségek tekintetbevételével a keményítő értékekben beállott szaporodás a következő volt:

Az 1·7 s. r. maró nátronnal való feltárásnál a	
gömbbe bevittünk	129·97 k. é.
Kihoztunk	311·15 k. é.
Többlet	181·18 k. é.,

azaz a gömbbe bevitt szalma keményítő értékének 139·4%.

A 4·5 s. r. maró nátronnal való feltárásnál a	
gömbbe bevittünk	157·13 k. é.
Kihoztunk	368·07 k. é.
Többlet	210·94 k. é.,

azaz a gömbbe bevitt szalma keményítő értéke 134·2%-kal növekedett.

Amidőn a feltárást 4·5 s. r. maró nátronnal végeztük 11·5 q nyers szalmából 311·15 kg keményítő értéket állítottunk elő. Minthogy Kellner O. szerint a jó szénának keményítő értéke 100 kg-ként 31·0 kg a 311·15 keményítő érték 10·03 q jó szénának felel meg, azaz 4·5 s. r. maró nátronnal felhasználásánál minden 100 kg nyers szalmából 87·2 kg jó szénának megfelelő takarmányt készítettünk.

A kevesebb (1·7 s. r.) felhasználásánál 12 q nyers szalmából 368·07 keményítő értéket állítottunk elő, amely 11·87 q jó szénának felel meg, vagyis minden 100 kg nyers szalmából 98·9, kereken 100 kg jó szénának megfelelő takarmányt készítettünk.

Ezek a számok meggyőző bizonyítékai a szalmafeltárás nagy gazdasági jelentőségének. Jelentőségük különösen abban keresendő, hogy aránylag kevés maró nátronnal tudunk a nyers szalmából jó szénaértékű, ízletes és jó étrendi hatású takarmányt előállítani.

Egyszerű polarizáló-félárnyék készülék.

Irta: *Kazay Endre* (Vértesacsca).

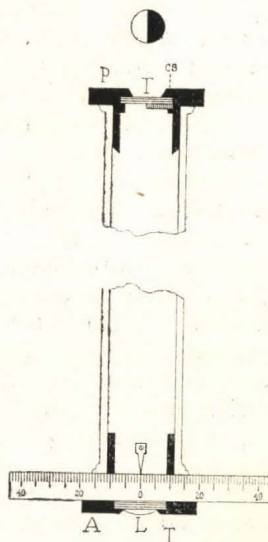
Az optikailag aktív anyagok fölismerésére és vizsgálatára szolgáló készülékek egyrészt a nikolhasábok, másrészt a félárnyékot adó berendezések körülményes készítési módja miatt nemcsak drágák, hanem alkalmazhatóságuk — főleg a Laurent-féléé — korlátolt, a miert a fizikai-chemiai mérések és állandók ezen fontos és jellemző műszere a kisebb laboratóriumokban, mint pl. a gyógyszerárakban nem foglal el olyan általános helyet, mint például a mikroszkópium. Inkább abszolút mérésekre, mint sem minőleges vizsgálatokra vannak szerkesztve, holott a megbízhatóság és pontosság kivánalmainak megfelelő egyszerűbb kiadású műszerrel is lehet jó eredményeket elérni. Ily vizsgálatokra a magam szerkesztette turmalincsilám polarizátort használom, a mit röviden a következőkben ismertetek.

A műszer megszerkesztésekor az ásványvizsgálatoknál használatos „turmalinfogó“-ból indultam ki, amely semmivel sem ad kisebb intenzitású poláros fényt, mint a Na-lámpással ellátott Laurent-készülék és amelynél nem szükséges a vizsgált folyadékot színteleníteni, hiszen maga a turmalinlemez teszi a tetszőleges fényforrást egyszínűvé és ez nem olyan kényes az abszorbczióra, mint a D-vonal színe.

A két turmalinlemez egy lemcseitől megfosztott mikroszkópcső két végére erősítettem úgy, hogy az analízator A elé egy hosszú gyújtóvölű (12—14 cm) lencsét alkalmaztam (L), a polarizáló turmalinlemez P pedig a cső másik végén, a szemlencse gyújtóján belül foglal helyet, hogy a megvilágított lemezt tisztán és élesen lehessen megfigyelni. A félárnyékot nem a drága quarclemezzel, ha nem a könnyen beszerezhető csillámlemezzel (cs) helyettesítettem, amely kitűnően hasad a főtengely zárólapja irányában. A polarizáló turmalinlemez egyik felét a főtengely irányában ilyen csillámlemezzel fedtem le, a mely tudvalevőleg a poláros fény síkját jobbra fordítja, a lemez vastagsága nem lényeges, mert a csillám nem cirikum-poláros tulajdonságú, mint a quarcz. Ily módon olcsó és érzékeny félárnyék-készülékhez jutottam. Az okulárra egy szögmérőt szerelve, nonius nélkül csupán becsléssel $\frac{1}{3}^{\circ}$ pontossággal lehet a forgatóképességet mérni. Így a magy. III. gykv. előírása szerint készült kámforszesz forgatóképességét 10 cm. hosszú csőben pontosan 2.3° -nak találtam, a mint azt a gykv. elő is írja; a tisztított terpentinolaj $\alpha_d = 6^{\circ}$, a sárga, gyantatartalmú párláté $\alpha_d = 12^{\circ}$ volt az irodalmi adatoknak megfelelően.

Mivel egy pár turmalinlemez foglalatban háború előtt 24 koronába került s ez a műszer legdrágább része, egy műszerész által készített kis készülék ára nem lehet drágább 50 koronánál s mivel közönséges lámpafényre is alkalmazható, azt kisebb laboratóriumok is beszerezhetik.

A csavarvéggel ellátott üveghengerek helyett czélszerűbbnek tartom a nyitott üvegvályút, amelynek két záró vége planparallel üveglapok.



A piceinnek a pinus picea glükózidjának szintézise és új mesterséges glükozidek.¹

Irta: Mauthner Nándor.

Több évvel ezelőtt Tanret Ch.² a pinus picea tűiből szépen kristályosodó glükózidat különített el, amelynek a *picein* nevet adta. Tanret úgyszintén Charon és Zamanos³ vizsgálatai kimutatták, hogy a picein hidrolízissel paraoxiacetophenonra és glükózra bomlik. Rövid ideje,⁴ hogy a glükoparaoxiacetophenon szintézisét paraoxiacetophenonból és acetobrómglikozból közzéttem. Ezen glükózid további vizsgálata kimutatta, hogy összes tulajdonságaiban azonos a Tanret elkülönítette természetes piceinnel. A szintézis így a fentebbi kutatók által felállított szerkezeti képletet beigazolta. Szintézisem első fázisa, hosszú időt igényel és így ennek egyszerűsítésére törekedtem. Újabban sikerült is ezt elérnem és így az acetophenonnak β -acetobrómglikozával való kondenzációja⁵ egynehány óra alatt eszközölhető, hogy természetes kiindulási anyag híján, a piceinnek kis mennyiségben való előállítására igen alkalmas.

További vizsgálataim folyamán új ketonglükozidek szintézisével is foglalkoztam, mert ezen vegyületsopornak több képviselője fordul elő a természetben. E czélből a paraoxibenzophenon glükózidjának szintézisét eszközöltem. Paraoxibenzophenont lúgos közegben β -acetobrómglikozéval kondenzáljuk, miáltal a tetraacetylglükoparaoxibenzophenon létesül, amely vegyületet báriumhidroxiddal elszappanosítva a glükoparaoxibenzophenont nyerjük. Ezen kísérletekkel kapcsolatban a glükózidsavaknak egy új képviselőjét is előállítottam Feist⁶ megfigyelése, hogy a gubacsból éterral való hosszabb extrakció útján a glükogallussav nyerhető a glükózidsavaknak nagyobb fontosságot ad. A glükózidsavak csoportja az általam rövid ideje feltalált eljárás⁷ segítségével szintézis útján is előállítható. Ezen eljárás lényeges, hogy valamely phenolkarbonsav észterjét β -acetobrómglikozéval kondenzáljuk és az így előálló tetraacetylglükózidsavészter, híg báriumhidroxiddal elszappanosítjuk, miáltal a carboxilgyök egyidejű elszappanosítása által a szabad glükózidsavat nyerjük. Eddig ezen eljárást csak a paraoxiphenolcarbonsavaknál eszközöltem, de érdekes volt a másik két izomérre is kiterjeszteni ezen reakciót, mert a természetben már ezeknek is több képviselőjét észlelték. Ezen okból a glükometaoxibenzoésav szintézisét eszközöltem. Metaoxibenzoésavmetilészterből és acetobrómglikozéból kondenzáció útján a tetraacetylglükometaoxibenzoésavmetilésztert nyertem. Híg báriumhidroxiddal ez utóbbi vegyület elszappanosítva, a glükometaoxibenzoésav létesül.

Szándékom a jövőben ezen eljárást, a glükózidsavak újabb képviselőinek szintézisére is alkalmazni.

¹ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. sz. chemiai intézetében készült dolgozat.

² Compt. rend. 119, 80; Bull. soc. chim. 3 série Tome 19, 944 (1894).

³ Compt. rend. 113, 741.

⁴ Matematikai és Természettudományi Értesítő 31. köt., 89. lap; Journ. f. prakt. chemie (2) 85, 564 (1912).

⁵ C. Mannich: Ann. Chem. 364, 225.

⁶ Chem. Ztg. 32, 918 (1908).

⁷ Matematikai és Természettudományi Értesítő 29. k., 36. lap, ugyanott 970. lap, Journ. f. prakt. Ch. (2) 82, 271 (1910), ugyanott 83, 556 (1911).

Kísérleti rész.

A picein szintézise.

A p. oxiacetophenonnak, acetobrómglikozéval való kondenzációját előzőleg¹ akképpen eszközöltem, hogy az oxiketon lúgos oldatát az acetobrómglikoze éteres oldatával összeráztam. Sokkal gyorsabban és egyszerűbben eszközölhetjük a reakciót a következő módon: 3 g p. oxiacetophenont, 9 g kristályos acetobrómglikozét, 20 cm³ tiszta acetonban oldunk és vízzel való hűtés közben 0·9 g nátriumhidroxidból meg 10 cm³ vízből készített nátronlúgot keverés közben hozzácepegetünk, miközben arra ügyelünk, hogy a folyadék hőmérséklete 16 C⁰ fölé ne emelkedjék. Az elzárt edényt egy fél óra hosszat állni hagyjuk és ekkor még 20 cm³ acetont adunk a keverékhez. Az aceton egész mennyiségét nem lehet egyszerre hozzáadni, mert ez esetben az oxiacetophenon nátriumsója kiválik. Miután a reakcióelegyet 5 óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagyjuk, a fölös acetont vákuumban alacsony nyomás alatt közönséges hőmérsékletes ledesztilláljuk. A frakcionáló lombikban olaj marad vissza, amely vízzel elegyítve és az edény falainak egy üvegpálczikával való dörzsölése közben mihamar kristályosodni kezd. A kristályokat ránczos szűrőn át leszűrjük és vízzel jól kimossuk. A kristályokat agyagtányéron szárítjuk át. Hozadék 1·5 g. Olvadáspont 172—173 C⁰.

0·1543 g anyag adott:

0·3194 g CO₂-t, 0·0791 g H₂O-t.

C₃₂H₂₆O₁₁ képlet alapján számított értékek:

C = 56·65%, H = 5·57%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 56·44%, H = 5·69%.

A tetraacetilglükozid elszappanosítását egész akképpen eszközöljük, mint azt előzőleg már ismertettem és ezért itt csak ezen adataimra² utalok. A nyers glükozidet kétszer meleg vízből átkristályosítjuk és ezután két héten át közönséges hőmérsékleten szárítjuk. Mint az alábbi elemzés bizonyítja, a glükozid Tannret adataival egyezően egy molekula kristályvizet tartalmaz.

0·1482 g anyag adott:

0·2902 g CO₂-t, 0·0819 g H₂O-t.

C₁₄H₁₈O₇ + H₂O képlet alapján a számított értékek:

C = 53·16%, H = 6·32%.

A kísérletileg talált értékek:

C = 53·40%, H = 6·13%.

Az optikai vizsgálathoz a glükozid vizes oldatát alkalmaztam. A le-
mért anyag súlya = 0·1724 g. Az oldat súlya = 11·1514 g és sűrűségét

¹ loc. cit.

² loc. cit.

$d^{20} = 1.0044$ -nek találtam. Egy decziméter hosszúságú csőben az oldat D fényben 20 C^0 -on $\alpha = -1.38^0$ csavaróképességet mutatott. Ennélfogva

$$[\alpha]_D^{20} = -88.87^0.$$

A kristályvizet tartalmazó glükozid olvadáspontját $193\text{—}194\text{ C}^0$ -on észleltem. A mesterséges glükózid oldhatósági viszonyait már előzőleg ismertettem. Minthogy a szintézissel létesített termék összes tulajdonsági egyezzenek a Tanret által a természetes piceinen észleltekkel, úgy ebből, ezen két terméknek azonossága következik. A piceinnek szerkezete így ezen szintézis alapján, d-glükozidoparaoxiacetophenon.

Tetraacetilglükoparaoxiacetophenon.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges paraoxiacetophenont paramethoxibenzenonból állítjuk elő brómhidrogénsav segélyével Stoermer¹ célszerű eljárása szerint.

A kondenzációt a következőképpen eszközöljük: 4 g paraoxiacetophenont, 1.5 g nátriumhidroxidból és 80 cm³ vízből készített oldatban feloldunk és 5 g kristályos acetobrómglikoz éteres (80 cm³) oldatával 16 óra hosszat a rázógépen összerázzuk. A reakció befejezése után a kondenzációs termék vagy kiválik, vagy pedig az oldat lehűtése által a reakciókeverékből leválasztható. A kristályokat leszűrjük, előbb hígított nátronlúggal, majd vízzel jól kimossuk. A további tisztítás céljából az acetilszármazékot meleg metilalkoholból átkristályosítjuk. Hozadék 0.25 g. Az éteres anyalúgnak nátronlúggal való többszöri átrázása után még kismennyiségű kevésbé tiszta kondenzációs terméket nyerhetünk.

0.1223 g anyag adott:

0.3742 g CO₂-t, 0.0596 g H₂O-t.

C₂₇H₂₈O₁₁ képlet alapján a számított értékek:

C = 61.36%, H = 5.30%.

A kísérletileg talált értékek:

C = 61.13%, H = 5.41%.

A tetraacetilglükoparaoxiacetophenon szintelen tűkben kristályosodik, amelyek $167\text{—}168\text{ C}^0$ -on olvadnak. Az acetilszármazék alkoholban könnyen oldódik.

Éterben a vegyület hidegen nehezen oldódik.

Glükoparaoxiacetophenon.

Az előbb ismertetett acetilszármazék elszappanosítását legcélyszerűbben hígított báriumhidroxidoldattal eszközöljük és a glükozidet alkohollal való extrakció útján különítjük el.

1.8 g egészen tiszta és finomra porított acetilszármazékot 200 cm³ 6%-os báriumhidroxidoldattal 20 óra hosszat a rázógépen összerázzuk. A reakció bevégezte után a változatlan kiindulási anyagról (0.7 g) leszűrünk és az oldatba a fölös báriumhidroxid eltávolítására széndioxidot vezetünk.

¹ Ber. 41, 321 (1908).

A báriumkarbonátot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. A szűrlet vákuumban 12 mm nyomás alatt és 45 C⁰-on szárazra lepároljuk, a maradékot vákuum-exszikkátorban kénsav fölött kiszárítjuk és ezután porítjuk. A nyersterméket háromszor tömény meleg alkohollal kivonjuk. Az egyesített alkoholos kivonatokot vákuumban lepároljuk és a maradékot meleg eczetészterből kétszer átkristályosítjuk. Olvadáspont 178—179 C⁰. Hozadék a változatlan kiindulási anyag levonásával 76⁰/₀.

0·1435 g anyag adott:

0·3329 g CO₂-t, 0·0740 g H₂O-t.

A C₁₉H₂₀O₇ képlet alapján a számított értékek:

C = 63·33⁰/₀, H = 5·55⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 63·26⁰/₀, H = 5·73⁰/₀.

Áz optikai vizsgálatához a glükózid alkoholos oldatát alkalmaztam. A lemért anyag súlya = 0·0974 g. Az oldat súlya = 8·8546 g és sűrűségét 20 C⁰-on d²⁰ = 0·8099-nek találtam. Nátriumfényben ezen oldat egy decziméteres csőben 20 C⁰-on α = - 0·50⁰ csavaróképességet mutatott. Ennélfogva:

$$[\alpha]_D^{20} = - 55·58^0.$$

A glükózid szintelen tűkben kristályosodik. Vízben és alkoholban a termék könnyen oldódik. Éterben a vegyület majdnem oldhatatlan. Eczetészterben a glükózid nehezen oldódik, könnyen ellenben melegen.

Tetraacetilglükometaoxibenzoésavmetilészter.

3·6 g metaoxibenzoésavmetilésztert és 9 g acetobrómglikozét 20 cm³ tiszta acetonban oldunk. A folyadékot hűtés közben 0·9 g nátriumhidroxidból és 10 cm³ vízből készített oldattal elegyítjük. Egy félóra állás után újból 20 cm³ acetont adunk a reakciókeverékhez és 5 óra hosszat állni hagyjuk. A fölös acetont ezután közönséges hőmérsékleten vákuumban alacsony nyomás alatt ledesztilláljuk, miközben egy sárga olaj marad vissza. Az olajat többször vízzel jól kimossuk és végül a vizet dekantáció útján eltávolítjuk. A terméket ezután kevés tömény metilalkoholban oldjuk és hevítés közben csontszénnel szintelenítjük. A leszűrt oldathoz melegen csepenként vizet adunk és előzőleg már híg metilalkoholból nyert kristályokat teszünk a meleg folyadékba, miközben a folyadék kihűlésekor a kristályosodás beáll. Hozadék 0·8 g.

0·1551 g anyag adott:

0·3129 g CO₂-t, 0·0757 g H₂O-t.

C₂₂C₂₆O₁₂ képlet alapján a számított értékek:

C = 54·76⁰/₀, H = 5·39⁰/₀.

Kísérletileg talált értékek:

C = 55·01⁰/₀, H = 5·32⁰/₀.

A tetraacetilglükometaoxibenzoésavmetilészter híg metilalkoholból szintelen 114—115 C⁰-on olvadó tűkben kristályosodik. Az acetilszármazék alkoholban és éterben könnyen oldódik. Hideg vízben oldhatatlan.

Glükometaoxibenzoészav.

Az előbb ismertetett acetilszármazékot híg báriumhidroxidoldattal szappanosítjuk el és a fölös báriumhidroxidot szénsavval eltávolítjuk. A glükózidsavnak így előálló báriumsóját pedig híg kénsavval szétbontjuk.

3 g finomra porított acetilszármazékot 12 g báriumhidroxidból és 200 cm³ vízből készített oldattal 16 óra hosszat összerázzuk. Ezután a még változatlan acetilszármazékot leszűrjük és a szűrlebe széndioxidot vezetünk. A kiváló báriumkarbonátot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. A szűrlet hidegen híg kénsavval pontosan semlegesítjük. A bárium-szulfátot az oldattól egy P u k a 11-féle porcellánhengernél segítségével távolítjuk el és a szűrletet vákuumban bepároljuk. A maradékot vízből kristályosítjuk át. Termelési hányad 70%.

0.1354 g anyag adott :

0.2490 g CO₂-t, 0.0683 g H₂O-t.

C₁₃H₁₆O₈ képlet alapján a számított értékek :

C = 50.20%, H = 5.33%.

Kísérletileg talált értékek :

C = 50.14%, H = 5.58%.

Az optikai elemzéshez a glükózid vizes oldatát alkalmaztam. A lemerített anyag súlya = 0.1012 g. Az oldat súlya = 11.0088 g és sűrűségét 20 C^o-on d²⁰ = 1.0019-nek találtam. Nátriumfényben ezen oldat egy decziméteres csőben 20 C^o-on α = -0.63^o csavaróképességet mutatott. Énnélfogva :

$$[\alpha]_D^{20} = -68.41^{\circ}$$

A glükometaoxibenzoészav szintelen tüket képez, a melyek 143—144 C^o-on olvadnak. Vízen és alkoholban a glükózid könnyen oldódik. Éterben a vegyület oldhatatlan.

*

Ezen vizsgálataimat különben folytatom.

Hibát követünk-e el, ha gázelemzéseknel a vízgőzt nem vesszük figyelembe ?

Irta : Sailer Géza (Korompa).

Az összes ipari gázok, melyeket fűtési, világítási vagy erőtermelési célokra használunk, több-kevesebb vízgőzt tartalmaznak, mely vagy a tüzelőanyag nedvesség- és hidrogéntartalmából, vagy a gázítás alkalmával befűvött levegő nedvességéből, esetleg a befűvött vízgőzből, vagy végül a gáz lehűtésére és tisztítására használt vízből ered. E gázok, ha alacsony hőmérsékletűek, vízgőzzel teljesen telítettek is lehetnek.

Elterjedt az a rossz szokás, hogy a gázelemzésben csupán a széndioxid-, oxigén-, szénoxid-, hidrogén-, metán-, esetleg még a nehéz szénhidrogéntartalmat s az ezek levonása után visszamaradó nitrogéntartalmat adjuk meg, az eredeti vízgőztartalmat azonban nem tüntetjük föl.

A gáz nedvességtartalmának meghatározása az ismert módon úgy történik, hogy először megfelelő szűrőrétegen, mely a port, kormot s a kát-

rányt tartja vissza, azután kalciumkloriddal, foszforpentoxiddal vagy tömény kénsavas üveggyöngyökkel megtöltött edényekben¹ vezetjük át, melyek a vizet nyelik el. Minthogy a vízgőz egy része már a szűrőréteges edényekben lecsapódik, a gáz átszívása után pedig ezt a vízmennyiséget is meg kell határoznunk s a többihez hozzáadunk. Ez oly módon történik, hogy a szűrőréteges edényeket szárítószekrényben megszáritjuk s a súlyvesztéséget megállapítjuk. A szárítást lényegesen gyorsíthatjuk, ha az edényeken át száraz levegőt szívatunk. Szem előtt kell tartanunk azt, hogy ha a gázban sok kátrány van, a szárítást 100°-nál lényegesen alacsonyabb hőn történjék, hogy a kátrány illékonyabb alkatrészeinek párolgása következtében hamis értéket ne kapjunk. A gázminta leszívása oly módon történjék, hogy az első szűrőréteges edény oldalcsövecskéjét közvetlenül a gázvezeték, vagy gáztartó falába vágott nyílásba dugjuk. Ahol ez nem lehetséges, ott lehetőleg rövid összekötő üvegcsövet használjunk, hogy a vízgőz idő előtt le ne csapódjék. Magasabb hőmérsékletű gáznál ügyeljünk, hogy a leszívott gáz hőmérséklete az első szűrőréteges edényke előtt még 100°-nál magasabb legyen; ez a körülmény szintén a vízgőz idő előtti lecsapódásának megakadályozására szolgál. Nagyobb vízgőztartalmak esetében arra is vigyázni kell, hogy az első szűrőréteges edényke helyzete olyan legyen, hogy abból a kondenzált vízgőz vissza ne csöpögessen a vezetékbe.

Ha a meghatározott vízgőz mennyiséget térfogatszázalékban akarjuk kifejezni, meg kell gondolnunk, hogy a vízmeghatározó készülék végére kapcsolt szívópalaczkban a vízgőztartalmától már megfosztott gáz térfogatát vagy vagy száraz állapotban mértük meg — ha t. i. a gázszívópalaczk olajjal volt töltve — vagy vízgőzzel telített állapotban — ha a gázszívópalaczk vízzel volt töltve. E kétféle lehetőséget a vízgőzmennyiségnek 1 m³ gázra való átszámításnál vagy térfogatszázalékban kifejezésénél megfelelően számításba kell venni. Lássunk egy példát.

1. A gázszívópalaczk olajjal van töltve. 50 liter 30°-os, 740 mm abszolút nyomású szárazgázban 2·70 g vízgőzt találtunk. A leszívott gázmennyiséget normális állapotra redukáljuk:

$$v_0 = \frac{vp}{760(1 + \alpha t)} = \frac{50 \cdot 740}{760(1 + \alpha 30)} = 43 \cdot 9 \text{ liter.}$$

Eszerint 1 m³ norm. állapotú szárazgázra vonatkoztatott vízgőztartalom = 61·5 g.

$$61 \cdot 5 \text{ g} \sim \frac{61 \cdot 5}{0 \cdot 804} = 76 \cdot 5 \text{ liter}^2 \text{ (norm. állapoton értve.)}$$

$$\begin{array}{rcccl} \text{Szárzágáz} & + & \text{vígőz} & = & \text{nedvesgáz} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ 1000 \text{ liter} & + & 76 \cdot 5 \text{ liter} & = & 1076 \cdot 5 \text{ liter.} \end{array}$$

$$\text{Eszerint a nedves gázban } \frac{1000 \cdot 76 \cdot 5}{10076 \cdot 6} = 7 \cdot 1 \text{ térfogatszázalék vízgőz van.}$$

2. A gázszívópalaczk vízzel van töltve. Ekkor a leszívott gáz 30°-on vízgőzzel van telítve. A telített vízgőz nyomása 30°-on: $h = 31 \cdot 5$ mm higany-

¹ Tömény kénsavat generátorgáz, világítógáz és kokszkemenczegáz esetében nem jó használni, mert a gáz nehéz szénhidrogénjeivel reakcióba lép.

² A vízgőz fajsúlya 0°-on = 0·804.

oszlop. A gázt normális és száraz állapotra redukáljuk: $v_0 = \frac{v(p-h)}{760(1+\alpha t)} = 42.0$ liter.

Eszerint 1 m^3 norm. állapotú szárazgázra vonatkoztatott vízgőztartalom $= 64.3$ g.

A nedvesgázban pedig — az 1. alatti módon számítva — 7.4 térfogat-százalék vízgőz van.

Ha valamely gázt vízbefecskendezéssel hűtöttünk vagy tisztítottunk, vagy ha valamely más körülmény folytán okunk van föltételezni, hogy gázunk, — melynek hőfoka természetesen 100^0 -nál alacsonyabb — vízgőzzel telített, a gőztartalmat a gáz hőfokának és nyomásának ismeretével is kiszámíthatjuk. Legyen a gáz hőfokán a telített vízgőz nyomása, melynek értékét minden vízgőztáblázatban megtaláljuk, h , a gáz abszolút nyomása p (mindkettő higanyoszlop mm-ben kifejezve), akkor a

$$\text{vízgőz térfogatszázaléka} = 100 \frac{h}{p}$$

Ha a gáz túlnyomása kicsiny, tehát csak néhány mm higanyoszlop, nem járunk el nagy hibával, ha a tényleges abszolút nyomás helyett, az illető hely átlagos barométer állását vesszük számításba. Bizonyos esetekben figyelembe kell venni, hogy midőn valamely gáz lehűl a vízgőztartalma kondenzálódik, a keletkezett cseppfolyós víz nem ülepszik le rögtön, hanem egy része a gázban finom cseppecskék, jobban mondva talán hólyagocskák (kőd) alakjában lebeg, melyeket az áramló gáz magával ragad. Természetesen még nagyobb a lebegő vízcseppecskék száma, ha a gázba intenzív hűtés vagy tisztítás céljából porlasztott vizet fecskendezünk. Ehhez járul még az is, hogy sok esetben a tisztítás érdekében a porlasztott víz és gáz közötti keveredést ventilátor vagy dezintegrátor szárnyakkal előmozdítjuk, ami természetesen a finom vízhólyagocskák lebegését is elősegíti. Bárha a magával ragadott cseppecskék beválasztása céljából a gázáramot meglassítani szoktuk azért, hogy tágasabb térbe engedjük, mégis szokott a gázban lebegő vízcseppecske maradni. Ezt megfigyelések is bizonyítják, mert sokszor láthatjuk, hogy az ily módon kezelt gáz csővezetékének tömitelenségeiből víz csepeg vagy csurog jölehet a gáz hőmérséklete a vezeték egész hosszában ugyanaz; a kicsurgó víz tehát nem az útközben beálló kondenzációból, hanem a lassanként leülepedő vízcseppecskékből ered. Azt, hogy valamely gázban van-e úszó vízcseppecske, könnyen el lehet dönteni egy vízmeghatározással: ha van, a vízmeghatározás magasabb értéket ad, mint amennyi a vízgőztáblázat szerint a telített gázban az illető hőfokon gőzalakban lehetséges. Értetődik, hogy térfogatra csak azon vízmennyiséget szabad átszámítani, mely a vízgőztáblázat szerint maximálisan jelen lehet. A folyékony vízcseppecskéből álló többlet térfogatata a gázéhoz képest elhanyagolható kicsiny. Thermotechnikai számításoknál a vízcseppecskéket oly módon vesszük számításba, hogy a gáz alsó fűtőértékéből levonjuk azon hőmennyiséget, mely a vízcseppecskék a gáz hőfokáról 100^0 -ú gőzzé való elpárolgatására szükséges. Ezzel a valódi alsó fűtőértékkel kell számolnunk.

Vannak esetek, midőn a vízgőz mennyiségének ismeretére nincs szükségünk: például ha üzemellenőrző elemzésekről van szó, midőn a gáz összetételének csak viszonylagos változását kísérik figyelemmel, melyről a szárazgáz összetételét mutató elemzések vízgőzmeghatározás nélkül is megfelelően tájékoztatnak.

Lássunk most olyan eseteket, amikor elkerülhetetlen szükségünk van az eredeti nedvesgáz vízgőztartalmára.

Ha üzemi kísérletek alkalmával a fogyasztott gáz energiatartalmát akarjuk tudni, egyrészt mérnünk kell a gáz mennyiségét, másrészt meg kell határoznunk a gáz hőfokát és alsó fűtőértékét. Utóbbi meghatározása vagy kaloriamérővel történik, vagy, — ami a gyakoribb eset — a gáz összetételéből számítjuk ki s rendszeren 1 m³ normális állapotú gázra vonatkoztatjuk. Hogy a fogyasztott gáz tényleges energiatartalmát megkapjuk, a gáz mennyiségét, összetételét és fűtőértékét ugyanazon körülmények között, tehát ugyanazon hőfok, nyomás és — amit hangsúlyozni kívánok — ugyanazon nedvességtartalom mellett kell kifejeznünk más szóval a gáz mennyiségét és összetételét vagy szárazgázra vagy eredeti nedvesgázra kell megadnunk. Csakis ekkor fogja a gázmennyiség × (fűtőérték + hőkapacitás) szorzat a helyes energiatartalmat adni.

Fogyasszon például valamely gázmotor effektív KW óránként 3·16 m³ 40⁰-os, 750 mm abszolút nyomású, m³-enként 48 g vízgőzt tartalmazó generátorgázt. A gáz összetétele száraz állapotban :

5·2% széndioxid	11·5 „ hidrogén
0·1 „ oxigén	1·2 „ metán
26·0 „ szénoxid	56·0 „ nitrogén

1 m³ normális állapotú szárazgáz alsó fűtőértéke az elemzésből számítva 1192 kalória.

Kérdés, hány kalóriát fogyaszt a motor effektív KW óránként? A gáz szabad melegtartalmát elhanyagoljuk.

a) Számítsunk át mindent száraz és normális állapotú gázra.

Gázfogyasztás: $v_0 = \frac{v(p-h)}{760(1+\alpha t)}$ h értékét a vízgőz feszültségi táblázat segítségével határozzuk meg. Ott azt találjuk, hogy a 40⁰-on telített gázban 50·9 g vízgőz lehetséges 760 mm nyomáson értett m³-enként, míg a mienkben csak 48·0 g van. Ez utóbbit normális nyomás m³-re számítva

$\frac{760}{750} = 48·6$ g-t kapunk. Eszerint gázunk relatív nedvessége $\frac{48·6}{50·9} = 0·955$.

Miután 40⁰-on a telített vízgőz nyomása 54·9 mm higanyoszlop, esetünkben a gőznyomás $0·955 \cdot 54·9 = 52·4$ mm = h .

Ezzel számítva $v_0 = 2·53$ m³.

Tehát az effektív KW óránként fogyasztott kalóriák száma $2·53 \cdot 1192 = 3016$.

b) Számítsunk át mindent eredeti gázra.

Gázfogyasztás $v = 3·16$ m³.

E gázban a vízgőz térfogata :

$$100 \frac{h}{p} = 100 \frac{52·4}{750} = 7·0 \text{ térfogatszázalék.}$$

Az eredeti nedvesgáz m³-ének alsó fűtőértéke pedig :

$$1192 (100 - 7·0) \cdot \frac{750}{760} \cdot \frac{273}{273 + 40} = 954·2 \text{ kal.}$$

Eszerint az effektív KW óránkénti energiafogyasztás $3·16 \cdot 954·2 = 3016$ kalória.

Még egy igen gyakori esetet említek. Számtalanszor látunk oly generátorgázelemzéseket, melyeknél az eredeti gáz vizgőztartalma nincs megadva. Már most hogyan hasonlítsunk össze két különböző eredetű generátorgázt, vagy egyáltalában hogyan értékeljük valamely fűtőgázt, melynek nem ismerjük eredeti összetételét, mely összetételben a szárazgázra vonatkozó elemzéssel szemben egészen 20—30 térfogatszázalékig terjedő vízgőzmenyiség is lehetséges?!

Ilyen s ehhez hasonló esetek a gyakorlatban sokszor előfordulnak, a vizgőzről megfelelnek, jóllehet ezt a hibát, mint fentebb láttuk, egyszerű vízmeghatározással és számítással könnyen kikerülhetjük.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi október hó 29-én tartott 164. ülése.

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Balló Rezső.

Jelen van: 38 tag és vendég.

A hosszú nyári szünet után egybegyűlt tagokat szívélyes meleg szavakkal üdvözli az elnök. Amikor május utolsó keddjén berekesztette az elmúlt munkaévadot, úgy remélte, hogy az ősz munkáját már a béke élvezetében kezdhették meg. Sajnos azonban még mindig dűl a borzalmas harc. Kéri a szakosztály tagjait, hogy buzgó munkájukkal segítsenek jóvá tenni azt a sok kárt, amit szegény hazánk szenvedett. A mai gazdag napirend munkában és eredményben gazdag évet ígér. A tetszéssel fogadott megnyitó után

1. Mauthner Nándor terjeszti elő „Glükozidek szintetikus előállítását” czímen előadását. Nagyérdekű tanulmánya a Magyar Chemiai Folyóirat-ban fog megjelenni. Majd

2. Rózsa Mihály tartja meg: „A németországi káliumsótelepek polyhalittartalmának megállapítása v a n't Hoff adatai alapján.” Tanulmánya folyóiratunk legközelebbi számában fog megjelenni.

A napirend következő pontja:

3. Sailer Géza: „Hibát követünk-e el, ha a gázelemzéseknél a vizgőzt nem vesszük figyelembe?” című tanulmányát folyóiratunk e havi számában találja az olvasó.

4. Nagy érdeklődést keltett és több felszólalást váltott ki az e havi számban megjelenő

Weiser István: „A lág hatása a szalma tápláló értékére” című előadása. Gróh Gyula kérdésére felvilágosít az

előadó, hogy a 11% veszteség, ami feltárás után mutatkozik, a leeresztett lúggal távozik el. Illosvay Lajos hozzászólásában azzal a kérdéssel foglalkozik, miképpen lehetne a kiscgazdát is a szalmafeltárás előnyeiben részesíteni. Nem lehetne oly eljárást kidolgozni, amely nélkülözhetővé tenné a nagy és drága berendezést; amely egyszerű módon, különleges szaktudás nélkül is lehetővé teszi az eljárás alkalmazását az egyes kiscgazdaságokban, vagy pedig szövetkezeti alapon kell a kiscgazdák egyesülniök?

Az előadó közli, hogy éppen most fejezte be Beckmann szabadalmazott egyszerű eljárását, amely a felszólaló hangsúlyozta kívánalmaknak megfelel. A Nagy-Alföld vízszegénységére való tekintettel hátránya, hogy sok vizet kíván. Ma még nem közölhet részleteket.

Indítvány nem volt.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 8 K-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXIV. KÖTET.

1918. NOVEMBER—DECZEMBER

11—12. FÜZET.

Grittner Albert emlékezete.

Hirtelen, élete derekán váratlanul sújtott le reá a halál. Meleg családi körből ragadta el, hol a forradalmi napok forgatagában látszólag megnyugodtan, rezignáltan élt, de rosszul titkolta Magyarország sorsán érzett aggodalmát.

Titkolta aggodalmait, hogy neveltjei a tudományban, munkásságban ne csüggedjenek; reményöket vesztve magyar sorsunk jövő vigasztalanságában.

Talán ezért szólíttatott el élete derekán, munkássága teljes energiájában közülnök, hogy ne legyen osztályosa országunk szenvedésének, melyhez annyi szeretet fűzte, melynek boldogulásáért, felvirágoztatásáért, tudományos és ipari gazdagításáért annyit fáradozott, lelkesen harczolt.

Halála tudományos világunk egy oszlopát döntötte le. Hajthatatlan szorgalommal, fáradhatatlan munkabírással, éles elmével tevékenykedett harmincz esztendőn át, melyek legelején, munkásságát kicsinyes körülmények, szűken szabott anyagi korlátok között kezdette meg.

Harmincz évvel ezelőtt megbízták a Magy. Államvasútnál létesítendő anyagvizsgálati laboratórium vezetésével, megadva neki ezzel a lehetőséget, hogy Magyarországnak leghatalmasabb üzemi vállalatának, sok millióra menő anyagbeszerzését, tudományos vizsgálatainak bizonyító erejével, gazdasági és műszaki szempontból irányítsa. Ezirányú törekvésében sohasem a külsőre, hanem a lényegre helyezte a fősúlyt és tudományos igazáról úgy feljebbvalóit, mint környezetét meggyőzni törekedett; ebben kérlelhetetlen volt, ezen elvétől nem tért el akkor sem, ha a körülmények látszólag nem az ő felfogását igazolták. Élete célját sok vonatkozásában el is érte; — a reá bízott kis intézet hamar kinőtt a gyermekruhából, folyton nagyobbították, toldották-foldották, míg 1902-ben céljaihoz képest modernül felszerelt, tágas helyiségeibe költözött az intézet. Grittner munkásságának javarésze erre az időre esik.

Munkáját ekkor már munkatársaival megosztotta. Az anyagvizsgálathoz úgyszólván minden ágával behatóan foglalkozott. Sokat, nagyon sokat takarított meg az államnak a hamisítók távoltartásával és a köznek a család üzereknek, — sokszor nagy hanganon és magas áron hirdetett csodaszereinek leleplezésével, melyekkel sajnos, különösen az utóbbi években özönével tévesztették és tévesztik meg a nem szakértő közönséget. Legszívesebben a szénnel foglalkozott, különösen a magyarországi származású szenekkel. Fáradságot nem ismerő szorgalommal

gyűjtötte a magyarországi szeneket, ligniteket, ezeket mind feldolgozta; nemcsak kalorikus értékeket állapította meg, hanem organikus égetés útján, teljes elemzést végzett rajtuk. „Szénelemzések“ című munkájában tette közkincsé eredményeit, ez a munkája több kiadást ért, mindig lényegesen kibővítve. Ezzel a munkájával igen nagy szolgálatokat tett az iparnak; elegendő ma Magyarország bármely szénvidékének megismeréséhez Grittner könyvének arra vonatkozó részét fellapozni. Más analitikai irányú munkájával is sűrűn találkozunk a szakirodalomban. Élvezetes előadásait többnyire a Magyar Mérnök- és Építész-Egyletben tartotta. Tudományos munkásságában az induktív módszert követte, mint olyat, a mely legjobban megfelel az olyan kutatónak, a ki eredményeit a gyakorlati élet számára hasznosítja. A magyar műszaki tudósvilág is méltányolta érdemeit; ennek azzal adott kifejezést, hogy a Kir. József-Műegyetemen, a chemiai technologia tanszékén tartott szigorlatok vizsgáló bizottságába meghívta. Számottevő vizsgálatokat végzett a vasúti talpfatelítés körében. Ezen körbe vágó tudományos vizsgálatait azonban nem fejezhette be; mert nem figyelhette meg a 15—20 évet kitevő időtartam után a végleges eredményeket. Grittner felügyeletére bízták több évvel ezelőtt, a Magyarországon üzemben levő 5 talpfatelítő telepet. Alapos munkát végzett a vízvizsgálatok terén is. Magyarország összes vízállomásainak vizét, melyet kazántáplálásra használunk, időközönként vizsgáltatta. Ő vezette be nagynevű tanárának, néhai W a r t h a Vinczének, egyetlen raczionális vízlágyítási eljárását, a szódameszes lágyítást. Felszerelte a Máv. laboratóriumát fokozatosan, mindig lehetőleg a szükséghez képest, újabb és újabb eszközökkel, úgy hogy ma a laboratórium több külön osztályból áll. Fémvizsgálatok, szénvizsgálatok, vízvizsgálatok, olaj, zsirok, szövet, papír és mechanikai vizsgálatok osztályából. Olyan intézetet hagyott itt, a mely a maga nemében páratlan, még a külföld vasútai sem dicsekedhetnek hasonló, minden munkára kiterjedő anyagvizsgálati laboratóriummal. Utóbbi időben kezdték csak a németek, az osztrákok, majd a többi vasutak saját céljaikra laboratóriumok felállítását. Csak a belgáknak van hasonló nagyszabású intézetük. Grittner ez intézetében az alkalmazott chemia tudományának képviselője volt, tapasztalatait az ipar követelményeivel hozta összhangba, bár a szállított ipartermékeknel nagy szigorúsággal, ridegen, sokszor talán kiméletlenül bírálta el azok minőségét. Különösen olyan felekkel szemben, kikről bebizonyosodott, hogy megbizhatatlanok; de szívesen segített tanácsával azoknak, kiknek jóhiszeműségéről meggyőződött.

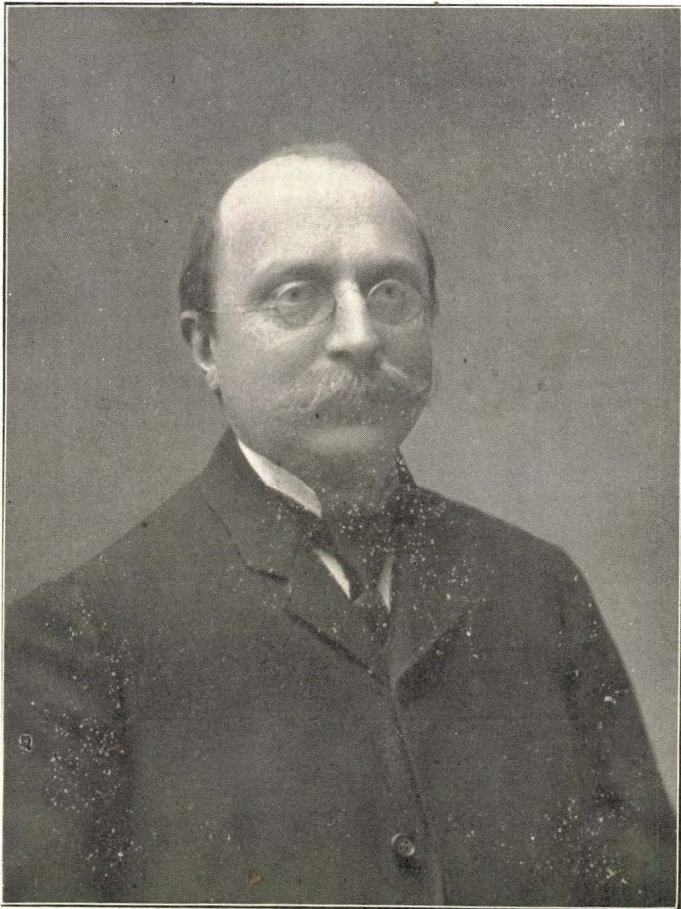
Igen fontos hivatást töltött be az említettekén kívül a vasúti szolgálatnak egy olyan ágában, melyről csak környezete tudott, de fontosságban vetekszik az előbbiekkal. Vasútgazdasági szempontból a legfontosabb az árútarifa, a mely az ipar kapcsán nemzetgazdasági fontossággal bír. Az árútarifa minden lépten-nyomon műszaki kérdések elbírálásával kapcsolatos. Ezen kérdéseknek valóban hivatott elbírálója volt Grittner.

Grittner a munka rabszolgája volt, de ennek terhét nem érezte, mert a munka neki szórakozás volt. Munkásságánál csak megközelíthetetlen puritánsága volt nagyobb!

Bárha követni tudnók őt a munkásságban!

Emlékét kegyelettel őrizzük meg!

Dorner Béla.



GRITTNER ALBERT
1865-1918

A tengeriolaj szabad zsírsavtartalmáról és a tengericsira konzerválásáról.

Irta: *Weiser István.*

Már a tengeri csirátlanításának első esztendejében tapasztalták, hogy a tengericsira raktározás közben káros elváltozást szenved, amennyiben könnyen penészesedik és dohosodik, sőt meg nem felelő tárolás mellett annyira felmelegszik, hogy egy hadügyminiszteriumi körirat füstölgő, teljesen megbarnult csirakészletekről tesz említést. Ezen szemmel látható elváltozások mellett külsőleg észre nem vehető, azonban következményeikben szintén nagyon káros folyamatok is fellépnek. A különböző ideig raktározott csirából készült olaj vizsgálata ugyanis azt mutatta, hogy míg a friss csirából kivont olajban a szabad zsírsavak mennyisége rendszerint 1 és 2^o/_o között váltakozik, a hosszabb ideig raktározott csirából kivont olajban 60^o/_o-ig is emelkedik a szabad zsírsavak mennyisége.

Tekintettel arra, hogy 20^o/_o körüli szabad zsírsav az a legfelső határ, amely mellett a tengeriolajnak keményítése még gazdaságos, szükséges volt azon kérdés tanulmányozása, hogy mi okozza a szabad zsírsavak oly nagyfokú keletkezését és az miként volna megakadályozható.

E kérdésre irányuló kísérleteim azon eredményhez vezettek, hogy a zsírsavak keletkezésének oka többféle ugyan, azonban elsősorban az enzimikus folyamatok azok, amelyek a közömbös zsírok elbomlását okozzák. E tény megállapítása után közelékvő volt az a gondolat, hogy a zsírsavak nagyobb mértékben való keletkezését e folyamatok megszüntetése útján érhetjük el; erre pedig a csirának 75—85 C fokra való fölmelegítése ígérkezett eredményesnek. Kicsinyben végzett laboratóriumi kísérletek biztató eredményei után, nagyobb méretben végzendő kísérletek keresztülvitele volt kívánatos. Ezekhez Vóll György, az Első Magyar Gépgyár R. T. igazgatója szerkesztett egy megfelelő készüléket, amelylyel 4 budapesti és 1 vidéki nagy malomban végeztünk összehasonlító kísérleteket. Mielőtt azonban ezek eredményeit ismertetném, közölni kívánom a tengericsira tárolása közben történő zsírbomlásra vonatkozó megfigyeléseimet. E kísérletek céljaira 2 vidéki malom igazgatósága friss csirát tárolt hosszabb ideig, megfelelő száraz és széles helyiségben és a csirából bizonyos időközönként mintákat küldött. Ezekben a víztartalmat, a zsír mennyiségét, ebben pedig a szabad zsírsavakat határoztam meg a szokásos módon. Összehasonlítás kedvéért, az elhasznált normál-tized lúg cm³-ek mennyiségét olajsavra számítottam át.

Az első kísérletet a *bajai* hengermalom csirájával végeztem. A malom értesítése szerint 1 zsák csira, amelyből a mintákat beforrasztott bádogdobozban küldötték, a melléképület második emeletén szabadon a falhoz támasztva állott.

A csira igen jó minőségű volt, amennyiben zsírtartalma 12^o/_o víztartalom mellett átlagban 27^o/_o-ot tett ki. Az egyes minták víztartalma, valamint az olajban a szabad zsírsavak mennyisége a következő oldalon levő táblázatban láthatók.

Alanti adatok szerint a szabad zsírsavak mennyisége körülbelül 2 hétig változatlan maradt, azután hirtelen emelkedni kezdett, úgy hogy 4 hónap múlva az eredeti értéknek tizenhatszorosára emelkedett.

Kelet	Víztartalom	Szabad zsírsav ¹
	százalékokban	
1918. január 26 ...	17·10	1·9
1918. február 11 ...	15·90	2·5
1918. február 22 ...	14·70	2·5
1918. márczius 1	13·72	14·7
1918. márczius 14	11·20	19·8
1918. márczius 26	11·57	22·4
1918. április 12 ...	10·38	23·0

Kele	Víztartalom	Szabad zsírsav
	százalékokban	
1918. április 23 ...	11·952	25·8
1918. május 7 ...	10·50	28·2
1918. május 14 ...	8·05	28·2
1918. május 31 ...	6·55	31·3

Majd a borsod-miskolczi malomban végeztünk kísérletet oly módon, hogy 24 zsák friss csirát máglya-rakásokban kifogástalan lisztraktárban tároltunk. Időközönként minták vétettek a legfelső, középső és a legalsó zsákokból. Ezeknek olajtartalma, 12⁰/_o víztartalomra átszámítva, 26·8⁰/_o-ot tett ki. Az egyes minták víztartalma és az olajban a szabad zsírsavak mennyisége a következő volt:

Kelet	Víztartalom	Szabad zsírsav
	százalékokban	
<i>Legalsó zsák</i>		
1918. április 20 ...	12·71	5·9
1918. június 4 ...	10·40	8·9
1918. augusztus 16	10·40	24·8
<i>Középső zsák</i>		
1918. április 20 ...	14·40	6·0
1918. június 4 ...	11·07	10·0
1918. augusztus 16	11·00	19·1
<i>Legfelső zsák</i>		
1918. április 20 ...	11·20	4·9
1918. június 4 ...	11·11	11·6
1918. augusztus 16	11·00	22·4

¹ Olajsavban kifejezve.

Ezek a számok tehát világosan mutatják, hogy kifogástalan minőségű csira olajában megfelelő raktározás dacára a szabad zsírsavak mennyisége rövid idő múlva rohamosan emelkedni kezd. Az a körülmény, hogy a zsákok nyomásnak vannak kitéve, vagy pedig szabadon állnak úgy látszik, nem befolyásolja a zsírsavak keletkezésének gyorsaságát; a miskolci kísérletben ugyanis a legfelsőbb zsákból kivett csira olajában volt a szabad zsírsavak keletkezése a legrohamosabb.

Konzerválási kísérletek.

Az első kísérletet a budapesti Erzsébet-malomban végeztük. Folyó évi február 21-én előállított csirákat körülbelül csak egy hónap múlva, márczius 22-én szárították meg, tehát már nem voltak egészen frissek. A szárított és nem szárított csirák az ötödik emeleten a fedél alatt tároltattak. A nem szárított csirák két ízben, május 6-án és 27-én annyira fölmelegedtek, hogy e két napon ki kellett a zsákokat üríteni és a csirákat ilyen módon lehűteni. Mindakét alkalommal a szárított csirákat tartalmazó zsákokat is kiürítették, de ezek nem voltak melegek. A csirák elég jó minőségűek voltak, amennyiben olajtartalmuk a légszáraz anyagban 24—26% között ingadozott. A szabad zsírsavak mennyisége a nem szárított (I) és szárított csirák (II) olajában a következő:

Kele	Márcz. 28	Ápr. 6	Ápr. 20	Máj. 11	Máj. 23	Jun. 6	Jul. 11	Jul. 16	Aug. 6	Aug. 17	Szept. 4
	százalékokban										
I.	7.0	8.0	13.8	18.0	22.4	24.1	31.1	31.1	39.0	39.0	42.7
II.	4.1	4.6	4.6	4.7	6.1	9.6	13.9	14.0	18.4	18.4	18.4

Ezen adatok elbírálásánál mindenekelőtt feltűnik, hogy már a kísérlet megkezdésekor a nem szárított csira olajában valamivel több volt a szabad zsírsav mennyisége, mint a szárított csiráéban. E különbség valószínűleg onnan származik, hogy a csira a kísérlet kezdetén már nem volt egészen friss, úgy, hogy olajában már elég sok szabad zsírsav keletkezhetett, ennek pedig egy része a szárítási folyamat alkalmával elillanhatott. A csirának 75—0 C⁰-ra való fölmelegítése a fenti adatok szerint a szabad zsírsavak keletkezését igen erős mértékben csökkentette. Látjuk, hogy márczius 28-tól szeptember 4-ig a fölmelegített csira olajában a szabad zsírsavak mennyisége 14.1%-kal, a föl nem melegített csira olajában ellenében 35.7%-kal emelkedett.

A második kísérletet a budapesti Lujza-gőzmalomban végeztük.

A csirát márczius 21-én állították elő, két nappal később megszáritották és a szárított és nem szárított csirát két máglyarakásban egymásmellett tárolták. A szárítatlan csira május 27-én erősen fölmelegedett, miért is május 31-én a zsákokból kiürítették, átlapálták és június 3-án újból zsákolták. Minthogy a szárított csirán melegedés nem volt észlelhető, ez

érintetlenül maradt a zsákokban. A fölmelegített csira víztartalma 7·60 és 9·95⁰/₀ között, a föl nem melegített csiréé 8·42 és 12·83⁰/₀ között ingadozott. A légszáraz anyagban az olaj mennyisége 26·6⁰/₀ volt. A szabad zsírsavak mennyisége a föl nem melegített (I) és konzervált (II) csirában a következő volt:

Kelet	márcz. 28	ápr. 11	máj. 7	máj. 24	jun. 7	jul. 24	aug. 16	szept. 4
	százalékokban							
I.	5·7	6·6	7·0	8·8	17·7	19·9	25·0	26·9
II.	5·4	5·4	5·5	5·8	7·6	9·5	9·5	10·7

Ezen adatok szerint a csirának 75—85⁰-ra való fölmelegítése a zsírsavak keletkezését erősen hátráltatta.

A harmadik, a budapesti Victoria-malomban végzett kísérlet, április 23-án kezdődött és szeptember 4-ikén végződött. Ebben a kísérletben a szemes tengerit a szokásos módon, úgynevezett oszlopos szárítótkban előzőleg szárították; a szárítóból azonban a szemes tengeri nem került a szokásos silóba, hanem mindjárt az őrlő illetőleg csirátlanító gépekre. A csira egy részét egyúttal ezután mégegyszer áteresztettük a 75—85 C⁰-ra fel-fűtött Vo 11-féle szárítón. Ezt a csirát, valamint a nem konzerváltat egymás mellett szellős, száraz helyiségben raktároztuk. A víztartalom a nem konzervált csirában 7·4 és 12·4⁰/₀ között, a konzerváltban 6·2 és 9·5⁰/₀ között ingadozott. Az olajtartalom légszáraz anyagban 10⁰/₀ víztartalom mellett átlag 25·6⁰/₀ volt. A szabad zsírsavak mennyisége a nem konzervált (I) és konzervált csira olajában a következő volt:

Kelet	ápr. 23	máj. 11	máj. 28	jun. 12	jul. 24	aug. 16	szept. 4
	százalékokban						
I.	3·2	4·4	5·8	7·6	8·9	10·3	10·3
II.	2·6	4·0	4·4	4·8	6·2	6·7	7·8

Ezen adatok szerint a szabad zsírsavak mennyisége a konzervált csira olajában csak lényegtelenül kisebb, mint a nem konzervált csiréében. Valószínű, hogy a tengeri leirt kezelése volt az oka, hogy a nem konzervált csira is oly jól tartotta magát.

E kérdésre nézve igen érdekes választ szolgáltatott a IV. kísérlet, amelytet a békéscsabai hengermalomban végeztünk.

E kísérletben mindenek előtt feltűnt, hogy a fölmelegítéssel konzervált és föl nem melegített csira víztartalma meglehetősen egyenlő 7·00—13·00⁰/₀ illetőleg 7·20—13·44⁰/₀ volt. A csira olajtartalma átlagban 25·6⁰/₀ volt 10·0⁰/₀ víztartalom mellett.

A föl nem melegített (I) és a konzerváló készüléken átment (II) csira olajában a szabad zsírsavak mennyisége a következő volt:

Kelet	márcz. 21	ápr. 4	ápr. 19	máj. 7	máj. 22	jun. 3	jul. 11	jul. 15
	százalékokban							
I.	1·5	4·4	4·5	4·5	5·4	5·5	6·2	7·1
II.	1·5	3·3	3·3	3·3	3·5	3·6	4·7	5·2

Látjuk tehát, hogy nemcsak a konzervált, hanem a nem konzervált csira olajában is, szemben az előbbeni kísérletekkel igen lassan fejlődött a szabad zsírsavak mennyisége. E malom csírátlanitását ennek bevezetésétől volt alkalom ellenőrizni. Az ellenőrzés alkalmával kitűnt, hogy e malom nemcsak a csírátlanitás első idejében készített már nemcsak nagy olajtartalmú csirát, amikor a legtöbb malom a kezdet nehézségeivel küzdött, de ennél meglepőbb volt, hogy az olajban mindig jóval alacsonyabb volt a szabad zsírsavak mennyisége, mint más malmokból származó csirák olajában. Ennek oka után kutatva a következőket lehetett megállapítani. A békéscsabai malom eltérőleg a többi malomtól a csírátlanitandó tengerit nem oszlopos szárítótkban szárította az előirt 14·5—15⁰/₀ víztartalomra, amelyekben a szárítás meleg levegőáramban történik és így aránylag alacsony hőnél gyorsan folyik le hanem úgynevezett szárítóládákban szárították a csöves tengerit. Ezekben a szárítás sokkal lassabban folyik, mint a tornyos szárítótkban, ezenkívül pedig meg volt a lehetőség arra nézve, hogy a hőmérséklet oly magasra emelkedjék, hogy az enzimek hatása vagy megszűnjön, vagy pedig erős mértékben gyengüljön. A malom tehát öntudatlanul konzerválta a csiráját.

A tengeriliszt használhatósága szempontjából ez természetesen nem jelent előnyt, mivel célünk oly lisztet előállítani, melyben az összes enzim érintetlen állapotban van jelen. A tengeriolaj szabad zsírsavtartalmának szempontjából ezért magát a csirát és nem az egész tengeriszemet kell a konzerválási folyamatnak alávetni.

Az ötödik kísérletet a budapesti „Concordia“ malomban végeztük, de ebben a szárítást nem a V 011-féle készülékkel, hanem egy közönséges gabonaszárítóval végeztük. A föl nem melegített csirák víztartalma 7·25 és 12·45⁰/₀ között, a szárított csirának víztartalma 6·70 és 9·51⁰/₀ között ingadozott. A csirának olajtartalma 10⁰/₀ víztartalom mellett, átlagban 27·5⁰/₀ volt. A szabad zsírsavak mennyisége a nem konzervált (I) és a konzervált (II) csira olajában a következő oldalon levő táblázatban látható.

A konzerválás hatása tehát ezekből a számokból is világosan kitűnik.

Kelet	máj. 21	jun. 4	jul. 11	aug. 6
	százalékokban			
I.	3.0	4.9	8.0	17.8
II.	2.4	4.0	4.8	4.8

A leirt kísérleten kívül még egy hatodik kísérletet is végeztünk ez első, tehát szerkezetében még nem tökéletes szárítógéppel. E kísérletek eredményét azonban azért érdemelnek fokozott figyelmet, mivel a megfigyelési idő a leghosszabb volt, amennyiben január 10-től szeptember 15-ig terjedt. A kísérlethez egész friss csira szolgált, amelynek egy részét át-eresztettük a szárítókészüléken. A fölmelegített csira egy részét melegen és egy részét hidegen zsákoltuk. A háromféle csirát tartalmazó zsákok száraz, szellős helyen állottak egymás mellett.

A föl nem melegített csirák víztartalma 8.70 és 12.88 % között, a fölmelegített és melegen zsákolt csiráké 8.25 és 8.50 % között, a fölmelegített és hidegen zsákolt csirák víztartalma pedig 8.05 és 10.56 % között ingadozott. A csirák minősége igen jó volt, amennyiben 10 % nedvességtartalom mellett, olajtartalmuk 29.50 % volt.

A három csira olajában a szabad zsírsavak mennyisége a következő volt :

Kelet	jan. 10	jan. 22	febr. 7	márcz. 6	ápr. 18	jun. 5	szept. 15
	százalékokban						
Föl nem melegített csira	2.88	3.71	4.58	7.40	8.30	17.20	23.02
Konzervált és melegen zsákolt csira..	3.10	3.13	4.42	4.57	6.52	8.30	14.50
Konzervált és hidegen zsákolt csira..	3.10	3.25	4.22	5.11	5.80	9.50	12.60

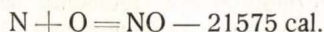
Ezen adatok szerint a konzervált csira akár melegen, akár hidegen zsákolva kitünően tartotta magát, azonban a forró nyár folyamán ennek olajában is, elég magasra emelkedett a szabad zsírsavak mennyisége. Nincs azonban kizárva az sem, hogy ennek az is oka volt, hogy az első készülék még nem volt oly tökéletes, hogy ezzel a rajta át-eresztett csirát egész tömegében sikerült volna 75-85 C^o-ra fölmelegíteni.

A leirt kísérletekből kitűnik, hogy friss, romlatlan csirának teljes tömegében történt 75—85 C^o-ra való fölmelegítése a megromlástól, megdohosodástól, megpenészedéstől óvja meg, hanem azt oly módon is konzerválja, hogy az olajban a szabad zsírsavak keletkezése, ha nem is szűnt meg teljesen, azonban lényegesen csökkent.

A nitrogén és oxigén egyesítése, folyadékokban, kolloid katalizátorok segélyével.¹

Irta: *Vásárhelyi László.*

A reakció, amelynek segélyével a salétromszükségletünket a chilei telepek igénybevétele nélkül is fedezhetjük, amint ismeretes, a következő:



Mint hogy ez *hőfogyasztással jár*, ennél fogva megvalósításához valamiféle energiamentiség kell. Az eddig felhasznált *segítő energiák* voltak:

- a) az elektromos energia alkalmazása közben keletkező meleg;
- b) egyes chemiai reakciók.

Így égés alkalmával, ha levegőben ég el valami, salétromsavnyomok keletkeznek.²

Kolloidoldatok segélyével azért kísérleteztem, mert reakciógyorsítás ezen a folyamatnál sem volt alapelvben lehetetlen. Ha ugyanis a katalitikus hatásokat közbenső reakciókkal magyarázzuk, akkor itt is föltételezhetünk ilyet és a kérdés nagy ipari fontossága kötelességünké teszi az ily irányú vizsgálatot is.

Vizsgálataimnál a reakció lefolyását kétféle módon kísértem elősegíteni:

1. A töménység növelésével;
2. külső energiamentiségek hozzájuttatásával.

A *töménységet* úgy növeltem, hogy reakcióitérnek leginkább nagyfelületű kolloid-oldatot alkalmaztam és a gázáramlás gyorsításával is megpróbálkoztam. Az első út jó volt, a másik nem vezetett eredményhez.

Külső energiamentiség hozzáadását melegítéssel próbálkoztam megvalósítani, de ez nem volt jó. Melegítésre ugyanis az oldatok legtöbbje koagulál, másfelől a gázok abszorpcziós hányadosa is csökken.

A kísérleteimnél *használt gázelegy* összetétele nitrogén és oxigén egyenlő térfogatú elegye volt. A gázok összetételét H e m p e l³ szerint lúgos pirogallol-oldattal ellenőriztem.

Katalizátorjaim voltak: Kolloid *ferrioxid* De bray⁴ előírása szerint, Z s i g m o n d y-féle⁵ *kolloid arany-oldat*, C a s t o r o⁶ *platinasolja* és *mangán-peroxid*sol De i s s⁷ szerint.

A *vanádiumpentoxid*solokat is használtam. Ennél az irodalomban megadott előírások szerint nem tudtam eljárni, ezért módosítottam készítési módját.

Kétféle vanádiumpentoxidsol van. A vörös és a sárga módosulat. Az utóbbi nem állandó, állás közben lassan átmegy a vörös módosulatba, amint ezt kísérleteim során megfigyelhettem.

¹ Közlemény a Kir. József-Műegyetem Általános Chemiai Laboratóriumából.

² Lásd H o s v a y: Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn. VII, 410 (1889.)

³ C l a s s e n: Ausgew. Methoden d. anal. Chemie, II. Bd, 8. oldal.

⁴ S v e d b e r g: Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. 260. oldal.

⁵ Z s i g m o n d y: Kolloidchemie. Leipzig. 1914, 94. oldal.

⁶ Zeitschrift f. anal. Chemie 41, 126—131 (1904).

⁷ Zeitschrift f. Chemie u. Ind. d. Kolloide 6, 69 (1910).

A Wegelin-féle eljárás¹ szerint próbáltam vanádiumpentoxidot előállítani. Szerinte 0.3—0.5 g olvasztott vanádiumpentoxidot 1—2 cm vízzel achátmozsárban $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ óra hosszat dörzsöljük. A sárga terméket felhígítjuk vízzel és leszűrjük. Az oldat elég állandó. Az eljárás szerint készített kolloid azonban nagyon zavaros volt.

Az eljárást úgy módosítottam, hogy a Wegelin-féle szüredéket forraltam $\frac{1}{4}$ óráig, ezután felhígítottam 3—4-szeresére desztillált vízzel, ilyen módon szép sárga oldatokat kaptam.

Kísérleteimnek végrehajtása:

A gázelegyet az aczélbombából redukáló szelepen át juttattam a reakcióterbe. A reakcióter a szénelemzésnél használt kétkétes káli-készülék² volt és a gázelegy az oldaton apró buborékokban megy át. Az eltávozó gázt az esetben eltávozó nitrogénoxidok visszatartása céljából még tömény ferroszulfát oldaton is áthajtottam, amely ugyancsak egy „káli-készülék”-ben volt elhelyezve.

A gázáram sebességét mérőcsővel időnként megállapítottam. A keletkezett nitrogénoxid mennyiségét Romijn³ jodometriai módszerével mértem.

A vasoldat, platina- és aransóval végzett kísérleteimnél a minőségi elemzés szerint az eredmény negatív volt. A mangánoxid- és vanádiumpentoxidoknál a salétromsavreakció pozitív volt.

A talált eredmények a következők:

Kísé- let száma	Alkal- mazott kolloid	A gáz összeté- tele térf. %		Idő- tartam órák- ban	Áram- lási seb- ség cm ³ - min.	Hasz- nált kol- loid gr.	Átment gáz- mennyiség		Talált NO cm ³	Átala- kult N ₂ cm ³	Ki- hasz- nálás (N ₂ %)	Hő- fok C ^o
		O ₂	N ₂				cm ³ - ben	ebből N ₂				
1.	Mangán- pentoxid	49.8	50.2	29	9.37	70.27	16309	8187	15.0	7.5	0.091	18 ^o
2.		49.8	50.2	26	6—7	64.5	12319	6184.5	2.0	1.0	0.016	50 ^o
3.		49.8	50.2	18 $\frac{1}{2}$	7—18	63.85	14902	7481.2	2.40	1.20	0.016	80 ^o
4.	Vanád- pentoxid	49.8	50.2	27	4.47	38.61	6354	3189	26.0	13.0	0.407	18 ^o
5.		49.8	50.2	27 $\frac{1}{4}$	9.87	67.56	16137	8102	5.25	2.62	0.063	18 ^o
6.		49.8	50.2	26	5.0	69.79	5827	3425	3.19	1.54	0.045	50 ^o
7.		49.8	50.2	18	6.4	54.9	6932	3479	3.44	1.72	0.049	80 ^o
8.		49.8	50.2	18 $\frac{1}{2}$	6.25	60.9	6847	3437	3.20	1.60	0.049	0 ^o
9.	Wegelin f. V ₂ O ₅	49.8	50.2	62.5	1—3	50.0	5839	2735	1.96	0.98	0.035	18 ^o
10.	2 hónapos V ₂ O ₅ -sol	52.7	47.3	48	3—9	61.03	20928	9887	1.20	0.60	0.006	18 ^o
11.		52.7	47.3	24	5—12	60.02	35760	16981	1.4	0.7	0.004	18 ^o
12.		52.7	47.3	48	3—4	57.22	10560	4990	1.0	0.5	0.010	18 ^o

A vizsgálatokból levonható eredmények:

1. Oxigén és nitrogén kolloid vanádiumpentoxid és magánperoxid-solok hatására kis mennyiségben egyesülnek nitrogénoxiddá.

¹ Kolloid Zeitschrift XIV. 66—68 (1914).

² Treadwell: Lehrbuch d. anal. Chemie, II. köt. 6. kiadás 349. lap.

³ Classen: Ausgew. Methoden d. anal. Chemie, II. köt., 476. lap (1903).

2. Hőemelkedés a mangánperoxidra hátrányos, a vanádiumpentoxidsol hatására a hőmérséklet változtatásának úgyszólván nincs befolyása.

3. A vanádiumpentoxidsol állás közben polimerizálódik, átmegey a vörös módosulatba, melynek a katalitikus hatása csaknem zérus. (10—12. sz. kísérletek.

* * *

Végezetül kedves kötelességet teljesítek, midőn Szarvassy Imre dr. műegyetemi ny. r. tanár úrnak köszönetet mondok a sok jó tanácsért, melylyel munkám közben támogattott. A dolgozat 1914. nyarán készült el, közzétételét 1918. június 20-ig tartó orosz hadifogságom akadályozta meg.

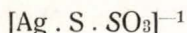
A komplex thioszulfátok.

Irta: *Szilágyi Gyula* (Kolozsvár).

A thioszulfátok úgy foghatók fel, mint átmeneti vegyületek a szulfátok és pentaszulfidek, illetve tetrathioszulfátok¹ között; mit legjobban a nevezett vegyületcsoportok általános képletei szemléltetnek:

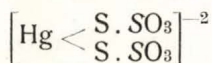


A kénnek azon sajátága, hogy nehéz és nemes fémekkel „aionogén“ kapcsolatba lép,³ a nevezett fémek thioszulfátjait komplex sók alkotására teszi hajlamossá. Ezen alapszik az ezüstkloridnak nátriumthioszulfát oldatban való oldhatósága. Ilyenkor az:



összetételű és feltűnő még, ^{1/320000} hígításban is érvényre jutó édes íze által jellemzett komplex aniónt tartalmazó nátriumezüsthioszulfát keletkezik.

Ugyancsak hasonló okokra vezethető vissza a higanyoxid oldhatósága nátriumthioszulfátban nátriumhidroxid keletkezése közben. A keletkező és szintén erősen édes fémes ízű nátriummercurithioszulfátban a következő:



összetételű komplex aniónt kell elgondolnunk.

¹ Th an: A kísérleti chemia elemei II., 908. 1.

² Werner: Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie 3. kiadás, 163. 1.

³ Werner azon affinitás hatást, melynek telítési értéke a H vagy azzal egyenértékű egyszerű illetve összetett gyökökével fejezhető ki, „fővegyértéknek“ (jele „—“) nevezi, a dolgozatomban később említendő „mellékegyértékkel“ (jele „...“) szemben. A fővegyértékeltődésnél két eset lehetséges:

a) A gyökök kapcsolódását egy negatív elektrónnak egyikről a másikra való áthelyezése előzi meg. A legegyszerűbb ily vegyület sémája:

Me — X^(e), hol X a negatív gyök, (e) pedig az eredetileg Me neutrális, s a folyamat alatt pozitív iónná vált gyökhöz tartozó negatív elektrón. A kapcsolat „aionogén“.

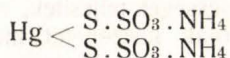
b) Egyszerű affinitásbeli összeköttetés; melynél (e) eredeti helyén marad a kapcsolódás után is:

Me^(e) — X — „aionogén“ kapcsolat.

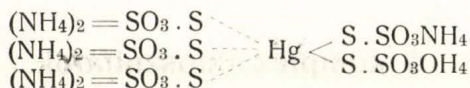
A mondottakból következik, hogy elektrolótos disszociációnál az iónokra való hasadás csakis „aionogén“ kapcsolat helyén következik be.

Bővebbet Werner munkája 64—72. lapjain.

Mint a fenti szerkezeti képletekből kitűnik az „aionogén“ kapcsolatot a thioszulfátmaradék szulfhidrátcsoportjának kénatómjánál tétélezzük föl; melylyel összhangzásban van jelen dolgozatomban később tárgyalandó vegyületek egy némely viselkedése. Az egyszerűbb komplex thioszulfátok molekuláihoz additíó révén még további thioszulfát molekulák kapcsolódhatnak, minek folytán bonyolultabb összetételű vegyületek keletkeznek. Így 1 mol ammóniummercurithioszulfáthoz:

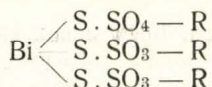


3 mol ammóniumthioszulfát, miáltal az alábbi szerkezetű:

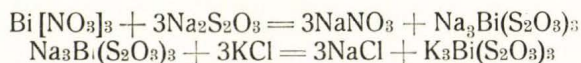


vegyület keletkezik, melyben már három mellékvegyértékeltitődést¹ vagyis azon affinitásbeli hatást kell föltételeznünk, amely önálló molekulák gyanánt is létező gyökök közt létesít kapcsolatot.

A háromvegyértékű elemi gyökök közül elsőnek a bizmut komplex thioszulfátjait tanulmányozták. Szerkezetük:



hol R egyenértékű gyököt jelent. Az első ilyenemű és pedig kálium vegyületet Carnot² állította elő 1876-ban. Megfigyelte, hogy ha bizmutnitrát oldatához nátriumthioszulfátoldatot adunk, úgy az oldat vízzel és alkohollal való felhígításra nem zavarosodik meg. Így oldat meglehetősen bomlékony s belőle bizonyos idő múlva bizmutszulfid válik le. Káliumsókkal sárga, Ba, Sr sókkal fehér csapadékot a. i. Na, NH₄, Li, Ca, Mg, Al, Fe, Mnsók oldatára nem reagál. A káliumvegyület keletkezése káliumklorid alkalmazása esetén a következő:



egyenletek értelmében folyik le.³ A keletkező káliumsó vízben aránylag könnyen oldódik; alkoholban oldhatatlan lévén, a vizes oldatból vele sárgászöld tús kristályok alakjában tökéletesen leválasztható, minélfogva Carnot a nátrium bizmutthioszulfát alkoholos oldatát a kálium meghatározására és nátriumtól való elválasztására ajánlotta. Az eljárás szerint a káliumbizmutszulfátot leszűrjük, az alkohollal kimosott csapadék vizes oldatából ammóniumszulfiddal a bizmutszulfidot leválasztjuk s utóbbi súlyából a káliumot kiszámítjuk.

Ez irányban további kísérletekét Pauly⁴ végzett, azonban kielégítő

¹ Werner: Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie, 3. kiad., 64. lap.

² Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1434. 1.

³ Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. V. kiad., I. 45. 1.

⁴ Zeitschrift für analytische Chemie 1897. 152. 1.

eredmény nélkül. Weber¹ és Campari² e reakciót a kálium kimutatására használják, előbbi stöchiometriás arányban készített bizmutnitrát és nátriumthioszulfát oldatokból mintegy 1—2 cseppet összeöntve, azokat 10—15 cm³ abszolút alkohollal hígítja s az esetleges és nátriumthioszulfátból eredő megzavarosodást víznek cseppenkénti hozzáadásával tünteti el. Az így keletkezett oldathoz a káliumra vizsgálálandó folyadékot cseppenként adja hozzá.

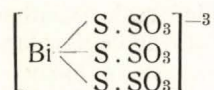
Hauser vizsgálatai szerint³

1 g KCl	---	250 cm ³ -ben igen éles
1 g KCl	---	500 cm ³ -ben nem megbízható
1 g KCl	---	1000 cm ³ -ben hasznavehetetlen

reakciót ad s így a közönségesen használatos módszerekkel szemben nem nyújt előnyöket.

F. Küster W. és Grüters M.⁴ a kálium mennyileges meghatározását oda próbálták módosítani, hogy a leszűrt káliumbizmutthioszulfátot alkohollal való kimosás után vízben oldották s benne a thioszulfátmaradékot keményítőindikátor használata mellett jóddal titrálták, vagy pedig ismert mennyiségű és titerű nátriumthioszulfátoldatot használtak a leválasztásra s annak fölsőlegéből következtettek a kálium mennyiségére. Utóbbi módszert már Carnot ajánlotta. Nevezett szerzők vizsgálataiból azonban kitűnt, hogy a káliumbizmutthioszulfát egyáltalán nem alkalmas a káliumnak nátriumtól való elválasztására és mennyileges meghatározására; mivel a leváló csapadék mindig több-kevesebb, de mérhető mennyiségű nátriumvegyületet is tartalmaz, mely utóbbinak mennyisége az oldat összetételétől függ s a káliumsó elegye gyanánt van jelen.

Az előbbi analitikai jellegű vizsgálatok vezettek a bizmuth komplex thioszulfátjainak bővebbi tanulmányozására. E-re irányuló vizsgálatokat Hauser O.⁵ végzett s a nátrium, kálium, rubidium, caesium és bárium-sót előállította. A bennök foglalt:



komplex csak nagyon kevésé állandó, igen kismértékben már víztől is bomlik bázisos bizmutthioszulfát keletkezése közben, alkaliák azonnal megbontják s bismuthidroxid keletkezik. Az említett sók vizes oldatából már aránylag rövid idő múlva bizmutszulfid válik le.

A nátriumsó N₃Bi(S₂O₃)₃ stöchiometriás arányban elegyített bizmutnitrát és nátriumthioszulfát tömény oldatának — 15C⁰-ra való leütésénél olajos cseppek alakjában válik le. Agyaglemezen kénsav fölött átkristályosodik. Narancssárgaszínű, bomlékony, 50 térfogatszázalékos alkoholban jól oldódó anyag.

A káliumbizmutthioszulfát K₃Bi [S₂O₃]₃ · 1/2H₂O bizmutklorid, káliumklorid és nátriumthioszulfát tömény 8C⁰-ra hűtött oldatainak elegyítésekor jól kifejlődött szalmaszárga kristályokban válik le. Tisztítás céljából egymásután

¹ Ugyanott.

² Ugyanott.

³ Chem. Centralblatt 35, 1—10 l.

⁴ Zeitschrift für anorganische Chemie 36—32⁵—31.

⁵ Über Wismuthalkalithiosulfate. Zeitschrift für anorganische. Chemie, 35, 1—10.

több ízben vízben oldva alkohollal leválasztandó. Teljesen tiszta állapotban hónapokig bomlás nélkül eláll, ha azonban csekély fokú szennyezést [HCl, BiOCl-t] tartalmaz, úgy már egy nap múlva bomlani kezd. Víz aránylag kevésbé oldja; 50 térfogatszázalékos alkoholban oldhatatlan.

Két különböző bizmutrubidiumthioszulfát ismeretes. Egy sárgásszínű $Rb_3Bi[S_2O_3]_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ és egy barnaszínű $Rb_3Bi[S_2O_3]_3 \cdot H_2O$, előbbi bizmutklorid, rubidiumklorid és natriumthioszulfát oldatának elegyéből körülbelül két-háromszoros térfogatú alkohollal választható le; míg a barnaszínű, a sárgának oldásra nem elegendő mennyiségű jeges vízzel való kezelése révén állítható elő. Kristályalakjuk különböző.

A kálium- és rubidiumvegyületnél állandóbb caesiumsó caesiumnitrátból kiindulva hasonló módon állítható elő. Összetétele a $Cs_3Bi[S_2O_3]_3$ képletnek felel meg. Sárga kristályos por.

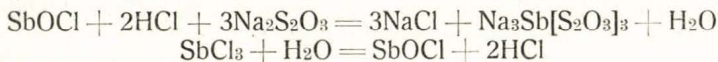
Végül báriumbizmutthioszulfát $Ba_3[Bi(S_2O_3)_2]$ báriumchlorid, bizmutklorid és nátriumthioszulfát összeelegyített oldataiból alkohollal választható le. Nem tisztítható, mivel aránylag gyorsan bomlik, s ennél fogva mindig kevés báriumthioszulfátot is tartalmaz. Bomlásakor bizmutszulfid és bárium-szulfát keletkeznek. Nehéz fémvegyületek, minők az ólom, higany és réz-sók nem ismeretesek; ha azokat a nátriumbizmutthioszulfát oldatából cserebomlás révén akarjuk előállítani, úgy a reakció sokkal komplikáltabb s részben a megfelelő fémek thioszulfátjai keletkeznek.

Hauser fentebb említett dolgozata végén megjegyzi, hogy az általa előállítottakkal hasonló szerkezetű vegyületeket valószínűleg az antimon is alkot. Célomul ezek előállítását és tanulmányozását tűztem ki.

A bennök föltételezendő és $Sb(S_2O_3)_3^{3-}$ összetételű komplex aniont „stibiothioszulfát“ névvel nevezem.

Nátriumstibiothioszulfát $Na_3Sb(S_2O_3)_3$

Úgy látszik ezen vegyület csak oldatban létezhetik, amennyiben a megfelelő bizmuthegyülettel való analógia alapján fenti képletet kell tulajdonítanunk ama komplex sónak, mely akkor keletkezik, amikor antimonklorid oldatot vízzel felhígítunk s a keletkező és antimonoxidkloridból álló csapadékot tömény nátriumthioszulfátoldat hozzáadásával eltüntetjük. A csapadék ilyenkor teljesen feloldódik. A reakció valószínűleg az alábbi:

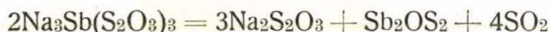


egyenletek értelmében folyik le. Az oldatban egy komplex anion jelenlétét bizonyítja még ama körülmény is, hogy antimonklorid és nátriumthioszulfát-oldatok elegyét felhígításánál a hidrolízis nagyon csekély. Ha $5 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$ nátriumthioszulfátoldathoz ugyancsak 5 cm^3 sósav segélyével oldott és az antimonra nézve tizednormál antimonklorid-oldatot adunk s az így nyert elegyet 100 cm^3 -re tehát tízszeres térfogatra hígítjuk, úgy a zavarosodás csak elenyészően csekély, míg ha $5 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$ antimonklorid-oldatot magában 100 cm^3 -re hígítunk, az antimon úgyszólván összes mennyisége a leváló csapadékban van, amennyiben az oldatban kénhidrogénnel csak elenyésző csekély mennyiségben mutatható kf.

A nátriumstibiothioszulfát tehát oldatban minden valószínűség szerint létezik, elkülönítését azonban vízben való jó oldhatósága és rendkívül gyors

bomlékonysága gátolja, úgy, hogy arra vonatkozó kísérleteim eredményre nem vezettek.

A nátriumstibiothioszulfát előállítását, illetőleg, oldatának alacsonyabb hőmérsékleten való bepárolgatása sem vezet célhoz, mivel az közönséges hőmérsékleten elég rövid idő múlva; forrolásnál azonnal, a következő:



egyenletek értelmében antimonoxidszulfid és kéndioxid keletkezése közben elbomlik.¹ Az oldat színe eközben világossárga, a később leváló csapadék pedig okkernarancssárga, narancsvörös, végül sötétbordóvörös lesz.

Káliumstibiothioszulfát $\text{K}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$.

Előállításához 3·20 g antimonsesquioxidot 10 cm³ 1·12 fajsúlyú sósavban oldottam s ez oldatot 4·97 g káliumkloridnak 20 cm³ és 15·50 g kristályos nátriumthioszulfátnak 30 cm³ vízzel készült és előzetesen összeegyített oldatához öntöttem. Az oldatban pár pillanat múlva megindult a kristályosodás. Igen szép, tűalakú, egyes központokból súgarasan kiinduló kristályok keletkeztek, melyeknek növekvése úgyszólván szemmel követhető volt, bizonyos idő múlva az egész oldat kocsonyaszerűvé vált, ekkor szívótölcséren gyorsan leszívtam s az anyalúgot külön félretettem. A leszűrt kristályos tömeget abszolút alkohollal háromszor kimostam s agyaglemezre kentem. Végül a még anyalúgban levő sót az oldathoz egyenlő térfogatú 96⁰/₀-os alkohol hozzáadásával kicsaptam, mire az mint pelyhes-kocsonyás fehér csapadék váltott le, melyet alkohollal szintén kimostam s agyagtányéron szárítottam.

Az ily módon nyert és egyesített sőtömegeket tisztítás céljából az oldásra éppen csak elegendő mennyiségű vízben oldottam s ez oldatból egyenlő térfogatú 96⁰/₀-os alkohol segítségével leválasztottam. A leszűrt és alkohollal kimosott csapadékkal eme műveletet még kétszer ismételttem. Végül az így tisztított anyagot légritka térben kénsav fölött szárítottam. Termelési hányad:

1. Az oldatból alkohol hozzáadása nélkül kiválott kristályos anyag	4·53 g
2. Alkohol hozzáadására leváltott kocsonyás pelyhes csapadék	4·05 „
Összesen	8·58 g

a számított 12·70 helyett, vagyis 67·5⁰/₀.

A vizes oldatából kristályosodott só tisztán fehér, selyemfényű, a finom szálás aszbeszthez nagyon hasonló tűalakú kristályokból áll; az alkohollal lecsapott fehér porszerű tömeg mikroszkóp alatt teljesen egynemű apró tűalakú kristályokból állónak látszik. Kristályvizet nem tartalmaz, légszáraz állapotban mintegy 1·2⁰/₀-nyi nedvesség tartalma van, melyet vákuumban kénsav vagy foszforpentoxid fölött elveszít.

Az anyag elemzését tisztított és vákuumban kénsav fölött kiszárított részletéből végeztem.

¹ V. ö. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5. kiad., II., 183. l.

Az elemzés eredményei az alábbi táblázatban vannak csoportosítva ezekből kitűnik, hogy anyagunk összetétele a $K_3Sb[S_2O_3]_3$ képletnek megfelel.

Lehányt anyag g	Mért Sb_2S_3 g	Sb %-okban	Sb képletből számítva %-okban	Mért K_2SO_4 g	K %-okban	K képletből számítva %-okban
0.518	0.1699	20.85	20.94	0.2661	20.52	20.43
0.5710	0.1670	20.88		0.2638	20.73	

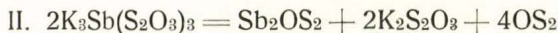
Vízben aránylag jól oldódik, vizes oldatának hígításakor csak igen csekély fokú zavarosodás keletkezik, ami antimonoxid illetőleg bázisos thioszulfát keletkezésére mutat. 10%-os ammóniumklorid-oldatban oldva utóbbi még felhígítására is majdnem teljesen tiszta marad s antimonoxid-klorid keletkezéséből eredő zavarosodás alig van. A hidrolízis ezen alacsony foka az $Sb(S_2O_3)_3^{-3}$ összetételű komplex anión fölvételeit igazolja.

Oldatából ammóniumhidroxid-oldat az antimont oxidhidrát alakjában mennyilegesen leválasztja s a csapadékról leszűrt folyadékban kéndioxidgennyel nyoma sem mutatható ki. Hasonló hatása van természetesen az ammóniához közelálló erősségű lúgoknak is.

A káliumstibiothioszulfát tiszta állapotban és szárazon eléggé állandó, vizes oldatban ellenben aránylag gyorsan bomló vegyület, a reakció sebessége állandó hőmérsékleten elsősorban az oldat töménységéből függ; közönséges hőfokon aránylag lassú, forralásra rendkívül meggyorsul s ez alatt a folyadékban kezdetben vörössessárga- később narancs-, végül sötétbordó-vörösszínű csapadék keletkezik kéndioxid fejlődése mellett. A reakció lefolyását az ezüstthioszulfát bomlásának példájára¹ a



vagy pedig az alábbi:



egyenlet² szemlélteti. Utóbbi folyamat a nátriumstibiothioszulfát bomlásával azonos.

Hogy a valóságnak melyik felel meg, azt a csapadékban a kénnek, a folyadékban pedig a szulfát iónnak pozitív vagy negatív értelemben való kimutatása dönti el. Mennyilegesen a kérdés a keletkező kéndioxid mennyiségének meghatározásával volna eldönthető.

A kéndioxid meghatározására irányuló kísérleteim nem vezettek eredményre minek oka abban keresendő, hogy a reakció még forralásnál sem teljes, amennyiben, mint arról később meggyőződtem, a csapadékról leszűrt folyadékból állás közben újabb mennyiségű antimonszulfid válik ki, kén-

¹ Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 7. kiad., 365. l.

² Ugyanazon mű 7. kiad., 229. l.

dioxid fejlődése közben. A reakció teljessé a Norton vizsgálatai¹ szerint csak nagyobb nyomás mellett, mintegy 120—140 C⁰-nyi hőmérsékleten válik.

Így a fölvetett kérdés eldöntésére más módhoz kell folyamodnunk. Erre vonatkozólag legbiztosabban a keletkező csapadék elemzése vezet célhoz. Meg kell tehát állapítanunk, hogy az antimon-szulfid illetőleg oxiszulfidból áll-e s ezzel a dolog kielégítő megoldást nyer. E célból 5 g anyagot 200 cm³ vízben oldva, fölforraltam, a keletkező vörös csapadékot leszűrtem, forró vízzel jól kimostam, előbb agyaglemezen, majd vákuumban foszforpentoxid fölött 24 órán szárítottam.

Elemzési eredményeim a következők:

Lemért anyag g	BaSO ₄ súlya g	S % -okban	Lemért anyag g	SbO ₂ súlya g	Sb % -okban	Antimon- és kénatóm aránya
0.5362	0.6844	17.53	0.3078	0.2830	72.61	$\frac{Sb}{S} = \frac{1}{1.10}$
0.4802	0.6140	17.56	0.4227	0.3890	72.68	$\frac{Sb}{S} = \frac{1}{1.10}$

Az antimon és kénatóm aránya az oxiszulfidban $\frac{1}{1}$ lévén, a vizsgált csapadék legnagyobbbrészt oxiszulfidból állónak bizonyult s így bebizonyítottnak tekinthető, hogy káliumstibiothioszulfát bomlása a II. egyenlet értelmében folyik le. Ezzel egyezik az a tény is, hogy az oxiszulfidról leszűrt oldatban szulfidion csak igen kis mennyiségben mutatható ki.

A káliumstibiothioszulfát vizes oldatának jodometrikus közvetlen titrálása még megközelítőleg hasznavehető eredményeket sem nyújt. Ha azonban titrálás előtt az antimont ammóniával leválasztjuk, úgy teljesen kifogástalan értékeket kapunk.

Ez eljárásnál a lemért anyagot 200 cm³-es mérőlombikban vízben oldottam, hozzáadtam 10 cm³ tömény ammóniumhidroxid-oldatot s a lombikot a jelleg feltöltve összeráztam. A folyadékot a kiválot antimon-sesquidról száraz szűrőn leszűrtem s a tiszta oldatból 50 cm³-t kénsavval megsavanyítva 10 cm³ 10%-os káliumjodid oldat hozzáadása után n/10 káliumbijodát-oldattal titráltam. 1 cm³ KH[J₃O₃]₂ = 0.011214 g S₂O₃.

Lemért anyag g	Titrláshoz elhasznált n/10 KH[J ₃ O ₃] ₂ cm ³	(S ₂ O ₃) ⁿ g	(S ₂ O ₃) ⁿ %	(S ₂ O ₃) ⁿ % K ₃ Sb[S ₂ O ₃] ₃ képletből számítva
0.9807	12.85 (négyyszer veendő)	0.5763	58.77	58.60
0.8565	11.20 (négyyszer veendő)	0.5023	58.65	

¹ Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. Zeitschrift für anorganische Chemie 28., 1901., 223. I.

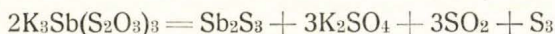
Ez utóbbi eredmények szintén a főlvevett $K_3Sb(S_2O_3)_3$ tapasztalati képlet helyességét bizonyítják.

A vegyület szerkezeti képletét kétféle alakban írhatjuk föl:



Első esetben az antimon kénhez, a másodikban oxigénhez van kötve.

Tekintettel arra, mint azt dolgozatom bevezetésében említettem, hogy a thioszulfátmolekula szulfhidrátkénje „aionogén“ kapcsolódásra hajlamos s az antimon a komplex anionban van, az I. számú képletet kell helyesnek tekintenünk. Bizonyítékul csakis a vegyületnek magasabb hőmérsékleten bekövetkező bomlását tekinthetjük. Ha a káliumstibiothioszulfátot száraz desztilláczióznak vetjük alá, úgy az már 100—110 C⁰-nyi hőmérsékleten megsárgul, majd további óvatos hőmérsékemelésre megvörösödik, végül szürkésfekete lesz. Közben kénszublímát és kéndioxid fejlődik. A reakciót a



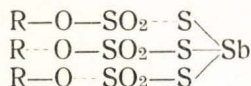
egyenlettel fejezhetjük ki s az helyes, ha tényleg antimonszulfid keletkezik s annak mennyisége az egyenletből számítottnak megfelel.

Ennek eldöntésére az anyag lemért mennyiségét porcelláncsónakban nitrogénhőmérővel ellátott égetőcsőbe helyeztem s abból száraz széndioxidgáz áramával a levegőt teljesen kiűzve 280—300 C⁰ között mintegy 1 órán át hevítettem. A bomlás aránylag gyorsan végbement. A széndioxidgáz áramában lehült anyagot a csónakból főzőpohárba átvive, mintegy 150 cm³ vízzel jól kifőztem s a vizes oldatban a szulfátion jelenlétét megállapítottam. A visszamaradt szürkésfekete csapadékot 100 C⁰-on szárított szűrőn leszűrtem, forró vízzel jól kimostam s 100 C⁰-on állandó súlyig szárítva mértem. A csapadék lemért részletéből annak antimon tartalmát határoztam meg, az anyagot a már leirt módon előkészítve az antimont dioxid alakjában mértem.

Lemért anyag g	Egyenletből számított Sb ₂ S ₃ g	Szürkésfekete csapadék súlya g	Analizishez lemért csapadék	Lemért SbO ₂	Sb %-a csapadékban	Sb % Sb ₂ S ₃ -ban
1·2030	0·3523	0·3502	0·3172	0·2859	71·50	71·42
1·4235	0·4169	0·4176	0·3550	0·3220	71·50	

A közölt adatokból kitűnik, hogy a káliumstibiothioszulfát hőokozta bomlása, a főltelezett egyenlet szerint folyik le s a keletkező szürkésfekete anyag antimontrisulfidból áll. Összevetve ezt a körülményt azon strukturchemiai elvvel, hogy bomlások és egyéb chemiai átalakulásoknál a molekulaszerkezetben éppen csak a szükségelt lehasadások és atómáthelyeződések történnek meg az I-el jelzett szerkezeti képletet kell helyesnek tartanunk, mely szerint az antimon közvetlenül a szulfhidrátkénhez van kötve; mivel a II. képlet főlvétele esetén a káliumszulfát és antimonszulfid keletkezését az oxigén és szulfhidrát kénatomok, vagy pedig az antimon és káliumatómoknak helycserejének kellene megelőznie.

Ezen alapon a stibiothioszulfátok szerkezetét általánosságban:



képlet fejezi ki, melyben R egyvegyértékű kationt jelent.

Rubidiumstibiothioszulfát $\text{Rb}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$.

Előállítás a káliumsóéhoz hasonló módon történt. 1·24 g kristályos antimonkloridot 10 cm³ féltöményre hígított sósavban oldottam és ez oldatot körülbelül 5%-ra hűtve 10 cm³ vízben oldott rubilliumklorid és 4·1 g nátriumthioszulfátnak 15 cm³ vízben készült, ugyanúgy lehűtött és összeegyeztet oldatába öntöttem, mire abban éppen úgy, mint a káliumsó esetében gyors kristálykiválás indult meg. A keletkezett kristályos csapadékot szívópalaczk segítségével szűrtem s 96%-os alkohollal párszor kimostam.

Az anyalúgból ugyanannyi térfogatú alkohol hozzáadására fehér, kissé kocsonyás csapadék váltott le, mely aránylag gyorsan gyenge sárga színt vett föl. Utóbbit szintén leszűrtem s alkohollal kimostam.

A két csapadékrészletet agyaglemezen való szárítás után egyesítettem s tisztítás céljából kevés vízben oldva alkohollal kimosott és újra oldott anyaggal eme műveletet ismételttem, végre az anyagot előbb anyaglemezen, majd légritka térben foszforpentoxid fölött teljesen kiszáritottam.

Termelési hányad: 2·44 g., a számított 3·93 g. helyett, vagyis 62·0%.

A vizes oldatából kristályosodott rubidiumstibiothioszulfát a megfelelő káliumsóhoz rendkívül hasonlít, fehér, gyengén selyemfényű, pelyhes aszbesztszerű igen finom tűk kristályos anyaga.

Az alkohollal leválasztott fehér porszerű tömeg, mely azonban rövid idő múlva gyengén sárgaszínű lesz. Mikroszkóp alatt teljesen egynemű, nagyon finom tűalakú kristályok halmazának látszik.

Kristályvizet nem tartalmaz. Vízben gyenge savanyú kémhatással jól oldódik s oldhatósága amennyire a tájékoztató kísérletekből következtethetem a káliumsóénál valamivel nagyobb. 50 térfogatszázalékos alkoholban szintén nehezen oldódik s egyéb chemiai sajátosságait tekintve a káliumsóval teljesen azonos vegyület.

Elemzési adataimat a következő táblázat foglalja össze:

Lemért anyag g	Mért SbO ₂ g	Sb %-okban	Sb %-okban képletből számítva	Mért. Rb ₂ SO ₄	Rb %-okban	Rb %-okban képletből számítva
0·6534	0·1406	16·99	16·85	0·3694	36·17	35·97
0·5882	0·1250	16·78		0·3284	35·72	

A közölt adatok az $\text{Rb}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ képlet helyes voltát bizonyítják.

Caesiumstibiothiosulfát $\text{Cs}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$.

Caesiumkészítmények hiányában nem kísérhettem meg előállítását. Létezése, tekintve a caesiumsók és a rubidium valamint kálium megfelelő sóihoz való igen nagy hasonlóságát, majdnem biztosnak, legalább is igen valószínűnek mondható.

Báriumstibiothiosulfát $\text{Ba}_3[\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$.

2.54 g kristályos báriumkloridot 10 cm³ vízben, 1 g antimonessesquioxidot 7 cm³ 1.12 fajsúlyú sósavban és 5.17 g kristályos nátriumthiosulfátot 20 cm³ vízben oldva, a báriumklorid oldatát a két utóbbi előzetesen összeelegyített oldatba öntöttem. Semmi változás észlelhető nem volt s csak meglehetősen nagymennyiségű, mintegy hatszoros térfogatú 96⁰/₀-os alkohol hozzáadására vállott le az oldatból fehér kocsonyás csapadék. A leválás ekkor sem volt teljes, az oldat további alkohol hozzáadására újabb csapadékot adott. Az anyagot szívópalaczk segélyével szűrtem s alkohollal kimosva, előbb agyaglemezen, majd légritka térben foszforperenoxid fölött szárítottam. Termelési hányad 1.36 g 4.59 helyett vagis 29.6⁰/₀.

Az így előállított anyag a lecsapás pillanatában fehér, de rohamosan sárgul s ha igen gyorsan dolgozunk is gyengén sárgaszínű. Vizes oldatának színe rohamosan sötétedik, abból okkerszínű csapadék válik le, mely már enyhe melegítésre megvörösödik.

Mikroszkóp alatt egynemű sárga amorf szemcsékből állónak látszik, rajta semmiféle kristályos szerkezet nem fedezhető föl.

Vízben, mint az a termelési hányadok s a lecsapásra felhasznált alkoholmennyiségek összevetéséből kitűnik, jobban oldódik mint a kálium és rubidiumsók s oldata ezeknél sokkal kevésbé állandó. Ezért nem is tisztítható s így elemzésre az eredetileg előállított anyagot kell felhasználnom.

Lemért anyag g	Mért BaSO ₄ g	Ba %	$\text{Ba}_3[\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$ képletből számított Ba %
0.4700	0.2977	37.27	31.09
0.4868	0.3094	37.40	

A közölt adatokból arra következtethetünk, hogy anyagunk aránylag nagy mennyiségű báriumthiosulfáttal keverten váltott le s a kelletténél jóval magasabb báriumtartalom innen ered. E föltevést igazolja az a körülmény, hogy a báriumthiosulfát vizes oldatából alkohollal szintén leválasztható.¹ Így a $\text{Ba}_3[\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$ képlet fölvetelére nézve, a bizmuth megfelelő, s ennyire még nem bomlékony komplex sójára való utaláson² kívül semmi-

¹ L. Abegg's: Handbuch der anorganischen Chemie. II/2, 271.

² Hauser: Über Wismuthalkaliithiosulfate. Zeitschr. für anorg. Chemie. 35, (1903) 1—10.

nemű támpontunk sincs, csak annyi bizonyos, hogy egy báriumot, antimont és thioszulfát maradékot tartalmazó komplex só létezik.

*

A kalcium és stronciumsók előállítását, tekintettel arra, hogy a megfelelő bizmutsók hiánya, valamint az előbb tárgyalt vegyületnek a bárium-bizmutthioszulfáthoz viszonyított sokkal nagyobb fokú bomlékonysága, egyértelműen arra utalnak, hogy az úgy sem sikerül; — nem kíséreltem meg.

Nehéz fémvegyületek és nátriumstibiothioszulfát oldatainak egymásra-hatása révén, még néhány só előállítását megkíséreltem, bár mint Hauser dolgozatából¹ kitűnik, a megfelelő bizmutkomplex sók nem léteznek, s így vizsgálataim már eleve negatív jellegűeknek ígérkeztek.

7·6 gramm réz-szulfátnak 50 cm³ vízben készült oldatát, 9·4 gramm antimonokloridnak 30 cm³ híg sósavban és 31·04 gramm nátriumthioszulfátnak 100 cm³ vízben készült s előzetesen összeelegyített oldatába öntöttem. Fehér pelyhes csapadék keletkezett s ha az oldathoz egyenlő térfogatú 96⁰/₀-os alkoholt adtam, annak mennyisége szemmel láthatóan szaporodott. A csapadék igen gyorsan sárgul, majd gyengén kávébarna színű lesz s ezért gyorsan szürendő. Kimosásra alkoholt használtam, s előbb agyaglemezen, majd légritka térben foszforpentoxid fölött szárítottam.

Termelési hányad 5·9 gramm 33·5 helyett, vagyis 17·6⁰/₀.

Az így előállított anyag világosbarna színű alaktalan por; mikroszkóp alatt egyneműnek látszik és barnássárga amorf szemcsékből áll. Vízben nem oldódik, híg kénsav hidegen nem oldja, forralásnál fekete csapadék keletkezik. Híg sósav jól oldja s ez oldat hatszoros térfogatú vízzel hígítva is aránylag gyenge zavarosodást ad.

Elemzésénél oly módon jártam el, hogy a lemerő anyagot 50 cm³ nátriumszulfidoldattal² forraltam, ezáltal az elbomlott s a benne levő réz-szulfidat, az antimon nátriumthioantimonattá alakult. A csapadékot leszűrtem, forró, kénhidrogénnel telített vízzel jól kimostam s kiszáritva ferdén állított porcellántégelyben levegő hozzájárulása mellett rézoxidá kiizzítottam. A nátriumszulfidos oldat sósavval megsavanyítva antimon-szulfidot adott s így az antimon jelenlétét anyagomban megállapíthattam.

Lemert anyag g	Mért CuO	Cu ⁰ / ₀ -okban	Cu ⁰ / ₀ -okban Cu ₃ [Sb(S ₂ O ₃) ₃] ₂ képletből számítva
0·6961	0·2092	24·00	17·28
0·5618	0·1690	24·03	

Ez adatokból kitűnik, hogy a Cu₃[Sb(S₂O₃)₃]₂ képlet érvényességére nézve semminemű következtetés sem vonhatunk. Az anyag helyes elemzé-

¹ O. Hauser: Über Wismuthalkalithiosulfate. Zeitschr. für anorg. Chemie. 35, (1903) 1—10.

² Készítését I. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 5. kiad., III., 186.

sének akadálya rendkívüli bomlékonysága, mely oknál fogva mindig fertőzvényeket, így cupri, esetleg cuproszulfidot tartalmaz.¹

Végül a mercurikloridnak nátriumstibiothioszulfátra való hatását is megvizsgáltam. E célból 8,2 gramm nátriumthioszulfátnak 25 cm³ vízzel készült oldatát 2,5 gramm antimonkloridnak 5 cm³ 1:12 fajsúlyú sósavval készült oldatával elegyítettem, s ehhez 4,4 gramm mercurikloridnak 25 cm³ 1:12 fajsúlyú sósavban készült oldatát öntöttem. Háromszoros térfogatú alkohol hozzáadására fehér pelyhes csapadék vállott le, melyet a már leírt módon tovább kezeltem. A csapadék igen gyorsan sárgul s agyaglemezen való 1—2 napi állás után felületén szürkésfekete, mozsárban összedörzsölve okkersárga színű lesz.

A higanymeghatározás eredményei a következők voltak:

Lemért anyag g	Mért HgS g	Hg 0/0-okban	Hg 0/0-okban HgS ₂ O ₃ képletből számítva
0,6182	0,4860	67,76	64,14
0,5644	0,4444	67,69	

Anyagunk higanytartalma a mercurithioszulfatéval egyezik, a mintegy 4⁰/₀-nyi eltérés a bomlásából eredő merkuriszulfidtartalmának tulajdonítandó.

Összefoglalás.

Az antimon éppen úgy, mint a bizmut komplex thioszulfátok alkotására hajlamos. Ezek közül a nátriumstibiothioszulfát csak oldatban létképes; a kálium, rubidium és valószínűen a caesiumstibiothioszulfát szilárd alakban is előállítható. A bárium- és rézvegyületek rendkívül bomlékonyak lévén, az általam előállított ilyenmű anyagok összetétele kétséges.

Egyébb nehéz fémekkel alkotott komplex sói, amennyire vizsgálataimból következtethetem, nincsenek.

A stibiothioszulfátok vízben a megfelelő bizmut vegyületeknél² jobban oldódnak és bomlékonyságuk is nagyobb. Általános képletük: R₃Sb(S₂O₃)₂, hol R egyvegyértékű kation. Az antimon a molekulában a thioszulfát csoport szulfhidrátkénjéhez van kötve.

¹ V. ö. I. N o r t o n, Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. Zeitschr. für anorg. Chemie. 28, 1911, 223.

² V. ö. H a u s e r idevágó dolgozatát: Zeitschrift für anorganische Chemie. 35, (1903) 1—10.

A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi november hó 26-án tartott 165. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jelen van: 30 tag és vendég.

1. Weiser István: „*A tengeri-olaj szabad zsírsavtartalmáról és a tengericsira konzerválásáról*“ tartott

előadást, amely folyóiratunk ezen számában jelenik meg. Az előadás-hoz Székely Salamon, Ereky Béla és mások is hozzászólnak.

A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1918. évi december hó 17-én tartott 166. ülése.

1. Zechmeister László tartja meg „*Szintetikus virágfestékek*“ címen nagy érdekességű előadását, amely mindvégig lekötötte a szakosztály figyelmét. Az előadáshoz Ilosvay Lajos szól, aki mintegy 30 év előtt végzett ily irányú kísérlete alapján néhány kérdést intéz az előadóhoz. Úgy az előadás, mint az azzal szerves összefüggésben levő felszólalás és viszontválasz folyóiratunk 1919. januári számában jelenik meg.

2. Maucha Rezső: „*Higitott vizes oldatok benső surlódásáról*“ értekezik. Az előadáshoz Dienesné Götz Irén dr. szól hozzá.

3. A napirend harmadik pontja Szolnoki Imre: „*Az endothermás vegyületekről*“ szóló előadása elmarad.

A napirend kimerültével az elnök jobb, boldogabb újesztendőt kíván a szakosztály tagjainak.

