

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

**BALLENEGGER RÓBERT**  
DOBY GÉZA

**BALLÓ REZSŐ**  
D. GÖTZ IRÉN  
PFEIFER IGNÁC

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
HEVESY GYÖRGY

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTETTE

**INCZE GYÖRGY**

**XXV. ÉVFOLYAM 1919.**

BUDAPEST

MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1919.

A Pesti Lloyd-társulat könyvsajtója.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXV. évfolyam. 1919.

## TARTALOMJEGYZÉK.

	Oldal
Berényi Lajos. Polányi adsorptió elméletének vizsgálata ..	109
Bernard Ernő. A fajlagos (specifikus) forgatótehetség jelentőségéről cukros anyagok vizsgálatánál .. .. .	101
Dienes Lajos. Igen kis mennyiségű CaMg és P térfogatos meghatározásáról .. .. .	13
D. Götz Irén. Folyadékok keverésekor beálló térfogatváltozások okairól .. .. .	25
Incze György. Újabb adatok a kaliumhydrocarbonat alapanyagként való használatához .. .. .	38
Incze György. A súlybüretta története .. .. .	99
Incze György. A térfogatos elemzés mérő-eszközeinek története	145
Jáhn József. Arzénmérgezések .. .. .	89
Lutz Ferenc. Az alkalipyrophosphatok térfogatos meghatározása	96
Polányi Mihály. Vezetőképességet csökkentő hatás és adsorptio lyophil kolloidok oldatában .. .. .	77
Polányi Mihály. Gázreakciók sebességének kiszámítása valószínűség-számítással .. .. .	136
Polányi M. és Mándoki L. A caseinoldatok vezetőképességének okairól .. .. .	33
Pfeifer Ignác és Zechmeister László. Adatok könnyű aromás szénhydrogének pyrogenetikus előállításához .. .. .	139
Rózsa Mihály. A polyhalit természetes előfordulásának megállapítása van't Hoff idevonatkozó vizsgálatainak alapján ..	9
Sipőcz Lajos dr. Az ásványosvíz-forrásokból kiömlő széndioxyd mennyiségének meghatározása és használata .. .. .	37
Weiser István. Magyar mézek chemiai összetételéről .. ..	58
Weichherz József. Tanulmányok az atomelmélet köréből ..	41
Zechmeister László. Szintétikus virágfestékek .. .. .	1

# TÁRGYMUTATÓ.

	Oldal		Oldal
<i>Adsorptio</i> elektrolytoké kolloid oldatokban .....	84	<i>Chlorimetria</i> története .....	151
— kéndioxydé kovasav gelen ..	133	<i>Csapos büretta</i> története .....	160
— lypophyl kolloidok oldatában ..	77	<i>Cukoretetés</i> hatására nyert méz összetétele .....	70
— nitrogéné .....	128	<i>Cukros anyagok vizsgálata</i> .....	101
szénsavé kovasav gelen .....	133	<i>Cumarin</i> , 5,7-dioxy-3-methoxy .....	6
<i>Adsorptió elmélet</i> , Polányié .....	109	<i>Cumarin</i> , 5,7-di(methoxy-acethyl)-3-methoxy .....	5
<i>Aethylen</i> adsorptiója .....	128	<i>Cumarin</i> , 3,5,7-trimethoxy .....	5
<i>Alapanyag</i> kalium hydrocarbonat mint <i>alkalimetriai</i> alapanyag ..	39	<i>Cyanin</i> .....	5
<i>Alkalimetria</i> története .....	154	<i>Cyanidin-chlorid</i> .....	3
<i>Ammonia</i> adsorptiója .....	133	<i>Delfin</i> .....	3
— adsorptiója kovasav gelen ..	133	<i>5,7-di(methoxy-acetyl)-3-methoxy-cumarin</i> .....	5
<i>Akác-mézek</i> .....	63, 64	<i>5,7-dioxy-3-methoxy-cumarin</i> ..	6
<i>Anemometer</i> .....	38	<i>Elektrolyt-adsorptio</i> kolloid oldatokban .....	84
<i>Alkalipyrophosphatok</i> térfogatos meghatározása .....	96	<i>Erdei virágmézek</i> .....	62, 63
<i>Althaein</i> .....	3	<i>Ezüst-meghatározás</i> Gay-Lussac szerint .....	156, 157
<i>Antocyan</i> .....	2	<i>Fajlagos forgatótehetség</i> .....	101
<i>Antocyan-chemia</i> újabb haladása ..	2	<i>Fehérjesók</i> .....	33
<i>Antocyanin</i> .....	3	<i>Fenyőmézek</i> .....	67, 68
<i>Antocyanidin</i> .....	3	<i>Fiehe</i> reakciója .....	74
<i>Antocyanok</i> szerkezete .....	2	<i>Flavon-festékek</i> , sárgák .....	1
<i>Aromás szénhydrogenek</i> pyrogenetikus előállítás .....	139	<i>Flavonol-festékek</i> .....	2
<i>Arzénmérgezések</i> .....	88	<i>Fotydékok</i> keverésekor beálló térfogatváltozások okai .....	24
<i>Ásványviz</i> forrásokból kiömlő széndioxyd mennyiségének meghatározása és használata .....	36	<i>Gázmérő-készülékek</i> .....	37, 38
<i>Atomelmélet</i> köréből tanulmányok ..	41	<i>Gázreakciók</i> sebességének kiszámítása .....	136
<i>Automatikus pipetta</i> Gay-Lussac szerint .....	158	„ <i>Hartsalz</i> ” .....	10, 11
<i>Berthollimetre</i> .....	148, 149	<i>Idaein</i> .....	3
<i>Bibliographia</i> .....	164	<i>Jelzett lombik</i> története .....	161
<i>Büretta</i> , csapos, története .....	160	<i>Kaliumhydrocarbonat</i> alapanyagként való használatához újabb adatok .....	38
— Gay-Lussac-é .....	152, 153, 154		
— Du Pasquier bürettája .....	159		
<i>Calcium</i> igen kis mennyiségű, térfogatos meghatározása .....	13		
<i>Carotin</i> .....	2		
<i>Caseinoldatok</i> vezetőképességének okairól .....	33		
<i>Citometer</i> .....	37		

	Oldal		Oldal
<i>Kaliumhydrocarbonat</i> mint <i>alkalimetriai</i> alapanyag ... ..	39	idevonatközo vizsgalatainak alapjan ... ..	9
<i>Kéndioxyd</i> adsorptioja kovasav gelen ... ..	133	<i>Pyrogenetikus</i> eloallitasa aromas szénhydrogeneknek ... ..	139
<i>Lombik</i> , jelzett, története ... ..	161	<i>Rotamener</i> ... ..	37
<i>Lund</i> reactioja ... ..	61, 74	<i>Ratary-gázmérő</i> ... ..	38
<i>Lyophil kolloidok</i> ... ..	33, 77	<i>Régi mézek</i> ... ..	68
<i>Magyar mézek</i> chemiai összetete- leről ... ..	58	<i>Skala-gázmérő</i> ... ..	37
<i>Magnesium</i> , igen kis mennyiségű, térfogatos meghatározása ... ..	13	<i>Specifikus forgatótehetség</i> ... ..	101
<i>Malvin</i> ... ..	3	<i>Súlybüretta</i> története ... ..	99
<i>Mérőeszközök</i> , a térfogatos elem- zés mérőeszközeinek története ... ..	145	<i>Szakosztályi ülés</i> 23, 40, 75, 76, 105, 106, 107, ... ..	108
<i>Mérőhenger története</i> ... ..	161	<i>Szendioxyd</i> , ásványosvízforrások- ból kiömlő, meghatározása és használata ... ..	36
<i>Méz</i> , egyféle virágról származó — megítélése ... ..	66, 72, 73, 74	<i>Szénhydrogenek</i> , aromások, pyro- genetikus előállítására ... ..	139
<i>Mézek</i> , régiek ... ..	68	<i>Szénsav adsorptioja</i> , kovasav- gelen ... ..	133
— (magyar) chemiai össze- tételéről ... ..	58	<i>Szintetikus virágfestékek</i> ... ..	1
<i>Mohr</i> szorítócsapjának története ... ..	160	<i>Tarlóvirágmézek</i> ... ..	65
<i>Myrtilin</i> ... ..	3	<i>Térfogatos elemzés mérőeszkö- zeinek története</i> ... ..	145
<i>Natriumcaseinat</i> ... ..	33	<i>Térfogatos meghatározás</i> , Ca, MgP, meghatározása ... ..	13
<i>Nekrolg</i> , E ö t v ö s Loránd báróé — Crookes-é ... ..	106, 107	— alkalipyrophosphatok meg- határozása ... ..	96
<i>Önin</i> ... ..	3	<i>Térfogatváltozások okai</i> folyadé- kok keverésekor ... ..	24
<i>Pelargonidin-chlorid</i> ... ..	4, 6	<i>Titrimetria</i> , mérőeszközeinek tör- ténete ... ..	145
<i>Pelargonidin-chlorid-tetra- methyl-aether</i> ... ..	6	<i>Thanit</i> ... ..	11
<i>Pelargonidin-jodid</i> ... ..	6	<i>3,5,7-trimethoxy-cumarin</i> ... ..	5
<i>Pelargonidin</i> keletkezése ... ..	6	<i>Üvegcsapos büretta</i> története ... ..	160
<i>Pelargonidin</i> szintézise ... ..	4	<i>Választások</i> a szakosztályban ... ..	40
<i>Pelargonin</i> ... ..	3	<i>Virágfestékekről</i> ... ..	1
<i>Peonin</i> ... ..	3	<i>Virágmézek</i> ... ..	59, 60
<i>Phosphor</i> , igen kis mennyiségű, térfogatos meghatározása ... ..	13	— erdeiek ... ..	62, 63
<i>Pipetta</i> , története 146, 154, 155, ... ..	158	<i>Vezetőképeséget</i> csökkentő hatás és adsorptio lyophil kolloidok oldatában ... ..	77
<i>Polányi adsorptios elméletének vizsgálata</i> ... ..	109		
<i>Polyhalit</i> , természetes előfordulá- sának megállapítása v a n't Hoff			

## Sajtóhibák 1919. évi április—májusi (4—5.) füzetéből.

Weichherz József „Tanulmányok az atomelmélet köréből“ című dolgozatában a következő sajtóhibák fordulnak elő:

54. oldal alulról 7. sor  $B_n = 1$  helyett  $B_n = 1$ .

57. oldalon a specifikus térfogat  $V_n$  helyett, a megfelelő helyeken, mindenütt  $v_n$  olvasandó.

## NÉVJEGYZÉK.

- B**allenegger Róbert 40  
Balló Rezső 23, 40, 105  
Baur 48  
Benedick 48  
Berényi Lajos 109  
Berkó József 40  
Bernard Ernő 75, 101, 108  
Berthollet 41, 46, 47, 48, 146, 148  
Boyle 41  
Brahm 38, 39  
Buchböck Gusztáv 40  
**C**asamajor 100  
Crookes 107  
**D**alton 45, 46, 47  
Decker H. 4  
Deleuil 99  
Descroizilles 99, 148, 149, 150  
Deville 48  
Dienes Lajos 13, 23  
Doby Géza 40, 108  
Doležalek 32  
Du Pasquier 152  
**F**reyss 39  
**G**ay Lussac 45, 56, 99, 151 és köv.  
Götz Irén 23, 24, 40  
**H**enry 160  
Hevesy György 40, 76  
Homfray 117, 121, 128, 130  
van't Hoff 9  
Hofmann A. W. 93  
**I**losvay Lajos 7, 23, 40, 75, 76, 106  
Incze György 38, 40, 75, 76, 99, 106, 145  
**J**áhn József 88, 108  
Jaumann 48  
Juckenak 101, 108  
**K**norre G. 96  
Kohlrausch 26  
Korpáczy István 40  
Kostanecki St. 1, 2  
Krikler Károly 40  
**L**aqueur 33  
Lavoisier 46  
Lund 61, 74  
Lüning 38, 39  
Lutz Ferenc 96  
**M**ándoki László 33  
Mohr 100, 160  
**N**ernst 26  
**O**stwald 48  
**P**atrick 133  
Pekár Dezső 76  
Pfeifer Ignác 40, 139  
Polányi Mihály 33, 40, 77, 109, 136  
Proust 46, 47  
**R**ex Sándor 40  
Richardson 117, 121, 128, 133  
Richter 46  
Ripper 100  
Robertson 33, 36  
Rózsa Mihály 9, 40  
**S**ackur 33  
Sipőcz Lajos 36  
Sörensen 100  
**T**amman 27, 28, 29, 30, 32  
Tangl Ferenc 87  
Than Károly 11, 38, 39, 99, 100  
Titoff 117, 118, 128, 133  
**U**re 38, 160  
**V**an der Waals 24, 27  
**W**ald 48  
Weichherz József 41, 76  
Weiser István 58, 75, 108  
Welter 148, 151  
Winkler Lajos 39  
Willstätter 2, 3, 4, 6, 8  
**Z**echmeister László 1, 8, 139  
Zsukosz János 71, 72

# 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**

1919. JANUÁRIUS—FEBRUÁRIUS

XXV. ÉVFOLYAM. 1—2. FÜZET

BUDAPEST

MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1919

## TARTALOM.

	Oldal
Szintétikus virágfestékekről. Irta: <i>Zechmeister László</i> ... ..	1
A polyhalit természetes előfordulásának megállapítása v a n't Hoff idevonatkozó vizsgálatainak alapján. Irta: <i>Rózsa Mihály</i> ... ..	9
Igen kis mennyiségű <i>Ca</i> , <i>Mg</i> és <i>P</i> térfogatos meghatározásáról. Irta: <i>Dienes Lajos</i> ... ..	13

### SZAKOSZTÁLYI ÜLÉSRŐL TUDÓSÍTÁS.

A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi januárius hó 28-án tartott 167. ülése ... ..	23
1. <i>Dienes Lajos</i> : <i>Igen kis mennyiségű Ca, Mg és P térfogat meghatározása.</i> —	
2. <i>Götz Irén</i> : <i>Folyadékok keverésekor beálló térfogatváltozások okairól.</i>	

### Előfizetőinkhez!

*Buchböck Gusztáv*: „*Physikai-chemiai mérő módszerek*“ című munkájának közlését felmerült akadályok folytán meg kellett szakítanunk. A hátralévő néhány ívet rövid időn belül megküldjük olvasóinknak.

### Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztést; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



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.

XXV. KÖTET.

1919. JANUÁRIUS—FEBRUÁRIUS

1—2. FÜZET.

## Szintétikus virágfestékekről.

Irta: Zechmeister László.

Növényi festékek technikai alkalmazásának elmúlt a fénykora. Néhányat a megfelelő szintétikus termék szorított ki, mások nem bírták a versenyt, a kátrányfestékek seregével. A növényvilág pigmentkészlete mégis sok kutató figyelmét vonta magára, mert e festőanyagok meglepő kémiai sajátosságai és csak hézagosan földéretett biológiai szerepe egyaránt érdeklődést keltettek.

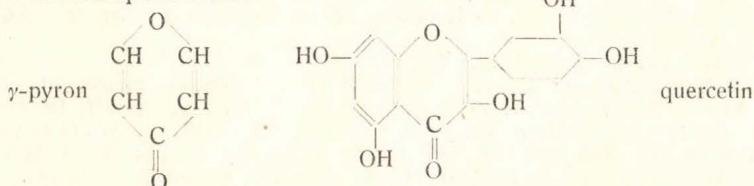
A még ismeretlen szerkezetű növényi festékek száma erősen megapadt, sőt a színompás szirmok legelterjedtebb pigmentjei a szintézis számára is hozzáférhetőkké váltak, nevezetesen a sárga flavónfestékek és újabban a kék, ibolyaszínű s vörös virágok és bogyók festőanyagai, az antocyanok. Mint látni fogjuk, e különböző színű vegyületek között szoros kémiai kapcsolat van.

### I. Sárga flavónfestékek

nemcsak a virágokban fordulnak elő. A sor fontos tagját, a *quercetint*, a sárga viola (*Viola tricolor*, var. *arvensis*) és sok más európai és exotikus virág pigmentjét, a legkülönbözőbb növényrészekben találták meg: faháncsban (*Quercus tinct.*) levelekben (*Ruta graveolens*), szárban (*Polygonum fagopyrum*), még pedig glukózzal, galaktózzal, vagy ramnózzal párosítva; metilétereit sárga bogyókból (pl. *Rhamnus tinct.*) vonták ki. A quercetin közeli rokonai is nagyon elterjedtek, ilyenek a luteolin, kempferol, morin, fisetin, apigenin és mások.<sup>1</sup>

A flavonok felkutatása Hlasivetz H., Herzig J., különösen pedig Perkin A. G. érdeme; a szintétikus módszerek kidolgozását Kostanecki St. úttörő vizsgálatainak köszönhetjük. Aránylag kevés természetes sárga pácfesték tartozik a tulajdonképpeni flavonokhoz, a legtöbb *flavonól-derivát*, vagyis a karbonillal szomszédos szénatómon hidroxilt hord. A quercetin tetraoxi-flavonól; semleges közegben majdnem szintelen, alkáliák megsárgítják. Bázisos tulajdonságai alig vannak.

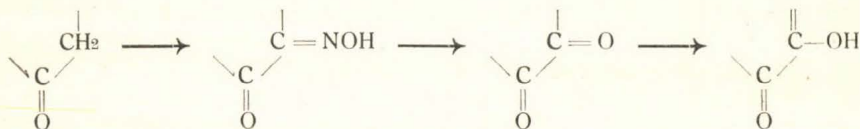
A flavon- és flavonól-festékek chromoforja a  $\gamma$ -pyronnak megfelelő chinoid atómcsoportosulás:



<sup>1</sup> Részletesebben tájékoztat Rupe H.: „Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.“ (Braunschweig, 1914.)

### Flavonól-festékek szintézise.

A flavónmolekula felépítése végett K o s t a n e c k i és tanítványai, mint ismeretes, o-oxi-acetofenónokat kondenzáltak aldehidekkel az ú. n. „chalkon“-okká, majd bróm és lúg segélyével zárták a gyűrűt.<sup>1</sup> Sokkal nagyobb nehézségekkel járt a sárga flavonólfestékek szintézise, mert a flavonól-hidroxil bevezetésére nem volt alkalmas módszer. Kostanecki szerencsés kézzel választotta a flavónszintézis közbeeső termékeit, a flavanónokat kiindulási anyagul. A flavanónok,<sup>2</sup> mint tudjuk, dihidro-flavónok, melyek a flavonól-hidroxil helyén 2 hidrogénatómot tartalmaznak. Itt a feladat vissza van vezetve  $\alpha$ -diketón előállításának problémájára ketónból és így már régebben ismert módon megoldható; a flavanónból salétromossavval keletkező izonitrozo-test hidrolizise diketónhoz vezet, mely a kívánt flavonól tautomér alakja.<sup>3</sup>



E módszerek lehetővé tették a legtöbb jól ismert sárga virágfesték mesterséges előállítását alig néhány évvel azután, hogy Kostanecki a sor alapanyagának, a flavónnak szerkezeti képletét spekulatív úton felállította.<sup>4</sup>

A flavonólok mellett más sárga pigment is fordul elő a szirmokban, így pl. egy még ismeretlen szerkezetű, telítetlen, színes szénhidrogén, a *carotin*.<sup>5</sup> (Összetétele  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ .)

### II. Az antocyan-chemia újabb haladásáról.

„Antocyan“ a vízben oldható, éterben oldhatatlan kék, ibolyaszínű s vörös virág- és gyümölcsfestékek régi gyűjtőneve. A virágkehely sejtjeiben oldott, vagy szilárd festőanyag van, sőt a mikroszkóp alatt természetes antocyan-kristályt is figyeltek már meg.<sup>6</sup> A szárított szirmok antocyan-tartalma  $\frac{1}{2}$ —20% között ingadozik, kivételesen nagyobb is lehet.

Nem egy kutató kísérte meg hiába a természet szingzardagságára nézve oly fontos pigmentek földerítését, míg a legújabb időben Willstätter R. és iskolája a virágfestékek egész sorát vonta ki és különítette el tiszta, kristályos állapotban s szerkezetüket is megállapította.<sup>7</sup> E vizsgálatok eszmemenetét és a főbb eredményeket a következőkben vázolhatjuk.

<sup>1</sup> Ber. 32, 2448 (1899); 33, 1988, 3410 (1900); 37, 2625, 3167 (1904); 38, 931 (1905).

<sup>2</sup> Ber. 32, 326 (1899).

<sup>3</sup> Ber. 37, 784, 1402, 2096, 2803 (1904); 39, 625 (1906).

<sup>4</sup> Ber. 26, 2901 (1893). — Kostanecki és Tambor J., Ber. 28, 2302 (1895).

<sup>5</sup> A. 355, 1 (1907).

<sup>6</sup> Molisch H.: Bot. Ztg. 63, 145 (1905).

<sup>7</sup> Willstätter R., Ber. 47, 2831 (1914); Sitzber. preuss. Ak. d. Wiss. 1914, 402. — Willstätter és Everest A. E.: Ann. d. Ch. 401, 189 (1913). — Willstätter és Nolan Th. J.: Ann. 408, 1, 136 (1915). — Willstätter és Mallison H.: Ann. 408, 15, 147 (1915) és Sitzber. preuss. Ak. d. Wiss. 1914, 769. — Willstätter és Bolton E. K.: Ann. 408, 42 (1915). — Willstätter és Miege W.: Ann. 408, 61, 122 (1915). — Willstätter és Zollinger H.: Ann. 408, 83 (1915). — Willstätter és Martin K.: Ann. 408, 110 (1915). — Willstätter és Zechmeister L.: Sitzber. preuss. Ak. d. Wiss. 1914, 886.

Különböző extrakciós eljárásokkal nyert antocyanok, éppúgy mint a természetes oxiflavonok, glukoizidoknak bizonyultak („*antocyanin*“): savak hatására cukorra és a tulajdonképpeni festékmolekulára („*antocyanidin*“) bomlanak. Az antocyanidinek is jól kristályosodnak és kisebb molekulásúlyuk folytán különösen alkalmas vizsgálati anyagok.

Úgy az antocyaninokat, mint cukormentes származékaikat a sárga virágfestékektől jellemzően megkülönbözteti határozott *bázisos természetük*. Szerves, vagy szervetlen savval állandó, szépen kristályosodó sókat adnak s a vörös virágokban is növényi savakhoz vannak kötve. Ez a sajátosság azért érdemel különös figyelmet, mert az antocyanok nem tartalmaznak nitrogént. Új, eddig ismeretlen típusú növényi bázisokkal találkozunk itt, melyekben a lúgosság hordozója csakis négyértékű oxigén-atóm lehet. A vörös virágpigmentekben az első természetes oxoniumsókra bukkantak.

Az antocyanok amfoter vegyületek; mint fenólok, savanyú tulajdonságokkal is bírnak és alkáliakkal kék vagy ibolyakék sókká változnak át. Ugyanaz a virágfesték tehát a vörösig terjedő egész árnyalat-sort elénk varázsolhatná, ha a sejtnevelő aciditását megfelelően változtathatnók. Meglepő példát nyújt erre a rózsza és a búzavirág közös festőanyaga, a cyanin, mely mint oxoniumsó a vörös rózsza, mint káliumsó pedig a kék búzavirág színében jelenik meg. Willstätter vizsgálatai több hasonló összefüggést derítettek fel és eddig a következő antocyanok elkülönítésére vezettek:

*cyanin* (1 cyanidin + 2 glukóz): a rózsából (*Rosa gallica*) és a búzavirágból (*Centaurea cyanus*);

*pelargonin* (1 pelargonidin + 2 glukóz): a muskátliból (*Pelargonium zonale*);

*delfinin* (1 delfinidin + 2 glukóz + 2 p-oxibenzoesav): a szarkalábbból (*Delphinium consolida*);

*malvin* (1 malvidin + 2 glukóz): az erdei mályvából (*Malvasil vestris*);

*peonin* (1 peonidin + 2 glukóz): a peoniából;

*myrtillin* (1 myrtillidin + ? cukor): az áfonya bogyóiból (*Vaccinium myrtillus*);

*althaein* (1 myrtillidin + ? cukor): *Althea rosea*-ből;

*idaein* (1 cyanidin + 1 galaktóz): a vörös áfonya bogyóiból (*Vaccinium vitis idaea*) és

*önin* (1 önidin + 1 glukóz): a szőlőből (*Vitis vinifera*) és vörösborból.<sup>1</sup>

Látjuk, hogy a cyanidin, mint diglukozid és mint galaktozid, a pelargonidin és a delfinidin, mint diklukozid fordul elő. E három antocyanidin kivételével valamennyi metoxilt is tartalmaz; myrtillidin pl. a delfinidin mono-metilétere.

Majdnem mindegyik antocyan elszíntelenedik vizes vagy borszeszes oldatban; sav hatására vörös szín jelenik meg, nyilván, mert az elszíntelenedés izomerizáció: a festéksóból karbinólja keletkezik s ez utóbbi szintelen pseudobázissá alakul át.

#### *Az antocyanok szerkezetéről.*

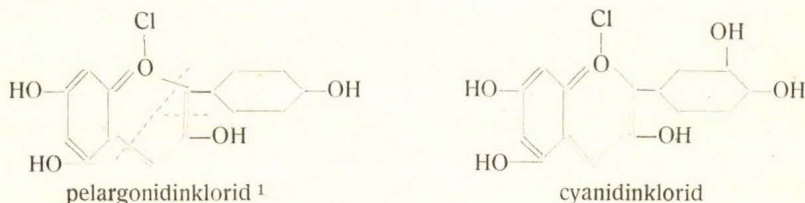
Már az antocyanidinek tapasztalati képlete szerint is van bizonyos szerkezeti összefüggés e vegyületek és a sárga flavonól-sor tagjai közt;

<sup>1</sup> A bor festőanyaga már nem sértetlen önin, mert az erjedéskor a cukor egy része lehasad. (Willstätter és Everest: *Ann.* 401, 205 (1913).

a delfinidinrel izomér a quercetin és morin; cyanidinnel: luteolin és kempferol; pelargonidinnel: apigenin és galangin.

A szerkezeti képletnek számolnia kell ezenkívül az amfoter jelleggel, a színnel, az izomerizálódás jelenségével, különösen pedig az antocyanidinek viselkedésével forró alkáliakkal szemben, mi szintén a flavonólok hasonló reakciójára emlékeztet. Az antocyanidinekből is két bomlási termék keletkezik, egy fenól és egy aromás karbónsav. A fenól minden esetben floroglucin, a pelargonidinből keletkező sav p-oxibenzoosav, cyanidinből: protokatechusav és delfinidinből: gallussav. Az alkalikus lebontás eredménye megkönnyítette a hidroxilok állásának meghatározását.

Mindezeket figyelembe véve, Willstätter a következő képleteket állította fel:



Eszerint az antocyanidinek ortoquinoid szerkezetű flavylium-vegyületek és ugyanolyan viszonyban vannak az egyszerűbb fenil-benzopyriliumokkal, mint a flavonólok a flavonokkal, t. i. a pyriliumgyűrű 3. állásában hidroxilít tartalmaznak.

Ha e képletek helyesek, egyszerű összefüggésnek kell fennállnia az antocyaninok és a sárga flavonól-festékek között, amennyiben quercetinből redukálás segítségével cyanidinhez kell jutnunk. Miután már Everest<sup>2</sup> megfigyelte, hogy némely flavónfesték tartalmú sárga virágkivonat redukációs szerek hatására antocyanin-színűvé válik, sikerült Willstätter és Mallison-nak,<sup>3</sup> nagy kísérleti nehézségek elhárítása után, a quercetin redukcióját úgy irányítani, hogy végül tiszta, kristályos cyanidint nyertek. E fontos kísérlet tisztázta a virágfestékek két nagy csoportja közti szerkezeti kapcsolat kérdését s így az antocyanin-képleteket is szilárd alpra helyezte.

### III. A pelargonidin szintézise.

Az antocyanin-vegyületek szerkezetének megállapítása után, szintézisük kérdése is időszzerűvé vált. A következőkben ismertetem idevágó kísérleteimet, melyeket Willstätter tanár úr irányításával s vele együttesen végeztem és a melyek az első mesterséges antocyanidin előállítására vezettek.<sup>4</sup>

A pelargonidinklorid közölt képlete szerint, a muskátli festőanyaga: p-oxifenil-trioxi-benzopyrilium-klorid. Egyszerűbb pyrilium-derivátok szintézisével már Decker H. és Fellenberg Th.<sup>5</sup> is foglalkozott; megállapították, hogy némely kumarin Grignard-féle vegyületekkel pyrilium-szármozékká egyesül:

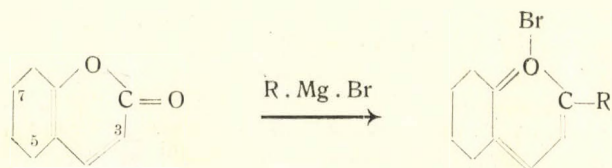
<sup>1</sup> A pontozott vonal az alkalikus lebontást jelzi.

<sup>2</sup> Proc. Royal Soc. B., 87, 444 (1914) 88, 826 (1915).

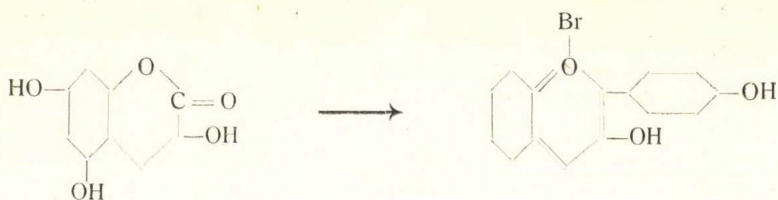
<sup>3</sup> Sitzber. preuss. Ak. d. Wiss. 1944, 769.

<sup>4</sup> Kísérleti részleteket, valamint az elemzések adatait l. Willstätter R. és Zechmeister L., Sitzber. preuss. Ak. d. Wiss. 1914, 886; a dolgozat a berlini Kaiser Wilhelm-Institutban készült.

<sup>5</sup> Ann. d. Ch. 356, 281 (1907) és 364, 1. (1908).

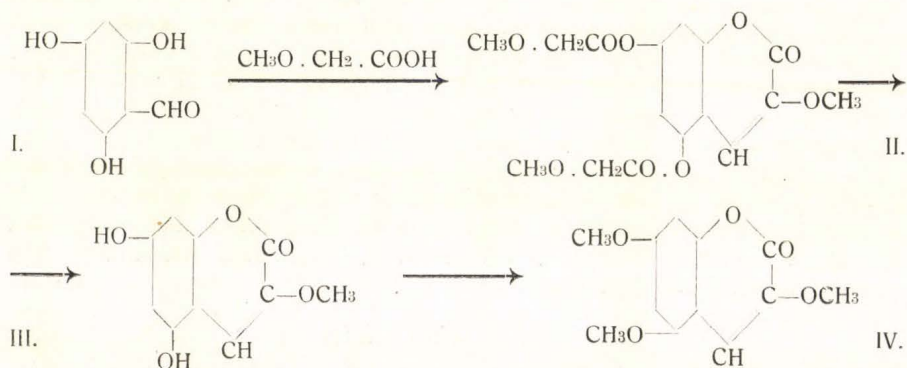


Bár e reakció oly rossz kitermelést hozott fölfedezőinek, hogy azok a módszer további kidolgozását elejtették,<sup>1</sup> a pelargonidinszintézis számára mégis járható utat jelzett: célunk elérésére p-oxifenil-magnéziumbromidot kellett a még ismeretlen 3,5,7-trioxikumarinnal kombinálnunk:



*3,5,7-trimetoxikumarin.*

A kumarinyűrű fölépítése és a „flavonól-hidroxil“ egyidejű bevezetése végett floroglucin-aldehydet (I) metoxi-ecetsavas nátriummal kondenzáltunk. Esetünkben ecetsavanhidrid nem lett volna célszerű vízelvonószer, mert vegyesen acetyl- és metoxiacetyl-csoportok szállhatták volna meg a szabad hidroxilokat. Hogy ezt elkerüljük, az újonnan előállított metoxi-ecetsavanhidrid segítségével végeztük a kondenzációt és így egységes reakciós terméket, a szépen kristályosodó 5,7-di(metoxiacetyl)-3-metoxikumarint (II) nyertük, hosszú, szintelen, 170-1<sup>o</sup>-nál olvadó prizmák alakjában.



Érdekesen viselkedik e kumarin hideg nátronlúggal szemben: először megsárgul, azután élénk sárga színnel feloldódik; majd néhány percen belül az oldat színe elhalványul és gyenge, barnás színeződéssé tompul, amely lúgos polifenól-oldatra emlékeztet. A leírt jelenség magyarázata egyszerű. Az alkálilúg gyorsan támadja meg a laza metoxacetyl-csoportokat, de a laktón-hidat sokkal lassabban bontja fel. A reakció első stádiumában, a még sértetlen oxikumarin sárga nátriumsója jelenik meg, mely a laktongyűrű

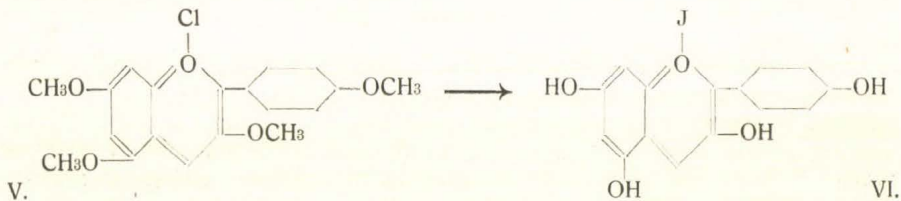
<sup>1</sup> Decker H. és Becker P.: Ber. 47, 2288 (1914).

felhasadása folytán szintelen floroglucin-deriváltá válik. Savanyú oldatban a gyűrű ismét bezárul. A kísérlet igazolta ezt a felfogást. A (II) kumarint lúgban oldottuk és rövid idő múlva megsavanyítottuk az oldatot, melyből szép prizmák alakjában *5,7-dioxi-3-metoxi-kumarin* (III) kristályosodott ki. (Olvp.  $280-5^{\circ}$ .) Diazometánnal, acetonos-éteres oldatban a keresett *3,5,7-trioxikumarin trimetil-éterévé* (IV) változtattuk át. (Olvp.  $171-2^{\circ}$ .)

#### A szintétikus pelargonidin keletkezése.

Decker és Fellenberg a kumarin főlöslégébe Grignard-féle reagenst csepegtettek. Mi, éppen ellenkezően, főlösléges bromidot alkalmaztunk és az oldatokat egyszerre öntöttük össze. Így 60%-os kitermelést értünk el.

Trimetoxi-kumarin (IV) éteres-benzólos oldatban anizil-magnézium-bromiddal halványsárga csapadékot adott. Sósavval összerázva, a reakciós elegy nyomban megvörösödött, a benzól eltávolítása után pedig kékesbe játszó, hosszú vörös prizmák váltak ki belőle. Az új oxoniumsó a természetes pelargonidinklorid tetrametilétere.



*Pelargonidinklorid-tetrametiléter* (V) 1%-os meleg sósavban oldható, tömény sósav hozzáadására ismét kikristályosodik. Alkohol és amilalkohol vörös színnel oldja. Vizzel vagy szóddával kezelve, a természetes antocyanok módjára izomerizálódik. Minthogy hidroxiljait metil köti le, e vegyületnek nincsenek savanyú tulajdonságai és bázicitása is kisebb, mint a virágfestékeké.

A tetrametilétert addig főztük erős jódhidrogénnel a Zeisel-féle készülékben, míg a bekapcsolt ezüstnitrát-oldat kitisztult. A metilcsoportok eltávolítása a nagy metoxiltartalom (39,4%  $\text{OCH}_3$ ) ellenére teljesen sikerült. Lehűléskor vastag prizmákban és táblákban kristályosodó *pelargonidin-jodid* (VI) vált ki. Frissen kicsapott klórezüsttel ráztuk alkoholos oldatát, hogy a jodidot kloriddá változtassuk, majd leszűrtük és sósavval bepárologtattuk az oldatot. Teljesen homogén, vörösesbarna, négyoldalú hasábokból álló kristálytömeget különítettünk el.

#### A szintétikus pelargonidinklorid

összetétele ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$ ), oldhatósága, reakciói és spektruma megmutatták, hogy ez a termék azonos a *Pelargonium zonale* antocyanidinjével, amelyet Willstätter és Bolton<sup>1</sup> írt le. A mesterséges pelargonidinklorid (úgy, mint a természetes) egy molekula kristályvizet tartalmaz, melytől csak erős vákuum alkalmazásával lehet  $100^{\circ}$ -nál megfosztani. Meleg vízben sárgás-vörös színnel könnyen oldódik. Borszeszes oldata ibolyába játszó vörös; sok víz hozzáadására szintelen pseudobázissá izomerizálódik. Amilalkoholos oldatból kék színnel megy át szóddába.

<sup>1</sup> Ann. d. Ch. 408, 42 (1915).

Az ismertetett módszer más virágfesték szintetikus előállítására is alkalmas. Különösen egyszerű lesz a rózsa s a búzavirág, továbbá a szarkaláb antocyanidinjének felépítése, mert a cyanidin- és a delphinidinmolekula ugyanazt a kumarinmagot tartalmazza, mint a pelargonidiné és csak a fenil-substituensben van egy, illetve két hidroxillal több. Kiindulási anyag itt is 3,5,7-trimetoxi-kumarin lesz, melyet p-oxifenil-magnéziumbromid helyett a megfelelő di-, illetve trioxifenil-vegyülettel kell kombinálnunk.<sup>1</sup> A többi, eddig ismert antocyanidint nem állíthatjuk ily egyszerűen elő, mert pl. a malvidin, myrtilidin és önidin egyes hidroxiljait metil köti le. Itt a részleges metilálás, vagy demetilálás követelményéhez fogjuk a módszert alkalmazni.

Mely alkotórészekből építi föl a növényi szervezet festőanyagait? — nem tudjuk. Megfigyelték ugyan, hogy az antocyanántartalom növekszik, ha cukrot és floroglucint szívatnak föl a növénynyel,<sup>2</sup> de a közölt adatok még nem szolgálhatnak alapul általánosabb következtetésekre.

Az bizonyos, hogy a növényben keletkezett antocyan számos változáson megy keresztül. A sejten belüli rendelkezésre álló cukorkészlet különböző glukozydokat hozhat létre, a sejtnedv aciditási foka pedig, mint láttuk, szintén befolyást gyakorol a festékmolekula állapotára és a virág színére. Hozzájárul mindehhez, hogy a szirmok pigmenttartalma igen tág keretek között ingadozik és hogy egy virágban több antocyan is fordulhat elő, sőt azonkívül flavónfestékek és színes carotinoid-szénhidrogének is lehetnek jelen.<sup>2</sup> Látjuk, hogy a virágok számtalan színárnyalatát aránylag kevés festőanyag varázsolja elénk. A növényvilág színpompájával, a variációk sokaságával, a kémiai egyszerűség és gazdaságosság áll szemben.

A botanikus és a vegyészt érdekelné, ha a virágfestékek élettani szerepét és keletkezésük célját földeríthetnék. Sok virág feltűnő színe a rovarok csalogatására való, — ámde ez csak a mai állapot. A priori fennáll az a lehetőség is, hogy a fejlődés régebbi korszakaiban egészen más okból termelt a növény pigmenteket és hogy a virágfesték csak később vette át mai szerepét. Kétségtelen, hogy új életkörülményekhez való fokozatos alkalmazkodás nem csak morfológiai átalakulásokkal jár, hanem az anyagcsere chemizmusának módosulásával is. A jövő fejlődéstana mind több és több kémiai kérdést fog fölvetni, amelyek megoldására csak akkor gondolhatnánk, ha a biochemia ma még alig sejtethő hatalmas lendülettel haladna előre.

\* \* \*

A nagy figyelemmel hallgatott előadáshoz Ilosvay Lajos elnök szól hozzá és régebbi mint 30 év előtt végzett kutatásaival kapcsolatban kérdezi az előadót, hogy a növényi festékek vizsgálata csak a fény érte növényi részek festékeire, avagy a fénytől elzártan keletkező (földalatti) pigmentekre is vonatkozik; kérdezi továbbá, hogy a hervadással és sokszor a száradásnál jelentkező színváltozások illetve a halaványodások okát megvizsgálták-e?

<sup>1</sup> E terv megvalósítására csak a háború kitörése miatt nem került eddig sor.

<sup>2</sup> Czartkovski A.: Sitzber. Warschauer Ges. d. Wiss. 1911, 29 és Överton E. Pringsh. Jahrb. Wiss. Bot. 33, 206 (1889).

<sup>3</sup> Willstätter és Mallison: Ann. d. Ch. 408, 147 (1915).

Az előadó válaszában kifejti, hogy a világosság kizárásával keletkező természetes antocyanokat (pl. retkek, hagymák, gumók festőanyagait) még nem ismerik tiszta, kristályos állapotban. Annyit azonban már az eddigi vizsgálatok is megmutattak, hogy e pigmentek is az antocyanok családjába tartoznak. Willstätter és Everest<sup>1</sup> szerint a reték antocyanja savanyú oldatban sárgászörös, szódával megkékül, míg a czekláé savanyú közegben ibolyaszínű, szódás oldatban vörös. Csak külső okok: az elkülönítés körülményessége, főleg pedig a háború kitörése játszottak abban közre, hogy az említett pigmentek még nincsenek föl kutatva; eddig azonban nem ismerünk olyan tényt, mely a sötétben keletkezett antocyanokat külön osztályba sorozná.

Az elnök úr régebbi megfigyelései, melyek pl. a reték festőanyagának különböző színreakcióira vonatkoznak, a legújabb vizsgálatok eredményeivel is teljesen egyeznek. Ugyanígy áll a dolog az *elszintelenedéssel* is, melyet azóta Willstätter behatóan megvizsgált. Régebben azt hitték, hogy ez a jelenség bomlás, vagy redukción alapszik.<sup>2</sup>

Minthogy azonban az oldat meg-savanyításra vörös lesz, még pedig, (mint kolorimetrikus mérésekből kiderült), semmi festék sem megy veszendőbe,<sup>3</sup> más magyarázatot kellett keresni.

Willstätter és munkatársai több

<sup>1</sup> Ann. d. Ch. 401, 196 (1913).

<sup>2</sup> Frémy E. és Cloez S.: Ann. d. Sciences nat. (3) 13, 160 (1849-50); Keegan P. Q.: Chem. News 107, 181 (1913).

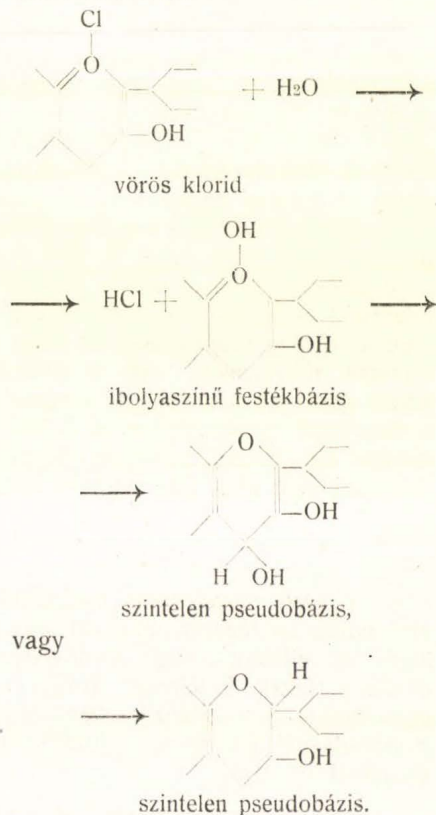
<sup>3</sup> Némely antocyanoldat végleg elszintelenedik (pipacs), valószínűleg enzimatikus hatásra (Willstätter és Everest). — A szirmok elszintelenedéséről I. Keeble F., Armstrong E. F. és Jones W. N.: Proc. Royal Soc. 86, 308 (1913).

antocyan szintelen átváltozási termékét különítették el kristályos állapotban. Az elemzési adatok szerint e vegyületek a következő viszonyban vannak a színes kloridokkal:

vörös klorid —  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  szintelen vegyület.

Pl. a cyanidinklorid képlete  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}$ , az elszintelenedett terméké pedig  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$ .

Willstätter és Mallison<sup>1</sup> szerint ez utóbbi vegyület a színes festéksó pseudobázisa. A festéksóból víz felvételével sósav válik le, az így keletkezett ibolyaszínű festékbázis pedig szintelen pseudobázissá helyeződik át. A jelenség lényege ezek szerint *izomerizáció*:



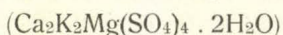
<sup>1</sup> Ann. d. Ch. 408, 21 (1915).



## A polyhalit természetes előfordulásának megállapítása van't Hoff idevonatkozó vizsgálatainak alapján.

Irta: *Rózsa Mihály.*

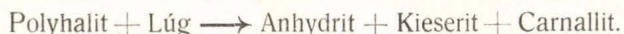
Az idősebb Zechstein-káliumsótelepben előforduló *polyhalit*



részben a besűrűsödő lúgokból közvetlenül vált ki, részben azonban a már lerakódott sók másodlagos átalakulásai révén keletkezett. Mint besűrűsödési termék legelőször a polyhalitos kősó (polyhalit-halit) hamuszürke, sávozott rétegeiben fordul elő, közvetlenül az anhydrites kősó felett. Az ásvány kémiai vizsgálat alapján kétség sem fér hozzá, hogy ez a polyhalit nem másodlagos eredetű, mert a stassfurti előfordulás körülményeinek megfelelő összetételű lúgokból Basch mesterségesen is előállította.<sup>1</sup> A polyhalitos „égyűrűk” keletkezését, valamint a polyhalitnak és a kősónak periodusosan váltakozó előfordulását azoknak a thermáfolyamatoknak a hatására vezetem vissza, a melyeket az anhydrites kősó részletes leírásánál már behatóan ismertettem.<sup>2</sup>

Sok helyen azonban a polyhalitos kősó nem lelhető fel, sőt a polyhalit másodlagos átalakulási termékei is hiányzanak. Mivel van't Hoff adataiból tudjuk, hogy a besűrűsödő lúgok magnéziumkloridtartalmának növekedésével a polyhalitkiválás megszűnik, kéznél fekvő az a feltevés, hogy ezeken a helyeken a besűrűsödő lúgok magnéziumkloridtartalma a hozzáfolyások és a koncentrációáramok lokalizációja révén már az anhydrites kősó kiválása alkalmával előreszőkött. A stassfurti káliumsótelepnek a tulajdonképpen polyhalittelep és a carnallites kieserit-halit (kieserites kősó, a kieserit főtelege) között fekvő halitközete (kieserites átmeneti zóna) némi polyhalit mellett anhydritet, kieseritet, sylvint és carnallitot is tartalmaz. Ezeknek a sóknak jelenlétét és ezzel kapcsolatosan a van't Hoff besűrűsödési sémáitól való lényeges eltérést arra a körülményre vezetem vissza, hogy a besűrűsödés folyamán a besűrűsödés előrehaladottabb stádiumában levő lúgok a mélyebb szintekbe szivárogtak és a fedő polyhalitrétegeket elbontották. Figyelembe vettem azonban a polyhalitnak azt az utólagos átalakulását is, mely a káliumsórétegeknek nagyobb mélységekbe való jutása után következett be, a mikor a carnallites fősóközétekből kisajtott magnéziumklorid is hozzájárult a polyhalit elbomlásához.<sup>3</sup>

A fokozatos besűrűsödés előrehaladottabb stádiumában levő lúgok beszivárgása következtében a fedő polyhalitrétegek a mélységviszonyok és a beszivárgott lúgok magnéziumkloridtartalma szerint anhydrit-kainites és végül anhydrit-kieserit-carnallites átalakuláson mentek keresztül:



Ugy látszik, hogy a legalsóbb rétegek csak anhydrit-kainites változást szenvedtek és a sylvin és kieserit mint a kainit későbbi termélelhasználásának termékei lépnek fel. A helyenként előforduló sylvinfészkek azonban azt is

<sup>1</sup> Basch, Sitzungsber. d. Königl. preuss. Akad. d. Wiss., 1900, 1084.

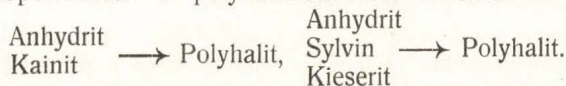
<sup>2</sup> Rózsa, Die Entstehung der Zechsteinsalzlagere aus chemisch-geologischen Gesichtspunkten, *Centralbl. f. Min. usw.* (1917), 36.

<sup>3</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 101 (1917) 279—280; *Centralbl. f. Min. usw.* (1918) 121.

bizonyítják, hogy az alsó szintek magnéziumkloridban szegény lúgjai helyenként a változatlanul maradt és a másodlagosan átalakult polyhalitrétegek határfelületéig nyomattak fel. Másrészt a nagyobb mélységekbe jutott sótelep egyes részeinek későbbi nivóeltolódásai és a belső lúgkeringés statikai nyomásviszonyainak ezzel kapcsolatos változásai következtében a carnallittelep kisajtott lúgjai az eredetileg mélyebb szintekbe volt s így a besűrűsödés korábbi stádiumának megfelelő rétegekbe is benyomulhattak. Ha például a polyhalittelep egy része a carnallittelep szintjéig jutott, úgy a mélyebben vagy egyenlő szintben fekvő carnallittelepből kisajtott magnéziumklorid átszivárgása következtében e polyhalitrétegek szintén anhidrit-kieserit-carnallites átalakuláson mentek keresztül.

Előfordul még a polyhalit a vanthoffit-loewit-halit teleprészekben, valamint a sylvin-kieserites langbeinit-halitban is. A vanthoffit-loewit-halittelep a polyhalitmentes carnallites kieserit-halit szintjében fekszik, míg a sylvin-kieserites langbeinit-halit a polyhalitmentes kieserites carnallit-halit szintjének felel meg.<sup>1</sup> Azokon a helyeken, a hol a vanthoffit, a loewit és a langbeinit az eredetileg kivált és magasabban hidratizált szulfátok és a kainit termál elbomlása következtében keletkeztek, ott a jelenlevő polyhalitot is közvetlen kiválási terméknek kell tekintenünk, mert van't Hoff besűrűsödési mintái szerint a polyhalitkiválás a kainitmezőbe is áterjed. Ha azonban előbb a carnallit-kieserites átalakulás következett be, akár a besűrűsödés előrehaladottabb stádiumában levő anyalúgok beszivárgása okozta ezt, vagy az elbontott carnallitkőzetekből kisajtott és magnéziumkloridra telített lúgoknak későbbi beszivárgása folytán következett be, úgy nemcsak a vanthoffit, loewit és langbeinit, de a jelenlevő polyhalit is hidrotermál irányban végbement átalakulások termékei. Amint ugyanis a carnallites teleprészek a magnéziumkloridra telített lúgok szintjébe estek, ugyanígy a már carnallites telepek egyes részei, az alsó só-gipsztelep magnéziumkloridra szegény lúgjainak keringési pályájába juthattak s akkor ezek a sók tehát anhidritdús környezetben a polyhalit is, a halit-kieserites és carnallit-kieserites kőzetek hidrotermál irányú átalakulásai révén keletkeztek. Van't Hoff sémáiból ezek az átalakulások könnyen áttekinthetők, ha a kristályosodási pályákon visszafelé haladunk.<sup>2</sup>

A másodlagosan keletkezett polyhalit a káliumsótelepekben sok helyen feltalálható. Mindenütt, ahol a carnallit-kieserites teleprészek hidrometamorf kainitizációnak, vagy hidrotermál egyensúlyi alakulásoknak voltak alávetve, az anhidritdús rétegcsoportokban a polyhalitkeletkezés feltételei is teljesülhettek:

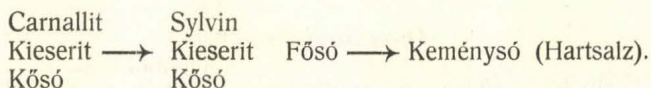


Ezek szerint tehát a polyhalit a *Hartsalz*-ban is előfordulhat. Helyenként tényleg kimutattam, sőt néhol egész padokat alkot a sótestben (Burbach-bánya). Sok helyen azonban a *Hartsalz*kőzetek, jelentékeny anhidrit-tartalmuk dacára, majdnem teljesen polyhalitmentesek. E jelenség bizonyára

<sup>1</sup> A tagozódási viszonyok részletesebb ismertetése olvasható sajtó alatt levő dolgozatomban: Zusammenfassende Übersicht der Gliederungsverhältnisse und der sekundären Umwandlungsvorgänge im älteren Zechsteinkalialsalzlager, *Centralbl. f. Min. usw.* 1919.

<sup>2</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 101 (1917), 281; *Centralbl. f. Min. usw.* (1918), 130

a Hartsalzképződés körülményeivel függ össze. A Hartsalzkozétek (kieserites sylvin-halitek és sylvines kieserit-halitek) ugyanis — amint ezt régebbi dolgozataimban már kimutattam — a carnallites fősó azon átalakulási termékeinek felelnek meg, amelyek a helyileg fennállott hő- és nyomásviszonyok szerint  $167 \cdot 5^{\circ} - 72^{\circ}$  között termál elbomlás és hidrotermál irányú átalakulások révén keletkeztek:

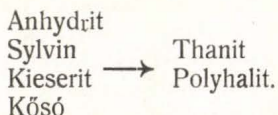


Ahol tehát a Hartsalzkeletkezés nagyobb magnéziumkloridtartalom mellett ment végbe, amint ez a polyhalitkeletkezés feltételeinek megfelel, vagy ahol a carnallit elbomlása és a szabaddá vált magnézium-kloridnak kisajtolása tisztán csak termál folyamat volt, az alsó szintek lúgjai tehát nem hatoltak be, ott a polyhalitkeletkezés természetesen elmaradt. A polyhalit jelenléte tehát a kémiai származás szempontjából igen nagy jelentőségű. A Hartsalzkeletkezés évek óta vitás problémáját is ezek után megoldottnak tekinthetjük.

Anhydrittel kapcsolatosan a másodlagosan keletkezett polyhalit a dél-harcvidéki anhydritos sylvin-halitkozéteknek is gyakori kísérője.

A polyhalit keletkezésének vázolt módjait már az a körülmény is igazolja, hogy az eredeti anyasóelegyekből álló rétegek polyhalitos rétegekbe mennek át. Így az anhydrit-carnallit-kieserites, illetve anhydrit-sylvin-kieserites rétegcsoportok helyenként polyhalittartalmúak lesznek, majd pedig folytatódólagosan ismét polyhalitmentesek. A kainittelepek legfelső, tehát legjobban kilúgzott részeiben a polyhalitizációs folyamat helyenként annyira előrehaladt, hogy a polyhalittartalom túlnyomó lesz.

A felsőbb szintekbe jutott Hartsalz kainitizációja révén a sylvines halit-kainit keletkezett. A kémiai genesis feltüntetése szempontjából szükséges, hogy a fősó kainitizációja révén keletkezett kainititet (halit-kainit) és a Hartsalzból keletkezett sylvines halit-kainitet egymástól megkülönböztessük. Ez utóbbi sókomplexumot tehát külön elnevezéssel illettem. Hálás megemlékezéssel boldogult Than Károly tanár iránt, aki figyelmemet az oceáni sólerakodások kérdésére terelte, a sylvines halit-kainitét *thanitnak* neveztem el. Az anhydritdús Hartsalzrétegek hidrometamorfozisa révén a thanit mellett több helyen polyhalit is keletkezett:



A werra-vidéki káliumsótelepek bazalt-járatok közelében az anhydrit-kieserites sylvin-halit átalakulása kainitizációs folyamatok nélkül ment végbe. A termál behatás következtében az anhydrites Hartsalzrétegek a bazaltjáratok közelében halit-polyhalitkozétté alakultak át. Azokon a helyeken azonban, ahol a bazaltátörést követő lehülési folyamat egyenlőtlen kontrakciójelenlései következtében a bazaltsugarak és a sötét között finom hasadékok támadtak, ott az utólagos lúghozzáfolyás következtében helyenként kainit is keletkezett.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 88, (1914), 328.

A kieseritmentes anhydrit-carnallites rétegek polyhalitizációja helyenként szintén megfigyelhető. A sós agyag fekvő részében előforduló anhydrites polyhalitrétegek kieserit-carnallites anhidritrétegekből keletkeztek. A tektonikus behatások folyamán kisajtott olvadékok és lúgok is sok helyen eredményezték a postumus polyhalit keletkezését. A tektonikus behatások folytán széthasogatott főanhydrit különösen gazdag ilyen polyhalitfészkekben.<sup>1</sup>

### Összefoglalás.

A polyhalit természetes előfordulására vonatkozó megfigyeléseim sok tekintetben megegyeznek van't Hoff idevonatkozó vizsgálataival. A carnallittartalmú teleprészek kivételével a polyhalit az idősebb Zechsteinsótelepeknek csaknem valamennyi káliumsótartalmú részében feltalálható. Mint közvetlen besűrűsödési termék főképpen a helyenként kifejlődött polyhalitos kőszóban (polyhalit-halit) fordul elő. A stassfurti carnallittelep kieserites átmeneti zónájában (az eredetileg polyhalittartalmú fedőrétegek) az anhydrit, kieserit, sylvin és carnallit alakjaiban ennek a közvetlenül lerakódott polyhalitnak már csak másodlagosan átalakult termékei lelhetők fel. Ezeket az átalakulásokat a besűrűsödés előrehaladottabb stádiumában levő lúgok beszívargása, valamint a carnallittelepnek a mélységben kisajtott és magnéziumkloridra telített lúgjainak behatolása okozták.

Mindenütt, ahol a carnallit-kieserites teleprészek hidrometamorf kainitizációnak, vagy hidrotermál irányú egyensúlyi átalakulásoknak voltak alávetve, az anhydritdús rétegcsoportokban a polyhalitkeletkezés feltételei is fennálhattak. Ahol tehát a Hartsalzkeletkezés nagyobb magnéziumkloridtartalom mellett ment végbe, mint ez a polyhalitkeletkezés feltételeinek megfelel, vagy ahol a carnallit elbomlása és a szabaddá vált magnéziumkloridnak kisajtolása tisztán csak thermál folyamat maradt, az alsó szintek lúgjai tehát nem hatoltak be, ott a polyhalitkeletkezés természetesen elmaradt. *A polyhalit jelenlétének megállapítása tehát a kémiai genesis szempontjából igen nagy jelentőségű és hozzájárult a Hartsalzkeletkezés évek óta vitás kérdésének megoldásához.*

A kainittelepek legfelsőbb részeiben a fokozatos átlúgzási folyamat révén végül igen polyhalitdús kőzet keletkezett. Másrészt a werra-vidéki káliumsótelepek *bazalt*-járatainak közelében az anhydrites Hartsalgrétegek helyenként szintén polyhalitos átalakuláson mentek keresztül. A káliumsótelepekben előforduló *másodlagos* polyhalit, tehát sokkal távolabb eső hőmérsékleti határok között keletkezett, mint amennyire van't Hoff vizsgálatait kiterjesztette. A bazaltáttörések közelében előforduló polyhalit a *megolvadt* sőtömegekből vált ki. Szükségesnek tartanám tehát, hogy van't Hoff vizsgálatainak kiegészítése céljából a polyhalit keletkezésének egyensúlyi viszonyait ily magas hőmérsékleteknél is megállapítsuk.

Ezeket a nagyérdékű, de részben költséges kísérleteket azonban, sajnos, nem végezhetem el. Felettes hatóságom kutatásaim eddigi folyamán se részesített a legkisebb erkölcsi vagy anyagi támogatásban sem, sőt a tudományos törekvések lekicsinylő elutasításra találtak. A magyar tudományos kutatás ily szomorú sorsa mellett jobb időkre kell várnom, amikor majd ezeknek a vizsgálatoknak az elvégzése is lehetővé válik.

<sup>1</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 98, (1916), 327.

## Igen kis mennyiségű Ca, Mg és P térfogatoss meg- határozásáról.<sup>1</sup>

Irta: *Dienes Lajos.*

Jelen vizsgálatokat a háború előtt kezdtem el s azok lényeges eredményeikben a háború előtt készen voltak. Végleges befejezést a vizsgálatok a háború nyugodtabb időszakában, a vezetésem alatt álló, tábori laboratóriumban nyertek. Az utóbbi körülmény az oka, hogy az irodalomra való vonatkozások hiányosak s hogy talán a vizsgálat egyes részleteiben is hiányok maradtak. Csupán a térfogatoss eljárásokat próbáltam ki s nem volt alkalmam azokat súlyt mérő mikromódszerekkel összehasonlítani. Amennyire

I. táblázat.

Lemért	Elhasznál KMnO <sub>4</sub>	Átszámítva oxálsavra	
		gramm	cm <sup>3</sup>
0.404 $\frac{n}{50}$ oxálsav	0.899	0.4	0.881
0.3997 $\frac{n}{50}$ "	0.878	0.4	0.879
0.4125 $\frac{n}{25}$ "	1.447	0.4	1.403
0.4015 $\frac{n}{25}$ "	1.404	0.4	1.399
0.4025 $\frac{n}{25}$ "	1.407	0.4	1.398
0.996 $\frac{n}{25}$ "	3.408	1.0	3.422
0.5034 $\frac{n}{25}$ "	1.722	1.6	3.425

az irodalomból megítélhető, nagyon kis mennyiségeknél pontosabb eredményeket súlyt mérő módszerekkel sem érhetünk el.

Először a Ca, Mg és P-nek tiszta oldatokban való meghatározásával s azután azoknak az állati anyagok más anorganikus alkotórészeitől való elválasztásával fogunk foglalkozni.

Ismeretes, hogy a térfogatoss módszerek igen kis mennyiségű anyagok meghatározására alkalmasak. Ha a mérőcső (büretta) tiszta, a folyadék kifolyási sebessége kicsiny és ugyanolyan, mint a büretta kimérése alkalmával volt, vékony hajszálcsőben végződő bürettából a titráló folyadékot 1—2 ezred cm<sup>3</sup> pontossággal lehet kibocsátani. Tapasztalataim szerint lehetőleg kis térfogatban kell titrálni és nem szabad túlságosan híg mérőfolyadékot használni, hogy a titrálendő folyadék ne szaporodjék nagyon

<sup>1</sup> A budapesti tud.-egyetem közegészségtani intézetében készült dolgozat. (Az intézet igazgatója: Liebermann, Leó, egyet. ny. r. tanár).

meg és a végreakció érzékeny legyen. Igen kis kalciumoxalát-mennyiségekhez  $\frac{n}{100}$   $\text{KMnO}_4$  oldatot, a **P** meghatározásánál  $\frac{n}{30}$   $\text{HCl}$ -et használtam.

A titrálás pontosságát jellemzi az I. táblázatnak a  $\text{KMnO}_4$  oldatnak az oxálsavval való beállítására vonatkozó néhány adata.

Kis folyadékmennyiségeknek egyik edényből a másikba való átviteléhez kapillárisban végződő üvegcsöveket használok; részben olyanokat, amikre a kapilláris felett  $1-1\frac{1}{2}$   $\text{cm}^3$  nagyságú gömböcske van fújva. A hajszálcsonék nem szabad túlságosan szűknek lenni. A folyadékot a kapillárisba egy kis  $10-12$  cm vékony gummicsővel ellátott gummilabdával veszem föl. Amelyre a gummicsővel ellátott kapillárist a mutató- és hüvelykujjal tartom, a labda pedig a tenyér és a három másik ujj közé jut. Megfelelő gyakorlattal a kívánt folyadékmennyiséget a legnagyobb pontossággal föl lehet venni a kapillárisba vagy alól kibocsátani. Kis tégelytartalmát  $5-6$ -szor,  $2-4$  kis csepp folyadékkal kimosva viszem át összesen (mintegy  $0.2-0.3$   $\text{cm}^3$  folyadékkal), vigyázva, hogy a mosó folyadék a tégely felületét minden alkalommal leöblítse.

A **Ca**-t meghatározására és a **Mg**-tól való elválasztására, mint oxalátot csapom ki és a csapadékot  $\text{KMnO}_4$  oldattal titrálom meg. Hogy ily módon a kívánt pontossággal mennyire kis mennyiségű **Ca**-t lehet meghatározni, több körülményen fordul meg. Nevezetesen: 1. Hogy a kicsapás teljes-e s mily mennyisége marad a **Ca**-nak oldatban. 2. Mennyi **Mg** csapódik ki a **Ca**-nal együtt s a kétszeres kicsapást a **Ca** és **Mg** elválasztására elkerülhetjük-e. 3. A csapadékot okvetlenül ki kell mosnunk vagy bizonyos körülmények között, az eddigi tapasztalat ellenére, kimosás nélkül is jó értékeket kapunk.

Arra vonatkozólag, hogy mennyi **Ca** oldódik ammónium-oxalátot, ammónium-kloridot és ammóniát tartalmazó oldatban, az irodalomban nem találtam adatokat. Kísérleteim, melyek bizonyára nem pontosak s csupán az elemzéseknél elkerülhetetlen veszteségek nagyságrendjéről tájékoztatnak. Ez adatok azért sem lehetnek pontosak, mert az elemzéseket a később említendő nagyobb csövecskében végeztem. Az ezekben kapott értékek igen kis mennyiségeknél mindig magasabbak a valóságnál s az alkalmazott javítás bizonyára kevés volt.  $13$   $\text{cm}^3$  folyadékból, amelyet  $5$  órai állás után a kalciumoxalát csapadékról leszűrtem s amely  $2\%$   $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ , egy kevés  $\text{H}_4\text{NOH}$ , és  $\frac{2.4}{100} n$  ammónium-oxalátot tartalmazott,  $0.009$  mg **Ca**-t kaptam, tehát

$1$   $\text{cm}^3$ -ben  $= 0.0007$  mg-t.  $19.5$   $\text{cm}^3$  oldatban  $1.1\%$   $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  és  $\frac{n}{200}$   $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$  tartalommal,  $0.024$  mg **Ca**-ot,  $1$   $\text{cm}^3$ -ben  $= 0.001_2$  mg-ot. A folyadékot  $5$  órai állás után centrifugával választottam el a csapadéktól, amely nagyon nehezen ülepedett le.  $12$   $\text{cm}^3$  folyadék, amelyet  $6$  **Ca** meghatározásnál a csövecskéből centrifugálás után lepipettáztam,  $1\%$   $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  és körülbelül  $\frac{n}{200}$   $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$  tartalom mellett  $0.014$  mg **Ca**-ot tartalmazott,

$1$   $\text{cm}^3$ -ben  $0.001_2$  mg-ot. A  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  oldhatóságára nézve kisebb értékeket kapunk, hogyha összehasonlítjuk azon elemzések eredményeit, amelyeket kisebb és nagyobb térfogatban végeztünk. A II-ik tábla  $3$  első elemzése  $0.002_2$  mg-mal kisebb értéket adott, mint a **Ca** lemért mennyisége volt,

összesen 2·32 cm folyadék térfogat mellett. A 8—10. elemzésnél 7·31 cm<sup>3</sup> térfogat mellett ugyanazon különbség 0·005<sub>2</sub> mg, azaz 1 cm<sup>3</sup>-re 0·0006 mg-mal több. Ez az érték körülbelül fele a közvetlen elemzéssel,

II. táblázat.

A Ca lemért mennyisége	A Mg lemért mennyisége	A folyadék térfogata, amelyből a Ca-t kicsaptam	Az amm.-oxalat cm <sup>3</sup> a Ca kicsapása után	Az amm.-klorid cm <sup>3</sup>	A talált Ca mennyiség
mg	mg	cm <sup>3</sup>		százalékban	mg
0·329 <sub>7</sub>	—	0·85	$\frac{n}{120}$	1·2	0·329 <sub>6</sub>
0·325 <sub>2</sub>	—	0·76	$\frac{n}{120}$	1·2	0·324 <sub>5</sub>
0·323 <sub>6</sub>	—	0·74	$\frac{n}{200}$	1·4	0·322 <sub>2</sub>
0·226 <sub>6</sub>	0·1133	1·20	$\frac{n}{250}$	1	0·226 <sub>4</sub>
0·223 <sub>0</sub>	0·1115	1·20	$\frac{n}{250}$	1	0·224 <sub>1</sub>
0·222 <sub>4</sub>	0·161 <sub>4</sub>	1·20	$\frac{n}{200}$	1	0·322 <sub>3</sub>
0·306 <sub>2</sub>	0·153 <sub>1</sub>	1·20	$\frac{n}{200}$	1	0·306 <sub>0</sub>
0·320 <sub>0</sub>	—	2·82	$\frac{n}{225}$	1·1	0·318 <sub>2</sub>
0·320 <sub>6</sub>	—	2·51	$\frac{n}{120}$	1·2	0·318 <sub>0</sub>
0·326 <sub>2</sub>	—	1·98	$\frac{n}{200}$	1	0·325 <sub>4</sub>
0·324 <sub>8</sub>	—	2·1	$\frac{n}{200}$	3	0·324 <sub>1</sub>
0·322 <sub>0</sub>	—	3·72	$\frac{n}{200}$	3	0·319 <sub>5</sub>

III. táblázat.

A Ca lemért mennyisége	A Mg lemért mennyisége	A folyadék térfogata, amelyből a Ca-t kicsaptam	A Ca talált mennyisége
mg	mg	cm <sup>3</sup>	
0·036 <sub>2</sub>	0·218 <sub>1</sub>	0·25	0·036 <sub>6</sub>
0·063 <sub>7</sub>	0·031 <sub>8</sub>	0·41	0·064 <sub>1</sub>
0·065 <sub>6</sub>	0·032 <sub>8</sub>	0·44	0·066 <sub>1</sub>
0·065 <sub>4</sub>	0·032 <sub>7</sub>	0·40	0·065 <sub>9</sub>
0·062 <sub>2</sub>	—	0·40	0·064 <sub>4</sub>
0·041 <sub>2</sub>	—	0·32	0·044 <sub>1</sub>
0·039 <sub>2</sub>	—	0·32	0·041 <sub>1</sub>

a centrifugálás után kapott értékek s körülbelül megegyezik a szűrés után kapott értékkel. A 11. és 12. sz. elemzések eredményei szerint az  $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  töménységének 3%-ra való felemelése a  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  oldhatóságát észrevehetően nem befolyásolja. Ezen értékek szerint az elemzéseknel csak abban az esetben remélhetünk az ezred mg-oknak tört részéig terjedő pontosságot az általunk használt  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  töménység mellett, — ha a folyadék térfogata, amelyből a Ca-oxalátot kicsapjuk,  $1 \text{ cm}^3$  alatt marad.

Richards és munkatársainak vizsgálatából tudjuk, hogy a Ca-ot a Mg-től oxalát alakjában való egyszerű kicsapással elválaszthatjuk, ha a Ca és Mg töménysége nem nagy és az oldat elegendő  $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  tartalmaz. Körülbelül aequimolekuláris Ca és Mg oldatoknál, 1%  $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  töménység mellett, ha  $1 \text{ cm}^3$  folyadékban nincs több, mint 0.45 mg Ca, az elválasztás tökéletes, ha a csapadékról a folyadékot 3—4 óra mulva leszűrjük. A Ca és Mg kétszeres töménysége mellett sem több 3‰-nél a CaO-hoz keveredett MgO súlya. Elemzéseim hasonló eredményekhez vezettek. A II. táblázatban a Ca értékei ott, ahol Mg is van jelen, nem egészen 3‰-del (a Mg 3.5‰-je) magasabbak, mint azok az értékek, ahol Mg nincsen jelen. Ez a különbség is valószínűleg a 3. és 5. sz. elemzés véletlen eltéréseiből származik. Ha az  $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  töménysége kisebb, a Mg, a kalcium-oxalát csapadékhoz nagyobb mértékben adszorbeálódik.

Kis mennyiségek meghatározására nézve a legfontosabb körülmény, hogy vajjon az oxalátcsapadékot kimosás nélkül meg lehet-e titrálni. A II. tábla adatai azt mutatják, hogy bizonyos körülmények között ez az eset áll fenn. A Ca meghatározásnál (1—3, 8—10 sz.) összesen  $9.4 \text{ cm}^3$  folyadék férfogat mellett (amelyből a Ca-t leválasztottuk)  $0.007_4 \text{ mg.}$ -mal kevesebb Ca-t kaptam, mint amennyit lemértem. Ebből  $1 \text{ cm}^3$  folyadékra  $0.0008 \text{ mg.}$  esik, amely érték kb. megfelel a Ca-oxalát oldhatóságának. Ha az oldhatóságra nézve a kapott legnagyobb értéket ( $0.001_2 \text{ l cm}^3\text{-re}$ ) vesszük számításba, úgy a Ca-oxalátcsapadék legfeljebb  $1.5\%$  idegen oxalátot tartalmazott adszorbeálva. Ez az eredmény ellentmond az eddig elfogadott nézetnek. Okát talán abban kereshetjük, hogy a Ca leválasztásához igen híg és kevés ammónium-oxalátoldatot használtam s az ammónium-oxalátot, részletenként adtam a kicsapandó oldathoz, minden részlet után időt hagyva, hogy a csapadék kiváljék, úgy hogy a csapadék legnagyobb része Ca főlöslé mellett vált le. <sup>n</sup>  
25 Ammónium-oxalátoldatot használva (más töménységet nem próbáltam ki) nem vettem észre, hogy a kényszer gyors hozzátétel vagy nagyobb mennyiségének a használata a meghatározás eredményét befolyásolta volna. Az ammónium-oxalát töménységét emelni (ami által a Ca-oxalát oldhatóságát csökkenthettem volna) nem akartam, nehogy a csapadékkal együtt titrált oxalátok mennyisége is emelkedjék.

Két körülmény befolyásolja a meghatározások pontosságát. Az egyik az, hogy a használt  $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$  oldatnak frissnek kell lennie, mert a régi oldatok, azok is, amelyeknek a titere alig változott meg, mindig magasabb és szabálytalan értékeket adnak. Az  $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$  oldatot a legtisztább oxálsav-oldatnak ammóniagázzal való telítésével állítottam elő. A másik körülmény, amelyet az elemzéseknél tekintetbe kell vennünk, hogy igen kis Ca mennyiségeknél csak egészen kis csövecskében kapunk megfelelő eredményeket. Egy  $3.5 \text{ cm}^3$  űrtartalmú,  $6.5 \text{ cm}$  hosszú quarc-csővecskében  $0.1 \text{ mg.}$ -on felüli Ca mennyiségek meghatározásánál az eredmények pontosak, de ha csak  $0.03—0.06$



mg-ot határozunk meg, az eredmények 0·002—0·003 mg-mal magasabbak, mint a lemért Ca mennyiség. A III. táblázatban vannak összeállítva a nagyobb és a kisebb csövecskében kapott elemzési eredmények. A meghatározásoknál a nagyobb és kisebb csövekben a folyadék térfogata, amelyből a Ca-t kicsaptuk és a kémszerek használt mennyisége egyenlő. A nagyobb csövekben akkor is magasabb értékeket kapunk, ha a csapadékot kimossuk. E jelenség okát nem ismerem. Végül megemlítem, hogy (a meghatározásához okvetlenül **quarc**-csövecskéket, quarc- vagy platinátégelyeket kell használni. Üveg- és porcellánedények használata mellett rendszeren 0·002—0·005 mg-mal, néha ennél jóval többel magasabb értékeket kapunk, mint a *várt* érték.

Eddigi fejtegetések alapján a Ca meghatározására a következő eljárást ajánlom: Az oldatot, amelynek Ca tartalmát megközelítőleg ismernünk kell, ha több mint 0·1 mg Ca-t tartalmaz, egy körülbelül 6·5 cm hosszú, 0·8—0·9 cm széles, körülbelül 3·5 cm<sup>3</sup> űrtartalmú átlátszó quarc-ból készített csövecskébe visszük át. Ha a meghatározandó mennyiség kevesebb mint 0·1 mg, az oldatot egy kisebb, 2·5 cm hosszú, 0·4—0·5 cm széles, 0·7 cm<sup>3</sup> űrtartalmú csövecskébe visszük át. Az oldatban, ha Mg is jelen van, nem szabad 1 cm<sup>3</sup>-ben több mint 1/2 mg Ca-nak lenni, de viszont ezen töménység alatt lehetőleg kis térfogatúnak kell lenni. A csövecskék tartalmát H<sub>3</sub>N-val gyengén lúgossá tesszük s annyi 20%-os (H<sub>4</sub>N)Cl oldatot adunk hozzá, hogy az oldat a kiszámított mennyiségű (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oldat hozzáadása után 1% (H<sub>4</sub>N)Cl-t tartalmazzon. Ezután a csövecskét a

forró vízfürdőn fölmelegítjük és annyi  $\frac{n}{25}$  (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oldatot adunk

hozzá, hogy a folyadék 1 cm<sup>3</sup>-ére 0·12—0·25 cm<sup>3</sup> oxalátoldat feleslegben maradjon. A nagyobb csövekbe 0·1 cm<sup>3</sup> oxalátoldatot adunk egyszerre, a kisebbekbe 0·02—0·03 cm<sup>3</sup>-t s megvárjuk, hogy az egyes részletek hozzáadása között a csapadék kiváljék. A használt  $\frac{n}{25}$  (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oldat

mennyiségét természetesen feljegyezzük. Pár perc múlva a csövecskét a vízfürdőről elvehetjük s 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—5 órai állás után, a kivált csapadékot lecentrifugáljuk. Centrifugálás előtt a csövecske oldalát annak tartalmával leöblítjük, hogy az ott netalán beszáradt ammónium-oxalátot feloldjuk. Most a csövecskét elemző mérlegen lemérjük, a folyadék tisztáját egy kapillárisal lepipettázzuk s ezután a csövecskét újra lemérjük. A folyadék leszívásánál vigyázni kell, hogy az esetleg a folyadék felszínén lebegő csapadékrészekből valamit el ne vegyünk. Ha mégis a felszínről egy kevés csapadék a kapilláris végére tapadna, azt onnan egy folyadékcseppecskével a cső oldalára átvihetjük. A második mérés után a cső tartalmához

kénsavat adunk, vízfürdőn 60 C<sup>o</sup>-ra melegítjük és  $\frac{n}{100}$  KMnO<sub>4</sub> oldattal

titráljuk. A titrálásnál haladhatunk mindig 1/100 cm<sup>3</sup>-rel s az utolsó 1/100 cm<sup>3</sup>-ből fennmaradó felesleget kolorimetrikusan meghatározhatjuk. Az így kapott értékből le kell vonni azt a KMnO<sub>4</sub> oldat mennyiségét, amely a csapadékkal maradt folyadék oxaláttartalmának felel meg. A Ca oxalát

csapadék oxidációjához szükséges KMnO<sub>4</sub> mennyisége =  $a - \frac{A-a}{B} \cdot b$ , ahol

(A) a KMnO<sub>4</sub> oldat azon mennyiségét jelenti, amely a Ca leválasztásához használt összes oxalát oldatnak megfelelő. (a) a titrálással kapott KMnO<sub>4</sub>

oldat mennyiségét,  $B$  az összes folyadék súlyát, amelyből a Ca-t kiválasztottuk, és  $b$  a Ca oxalátcsapadékkal visszamaradt folyadék súlyát jelenti.

Ha a Ca oxalátcsapadékot centrifugálás és a tiszta oldat lepipettázása által kimossuk (párolt vízzel vagy híg ammónia-oldattal) 0.2—0.3 mg Ca meghatározásánál 0.002—0.003 mg Ca elvész (2—3 cm<sup>3</sup> mosófolyadékkal); 0.05—0.06 mg Ca meghatározásánál 0.001—0.002 mg. Ha nincs sok Mg jelen, a mosóvízzel elvesztett Ca-t a következő módon visszanyerhetjük. Az oxalátcsapadékról lepipettázott folyadékot és a mosófolyadékot bepároljuk s a maradékot 0.1—0.2 cm<sup>3</sup> vízzel quarccsővecskébe vesszük át. Azután lecentrifugáljuk s a csapadékot egyszer 0.2 cm<sup>3</sup> vízzel kimossuk. Ez által a Mg túlnyomó részét eltávolítjuk. A minimális maradékot 1 csepp híg HCl-ben oldjuk (ugyanígy az esetleg a folyadék bepárolásához használt téglében visszamaradt csapadékot 1 csepp sósavval feloldjuk és a quarccsővecskébe vesszük át). Kevés (H<sub>4</sub>N)Cl és (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hozzáadása után a Ca-t ammónia hozzáadásával leválasztjuk. A folyadék térfogata ne legyen több, mint 0.15—0.2 cm<sup>3</sup>. 10—12 óra múlva a minimális csapadékot centrifuga segítségével, lehetőleg kevés vízzel kimossuk. Ha nincsen több mint 0.2 mg Mg jelen, a mosással okozott Ca veszteséget pontosan visszakapjuk. Ha sok Mg van jelen, a kapott értékek túl magasak. Ezen bonyolult eljárást azért említjük meg, mert a később közlendő vércelmzések egy részét ily módon végeztük.

Igen kis (pár század mg-nyi) Mg mennyiség jól meghatározható nat. oleinat-tal való titrálással. Az eljárás egyszerű, gyors, azért röviden leírom.

#### IV. táblázat.

A Mg lemért mennyisége	Elhasznál szappanoldatot
mg	cm <sup>3</sup>
0.01	0.191
0.01	0.195
0.02	0.367
0.02	0.364
0.04	0.707
0.04	0.695
0.06	0.964
0.06	1.03
Párolt víz cm <sup>3</sup>	
0.75	0.035
1.60	0.070
2.3	0.100

A titráláshoz használt, a legtisztább oleinsav és NaOH-ból előállított szappanoldatból 1 cm<sup>3</sup> körülbelül 0.1—0.5 mg Mg-nek felel meg.

Úgy a szappanoldathoz, mint a titrálendő folyadékhoz kevés nátronlúgot tesztek, hogy azok a phenolphtaleinnal rózsaszínűek legyenek. A titrálást a Ca meghatározásnál leírt nagyobb csővecskében végzem s a titrálás befejeztét illetőleg a szappanoldat fölöslegét gummilapdával, kapillárison át befújt levegő okozta habzás jelzi. A hab az egész csővecskét kitölti, Mg feleslegében az oldat úgy viselkedik, mint tiszta víz. A titrálás végpontja éles, de a desztillált vízhez is elég sok szappanoldatot kell hozzá tenni, hogy a habzás beálljon. Ezért a folyadék térfogatát a titrálás után le kell mérni és a térfogatnak megfelelő szappanmennyiségét az elhasznált szappan-

oldat mennyiségéből le kell vonni. Az, hogy valamivel több vagy kevesebb NaOH-ot adunk az oldathoz, továbbá, hogy NaCl oly mennyiségben,

mint az az állati anyagok hamujában várható, jelen van-e, az eredmény nem befolyásolja. De az eredmények lényegesen befolyásoltatnak attól, hogy a szappanoldatot lassan vagy gyorsan adjuk-e a titrálandó oldathoz. Például ha egy 0.04 mg Mg-t tartalmazó oldathoz a szokásos titrálás helyett, egyszerre 0.60 cm<sup>3</sup> szappanoldatot adtunk hozzá, az átmenet elérésére 0.70 cm<sup>3</sup> helyett 0.79 cm<sup>3</sup> szappanoldatot kellett hozzá adni. Ezért már 0.06—0.08 mg Mg-nál nem lehet egymással jól megegyező értékeket kapni. A IV. táblázat mutatja, hogy a titrálással kapott értékek mennyire használhatók és a desztillált vízhez az átmenet elérésére mennyi szappanoldatot kell hozzáadni. (A használt desztillált víz Ca-mentes volt.)

Pontos értékeket kaptam a Mg-ra nézve, annak Mg(H<sub>4</sub>N)PO<sub>4</sub> alakjában való kicsapásával és a csapadékban levő P meghatározásával. Ez az eljárás bonyolultabb, mint a Ca meghatározás, de az egyes műveletek gyorsan végezhetőek s kevesebb időt vesznek igénybe, mint a rendes súlytérő meghatározás.

A P-t Noy szerint kétszer kicsapjuk és a molibdén-savas csapadékot  $\frac{n}{10}$  NaOH-val megtitráljuk. A Treadwell adta leírást követtem, de kicsapást 50 cm<sup>3</sup> helyett 0.5 cm<sup>3</sup> térfogatban végeztem. A meghatározáshoz itt is a Ca-nál leírt nagyobb csövecskéket használtam. A molybdát szükséges mennyiségét ugyanilyen csövecskébe mértem le s a vízfürdőn fölmelegítve

V. táblázat.

P mennyisége	Ehez szükséges ammonium-molybdát-oldat	Ammonium-nitrát-oldat	Salétromsav
mg	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
0.200	0.60	0.24	0.14
0.160	0.52	0.23	0.13
0.120	0.40	0.22	0.12
0.080	0.30	0.21	0.11
0.040	0.15	0.20	0.10
0.020	0.15	0.20	0.10
0.010	0.10	0.15	0.05

egy szűknyílású kapillaris segítségével vékony sugárban fecskendeztem be, a szintén fölmelegített, P-t tartalmazó oldatba. A második kicsapást a salétromsavval ugyanígy végeztem. A következő Treadwell után összeállított táblázat (V.) mutatja, hogy bizonyos P mennyiségeknél a kémszer szükségletét kell használni.

A csapadék centrifugálással egyszer az előirt mosóvízzel, azután háromszor 1%-os KNO<sub>3</sub> oldattal kimosom. Ha a lepítettáztott folyadék már közömbös, fölös mennyiségű  $\frac{n}{10}$  NaOH-ban feloldjuk a csapadékot s phenolphtalein hozzáadása után  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> beosztott bürettával a NaOH feleslegét  $\frac{n}{25}$  HCl-el visszatitráljuk. A csapadékot magas fordulatszámmal kell lecentrifugálni, mert különben egy része a folyadék felületén lebegve marad.

Egy  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oldatnál, amely gravimetrikusan (Schmitz szerint) meghatározva  $1 \text{ cm}^3$ -ban  $0.101_2$  mg P-t tartalmazott, a fenti leírás szerint eljárva a molybdátszappadék titrálására a következő NaOH értékeket kaptam:

VI. táblázat.

A lemért P-oldat mennyisége	Átszámítva	A csapadék közömbösítéséhez szükséges $\frac{n}{10}$ NaOH
g	g-ra	$\text{cm}^3$
0.810 <sub>5</sub>	0.800	0.607
0.801 <sub>5</sub>	0.800	0.605
0.502 <sub>0</sub>	0.500	0.379
0.502 <sub>2</sub>	0.500	0.377
0.201 <sub>0</sub>	0.200	0.159
0.202 <sub>0</sub>	0.200	0.159
0.104 <sub>0</sub>	0.100	0.082

A használt lúg titere  $1 \text{ cm}^3 = 0.998 \frac{n}{10}$  volt. A  $0.8$  és  $0.5 \text{ cm}^3$  P oldatnál kapott értékekből számítva (ezek középértéke teljesen megegyezik)  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  lúg =  $0.133_7$  mg P. Treadwell szerint ezen érték  $0.134_0$ , de ő is megjegyzi, hogy pl. a P-nak az acélban való meghatározásánál a lúgot empirikusan kell a gravimetrikusan meghatározott P-re beállítani.

VII. táblázat.

	A Mg lemért mennyisége mg-ban	Talált Mg mg-ban
Kimosott csapadék	0.099	0.0994
	0.099	0.0990
	0.019 <sub>6</sub>	0.0189
	0.019 <sub>6</sub>	0.0185
A csapadékot nem mostam ki	0.099 <sub>1</sub>	0.099 <sub>5</sub>
	0.098 <sub>7</sub>	0.100 <sub>4</sub> <sup>1</sup>
	0.019 <sub>6</sub>	0.019 <sub>6</sub>
	0.032 <sub>5</sub>	0.031 <sub>5</sub>

<sup>1</sup> A molibdénsavas csapadék nem kristályos.

Ha a P mennyisége igen kicsiny, a csapadék közömbösítésére több NaOH szükséges, mint valamivel nagyobb mennyiségeknél, amire az eredmény kiszámításánál okvetlenül tekintettel kell lennünk.

A Mg-nak  $Mg(H_4N)PO_4$  alakjában való kicsapásánál Schmitz előírását követtem (Treadwell után). A kicsapást itt is a nagyobb, vagy igen kis mennyiségeknél, a kisebb quarccsővecskében végeztem. A Mg-t tartalmazó savanyú oldathoz a Mg kicsapáshoz szükséges foszfátoldatnak körülbelül kétszeresét tettem hozzá, egy kevés phenolphtaleint. Azután vízfürdön fölmelegítettem s annyi 2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os ammóniát adtam hozzá, hogy az oldat észrevehetően rózsaszínű legyen s azután a folyadék  $\frac{1}{5}$  részének megfelelő 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ammóniát. A foszfátoldat 1 cm<sup>3</sup>-ben 1 mg P-t tartalmazott. Ha a Mg mennyisége nagyobb (néhány tized mg), 4—5 óra mulva a csapadékot 4-szer 0·3—0·4 cm<sup>3</sup> 2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os ammóniával centrifuga segítségével kimossuk. Ha a Mg mennyisége igen kicsi (néhány század mg), — de nagyobb mennyiségeknél is járhatunk ugyanígy el — a Mg kicsapásához használt P oldat mennyiségét pontosan mérjük, a csővecske súlyát a folyadék tisztájának lepipettázása előtt is után is lemérjük s a csapadékkal visszamaradó folyadék P tartalmát számítással határozzuk meg. Azután a csapadékot a P meghatározása céljából salétromsavban oldjuk. Az elemzések eredményét a VII. sz. táblázat tartalmazza.

Úgy találtam, hogy a  $Mg(H_4N)PO_4$  csapadék az oldatban, amelyből kiválik és 2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ammóniákban alig oldódik. De a centrifugálás segítségével való kimosáskor kis veszteség elkerülhetetlen, mert a csapadék egy része a felületen lebeg s a kapillárisal való érintéskor a folyadékba süllyed. Ezért ajánlatosabb a csapadékot nem kimosni.

A táblákban közölt elemzésekhez használt Ca oldatot a legtisztább  $CaCO_3$ -nak HCl-ben való oldása, a Mg oldatot kristályos  $MgSO_4$  oldatával állítottam elő. A közölt meghatározások teljes sorozatot alkotnak.

A víz és más állati anyagok elemzésénél a Ca és Mg-t, az organikus anyagokon kívül, a Fe és P-től kell elválasztani. Az ezeken kívül, az alkalisók mellett jelenlevő más anyagok (Si és Mn) részben igen kis mennyiségben vannak jelen, részben az elemzés menete alatt kiküszöbölődnek. Ha kevés (nedvesen 1—2 g súlyú) állati anyagból indulunk ki, ennek elhamvasztása nehézséget nem okoz. Arra vigyázni kell, hogy az elhamvasztás lehetőleg alacsony hőmérsékleten történjék (*a hamu ne olvadjon meg*), különben a hamu feloldása nehézséget okoz. A hamút egy cseppecske tömény HCl s néhány cseppecske párolt vízzel a vízfürdön oldjuk. Ha a vas nem oldódik fel, a tégely tartalmát többször pár cseppecske tömény HCl-lel vízfürdön bepárologatjuk. Ha az oldás sikerül, a sósavat vízfürdön elűzzük s a maradékot egy cseppecske híg sósav  $\left(\frac{n}{4}\right)$  és néhány cseppecske vízben oldjuk; a quarccsőbe átvisszük s a tégelyt 5—6-szor, 4—5 cseppecske vízzel kimossuk. A folyadék a quarccsőben 1—2 cm<sup>3</sup>-re is szaporodhatik. A quarccsőben levő oldathoz 0·2—0·4 cm<sup>3</sup> tömény ammóniumacetatoldatot teszünk és cseppeként annyi  $Fe_2Cl_6$  oldatot, míg a folyadék erősen színes nem lesz. Ezután a csövet vízfürdön hevítjük, míg a vas teljesen ki nem vált, majd a csővecskét a vízvezetéknel gyorsan lehűtjük és lecentrifugáljuk. A csővecske súlyát analitikai mérlegen megmérjük, a folyadék tisztáját egy quarc- vagy platinatégelybe lepipettázuk s a csövet újra megmérjük. A Ca és Mg azon mennyiségét, amely a vascsapadékkal maradt, számítással határozzuk meg. A számításnál a vascsapadék súlyát elhanyagolhatjuk. A vas rendszeren nem válik ki tökéletesen, pár tizedred, esetleg pár

ezred mg oldatban maradhat. De ez a következőkben nem játszik szerepet. Az oldatban levő vas a Ca kicsapásánál kiválik, de nem mint oxalát és a titráláshoz használt  $\text{KMnO}_4$  oldat mennyiségét nem növeli. A vascsapadékról lepipettázott oldatot lepároljuk, az ecetsavat és az ammónium-sókat óvatosan elűzzük és a kiválottnak szénat lehetőleg alacsony hőmérsékleten elégetjük. Az elégetésnél a magas hőmérsékletet okvetlenül el kell kerülni, különben a Ca-ot alig lehet feloldani. A maradékot 1 cseppecske híg HCl-lel oldjuk és a Ca kicsapásához lehetőleg kevés vízzel (0.2—0.3  $\text{cm}^3$ ) a quarccsövecskébe visszük át. A  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  csapadékról lepipettázott folyadékot lepároljuk és az ammónium-sókat elűzzük. Ha a Mg-t szappannal

## VIII. táblázat.

1. sz. vérpróba.	1 $\text{cm}^3$ vérre átszámítva találtunk Ca-t
Lemértünk 1.566 g vért	0.0627 mg
0.979 g plazmát	1 $\text{cm}^3$ plazmára átszámítva találtunk Ca-t
1.371 g (vérsajtmaradék a plazma levitele után)	0.0886 mg
	1 $\text{cm}^3$ vérben a plazma és vérsajtmaradék (a tartalmából számítva) 0.0630 mg
2. sz. vérpróba.	1 $\text{cm}^3$ vérre átszámítva találtunk Ca-t
Lemértünk 2.657 g vért	0.0525 mg
1.794 g vért	1 $\text{cm}^3$ vérre átszámítva találtunk Ca-t
1.042 g plazmát	0.0533 mg
1.253 g (vérsajtmaradék a plazma levitele után)	1 $\text{cm}^3$ plazmában átszámítva találtunk Ca-t
	0.0953 mg
	1 $\text{cm}^3$ vérben a plazma és vérsajtmaradékból számítva ... .. 0.0535 mg
3. sz. vérpróba.	1 $\text{cm}^3$ plazmára átszámítva találtunk Ca-t
Lemértünk 0.600 g plazmát	0.0945 mg
1.223 g plazmát	1 $\text{cm}^3$ plazmára átszámítva találtunk Ca-t
	0.0953 mg
Vérhamu-oldat.	Találtunk 0.0387 mg Ca-t 0.0324 mg Mg-t
Lemértünk 0.396 $\text{cm}^3$	0.0391 mg Ca-t 0.0320 mg Mg-t
0.396 $\text{cm}^3$	0.0715 mg Ca-t 0.0626 mg Mg-t
0.792 $\text{cm}^3$	0.0715 mg Ca-t 0.0646 mg Mg-t
0.792 $\text{cm}^3$	0.1338 mg Ca-t
1.477 g	0.0717 mg Ca-t
(átszámítva 0.792 g-ra)	

akarjuk meghatározni, a maradékot 1 cseppecske híg HCl-al oldjuk, majd a HCl-et vízfürdőn elűzzük s a maradékot vízben oldjuk. A Mg-nak foszfát alakjában való meghatározásánál az ammónium-sók elűzése elmaradhat, közvetlenül a  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  levett folyadékot is használhatjuk. A P-t a vascsapadékban a leírt módon meghatározhatjuk.

A VIII. sz. táblában néhány Ca meghatározást közlök, amelyet az ismertetett módszerrel vérben és vérplazmában végeztem. A vérplazmát a vér gyors lehűtése és centrifugálásával állítottam elő. A vérhamuoldat oly vérpróbákból származik, amelyekből vérsavó egy része el lett véve. A Ca meghatározást a táblában közölt esetekben a nagyobb quarccsövecskében eszközöltem; ezért találtunk 0.4  $\text{cm}^3$  hamuoldatnál több Ca-t, mint 0.8 és 1.5  $\text{cm}^3$  elemzésénél. A Mg meghatározást szappanoldattal végeztem.

**A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi januárius hó 28-án tartott 167. ülése.**

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Balló Rezső.

Jelen van 70 tag és vendég.

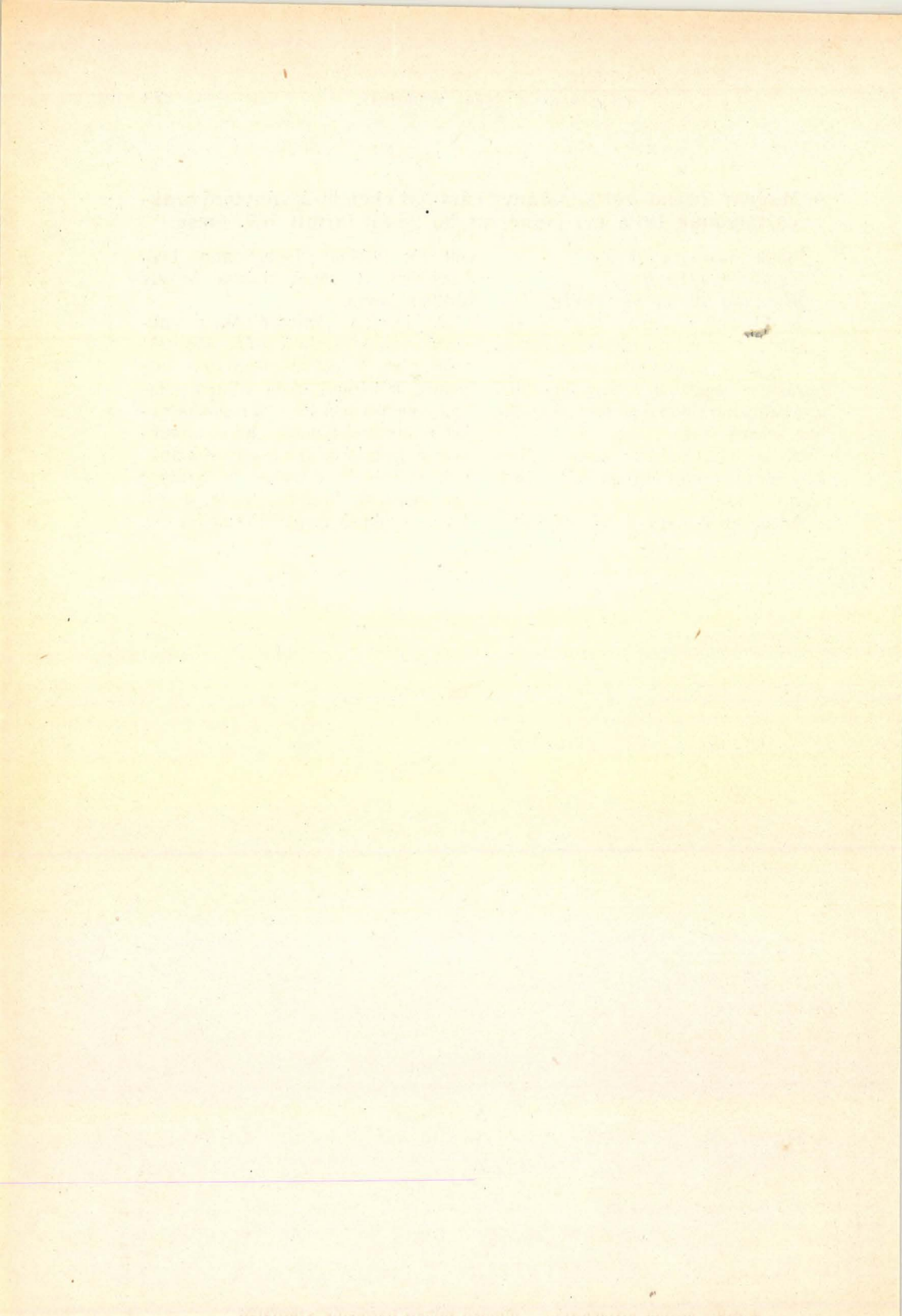
1. Dienes Lajos terjeszti elő „Igen kis mennyiségű *Ca*, *Mg* és *P* térfogat meghatározása“ címen ezirányú vizsgálatait. A nagy figyelemmel hallgatott előadás a mai számunkban jelenik meg.

2. D. Götz Irén: „*Folyadékok keverésekor beálló térfogat változások okairól*“ szól.

Az előadást nagy érdeklődést kel-

tett és többen Liebermann Leó, Buchböck Gusztáv, Rózsa Mihály szólnak hozzá.

3. Illosvay Lajos elnök a szakosztály kiadványainak árára tesz előterjesztést. A kiadványaink árai még mindig a háború előtti szinten állanak, amennyiben 12—14 íves könyveket 6 koronáért adjuk. Kéri a szakosztály hozzájárulását a könyvek árainak mérsékelt emeléséhez, Szilágyi Gy. nemcsak hozzájárul, de a mai árviszonyoknak megfelelő emelést kér.





## Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

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

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés czéljából a szakosztály valamelyik, az illető tárgygyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

### Mondanivalók.

**1.** A Magyar Chemiai Folyóirat 25. évfolyamának 1—2. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző megbetegedése folytán elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőműszerek“ című munkája; hátralékos néhány ívét elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szives beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatoltunk.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 8 koronáért, beleértve a mellékleteket is, amelyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi chemia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben“, a hetedik és nyolczadikhoz Wartha Vincze „Chemiai technológia. I. rész“, a kilencedik és tizedikhez Sigmund Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik

és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“, a tizennegyedik és tizenötödikhez Barial Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi chemiai analízis módszerei“, a tizenhetedik és tizennyolczadikhoz Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei“, a tizenkilencedikhez és huszadikhoz Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, a huszonharmadikhoz Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia“ című munkájának még hiányzó iveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat Balló Rezső szakosztályi jegyzőnél (Budapest, II., Szász Károly-utca 2. sz. 1. 17) kell bejelenteni. Ugyanoda kérjük beküldeni a Chemiai Folyóiratnak szánt dolgozatok felhasználásos irrt kéziratait is.

Társulati rendes tag minden magyar állampolgár lehet, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 20 korona, Budapesten 24 korona, amely összegért a Természettudományi Közöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — Akik nem lehetnek rendes tagok (közéiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közönyt évi 24 koronáért kapják. — A Pótfüzet díja 6 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 24 kor., nem tagoknak 30 kor. — A Chemiai Folyóirat évi előfizető díja tagoknak és előfizetőknek 8 kor., nem tagoknak 12 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. A ki 60 korona évi átalányösszeget fizet, megkapja az itt felsorolt összes kiadványokat. **Alapítványok:** örökítő tagsági díj: (melynek fejében a Közöny jár) budapesti tagtól 500 kor., vidékitől 400 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 1000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 600 korona, az Állattani Közleményekre 100 korona, a Botanikai Közleményekre 100 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 200 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáruissal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzetait. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónan harmadik szerdán

AZ 1918. ÉVI MELLÉKLET  
BALLÓ REZSŐ  
**ÁSVÁNY-CHEMIA**

CZIMŰ KÖNYVE LESZ



# 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

**BALLENEGGER RÓBERT**  
DOBY GÉZA

**BALLÓ REZSŐ**  
D. GÖTZ IRÉN  
PFEIFER IGNÁC

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
HEVESY GYÖRGY

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**INCZE GYÖRGY**

1919. MÁRCIUS

XXV. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

BUDAPEST

MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1919

## TARTALOM.

	Oldal
Folyadékok keverésekor beálló térfogatváltozások okairól. Irta: <i>D. Götz Irén</i>	25
A caseinoldatok vezetőképességének okairól. Irta: <i>Polányi M.</i> és <i>Mándoki L.</i>	33
Az ásványosvíz-forrásokból kiömlő széndioxid mennyiségének meghatározása és használata. Irta: <i>Sipőcz Lajos</i>	36
Újabb adatok a kaliumhydrocarbonat alapanyagként való használatához. Irta: <i>Incze György</i>	38

### SZAKOSZTÁLYI ÜLÉSRŐL TUDÓSÍTÁS.

A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi februárius hó 25-én tartott 168. ülése	
Polányi M.: <i>A Kolloidoról.</i> (előadás)	40

### Előfizetőinkhez!

**Buchböck Gusztáv:** „*Physikai-chemiai mérő módszerek*“ című munkájának közlését felmerült akadályok folytán meg kellett szakítanunk. A hátralévő néhány ívet rövid időn belül megküldjük olvasóinknak.

### Főlszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztéssel; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.

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.

XXV. KÖTET.

1919. MÁRCIUS

3. FÜZET.

## Folyadékok keverésekor beálló térfogatváltozások okairól.

Irta: D. Götz Irén.

A nem ideális gázok viselkedéséről igen szép és a tényekkel meglehetősen összhangban álló elmélettel tudunk számot adni. Van der Waals állapította meg azt az egyenletet, amely a nem ideális gázok viselkedésének leírására s egyben magyarázatára szolgál. Ismeretes, hogy Van der Waals egyenlete értelmében,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

adott nyomás mellett, úgy a molekulák valódi térfogata, mint a molekulák egymásra gyakorolt vonzása befolyással bír a gáz térfogatra.

Ha már most áttérünk a nem ideális gázkeverékek vizsgálatára, nyilván az a kérdés merül föl legelőször: érvényes-e rájuk az ideális gázokra megállapított Dalton-féle törvény, vagyis összege-e a gázkeverék nyomása állandó térfogat mellett az összetevők keverés előtti nyomásának és fordítva összege-e a keverék térfogata állandó nyomás mellett a két gáz keverés előtti térfogatának? Általánosabban: föltehető-e, hogy nem ideális gázkeverékben a két gáz mindegyike úgy viselkedjék, mintha a másik jelen sem volna? — Ezt fölteni bizonyára semmi jogunk, mihelyest a Boyle-Mariotte-féle törvény érvényessége megszűnik, vagyis amint nem áll valamennyi gázra ugyanaz a törvény. Ennek oka első sorban magában az *egyenlet alakjában* keresendő, amely előre kizár mindennemű összegezhetséget, mihelyest különleges, az egyes gázokra jellemző állandók vannak benne, s ezen állandók között nincs meg egy bizonyos, határozott matematikai összefüggés. A megmaradó eshetőség, amelyben az egyenlet alakja megengedi az összegezést, az olyan gázok esete, amelyeknek az *a* értékei egyenlők és csak a *b* értékei különböznek. Ebben az esetben az egyenlet szerint állandó nyomás mellett kevert gázok térfogata keverés közben nem változik, ha a keverék  $b_x$  értéke additive adódik az összetevők *b* értékeiből, vagyis

$$b_x = b_1 x + b_2 (1 - x)$$

ahol *x* és  $1 - x$  jelenti a két gáz molekuláris töménységét,  $b_1$  és  $b_2$  a két gáz *b* állandójának értékét. Ebben az esetben azonban a kinetikus gázelmélet az, amellyel ellenkezésbe jutunk. A kinetikai gázelmélet szerint ugyanis *b* nem a molekulák tényleges térfogata, hanem annak egy függvénye,

amely egynemű gáz esetében a molekulák tényleges térfogata számértékének négyeszerese. Nem ilyen egyszerű az eset, amikor gázkeverékről van szó, amikor különböző nagyságú molekulák szerepelnek egymás mellett, úgy hogy ilyenkor a molekulák tényleges térfogatának bonyolultabb függvényével van dolgunk, amely a fenti jelek megtartásával

$$b_x = b_1 x^2 + b_{12} x(1-x) + b_2(1-x)^2$$

összefüggéshez vezet, ahol

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2} \left( \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \right)$$

Végeredményben megállapíthatjuk, hogy a nem ideális gázoknál eddigi tudásunk szerint nem várhatjuk, hogy keveréskor akár a nyomás, akár a térfogat additive viselkedjék, ha csak véletlen esetekben nem. Ezen viselkedésüket a nyomás és térfogat közötti összefüggés matematikai alakján kívül az a körülmény határozza meg, hogy a molekulák tényleges térfogata és a molekuláknak egymásra gyakorolt vonzása a nem ideális gázoknál már nem oly kicsinyek, hogy elhanyagolhatók volnának.

Mindezeket azért tartottam szükségesnek előrebocsátani, mert a folyadékok hasonló kérdéseinek tárgyalásakor nyilván innen kell kiindulni, s ennek ellenére ezek a dolgok túlságosan kevés figyelemben részesültek. — Bár a nem ideális gázok keverésekor térfogatváltozást több ízben észleltek, mégis Nernst kézikönyvében úgy tárgyal arról, vajjon a gázkeverékek sajátosságai mutatnak-e eltérést összetevőik sajátosságainak összegétől, mint valami „lehetséges“-ről, de nem mint valami „szükségszerű“-ről; s nem úgy, mint valamiről, ami jelenlegi ismereteink következménye, hanem inkább, aminek jelentősége csak a jövőben lesz.

Folyadék-keverékek, illetőleg oldatokra vonatkozólag mindig kísértett és kísért ma is az a feltevés, hogy tulajdonságaik komponenseik tulajdonságainak egyszerű összegezéséből adódnak. Ennek volt következménye, hogy folyadék-keverékek tulajdonságaiból a keverék összetételére következtettek egyszerű arányosság alapján. Ennek a következménye az is, hogy oldatokból, ismervén a tiszta oldószer tulajdonságait, az oldott anyagnak bizonyos olyan tulajdonságaira következtettek, amelyeket az oldószertől függetlenül megvalósítani nem tudtak. Így Kohlrausch szilárd anyagok oldatának térfogatából kivonván az oldószer térfogatát, a különbségben azt a térfogatot vélte megkapni, amelyet az illető szilárd anyag az oldatban elfoglal. Csakhamar kitűnt, amit nem vártak, hogy ez a térfogat elektrolitoknál rendesen kisebb, mint az illető oldott anyag térfogata szilárd állapotban, sőt bizonyos esetekben negatív értéket is vesz fel. E jelenség magyarázatát D r u d e és N e r n s t adták, akik, elektrolytekről lévén szó, az eltérés okát az iónoknak egymásra gyakorolt elektromos hatásában, az *elektrostrictióban* vélték megtalálni.

A kérdés azonban más helyen is felvetődött, más alakban és más megoldási kísérlettel. Lassanként ugyanis kitűnt, hogy oly esetekben, amelyekben mindegyik összetevő eredeti tulajdonságai ismeretesek voltak, pl. két folyadék keverése alkamával, a keveréskor legtöbb esetben térfogatváltozás lépett föl, vagyis additivitás térfogat tekintetében nem állott fenn olyankor sem, amikor organikus folyadékokat keverték, amelyek tehát elektrolytosan

nem disszociáltak egymásban. Miután az a nézet, hogy folyadékok keverésekor azok egymás tulajdonságait nem befolyásolják, túlságosan meggyökeresedett, nem csodálkozhatunk, hogy ily esetekben a vegyíthatás eszközához nyultak, azt mondván, hogy a térfogat keverésekor azért változott, mert a két anyag egymásra chemiaailag hatott. Utóbbi időben különösen Doležalek és tanítványai voltak e felfogás hirdetői, igen sok példa részletes vizsgálataival akarták az elméletet bebizonyítani. Doležalek-et ezen munkáiért többen meg is támadták. Jelen dolgozatnak is célja, hogy rámutasson egyrészt az egész elmélet jelenlegi alakjának, de másrészt a folyadékokról táplált, fent leírt felfogásnak elvi hibáira is. Evégből a kérdést a következőképpen vethetnénk föl: Föltehetjük-e két egymásra chemiaailag nem ható folyadék esetében, hogy azok keverésekor térfogatváltozás nem áll be? Már pedig a kérdésre a felelet csak az lehet, hogy amennyiben a gáz-törvényekből levont következtetések folyadékokra általánosíthatók, úgy általánosságban ez nem várható, legfeljebb oly kivételes esetekben, ahol a molekulák egymásra gyakorolt vonzása és a molekulák tényleges térfogata a két keveredő folyadéknál közel egyenlő.

Ezek után azt kell bebizonyítani, hogy az általánosítás indokolt. Hogy a gáz és folyékony állapot között milyen szoros összefüggés van, azt éppen Van der Waals egyenlete mutatta meg, amely a kritikus állapotra is még igen kielégítőnek bizonyult és csak attól lefelé mutat nagyobb eltérést az észlelésektől. Másrészt Tammann és Körber, igen nagy nyomás alatt álló és alacsony hőmérsékletű folyadékokkal foglalkozván, megállapították, hogy az általuk vizsgált viszonyok között a folyadékok ismét egy a Van der Waals-éhoz hasonló egyenletnek tesznek eleget. Ennek alakja a következő

$$TC = (p + K) \cdot (v - V_{p=\infty})$$

ahol  $C$  csak a folyadék természetétől függ,  $p$  a külső nyomás,  $K$  a molekulák egymásra gyakorolt vonzása, amely bizonyos külső nyomáson túl állandónak vehető,  $v$  a folyadék térfogata  $p$  nyomásnál és  $T$  hőmérsékleten,  $V_{p=\infty}$  a folyadék térfogata végtelen nyomáson. A két egyenlet azt mutatja, hogy úgy gázoknál és magas hőmérsékletű folyadékoknál, mint nagy nyomás alatt álló és alacsony hőmérsékletű folyadékoknál az egyenletben a külső és belső nyomásnak csak az összege fordul elő, ahol a belső nyomás folyadékonként más és más. A folyadék térfogata az egyenletben mint tényező nem áll magában, hanem kisebbítve valamivel, ami mindkét esetben a molekulák tényleges térfogatának függvénye. Fontos, hogy a Tammann-féle szélső esetben az egyenlet szorzatalakja is megmarad. Vagyis magas nyomáson a folyadékok viselkedése olyan egyenlettel írható le, amelynek az alakja kizárja azt a lehetőséget, hogy két folyadék, amely különböző belső nyomással bír keverés közben, minden további föltétel nélkül térfogatváltozást ne mutasson. Marad még az az eset, amikor a két keveredő folyadék molekuláinak egymásra gyakorolt vonzása egyenlő s csak a molekulák tényleges térfogata különböző, amely esetben gázoknál nem az egyenlet alakjából, hanem a kinetikus gázelméletből következett, hogy szigorú aditivitás nem lehetséges. Erre folyadékoknál általánosságban felelni nem tudunk, a kinetikai elméletnek a gázokra megállapított törvényei nem lévén minden további nélkül általánosíthatók az igen erősen komprimált folyadékokra.

Annyit tehát bebizonyítottunk, hogy erősen komprimált, alacsony hőmérsékletű folyadékok esetén, amennyiben a molekulák kölcsönös vonzása nem egyenlő, természetes, hogy keveréskor térfogatváltozásnak kell bekövetkeznie.

Gázokra és komprimált folyadékokra ez igaz lévén, lehetetlen, hogy közönséges nyomás alatt álló folyadékokra is igaz ne legyen, függetlenül attól, hogy fel tudjuk-e írni állapotegyenletüket vagy sem. Ha ez bonyolultabb is, mint a szélső esetekben, lényegileg nem lehet más, amennyiben a nyomás növekedésére itt is térfogatcsökkenés áll be és viszont, akár csak a két szélső esetben. T a m m a n n megmutatta azt is, hogy közönséges nyomáson lévő folyadékoknál a nyomás csakis mint a külső és belső nyomás összege szerepel, vagyis fenti okoskodásunk lényeges pontjai itt is megállnak.

Fölvetett kérdésünkre tehát feleletünk csak az lehet, hogy két folyadék, amely egymásra vegyileg nem hat, korántsem keveredhetik azért térfogatváltozás nélkül, ha a molekulák kölcsönös vonzása nem egyenlő. Hogy mi történik, ha a kölcsönös vonzás véletlenül egyenlő, arra a kérdésre pontos feleletet folyadékok esetében adni nem tudunk.

Ezen gondolatmenethez egyszerű és szemléltető képet fűzhetünk hozzá. Legyen két folyadékunk (*A* és *B*), molekuláinak belső vonzása  $K_1$  és  $K_2$ . E két érték, folyadékokról és nem gázokról lévén szó, lehet egymástól igen lényegesen eltérő érték. Ha a két folyadékot keverjük, a keverék belsejében természetesen egészen mások lesznek a vonzási viszonyok, mint az *A* és *B* folyadékban külön-külön, tehát nyilvánvaló, hogy ez nem marad befolyás nélkül a keverék térfogatára és a belső vonzástól függő egyéb tulajdonságaira.

Közönséges nyomás alatt álló folyadékokra nem lévén pontos és megbízható állapotegyenletünk, a vegyileg egymásra nem ható folyadékok keverésekor beálló térfogatváltozások kiszámítására és a fent levezetett állítások számadatokkal való támogatására T a m m a n n-nak a tömény oldatokra vonatkozó elmélete nyújt módot.

T a m m a n n igen nagy kísérleti anyagon bebizonyította,<sup>1</sup> hogy ha valamely oldószerben egy más anyagot oldunk, az hőkiterjedés és összenyomhatóság szempontjából úgy viselkedik, mint viselkedne az illető oldószer egy bizonyos meghatározott külső nyomás alatt. Például, ha 100 g vízben 4.28 g  $\text{NaNO}_3$ -ot oldunk, az oldat hőkiterjedése és összenyomhatósága egyenlő lesz a 450 atm. külső nyomás alatt álló víz hőkiterjedésével és összenyomhatóságával. Ha 8.59 g  $\text{NaNO}_3$ -ot oldunk, a megfelelő külső nyomás 900 atm. lesz. T a m m a n n szerint ennek az a magyarázata, hogy a feloldott anyag molekulái az oldószer molekuláira kifejtett vonzása, az egész oldat belső vonzásának nagyságát növelik, s ez a megnövekedett belső vonzás az oldószernek hő- és nyomásváltozás okozta térfogatváltozását természetesen befolyásolja. Ezt az oldatok belsejében levő vonzástöbbletet (T a m m a n n  $\Delta K$ -nak nevezte) fentiek alapján az a külső nyomás méri, amelynek alkalmazása folytán ugyanazt a hőkiterjedést és összenyomhatóságot tudjuk előállítani a tiszta oldószerrel. Vagyis 4.28 g  $\text{NaNO}_3$  oldásakor a  $\Delta K = 450$ , 8.59 g  $\text{NaNO}_3$  oldásakor  $\Delta K = 900$  atmoszféra.

<sup>1</sup> Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen von T a m m a n n. Leop. Voss, Hamburg und Leipzig, 1907.



Ez a föltevés önként kínálkozik. Nem valószínű, hogy valami más tényező a térfogatváltozás milyenségét ugyanúgy befolyásolja, mint a nyomás-változás. Míg ha a Van der Waals- és Tammann-féle egyenletekre gondolunk, amelyek mindegyikében a térfogat a külső nyomásnak és a belső vonzásnak összegétől függ, nyilvánvaló, hogy itt hasonló törvényszerűségről van szó, hogy a kettő egymás szerepét a folyadékok hőkiterjedése és összenyomhatósága szempontjából átveheti és a térfogat számértékére végeredményben csak az össznyomás (külsőnyomás + belső-vonzás) nagyságának van befolyása.

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy Tammann ezt a törvényszerűséget nem csupán elektrolytek oldatára állapította meg, hanem bármely anyagot oldván, akár vízben, akár valamely organikus oldószerben; tehát kétségtelenül nemcsak az iónok elektromos töltése okozta vonzásnagyobodásról van itt szó, hanem az oldott molekuláknak általános anyagi vonzásáról, amelyet az oldószer molekuláira gyakorolnak.

Ennek a föltevésnek megfelel az a kísérleti tény, hogy a  $\Delta K$  meglehetősen nagy töménységig az oldott anyag mennyiségével arányosan változik. Hogy bizonyos határon túl az arányosságtól eltérés mutatkozik, annak az az oka Tammann szerint, hogy ott a  $\Delta K$  már nem tisztán az oldott molekulák az oldószerre gyakorolt vonzásának következménye, hanem már az oldott molekulák is olyan közel vannak egymáshoz, hogy egymásra gyakorolt vonzások is kezd érvényesülni.

Tammann a tömény oldatokra vonatkozó fenti törvényszerűség alapján meg is kísérlete, hogy kiszámítsa a tömény oldatok hígításakor fellépő térfogatváltozásokat. Gondolatmenete a következő volt: Vegyünk két oldatot,  $A$ -t és  $B$ -t, amelynek töménysége  $C_1$  illetőleg  $C_2$ .  $C_1 < C_2$ . Mindkettőnek térfogatváltozása, hő- és nyomásváltozás szempontjából, ha a külső nyomás 1 atm., csupán a belső vonzás nagyságától függ. Legyen a tiszta oldószer molekuláinak vonzása  $K$ , az  $A$  oldaté  $K + \Delta K_1$ ; a  $B$  oldaté  $K + \Delta K_2$ . Ha tehát a tiszta oldószerrel való hígítás útján  $B$  oldatból egy olyan oldatot állítok elő, amilyen  $A$ , akkor a felhígított  $B$  oldat benső vonzása hígítás közben  $K + \Delta K_2$ -ről  $K + \Delta K_1$ -re csökkent, míg a hígításhoz használt tiszta oldószer belső vonzása  $K$ -ről  $K + \Delta K_1$ -re növekedett. Hígításkor tehát a tömény oldat térfogata kiterjed, a hígításra használt oldószer térfogata pedig csökken. Térfogatváltozás egyáltalán csak abban az esetben nem állana be, ha a keveréshez használt két folyadék s így a keverék belső nyomása egyenlő lenne. Oldatról lévén ugyanis szó, a molekulák tényleges térfogatának változása bizonyos töménységen alul elhanyagolható. Míután azonban a tömény oldatok elmélete szerint a belső vonzáskülönbségek külső nyomással helyettesíthetők, a térfogat akkor sem változna, ha a két összetevő  $s$  a hígított oldat össznyomása volna egyenlő. A keverésre (hígításra) használandó folyadékokat tehát olyan össznyomás-állapotba kell hozni, amilyenben a keveréssel nyert  $A$  oldat van. Vagyis a tömény ( $B$ ) oldat  $K + \Delta K_2$  össznyomását  $K + \Delta K_1$  össznyomásra kell hozni,  $(K + \Delta K_1) - (K + \Delta K_2) = \Delta K_1 - \Delta K_2$  külső nyomásnak kell kitenni (amely tulajdonképpen negatív, de megvalósítható). A tiszta oldószerre pedig  $\Delta K_1$  külső nyomásnak kell alávetni. Ha az így új körülmények közé hozott folyadékokat keverjük egymással, akkor a keverésnek térfogatváltozás nélkül kell megtörténnie. Közöséges nyomás alatt történt hígításkor fellépő térfogatváltozást megkapjuk, ha az oldószernek hígítás előtti össznyomásánál és a tömény oldat

higítás előtti kiterjesztésekor nyert térfogatváltozásokat összegezzük. Ezek a térfogatváltozások, Tammann elmélete alapján, az oldószer isothermáiból kiszámíthatók.

Bár Tammann ezt a gondolatmenetet alkalmazta az oldatok higításakor fellépő térfogatváltozások kiszámítására, a számított és kísérletileg megállapított értékek között nem volt megegyezés. Miután Tammann ily irányú számításait főképpen vizes oldatokon eszközölte, azt kellett hinnem, hogy a meg nem egyezés oka a víz asszociált voltában, ezen asszociációnak változásában, hidrátok képződésében, stb. van. Ezért saját kísérleteimhez igen gondosan választottam meg az anyagot. Olyan organikus folyadékokat választottam, amelyek eddig semmiféle meghatározási mód szerint sem bizonyultak asszociáltaknak, amelyekről mindenképpen föl kellett tenni, hogy egymásra chemiailag a szó szorosabb értelmében nem hatnak, nevezetesen: aethylaether benzolt és aethylénchloridot.

Kísérletileg megállapítottam, hogy keverékek nemcsak hogy eleget tesznek Tammann tömény oldatokra vonatkozó elméletének, hanem még a tiszta folyadékoknak is olyan a térfogatváltozása, mintha a folyadékok egymástól csak belső vonzásukban különböznenek. Így a benzol hőkiterjedése és összenyomhatósága megegyezik az aethylaether hőkiterjedésével és összenyomhatóságával 350 atmoszféra külső nyomás alatt, míg az aethylénchlorid belső vonzása az aethylaetherénél úgy látszik 420 atmoszférával nagyobb. Az aether-benzol-keverékek egyes  $\Delta K$  értékei minden töménységnél arányosak a felhasznált benzolmennyiséggel; az aether-aethylénchlorid-keverékeknel ez az arányosság csak 50%-os keverékig volt meg, azon túl már nem.

Az aether-benzol-keverék vizsgálata azért is látszott nagyon célszerűnek, mert Körber és Essex vizsgálatai alapján az aether meg a benzol  $V_{T=0}$  és  $V_{p=\infty}$  értékei igen közel esnek egymáshoz, vagyis úgy látszik, mintha a két folyadék molekuláinak tényleges térfogata közelítőleg egyenlő volna és csupán belső vonzásuk volna különböző.

Az aether-benzolkeverék tehát alkalmas arra, hogy a belső vonzás szerepét a molekulák tényleges térfogatától függetlenül megállapítsuk és egyszerűs mind ezen keveréknél úgy látszik megvolt annak az előfeltétele is, hogy itt ne csak higításkor, hanem egyáltalán a két folyadék bármily arányban történő keverésekor föllépő térfogatváltozások is ki legyenek számíthatók.

Az egyes aether-benzolkeverékek specifikus térfogatát számítással határoztam meg, és pedig a fent vázolt gondolatmenet szerint, vagyis kiszámítottam, hogy mekkora volna a keverendő folyadéknak térfogatváltozása, ha mindegyiket keverés előtt azon összes nyomásra hoznánk, amelyen a keverék van s ezeket a térfogatváltozásokat összegeztem, mivel a fentiek értelmében, egyenlő összes nyomás alatt kevert folyadékoknál, maga a keverés ténye már nem okozhat további térfogatváltozást.

A számított és kísérletileg meghatározott értékekről az 1. táblázat ad felvilágosítást. Meg kell még jegyezni, hogy csak a 20° hőmérsékletre vonatkozó adatok vannak leközölve, ezeknek a kísérleteknek részletesebb leírása, a Matematikai és Természettudományi Értesítőben, már sajtó alatt van.

A megegyezés a számított és a kísérletileg meghatározott értékek között igen jó, miután az eltérés — egy esetet kivéve — legfeljebb 4%. Figyelembe kell vennünk azonban itt azt is, hogy a számított térfogatcsökkenés tulajdonképpen már különbség, s így az egész számításban a sokkal

1. táblázat.

Keveréshez használt		Keveréshez használt		A felhasznált aether és benzol térfogatának összege cm <sup>3</sup>	1 g keverék térfogata kísérletileg meghatározva cm <sup>3</sup>	1 g keverék térfogata számítva cm <sup>3</sup>	Észlelt térfogatcsökkenés cm <sup>3</sup>	Számított térfogatcsökkenés cm <sup>3</sup>	Eltérés cm <sup>3</sup> -ben	Eltérés a térfogatcsökkenés %/o-ában
aether	benzol	aether	benzol							
súlya gramm		térfogata cm <sup>3</sup>								
0·8376	0·16294	1·17271	0·18563	1·35834	1·35371	1·35430	0·00463	0·00404	- 0·00059	- 13
0·70187	0·29813	0·98331	0·33964	1·32295	1·31690	1·31717	0·00605	0·00578	- 0·00027	- 4
0·48913	0·51087	0·68527	0·58201	1·26728	1·26099	1·26088	0·00629	0·00640	+ 0·00011	+ 2
0·30261	0·69739	0·42395	0·79450	1·21845	1·21349	1·21327	0·00496	0·00518	+ 0·00022	+ 4
0·15054	0·84946	0·21093	0·96775	1·17868	1·17598	1·17591	0·00270	0·00277	+ 0·00007	+ 3

2. táblázat.

A felhígításhoz használt koncentrált aether-aethylénchloridkeverék 49·880 súlyszázalék aethylénchloridot és 50·120 súlyszázalék aethylaethert tartalmazott.

Keveréshez használt		Keveréshez használt		A felhasznált éter és keverék térfogatának összege cm <sup>3</sup>	1 g hígított keverék térfogata kísérletileg meghatározva cm <sup>3</sup>	1 g hígított keverék térfogata számítva cm <sup>3</sup>	Észlelt térfogatcsökkenés cm <sup>3</sup>	Számított térfogatcsökkenés cm <sup>3</sup>	Eltérés cm <sup>3</sup> -ben	Eltérés a térfogatcsökkenés százalékában
aether	konc. keverék	aether	konc. keverék							
súlya gr		térfogata cm <sup>3</sup>								
0·70010	0·29990	0·98083	0·32709	1·30792	1·30555	1·30558	0·00237	0·00234	- 0·00003	- 1 <sup>o</sup> /o
0·38462	0·61538	0·53885	0·67116	1·21001	1·20750	1·20761	0·00251	0·00240	- 0·00011	- 4 <sup>o</sup> /o

nagyobb abszolút számokban elkövetett hibák mind itt jutnak kifejezésre, ha egyirányúak és így aránylag nagyobbaknak látszanak, mint a valóságban.

Az aethylaether-aethylenchlorid-keverékre vonatkozólag nem sikerült olyan általános eredményre jutni, mint az aethylaether-benzol-keveréknél. Itt ugyanis csak az 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os aethylaether-aethylenchlorid-keverék aethylaetherrel való higitásakor föllépő térfogatváltozásokat lehetett kiszámítani, a két tiszta folyadék keverésekor beálló térfogatváltozásokat nem. Ennek oka nyilvánvalóan az volt, hogy az aethylenchlorid  $V_{p=\infty}$  értéke igen erősen eltér az aethylaetherétől, s így 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál nagyobb töménységénél már a molekulák tényleges térfogata közötti különbség érvényesült, s már nem a belső vonzás az egyetlen tényező, amelynek szerepe van a térfogatváltozásoknál. Az 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os oldat higitásakor nyert térfogatváltozások azonban igen jól meg egyeznek a számítottakkal, jeléül annak, hogy az elmélet itt is alkalmazható.

Összegezve tehát a kísérleteket, megállapíthatjuk, hogy a benzol-aethylaether keverésénél és a töményebb aethylenchlorid-aethylaether-keveréknek aethyletherrel való higitásakor térfogatváltozás volt, s ez a térfogatváltozás igen nagy megközelítéssel tisztán fizikai körülményekből volt megmagyarázható, anélkül, hogy chemiai hatást kellett volna föltételezni a keveredő folyadékok között.

Doležalek tételét tehát elhamarkodottnak kell nyilvánítanunk, mert mondottak alapján, ha vegyi hatást nem is tételezünk föl két folyadék között, akkor is csak ritka véletlen, ha keveréskor a térfogatváltozás elmarad.

Amit a térfogatváltozásokról megállapítottunk, az természetesen minden térfogattól függő tulajdonságra áll. Így például egyszerűbben megmagyarázza azt a hihetetlennek látszó tény, hogy vannak oldatok, amelyeknek fajhője kisebb, mint a bennük levő tiszta oldószeré. Tamman elmélete szerint az ilyen oldat nagyobb össznyomás alatt áll, mint a tiszta oldószer. Ha magát a tiszta oldószert (vizet) összenyomjuk, akkor annak a fajhője tiszta állapotban is csökken, s ez a csökkenés az, amely az oldatnál érvényre jut.

Ugyancsak áll ez a refraktióra is. Valamely folyadékkeverék molekularis refraktióját a következő képlettel szokás kiszámítani:

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{x}{d_1} + \frac{1 - x}{d_2} \cdot \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}$$

ahol  $x$  és  $1 - x$  a két folyadék molekularis koncentrációját,  $d_1$ ,  $d_2$ , illetőleg  $d$  az összetevők, illetőleg a keverék sűrűségét,  $n_1$ ,  $n_2$  és  $n$  a megfelelő törésmutatókat jelenti. Ez a képlet kisebb-nagyobb eltérést mindig mutat az észleléstől. Ennek okát nem a törésmutató értékei és a dielektromos állandók közötti összefüggés elméleti hibáiban kell keresni, hanem abban, hogy a jobb oldalon álló kifejezésben szerepelnek az összetevők keverés előtti sűrűségei, és nincsen figyelembe véve, hogy ezek keverés közben szükségszerűen megváltoztak. Régen szándékozom már ezen kérdést is kísérleti vizsgálatok tárgyává tenni.

Befejezésül megjegyzem még, hogy jelen munkámmal korántsem volt céлом kétségessé tenni azt, hogy folyadékok keverésekor chemiai hatás is ne idézhessen elő térfogatváltozást. Sőt! A folyadékok térfogatproblémáinak megoldását éppen az teszi nehezzé, hogy mindazok a molekularis változások, amelyeket asszociáció, disszociáció, hidratáció, complex molekulaképződés stb. név alatt ismerünk, szintén térfogatváltozásokkal járnak, de hogy ezeknek szerepe mekkora, azt csak akkor tudjuk eldönteni, ha előbb tisztáztuk, mekkora és mely fizikai tényezők azok, amelyekre tekintettel kell lennünk.

## A caseinoldatok vezetőképességének okairól.

Irta: *Polányi M.* és *Mándoki L.*

Lyophil colloidok villamos vezetését főképpen fehérjeoldatokon tanulmányozták. A fehérjeoldatok vezetőképességéről végzett igen kiterjedt vizsgálatok alapvető eredménye az volt, hogy míg egyrészt az elektrolytmentes fehérje vezetőképességét kimutatni nem sikerült, vagyis ez épp oly rossz vezetőnek bizonyult, mint a lyophob colloidok, addig másrészt az ú. n. *fehérjesók* kitűnő vezetőknek mutatkoztak.

Fehérjesók csak oldatban ismeretesek. Tiszta fehérjesóoldatoknak tekintik nevezetesen azon neutrális oldatokat, melyek fehérjéknek savakban vagy lúgokban való feloldása útján állíthatók elő. Legalaposabban tanulmányozott példája e fehérjesóoldatoknak a „*natriumcaseinatoldat*“, mely előáll, ha híg natronlúgoldatot caseinnal közömbösítünk.

Például  $\frac{n}{200}$  natronlúgoldat közömbösítéséhez körülbelül 1% caseint kell feloldanunk. Az ilyen oldat csakugyan igen jó vezető: vezetőképessége 1% caseinra számítva körülbelül a  $\frac{n}{350}$  NaCl-oldaté.

Hogy a vezetést valóban a közömbösítéskor keletkező caseinsó okozza, azt teljesen bizonyítani látszott az, hogy az ily caseinoldatok pergamenen keresztül való dialysisnek alávetve, vezetőképességükből mit sem veszítenek, vagyis az oldat vezetőalkatrészei pergamenen nem diffundálnak át. E megfigyelés, melynek helyességét mi is igazolhatjuk, biztos alapot látszott nyújtani a caseinoldatok tanulmányozására. E nyomon indulva Laqueur és Sackur<sup>1</sup> továbbá Robertson<sup>2</sup> a „caseinsók“ villamos vezetőképességét illetőleg terjedelmes kísérleti anyagot gyűjtöttek. Kísérleteikből a fehérje-ionokra vonatkozólag messzeemenő következtetéseket vontak le, melyeket az újabb irodalom még tovább is fejlesztett.<sup>3</sup>

Látni fogjuk azonban, hogy az alap, melyen e kísérletek, illetve azok elméleti értelmezése nyugodtak, valósággal elégtelen. Megfigyeltük ugyanis, hogy neutrális caseinoldatokból, amelyekből pergamenhártyán keresztül vezető alkatrészek nem távoznak, más, könnyebben átjárható hártán — és pedig *halhólyagon* keresztül — *tömegesen diffundálnak ki vezetőalkatrészek*, bár a caseint a hártya visszatartja.

Ezen vezetőalkatrészek oldata neutrális; ecetsavra, sulfosalicylsavra nem zavarosodik meg; nitrogént tartalmaz, mely csaknem egészében formollal titrálható. A vezetőképességnek és nitrogéntartalomnak hányadosa — mint az I. táblázatból kitűnik — többszöröse a caseinoldatok megfelelő hányadosának. Mindezek alapján legvalószínűbb tehát az a feltevés, hogy a vezetőalkatrészek a casein bomlástermékei, melyek annak feloldása, illetve neutralizálása folyamán keletkeznek.

Ezt az önként kínálkozó feltevést úgyszólván bizonyossá teszi az a további észlelésünk, hogy a caseinoldatból kidiffundált alkatrészeket tartal-

<sup>1</sup> Laqueur és Sackur: Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 672, 1902.

<sup>2</sup> T. B. Robertson: „Die physikalische Chemie der Proteine.“ Th. Steinkopf. Dresden, 1912.

<sup>3</sup> L. pl. H. Handovsky: Die neueren Fortschritte in der experiment. Kolloidchemie der Eiweisskörper; Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 7, 183. és 262. old.

1. táblázat.

Folyó szám	A kísérlethez használt caseinoldat összetétele	A dialysis tartama	I. A dialysáló hüvelyben maradt oldat vezetőképessége	II. A dialysáló hüvely külső oldalán keletkező oldat vezetőképessége	Az I. alatti vezetőképesség 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> nitrogénre számítva	A II. alatti vezetőképesség 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> nitrogénre számítva	Legalább hány 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -át teszik ki a bomlás-termékek a casein old. vez.-kép.-nek	I. alatti oldat megmért tulajdonságai	II. alatti oldat megmért tulajdonságai
1.	$67 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	2 × 24 óra	$32.3 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$23.3 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$89.7 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	—	72 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33617 23 C <sup>0</sup>	R = 1.33290 23 C <sup>0</sup>
2.	$67 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	36 "	$27.3 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$23.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$162 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	—	85 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33476 23 C <sup>0</sup>	R = 1.33318 23 C <sup>0</sup>
3.	$50 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	5 × 24 "	$39.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$29.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$151 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$537 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	74 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33520 23 C <sup>0</sup>	R = 1.33310 23 C <sup>0</sup> Nitr. = = 0.054 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4.	$50 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	3 × 24 "	$23.3 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$22.6 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$105 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$390 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	97 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33488 23 C <sup>0</sup>	R = 1.33321 23 C <sup>0</sup> Nitr. = = 0.058 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5.	$50 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	36 "	$58.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$49.2 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$124 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	—	88 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33709 22.6 C <sup>0</sup>	R = 1.33325 22.6 C <sup>0</sup>
6.	$50 \times 10^{-5}$ aequ. NaOH casein g-ként	3 × 24 "	$29.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$32.0 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	$180 \times 10^{-5}$ 20 C <sup>0</sup>	—	110 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	R = 1.33428 23 C <sup>0</sup>	R = 1.33318 23 C <sup>0</sup>
7.	Natronlúgban oldott casein lakmuszra neutralis oldata	2 × 24 "	$44.84 \times 10^{-5}$ 19.4 C <sup>0</sup>	$17.8 \times 10^{-5}$ 19.4 C <sup>0</sup>	$160 \times 10^{-5}$ 19.4 C <sup>0</sup>	$1618 \times 10^{-5}$ 19.4 C <sup>0</sup>	39 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Nitrogen = = 0.280 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Nitr. = 0.011 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
8.	Natronlúgban oldott casein lakmuszra neutralis oldata	2 × 24 "	$45.11 \times 10^{-5}$ 19.5 C <sup>0</sup>	$13.52 \times 10^{-5}$ 19.5 C <sup>0</sup>	$166 \times 10^{-5}$ 19.5 C <sup>0</sup>	$1583 \times 10^{-5}$ 19.5 C <sup>0</sup>	30 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Nitrogen = = 0.272 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Nitr. = 0.012 0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

mazó oldat vezetőképessége idővel *önként növekszik*. Egyik jégen tartott próbájának vezetőképessége például 10 nap alatt  $13.9 \cdot 10^{-5}$ -ről  $29.3 \cdot 10^{-5}$ -re, másik próbái  $4.22 \cdot 10^{-5}$ -ről  $8.50 \cdot 10^{-5}$ -re nőtt meg. Csak a caseinnek továbbérett bomlástermékeivel magyarázhatjuk ezt az észlelést.

Ez utóbbi jelenségből egyébként szükségképpen következik, hogy a neutrális caseinoldatnak magának is *önként bomlónak* kell lennie, továbbá

II. táblázat.<sup>1</sup>

Folyó szám	A caseinoldat vezetőképessége és caseintartalma	A filtratum vezetőképessége és caseintartalma	Legalább hány %/ót tesz ki a bomlástermékek a caseinoldat vezetőképességének
1	$98.64 \times 10^{-5}$ 2.47 %/o K-caseinat	$83.92 \times 10^{-5}$ 1.79 %/o	45 %/o
2	$94.99 \times 10^{-5}$ K-caseinat	$74.31 \times 10^{-5}$ 1.61 %/o	30 %/o
3	$101.4 \times 10^{-5}$ 3.5 %/o Na-caseinat	$93.68 \times 10^{-5}$ 2.56 %/o	32 %/o
4	$90.26 \times 10^{-5}$ 2.61 %/o Na-caseinat	$57.91 \times 10^{-5}$ 1.31 %/o	37 %/o
5	$87.30 \times 10^{-5}$ 3.4 %/o Na-caseinat	$43.14 \times 10^{-5}$ 1.32 %/o	17 %/o
6	$76.89 \times 10^{-5}$ 4.19 %/o Na-caseinat	$20.55 \times 10^{-5}$ 0.656 %/o	13 %/o
7	$78.98 \times 10^{-5}$ 2.73 %/o Na-caseinat	$47.47 \times 10^{-5}$ 1.14 %/o	30 %/o
8	$72.57 \times 10^{-5}$ 4.15 %/o Na-caseinat	$30.07 \times 10^{-5}$ 1.32 %/o	13 %/o
Szabad diffúzió által való elválasztás. (Diffúzió tartama: 4 × 24 óra.)			
9	$69.10 \times 10^{-5}$ 3.03 %/o Na-caseinat	$25.86 \times 10^{-5}$ 0.704 %/o	33 %/o

kell, hogy ezzel kapcsolatban vezetőképessége is *önként emelkedjék*. Valóban így is van. Robertson<sup>1</sup> észlelése szerint, a legpontosabban közömbösített caseinoldat 24 nap alatt felerészt elbomlik és e bomlást rohamosan siettetni már a leghigabb lúgos reactio is. Ha e jelenséggel egybevetjük azt, hogy a caseinoldatok készítésének ideje alatt a casein órák hosszat van kitéve erősen lúgos közeg hatásának, s hogy tehát az oldatban a közömbösítés

<sup>1</sup> Robertson l. c. 350 oldal.

<sup>1</sup> Ezen kísérletekhez Schleicher és Schüll-féle 1.5 %/o-os gelatínafiltereket használtunk. A filtrációs nyomás 3 atm. volt.

folyamata alatt szükségképpen jelentékeny mennyiségű bomlástermékeknek kell felhalmozódnia, akkor azt mondhatjuk, hogy már a caseinoldatok önkéntes bomlásának ténye is elég arra, hogy alaptalannak tartsuk mindazon megfontolásokat, melyek a caseinoldatok vezetőképességének észlelésén épülnek fel.

Quantitativ tájékozódást a vázolt jelenségről az első táblázat nyújt.

E kísérleteket még kiegészítettük ultrafiltrációs észlelésekkel, azonban e módszer kevésbé bizonyult alkalmasnak arra, hogy segítségével a caseinoldatokból a vezetést okozó bomlástermékeket kiválasszuk. Az eredményeket a második táblázat mutatja; egy esetben megpróbáltuk a szabad diffusio útján való elválasztást is, — eredményei az utolsó rovatban vannak.

Feltűnő az 1. táblázat ötödik rovatjában, hogy a különböző neutrális caseinoldatoknak 1% nitrogénre számított vezetőképessége mennyire ingadozó (több mint 100%-ra). Ugyanezt találjuk Robertson-nál<sup>1</sup> is, akinél 1% nitrogén által okozott vezetőképesség  $124 \cdot 10^{-5}$  és  $310 \cdot 10^{-5}$  között ingadozik, aszerint, hogy lakmust, avagy phenolphtaleint használva közömbösítette-e az oldatot, vagy valmely közbeeső alkalitási foknál állapotodt meg. Magyarázata ennek nyilván az, hogy minél több lúgot használunk a casein feloldására, annál több bomlástermék keletkezik oldás közben.

*A neutrális caseinoldatok vezetőképessége tehát nem bizonyítja be, hogy a fehérje az oldatokban jó vezető, sőt bizonyos, hogy ez oldatok vezetését jórészt a casein bomlástermékei okozzák.* Ezen oldatokon észlelt jelenségekhez fűződő elméleti megfontolások ezzel alapjukat veszítik.

A jól disszociáló fehérjesók elmélete, mely főként a caseinoldatokon alapul, ezenkívül még savban oldott neutrális serumglobulin és ovomucoid oldataira is támaszkodik. A fenti módszer valószínűleg ez utóbbi észlelések revisiójára is alkalmas volna.

<sup>1</sup> T. B Robertson: i. h. 190—209. old.

## Az ásványosvíz-forrásokból kiömlő széndioxyd mennyiségének meghatározása és használata.

Irta: *Sipőcz Lajos dr.*

Az ásványosvizekről közzétett elemzések nagyjából beszámol ugyan a forrásokból kiömlő forrásgáz vegyi összetételéről, de a gáz mennyiségéről nagyon ritkán tájékoztat. Miután az ásványvíz-források gyakoribb vegyi vizsgálatának és vízbősége ismeretének szükségessége egyre jobban terjed, célszerű volna a forrásokból kiömlő gáznak, főleg széndioxydnak mennyiségét is időnként meghatározni, annyival inkább, mert ezek az aránylag kevés időt igénylő mérések könnyen fogatosíthatók.

Habár a kútfoglalások legtöbbször kerek medencék, mégis előfordulhat, hogy ha a kútaknába bemélyített hengeralakú üvegből, avagy ónozott rézből készült gázgyűjtő-harang átmérője nem helyes, a forrásvízből kiömlő gáz részben a medence falánál, méretlenül elillan. Ha azonban a kútakna olyképpen van alapozva, hogy a forrás hasadéka, illetőleg az abból kifakadó víz a medence közepére esik, avagy a kútmedencének egy közben fekvő átlukasztott kőlapja van: akkor biztosan elvárható, hogy a kiömlő gáz összes mennyisége a gyűjtőharangba száll fel.



Újabb szerkezetű kútfoglalásoknál az ásványosvíz-forrás fölé helyezett harang avagy szekrény a kiömlő gázok elillanását megakadályozza, mert a forrásvíz felszállását közvetítő csövekre helyezett vízgyűjtő foglalatra gummigyűrűvel légmentesen elzárt üveglemez erősíthető.

Ha az ásványosvíznek és a forrásból kiömlő széndioxydnek közös csővezetéke van, a gáz mennyiségének meghatározása végett, a csővezeték végén gummicső segítségével egy a széndioxyd elillanását gátló és a víz lefolyását közvetítő, syphonnal ellátott készüléket, gázválasztót kell alkalmazni.

A széndioxydban dús forrásoknál a kiömlő gáz cinklemezből készült hengerben, könnyen összegyűjthető. Ha a sugárban feltörő és visszaeső forrásvíz a gyűjtőmedencében 30—40 centiméter magasan áll, a kiömlő forráságazatok összegyűjtése alulról nyitott és a vízszög magasságához arányosított három, 20 centiméteres magas lábon álló, cinklemezből készült hengerben történhetik. Gyűjtőmedence hiányában a fenékkal és a víz lefolyását közvetítő syphonnal ellátott bádoghenger a forrásvizet kilövelő csőre erősíthető. Kényelmesebb a gáz mennyiségének megfigyelésére, ha a gázgyűjtőhenger belsejében lefelé hajlított gázvezető cső nincsen nagyon magasan.

Ha a forrás vízszugara lüktetve és forrón bugyog ki, célszerű a gázgyűjtő és a gázmérő közé levegővel hűtött, csöves hűtőt iktatni.

Ha a széndioxydban dús ásványvizet szénsavas fürdőkre használják, a szabadon kiváló gáz mennyiségének meghatározása egy elágazásban történhet, mely a széndioxyd elillanását gátló, de a víz lefolyását közvetítő syphonos gázválasztó készülékkel van ellátva.

Csekélyebb mennyiségben kiömlő gáz mérésére 15—20 literes Deville-féle üvegpalackot használhatunk. A palack felső nyakát kétfuratos gummidugóval dugjuk be, melynek egyik furatában T alakú üvegcső van; ennek egyik ága egy centiméter átmérőjű gummicsővön át a megméréndő gázforrással van összekötve, míg a másik ágra rövid gummicső van erősítve szorítóval. E szorítót csakis a mérés ideje alatt kell elzárni. A kétszer átfúrt gummidugó második furatában festett vízzel töltött légnyomásmérő van. A palack térfogatát megmérjük és az oldalára ragasztott papiroscsikra tett skálán leolvashatók a térfogat részei. A Deville-féle palack fenekén levő oldalnyílásában egyfuratú gummidugó van, derékszögben hajlított egy cm. átmérőjű üvegcsővel, melyre rövid, erős szorítócsappal ellátott gummicső van illesztve. A forrás vizéből felszabaduló gáz mennyiségének meghatározása közben a T alakban elágazott üvegcső szorító csapját elzárjuk, míg az üveg fenekének oldalnyílásába illesztett üvegcsőre húzott kaucsukcső szorító csapját kinyitjuk. A mérőüvegben levő víz lefolyását mérés alatt úgy szabályozzuk, hogy a mérőüvegen elhelyezett légnyomásmérő se nyomást, se légürességet ne mutasson.

E helyett a mindenütt könnyen összeállítható mérőkészülék helyett mostanában elmésen kigondolt mérőcsövek használhatóak, melyeknél a légáramban úszó alumíniumlemez állása mutatja az átáramló gáz mennyiségét. Ilyen gázmérő készülékek a *Rotamesser* (Deutsche Rotawerke, G. m. b. H. Aachen, Kurbrunnenstrasse 22), *Skala-Gasmesser* (Duisburger Apparetebau-Gesellschaft m. b. H. Duisburg a/Rh.), *Skala-Gasmesser Oxythemie* (Alexander Bastian, Hagen i. W.), *Rabe Citometer-e* (Dr. Rabe Berlin-Charlottenburg, Giesebrechtstrasse 13). A megrendeléskor meg kell mondani, hogy a mérőkészüléket széndioxydra hitelesítsék.

Az említett mérőkészülékek csakis a percnként átáramló gáz mennyiségét mutatják és ha megváltozik a nyomás, más mennyiséget mutatnak; ennél fogva az óránként, vagy naponként kiömlő gázmennyiségek folytatólagos megmérésére hitelesített nedves, avagy száraz gázmérőket kell használnunk. Jól alkalmazható az *Anemometer* is (Georg Rosenmüller, Dresden-N, Hauptstrasse, Niedergruben). Ha a gázmennyiség nagy, jól használható a gázgyárakban szokásos úgynevezett állomásgázmérő, vagy a *Rotary-gázmérő* is (*Rotary-Flügelrad-Gasmesser*, Schirmer, Richter & Co. Leipzig-Connewitz). Villamos áramba csatolt gázt lajstromozó készülékkel (G. Rosenmüller, Dresden-N.) a 100—100 avagy 1000—1000 literenként kiömlő gáz kiömlési idejét határozhatjuk meg. A kiömlő gáz nyomásának meghatározására alkalmas a Lux-féle nyomásmérő (Lux'sche Industriewerke A.-G., Ludwigshafen a/Rh.).

Az ásványvízforrásokból önmagától kiömlő forrásgázok hasznosítására nézve megemlítem, hogy savanyúvízkutaknál célszerű az önmagától kiömlő széndioxydot a palackok töltögetése alkalmával felhasználni. A *Balneologische Zeitung* XVIII. (1907) évfolyamának 132. oldalán leírt töltögető csap könnyen berendezhető, úgy hogy míg egyik palack levegőjét széndioxyddal cseréljük ki, a másikat vízzel töltjük meg. Ha a palackból a levegőt széndioxyddal kiűzzük megakadályozhatjuk, hogy vastartaimú ásványvizekből a vas nagyobb része kiváljék. Ezzel az eljárással elérhetjük, hogy önmagától kiömlő széndioxyd a palackokban levő levegőt kiűzze, de a szükséges nyomás hiánya miatt az ásványvizet utólagosan széndioxyddal telíteni nem lehet.

Ha az ásványos forrásvíz helyén az ásványos vizet lepárolgatva, a sómaradékot forrassó előállítására céljából széndioxyddal akarják telíteni; a telítés helyi viszonyok szerint vagy a forrás közelében, vagy távolabb fekvő épületben történhetik.

Ha az önmagától kiömlő szabad széndioxyd mennyisége percnként 500 litert túlhalad, akkor már érdemes a széndioxydot vaspalackokban folyósítani.

## Újabb adatok a kaliumhydrocarbonat alapanyagként való használatához.

Irta: *Incze György.*

Néhány év előtt behatóbb vizsgálatok alapján a nemzetközi irodalommal is megismerttettem<sup>1</sup> Than Károlynak ezt a nálunk igen elterjedten használt, kiváló alapanyagát. A dolgozat nyomán Bruhns,<sup>2</sup> majd Lünning<sup>3</sup> a só alapanyagként való használatának elsőbbségét vitatta. Bruhns az elsőbbséget bár csak a sorok között, de önmagának követelte, mivel egy évvel előbb alkalmazta e célra mint Than. Állítását azonban irodalmi adatokkal támogatni nem tudta.

Lünning Ure-t a normálokat felfedezőjét tartja annak, aki a kaliumhydrocarbonatot elsőként használta mint alapanyagot. Ure ugyanis „*Dictionary of arts*” című munkájában 1839-ben az ecetsav titrálására ismert töménységű kaliumhydrocarbonat-oldatot ajánl,<sup>4</sup> mivel e sőt igen

<sup>1</sup> 54. kötet, 585. oldal (1915).

<sup>2</sup> *Chemiker-Zeitung*, 1917, 386. oldal.

<sup>3</sup> *Chemiker-Zeitung*, 1918, 5. oldal.

<sup>4</sup> Lünning, *Chemiker-Zeitung*, 1912, 744.

egyneműnek tartja, s mivel egyenértékűsülya (akkoriban *atomsülya*) megközelítően százzal egyenlő.

A kaliumhydrocarbonat alapanyagként való alkalmazásának *teljes* történetéhez mindenesetre egy igen becses adat ez, azonban a történeti fejlődés szempontjából semmi fontossággal nem bír, mivel a kaliumhydrocarbonatot Than-ig csakugyan senkisésem használta alapanyagként, sőt Than ajánlata után is csak Magyarországon használták. Ez az adat egyébként Lünning szerint is annyira ismeretlen volt, hogy neki is csak hosszú keresés után sikerült felkutatnia. A történeti *fejlődés* szempontjából általában nem azé az érdem, aki feltétlenül legelsőként talált fel valamit, hanem azé a felfedező,<sup>1</sup> aki révén a dolog az emberiség közkincsévé lett.

Frerichs és Mannheim<sup>2</sup> Freyss-nek tulajdonították az elsőbbséget a kaliumhydrocarbonat alapanyagként való alkalmazásában. Ők azonban nem ismerték Than<sup>3</sup> munkáját. A német gyógyszerési irodalomba nem Freyss dolgozata<sup>4</sup> alapján került bele a kaliumhydrocarbonat ismerete, hanem bizonyára a Magyar Gyógyszerkönyv latin nyelven is megjelent második kiadásából (1888). Freyss tulajdonképpen nem is alapanyagként használta e sőt, hanem normáldatot készített belőle, melyet savak és phenolok meghatározására használt.

A kaliumhydrocarbonat savanyú só lévén, megkísérletem, vajjon lehet-e lúgok beállítására alapanyagként felhasználni. A hydrogen-ionok felszabadítására baryumacetatot használtam, kísérleteim azonban arról győztek meg, hogy a kaliumhydrocarbonat lúgok beállítására nem alkalmas.

Kísérleteim közben értesültem<sup>5</sup> Freyss dolgozatáról. Freyss erre a célra is használta a kaliumhydrocarbonatot, de a hydrogen-ionokat baryumchloriddal szabdította fel. Szerinte a só pontos eredményeket szolgáltat. Kísérleteit megismételve, Bruhns<sup>6</sup> vizsgálataival megegyezően, Freyss-ellenkező álláspontot kell elfoglalnom.

Bruhns azon állítását, hogy a kaliumhydrocarbonatot azért nem lehet pontos vizsgálatoknál *alkalimetriai* alapanyagként használni, mivel összetétele nem állandó, vagy hygroscopos, azt hiszem Than, Winkler<sup>7</sup> és saját kísérleteim eléggé megcáfolják.

A kaliumhydrocarbonat maga nem hygroscopos, azonban levegőn állva hosszabb időn át szénsavat veszthet s részben carbonattá alakulhat át. Ez már aztán természetesen nedvszívó. Ha tehát a kaliumhydrocarbonat hygroscopos, akkor nem tiszta. Erről különben könnyen meggyőződhetünk, ha oldatához egy csepp phenolphtaleint adunk.

Az előző dolgozat<sup>8</sup> s a jelen közlemény adatai alapján, tehát a kaliumhydrocarbonatban olyan *alkalimetriai* alapanyag áll rendelkezésünkre, mely a megadott körülmények között, még a legnagyobb pontosságot megkívánó vizsgálatoknál is, minden tekintetben megfelel.

<sup>1</sup> Ennek az ellenkezőjét rendszeren történeti érzék nélküli emberek szokták vallani.

<sup>2</sup> Apoth.-Ztg., 1912, 85/88. sz. különlenyomat 5. oldal.

<sup>3</sup> Mathematikai és Természettudományi Értesítő, 1887—88, 117. old.; Math. u. naturwiss. Ber. aus Ungarn, 1889, Bd. 6, 127.

<sup>4</sup> Bull. Loc. Ind. Mulhouse. 66. 250. (1896.)

<sup>5</sup> Frerichs magánközleményben hívta fel rá a figyelmem.

<sup>6</sup> Bruhns idézett dolgozata.

<sup>7</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie, 1915, 264. oldal.

<sup>8</sup> Magy. Chem. Folyóirat, 1916, 134—144.

## A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi február hó 25-én tartott 168. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jegyző: Balló Rezső.

Jelen van 80 tag és vendég.

Az elnök megnyitván az ülést, bejelenti, hogy a szakosztály három év előtt megválasztott tisztikarának megbízatása lejárt. A napirend egyik pontja a tisztujítás lévén, indítványozza, hogy technikai okokból kezdjék meg azonnal a szavazást. A szavazatok összeszedése után kezdődjék meg az előadás, ez alatt a kiküldendő szavazatszedő bizottság elkészülhet munkájával, úgy hogy az előadás befejeztével az eredmény kihirdethető legyen.

Az indítványt egyhangulag elfogadják. A kiküldött szavazatszedő bizottság elnöke Berkó József, bizottsági tagok Korpáczy István és Krikler Károly lettek. Az elnök figyelmezteti a jelenlevőket, hogy a szavazásban csak szakosztályi tagok vehetnek részt, nehogy a szavazás esetleg meddő legyen.

Ezután Polányi Mihály tartotta meg „A Kolloidról” című előadását, melyhez D. Götz Irén szól hozzá. Az előadás a vonatkozó felszólalással együtt, a folyóirat legközelebbi számában fog megjelenni.

A vita befejeztével Berkó József, a szavazatszedő bizottság elnöke hirdette ki az eredményt. Leadtak összesen 57 érvényes szavazatot. Három szavazatot, mivel az illető szavazni akarók nem voltak a szakosztály tagjai, visszautasítottak.

A szavazatok aránya a következő volt: Elnök: Ilosvay Lajos 42, Pfeiffer Ignác 13, Buchböck Gusztáv 2. Alelnök: Doby Géza 29, Buchböck Gusztáv 25, Weiser István 1, Bugarszky István 1, Wesselszky Gyula 1. Jegyző-szerkesztő: Incze György

30, Balló Rezső 26 és egy üres lap. Szerkesztő bizottság: Pfeiffer J. 37, D. Götz Irén 33, Buchböck G. 32, Ballenegger Róbert 31, Hevesy György 24, Balló Rezső 20, Doby G. 17, Fabinyi R. 17, Incze Gy. 17, Wesselszky Gy. 17, Mauthner N. 15, Szarvassy J. 14, Karlovszky G. 9, Rex S. 7, Rózsa M. 7, Zemplén G. 6, Bálint I. 5, Vidor Pál 4, Bodnár János 4, Zaitschek A. 3, Weiser J. 3, Groh Gyula 3, Polányi Mihály 2, Sigmond E. 2, Váradai 1.

Elnök tehát: Ilosvay Lajos, alelnök: Doby Géza, jegyző-szerkesztő: Incze György, szerkesztő-bizottsági tagok: Ballenegger Róbert, Balló Rezső, Buchböck Gusztáv, D. Götz Irén, Hevesy György, Pfeiffer Ignác.

Tekintettel arra, hogy a szavazatszedő bizottság elnöke nyelvbőlés következtében szótöbbség és nem *abszolút* szótöbbség alapján hirdette ki a megválasztottak névsorát, Rex Sándor felveti a kérdést: szótöbbség vagy *abszolút* szótöbbség alapján kell választani a szakosztályban? A vita folyamán, melyben többen vettek részt, tisztázódott, hogy az ügyrend értelmében abszolút szótöbbség dönt, azonban ettől többször eltértek már, egyébként az elnök, alelnök és a jegyző-szerkesztő abszolút szótöbbséget kaptak, szótöbbségről csak tévedésből volt szó.

Ilosvay Lajos, az újra megválasztott elnök, néhány meleg szóval az összes megválasztottak nevében megköszöni a szakosztály bizalmát. Doby Géza alelnök ugyanezt teszi a maga személyét illetőleg, megfogadja egyszersmind, hogy új tisztségében intenzíven fog közreműködni a szakosztály ügyeinek előbbrevitelében.

# Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

## Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajító tagok az előadás tárgyát legalább nyolc nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

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


19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Mondanivalók.

**I.**  **A Magyar Chemiai Folyóirat** 25. évfolyamának 3. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző megbetegedése folytán elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőműszerek“ című munkája; hátralékos néhány ívét elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 8 koronáért, beleértve a mellékleteket is, amelyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitatív analysis“, a másodikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia“, a negyedikhez, a hetedikhez és nyolcadikhoz Wartha Vince „Chemiai technológia. I. rész“, a kilencedik és tizedikhez Sigmund Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“, a tizennegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi chemiai analízis módszerei“, a tizenhetedik és tizennyolcadikhoz Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei“, a tizenkilencedikhez és huszadikhoz Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, a huszonharmadikhoz Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám).

**3.** A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünidő kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat Incze György szakosztályi jegyzőnél (Budapest, I., Attila-utca 27. sz., II. em. 7) kell bejelenteni. Ugyanoda kérjük beküldeni a Chemiai Folyóiratnak szánt dolgozatok felhasználásosan irt kéziratait is.

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 20 korona, Budapesten 24 korona, amely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **Akik nem lehetnek rendes tagok (közéiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 24 koronáért kapják.** — A Pótfüzet díja 6 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 24 kor., nem tagoknak 30 kor. — A Chemiai Folyóirat évi előfizető díja tagoknak és előfizetőknek 8 kor., nem tagoknak 12 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. **A ki 60 korona évi átalányösszeget fizet, megkapja az itt felsorolt összes kiadványokat. Alapítványok:** örökítő tagsági díj: (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 500 kor., vidékitől 400 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 1000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 600 korona, az Állattani Közleményekre 100 korona, a Botanikai Közleményekre 100 korona, a Magyar Chemiai Folyóiraatra 200 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeteit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

AZ 1918. ÉVI MELLÉKLET  
BALLÓ REZSŐ  
**ÁSVÁNY-CHEMIA**

CIMŰ KÖNYVE LESZ



MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

A MAGYAR TANÁCSKÖZTÁRSASÁG  
KÖZOKTATÁSÜGYI NÉPBIZTOSSÁGÁNAK MEGBIZÁSÁBÓL

KIADJA

A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

1919. ÁPRILIS—MÁJUS

XXV. ÉVFOLYAM. 4—5. FÜZET

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

1919

## TARTALOM.

	Olda
Tanulmányok az atomelmélet köréből. Irta: <i>Weichherz József</i> ... ..	41
Magyar mézék chemiai összetételéről. Irta: <i>Weiser István</i> ... ..	58

### TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSÉRŐL.

A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának  
1919. évi március hó 26-án tartott 169. ülése

Bernard Ernő: <i>A fajlagos forgatóképesség jelentőségéről cukros anyagok vizsgálataánál</i> (előadás) ... ..	75
Weichherz József: <i>Kritikai tanulmányok az atomelméletről. I. stöchiometria alaptörvények</i> (előadás) ... ..	76

### Munkatársainkhoz!

A Chemiai Folyóirat ezentúl gyakorlati irányú (műszaki-, mezőgazdasági-, élelmi-szer-chemiai) dolgozatokat nem közöl. Csak olyan dolgozatokat fogad el, melyek máshol még nem jelentek meg. Kérjük munkatársainkat, hogy kézírataikat olvashatóan írják, vagy gépettessék le; az ív csak egyik oldalára irjanak és széles margót hagyjanak. Az ábrákat kemény fehér papirosra, vastagon kihúzza, lehetőleg nagyban meg-rajzolva küldjék be. Gondosan kerüljék a terjengősséget. A megküldött kefeleenyomatokat sürgősen javítsák ki, nehogy a lap késedelmet szenvedjen. A kefeleenyomatokon a dolgozat átszövegezése meg nem engedhető.

A különlenyomatok nyomdaköltségét a szerzők viselik. Hogy kívánnak-e különlenyomatokat, hányat, borítékkal vagy anélkül, azt szíveskedjenek a kézirat első oldalára följegyezni.

Kéziratok In c z e György címére, Budapest, I, Attila-utca 27. sz. küldendők.



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

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

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

XXV. KÖTET.

1919. ÁPRILIS—MÁJUS

4—5. FÜZET.

## Tanulmányok az atomelmélet köréből.

Írta: Weichherz József.

Nem úgy vizsgáltam a chemiát, amint azt egy orvos vagy egy alchimista tette, hanem úgy, amint azt egy philosophusnak kell tennie. R. Boyle.

I.

Boyle volt az első chemikus, aki az emberi gondolkodás középkori nagy lesüllyedése után fölemelkedett arra a nivóra, amelyet fent idézett szavai kifejeznek. Boyle szavai a pusztában hangzottak el, mert csak néha-néha látjuk a mélyebb philosophiai gondolkodás nyomait a chemia fejlődése folyamán. Csak elvétve találunk egy-egy Berthollet-t. Be kell azonban látnunk, hogy a sekélyes, részletezésre hajló emberi elme a philosophiai gondolkodástól távol áll. Igaz az is, hogy a természettudományokba belekontrádkodó „philosophusok“ egy része a philosophiát teljesen hitelét vesztetté tette a természettudományokkal foglalkozók előtt.

Csak elvétve akadnak gondolkodók, akik a kicsinyes, aprólékos emberi munkának megadják a philosophiai mélységet. A különböző korok, tehát így a modern kor gondolkodó fői, a mélyítés képességének hiányát érzik; vigasztalannak látják a helyzetet és a tudományok teljes elsekélyesedését várják. Így van ez a chemiában is. Hiába kerülnek napvilágra a „ragyogóbbnál-ragyogóbb“ elméletek, a chemia mégis csak két dimenzióban fejlődött; a harmadik dimensio, a mélység csak észrevehetetlenül lassan növekedett. A chemia szélesen hömpölygő folyama azt a hitet kelti, mintha az mély is lenne. Csak azt látjuk, hogy a régi keskeny meder mennyire kiszélesedett, de elfelejtjük belevetni a philosophia mérőőnját, hogy megtudjuk, vajjon mélyebb is lett-e egyszersmind?

Jelen tanulmányom megírásakor az a cél lebegett szemeim előtt, hogy belévessem mérőőnomat, vissza nem riadva az ismeretlen mélységek, veszélyeitől. Mert valóban veszélyesek az ismeretlen mélységek, eltántorítanak bennünket attól, amiben eddig hittünk.

\* \* \*

Hiába minden tudományos erőlködésünk, logikai szemfényvesztésünk, ha eredményeink intuitive nem helytállóak. Ez az eszme gerincként végig húzódik e tanulmányokon, amelyek végső következményükben is ezt a gondolatot igazolják.

Abból a gondolatból indultam ki, hogy ha egy és ugyanazt a jelenséget több úton tudom megmagyarázni, akkor ez azt bizonyítja, hogy egyik magyarázat sem helyes, illetőleg mindegyik vagy egyformán helyes, vagy egyformán nem helyes. Ez a felfogás nyilvánvalóan elméleteink értékéről és jelentőségéről való felfogásunkat alaposan megváltoztatja. Mindezek megértése szempontjából bevezetésként szükséges ismeretelméleti felfogásomat ismertetni.

A jelenkor tudományának főjellemvonása a kritika. Sajnálattal kell azonban megállapítanom, hogy ez a kritikai szellem a chemiában főképpen arra terjed ki, vajjon valamelyik általunk kitalált elmélet jól vagy kevésbé jól felel meg a tapasztalati tényeknek, valamint a kísérleti módszerek pontosságára. Nyilvánvaló, hogy ezt a kritikát elméleteink alapját tevő föltevéseinkre és fogalmainkra kell alkalmazni. Ennek a kritikának az a következménye, hogy lassankint kételkedni kezdünk az elődeink által kiépített elméletekben. Nem abban kezdünk kételkedni, vajjon igazat mondanak-e ezek (ennek semmi értelme se lenne), hanem abban, hogy jogosultak-e. Tehát van-e jogunk, van-e szükségünk az elméletekre, úgy ahogy ezek érvényesek. Amint a vizsgálatok kiderítették és amint itt speciálisan a chemia alaptörvényeire nézve be fog bizonyulni, elméleteink nagy része jogtalan. E jogosság vagy jogtalanúság abban áll: van-e elegendő tapasztalati bizonyítékunk az elméletek felállítására.

Nagy hibát követnénk el, ha itt megállanánk önmagunkkal teljesen megelégedve. Számba kell vennünk még egy tényezőt, amely állandó egyirányú hibát okoz és ez az agyvelőnk. Be kell hatolnunk agyvelőnk mechanizmusába, föl kell ismernünk gondolkodásunk hibáit, korlátait s mintegy saját értelmünk fölé kell emelkednünk. Ez furcsa állítás, de kénytelenek vagyunk ennek helyességét belátni, különösen akkor, ha észrevesszük, mennyire közel állunk ehhez a lehetőséghez.

Ennek az „értelem fölé emelkedés“-nek a bekövetkezését láthatjuk abból, hogy ma már oly elméleteket is hajlandók vagyunk elfogadni, melyek értelmünkkel ellenkeznek. És mindezt azért, mert belátjuk gondolkodásunk symbolikus és elfogult voltát. A symbolismus elkerülhetetlen, de ennek tudatában e körülmény mindenkor számbavehető. Az elfogultság megszokottságból származik.

Példának felhozható a relativitás elvének egy tétele. Általánosan elfogadott volt, hogy egy test sebességét a végtelenig fokozhatjuk; ez természetesen látszott. A relativitás elve ezt a „természetes“ tényt halomra döntötte, amennyiben azt a látszólagos lehetetlenséget állítja, hogy fénysebességnél nagyobb sebesség nem lehetséges. Ezt emberi értelemmel felfogni nem tudjuk és hajlandók vagyunk ostobaságnak nevezni; a relativistáknak van egy döntő fegyverük: ha elfogadjuk a fénynél nagyobb sebesség lehetőségét, akkor egyúttal az ok és okozat időbeli fölcserélhetőségét is el kell fogadnunk. Ez a mai felfogás szerint a gondolkodás alapját rontaná le, tehát kénytelenek vagyunk a relativisták látszólagos lehetetlen tételét elfogadni. A lehetetlenség csak látszólagos, mert sablonok szerint gondolkodunk; mást nem tudunk belátni, megérteni, mint ami e sablonoknak megfelel. Ezért mi e sablonokat eldobjuk és azt mondjuk egyszerűen: lehetséges, hogy a viszonyok ilyenek, csak sablonos észjárásunkkal nem tudjuk felfogni. És ha még hozzá teszem, hogy a végtelen sebességet épp oly kevésbé tudjuk felfogni, mint a fény sebességét felső határként, akkor rögz-

ön azt a véleményt is megalkothatjuk magunknak, hogy mindkét felfogás vagy egyformán lehetséges vagy egyformán lehetetlen. A régi felfogást csak azért tartottuk egyszerűnek, lehetségesnek és igaznak, mert megszokott volt.

Fordíthatunk egyet a dolgon és elfogadhatjuk azt a föltevést, mely szerint a sebességet a végtelenig fokozhatjuk és ezzel kapcsolatban az ok-okozati kapcsolat megfordíthatóságát is. Ez a felfogás épp úgy lehetséges vagy lehetetlen, mint a másik, csak az a kérdés, melyik egyszerűbb nekünk és egyszerűbb az, ami megszokottabb, megszokottabb nekünk az ok-okozat kapcsolat. Ezért elfogadjuk a fény sebességét mint felső határt. Ez az eljárás azonban alapjában ingatja meg az ok-okozati kapcsolatba vetett hitünket. Az ok-okozat kapcsolat tulajdonképpen gondolkodásunk egyik alapvető tévedése.

Összeöntök két oldatot, fehér csapadék keletkezik. Mi ennek a jelenségnek az oka? Ez helytelen kérdés; helyesen így van: melyek e jelenség okai? A felelet: az oldatok anyagi minősége „a víz, a hőfok, a concentratio... stb. Azt veszem észre, hogy nem tudok megállni az okok felsorolásában, mert az okok száma végtelen. Ezt fölismerve be kell látnunk, hogy a jelenségek a valóságban egymástól függetlenek, egyik sem oka a másiknak. Az összes jelenségek teljesen egyenrangúak, csak az ember és pedig tisztán célszerűségi szempontokból állapítja meg az ok-okozati kapcsolatokat. Mindezeknek egy következménye van, és ez az, hogy a logikát csak megközelítőleg tartjuk érvényesnek. A logika pontosan csak ott érvényes, ahol maga épített, pl. a matematikában. Tehát a logikára nem szabad hivatkoznunk, ha valamit be akarunk bizonyítani vagy valamit meg akarunk érteni.

A „megértés“ folyamata önbecsapás, mert akkor mondjuk magunkról: ezt megértettük, ha a megértendőről tudunk magunknak egy mechanikus képet, symbolumot alkotni.

A stöchiometriai törvényeket rendszeren az atomelmélet bizonyítékának tekintik. Azonban ezek csak akkor tekinthetők bizonyítéknak, ha az anyagról előre symbolikus képet alkotunk magunknak; a stöchiometriai alaptörvényeket másképen nem tudjuk elképzelni, mint az anyag atomos szerkezetével. Elfogultak vagyunk, ezért bizonyíték ez. Belátva hibánkat, úgy gondolkodhatunk: A stöchiometriai törvényeknek más is lehet az oka, csak mi jelenleg nem tudunk e más okról képet alkotni, nem tudunk más lehetőséget realizálni. A realizálás pedig nem azért lehetetlen, mert ez a más lehetőség nem volna helyes, hanem mert megszoktuk a régit. Ha tehát a viszonyok ilyenek, akkor el kell vetnünk azt, miszerint a stöchiometriai törvények csak atómok esetében lennének érvényesek. Fontos ebből az, hogy a stöchiometriai törvények akkor is helyesek lehetnek, ha pl. az anyag folytonos. Ez teljesen megfelel az ok-okozatkapcsolatról való felfogásomnak, amennyiben a stöchiometriai törvények a valóságban teljesen függetlenek az anyag strukturájától. Egyik tulajdonság nem lehet oka a másiknak. Igaz, hogy mindezt nem tudjuk elképzelni, sem megérteni, de úgy gondolom, hogy ez fölösleges is, mert ez a „megértés“ csak eltolása a problémának megszokott jelenségekre (természetes jelenségekre), amelyeket ezért megértetteknek tartunk.

A megszokottság jelentősége mutatkozik elméleteink fölépítésében. Minden tudomány elméleteinek felállításánál meghatározott sajátos szempontokból indul ki. E szempontokat úgy választjuk, hogy alkalmas módon indulhas-

sunk ki belőlük. Rendelkezésünkre állanak a nyers tapasztalati tények, melyek összekötése által nyerjük az elméletet. Kérdés milyen tényekből indulunk ki? Azokból, amelyek nekünk a legegyszerűbbek; a legegyszerűbbek pedig a legmegszokottabbak.

A fizikában a mozgás látszik legegyszerűbbnek, de csakis azért, mert a legmegszokottabb. A mozgás fogalma segítségével nyerjük a fizika egész építményét. Ezzel az alapjelenséggel megkíséreljük az összes többi jelenséget megmagyarázni. Ebből azonban nem következik az, hogy a mozgás nem éppen olyan bonyolult, mint minden más jelenség. Az összes tények, jelenségek egyenlő rendűek, csak mi állítunk fel bizonyos fokozatokat, hogy valami rendszert vezethessünk be, hogy azok egyáltalában alkalmasak legyenek a velük való foglalkozásra.

Tehát az úgynevezett „alapjelenségeket“ egyszerűeknek mondjuk és azáltal, hogy ezeket ilyeneknek tartjuk, bizonyos más jelenségek annál inkább komplikáltabbak, minél távolabb esnek a jelenségek összekapcsolásának rendszerében az alapjelenségektől. Ha viszont ezeket a komplikált jelenségeket egyszerűsíténénk, akkor a mostani egyszerű alapjelenségek lennének komplikáltabbak. Ezt egy példával világíthatom meg.

Mai higany hőfokskálánk igen egyszerű: egyenletes. Ez azért van így, mert a higany kiterjedése majdnem olyan egyenletes, mint a gázoké. Azáltal, hogy a hőfokskála ilyen egyszerű szerkezetű, a fajhő értéke változik a hőfokkal. Éppen ezért a szilárd testeknél a fajhőváltozást komplikáltabb módon a quantumhypothesis-sel kellett számításba venni. Ha ellenben a hőfokskálát úgy állapítottuk volna meg, hogy minden skálarész egyenlő fajhőnek feleljen meg (itt tehát nem a hőfokskála egyenletes, hanem a fajhőskála), akkor a viszonyok fordítva lennének. Míg egyenletes hőfokskála esetén a fajhő először kicsi és a hőfok növekedésével a fajhő is nő, addig egyenletes fajhőskála esetében a hőfokskála részei először nagyok és később csökkennek. A változást ugyanolyan komplikált módon, tehát egy „quantum“ hypothesissel kellene számításba venni.

Az atomelméletnél hasonló viszonyok vannak. Ha a materiális folyamatokat egyszerűen az atomelmélettel magyarázzuk, akkor az atomdinamikáigén komplikálttá válik, ha ellenben az atomdinamikát egyszerűsítjük, akkor a materiális folyamatok lesznek nehezebben magyarázhatók.

Azt mondtam az előbb: akkor értettünk meg valamit, ha megszoktuk és symbolumot alkottunk magunknak róla. Most azt állítom, hogy a világban semmit sem kell értenünk, mert nincs is mit megértenünk, mert tapasztalati tényeken nincs megérteni való és összes tudásunkban nincs más, mint tapasztalat. De még e tapasztalatok összekötésére szolgáló elméleteket sem kell megértenünk, mert ezeket mi magunk készítettük.

Minthogy tudásunkban semmi más nincs, mint tapasztalat, egyedül erre támaszkodhatunk. Az elmélet csak egy szükséges rossz valami, ami emellett igen hasznos is. Szükséges arra, hogy tapasztalatainkat felhasználhassuk. Végeredményben egy ismeretelméletileg semleges álláspontra kell helyezkednünk. E semleges állásponton bármiféle állítás megállhat, föltéve hogy tapasztalatainkkal megegyezik. Ez kritikai eljárásoknál teljesen elkerülhetetlen.

A tapasztalatok összességére végtelen sok elmélet lehetséges, amelyek mind ugyanazt fejezik ki. Ezek közül azt választjuk ki, amely az adott körülmények közt a legegyszerűbb és legkényelmesebb, miután az elmélet-

nek csak gyakorlati jelentősége van. A phlogiston-elmélet csak olyan jó, mint a modern oxygen-elmélet. A régi elmélettel ugyanúgy meg tudunk mindent magyarázni, mint az újjal; bizonyos jelenségeket azonban olyan komplikáltan kellene értelmezni, hogy azokat eléggé egyszerűen kifejezni nem tudjuk. Egyedül ezért van értelme a régi elméletet elvetni és egy újabbat hozni, amellyel minden egyszerűbben magyarázható.

Mindebből az következik, hogy az elméletet teljesen formálisnak tartom, melynek a jelenségek valódi értelméhez semmi köze. A tudományban tehát tiszta nominalismus és formalismus uralkodik.

Akik ezt nem gondolták meg, azok nagy büszkén hirdetik előszóval és könyveikben: „Íme milyen nagyot műveltünk, mennyire megfelel felfogásunk tapasztalatainknak és mennyire csodálatos elméleteink pontossága.“ Egyszerűen csak azt kérdezem erre: vajjon csodálatos az, ha a szabó által készített ruha megfelel annak, akinek kiszabták, vagy pedig valami rendkívüli dolog az, ha egy rajz másolata hasonlít az eredetihez? Bizonyára egészen természetesnek tartja ezt mindenki. Az elméletekkel ugyanígy vagyunk, addig szabunk rajtuk, amíg kitűnően állanak. De tessék arra gondolni, hogy ugyanannak az embernek több ruhát készíthetünk és mind-egyik megfelelő lesz.

Dalton felállította az atomelméletet, kitűnő volt; jött azonban Gay-Lussac a maga térfogati törvényével, mire Dalton atomelmélete alapján kétségbevonta helyességét. A törvény mégis helyesnek bizonyult. Erre a chemikusok hamar neki estek a Dalton-féle atomelméletnek, addig gyúrták, módosították, amíg fölfedezték a molekulahypotesist és az Avogadro-féle tételt. Mikor azután ezeket a segédelméleteket kitalálták, mindenki meg volt elégedve a tudomány óriási haladásával.

Ez az önkényes foltozás öntudatlan volt, mivel mindenki meg volt győződve, mennyire igaz az, amit csinál. Ezért történhetett a tudomány gyors fejlődése közben, hogy belemerültünk a föltevések és elméletek világába. Lassankint megszoktuk az elméleteket és végül már úgy használtuk őket, mintha igazak lennének.

Ha az elmondottak világosak előttünk, rájövünk arra, hogy a természetben minden egyenlő rendű; nincsen különbség semmi között; minden csak a külső formáktól függ, minden tehát csak külső jelentőségű. Semmi sem érthetetlen, de nincsen semmi, amit megértettünk volna, mert a megértésnek nincs értelme, csak nehezíti munkánkat. Ha egy jelenséget látunk, nincs értelme azt kérdezni, mért van ez így, mert semminek sincs oka; más szavakkal mindennek az az oka, amit mi annak kinevezünk. Törvény nincs a természetben s ennek következtében minden rend szétfoszlik szemeink előtt. A chaos tökéletes, a valóságban így is van ez, csak az ember teremtett rendet benne; nem is benne, csak a saját fejében és így kiismeri magát a chaosban.

Minden csak véletlen a természetben és véletlen az, amire eddig törvényt találni nem tudtunk. Az anyag discret szerkezete véletlen, mert ugyanúgy folytonos is lehetne; az anyag örökös mozgása véletlen, mert ugyanúgy örökös nyugalomban is lehetne. Az, hogy egy anyagi phasis állandó természetű, véletlen jelenség, mert ugyanúgy változó is lehetne. Amint egy szám lehet 3 vagy 99, ugyanúgy lehet egy phasis állandó vagy változó. Van-e abban valami különös, hogy egy szám éppen 3 és nem 99? Nem! De akkor mért különös az, ha egy anyagi phasis állandó? Itt csak emberi elme korlátolt és kivételre hajló természete nyilvánul meg.

## II.

Az előbbieik után feladatom a probléma beállítása az elmondottak szempontjából. Nyilvánvalóvá válhatott előttünk az atomelmélet értéke és jelentősége. Értéke tisztán gyakorlati, a valóságtól távol áll; jelentősége tagadhatatlanul óriási a chemia fejlődése szempontjából. Nem tudjuk azonban ellenőrizni azt, hogy atomelmélet nélkül hová fejlődött volna a chemia. Tényként le kell szögeznünk azt, hogy az atomelmélet korlátokat állított a chemia tág kifejlődése elé, amennyiben a nem constans jellegű anyagi phasisokat kizárta a chemiából. Igaz az is, hogy a variabilis phasisok tana mégis kialakult, de óriási késéssel és még így is fennmaradtak az éles határvonalak a chemiai gondolatvilágban.

Azért volt szükség az atomelméletre, mert valami kézzelfogható magyarázat kellett a stöchiometriai törvények számára. Szükséges volt, hogy a stöchiometriai törvények és a chemiai folyamatok megértésére egy „symbolumot“ alkossunk magunknak.

Ki akarom mutatni azt, hogy a stöchiometriai alaptörvények teljesen függetlenek minden atomelmélettől. Ezzel még nincsen megdöntve az atomelmélet, aminthogy nem is törekvésem ez, csak ki akarom mutatni, mennyire elégtelen az atomelmélet mai formájában — amennyiben csak speciális viszonyok közt érvényes — és mennyire át kell gyúrnunk, hogy valamennyire helytálló elmélethez jussunk. Nem célom azonban a régi elméletet foltozgatás útján használhatóvá tenni, hanem ki akarom küszöbölni a fölösleges föltevéseket, melyekre eddig csakis helytelen gondolkodás miatt volt szükség. Cél tehát egy minél kevesebb föltevést tartalmazó, de annál több positivumon alapuló elméletet kidolgozni.

Ez a törekvés nem új a chemia történetében. Ha a cél nem is volt ilyen tisztán kitűzve, a gondolkodás mélyén ott voltak a problémák. Célzerű röviden áttekinteni mindazt, ami ezen a téren történt.

A stöchiometriai törvények fölismerése az atomelméletet megelőzte; e törvények ismerete vezetett az atomelmélet kialakulásához. Richter fedezte föl a vegyülési súlyokat és a róla elnevezett arányokat, amelyekben az állandó tömegviszonyok törvénye benne van. Richter-től származik a chemia matematikai tárgyalása. A sokszoros súlyviszonyokat Dalton ismerte föl.

Mivel a Dalton-féle atomelmélet teljesen plausibilissé tette az állandó tömegviszonyok törvényét, az csakhamar általánosan elterjedt. Igaz az is, hogy az atomelmélet előtt senkinek sem jutott eszébe, az állandó tömegviszonyokban kételkedni; maga Lavoisier teljesen természetesnek tartotta. Berthollet volt az első, aki fölemelte szavát a stöchiometriai törvények ily egyszerű elfogadása ellen. Berthollet tagadta az állandó tömegviszonyok törvényének helyességét olyan értelmezésben, hogy a különböző alkatrészek tömegviszonya csak egészen meghatározott lehet. Érdekes, hogy a modern chemia a Berthollet és a Proust-Dalton-féle elvek kombinációjából alakult ki. Berthollet munkáit tanulmányozva, könnyen rájöhethünk arra, hogy a Proust-Dalton-féle felfogás csak speciális esete Berthollet felfogásának. Ha ezt belátjuk, akkor birtokában vagyunk annak a felfogásnak, amely a jelen tanulmányokban és a megelőzőkben főleg Franz Wald munkáiban dominál.

Berthollet azt állítja, hogy a testek összetétele nem állandó abban

az értelemben, ahogyan azt az ő korában gondolták, hanem az alkatrészek tömegviszonyai folytonos módon változtathatók. Természetesen egy és ugyanazon test összetétele mindig azonos, különben nem lehetne ugyanaz a test. Ebben a felfogásban benne van az eddigi chemia minden problémája, de benne van mindaz, amit csak az újabb eredmények alapján tudunk (kolloid-chemia-eredmények.)

Ha valami úton-módon chemiai reactiót hozunk létre, akkor a keletkező testek összetétele változik a reagáló testek tömegei szerint. Ezt kísérleti úton ki lehet mutatni, amint ezt Berthollet meg is tette. De jött Proust, aki azt vetette Berthollet szemére, hogy nem használt tiszta testeket, nem mosta eléggé ki őket, szóval nem chemiai individuumokat használt vizsgálataihoz, hanem keverékeket. Látjuk, már itt is fölmerült a chemiai testek, „vegyületek“ definitiójának problémája. Berthollet arra az álláspontra helyezkedett, hogy minden test, amelyet elő tud állítani, chemiai vegyület. A vegyületek összetétele a felhasznált anyagok tömegétől és az előállítás módjától függ. Természetes, hogy ilyen módon nem jöhetett létre megértés a két irány közt, mert hiszen Proust-nál nem minden test chemiai vegyület. Proust éppen azt vetette Berthollet szemére, hogy nem tisztította meg eléggé a testeket; ez annyit tesz, hogy nem végzett addig chemiai műveleteket, amíg olyan testeket kapott, amelyekre nézve Proust ki tudta mutatni az állandó tömegviszonyok törvényét.

Nem szabad azt hinnünk, hogy az atomelmélet azért terjedt el, mert Proust és Dalton döntően bizonyítottak mellette, sőt Proust és Dalton egyáltalában nem bizonyítottak, mert amint Le Chatelier malitiával megjegyzi, „Proust elemzései gyakran igen rosszak voltak és olyan testek összetételét adta meg, amelyek nem is léteztek.“ Az atomelmélet elterjedésének főoka az volt, hogy az emberi agyvelők előre elfogultak voltak és előre az atomelmélet értelmében gondolkodtak, mivel az kényelmes volt, anélkül, hogy annak helyessége bizonyos lett volna.

Berthollet gondolkodását a következő példán szemlélhetjük:

A timsó és ammoniumhydroxyd egy bizonyos tömegét oldat alakjában összeöntjük; csapadék keletkezik. Azt szokás mondani:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  keletkezik; a csapadék összetétele azonban nem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Az összeöntésnél egyensúly-állapot jön létre, amelynél egy szilárd phasis keletkezik. Ebben a szilárd phasisban  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Al}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  és  $\text{OH}'$ -gyökök találhatók. Berthollet ezt az anyagot vizsgálta és így egészen természetes volt, hogy különböző concentratiójú oldatok alkalmazásával változó összetételű testeket kapott. A változás folytonos volt, ami szintén természetes. Proust mást tett; a nyert testet az egyensúlyi állapotok egész sorozatán vitte át. A jelen esetben a folyadékot elválasztotta a csapadéktól és tiszta vízzel hozta össze. Új egyensúly-állapot jött létre; a csapadékban csökkent a  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NH}_4^+$  mennyisége. Ezt az eljárást (kimosást) folytatva constans anyagi phasist kapott, amelynek összetétele  $\text{Al}(\text{OH})_3$  volt. Proust egészen speciális eseteket keresett ki; addig végezte a chemiai műveleteket, amíg „állandó“ összetételű testet nyert.

Berthollet gondolatai csak ilyen összefüggésben érthetők meg és egészen természetes volt, hogy az akkori sekélyesedő félben lévő chemiai felfogás nem barátkozhatott meg azokkal. Nem akarom azt a látszatot kelteni, mintha az elmondottak ilyen világosan meglennének Berthollet-nél, de véleményem szerint egyedül így érthetők Berthollet gondolatai; Berthollet-nél implicite meg vannak a vázolt gondolatok.

A jelen tanulmányok eredete Berthollet-nél, de Richter-nél is megtalálható. Berthollet-től származnak az imént vázolt gondolatok, Richter-től ered a stöchiometria matematikai tárgyalásának gondolata.

A dolgozat első részének (stöchiometriai törvények) elkészülése és előadása<sup>1</sup> után jutottam hozzá Wald és Ostwald munkáinak egy részéhez, amelyeknek áttanulmányozása egyrészt a dolgozat megjelenését késleltette, másrészt néhány helyen átdolgozást tett szükségessé, Wald felfogása alapján. Nem kívánom Wald és Ostwald felfogását ismertetni, csak utalok eredeti munkáikra, amelyek a dolgozat végén levő irodalmi összeállításban teljesen föllelhetők.

Wald felfogásának magva véleményem szerint Berthollet-től ered; Ostwald felfogása Wald-éből származik. Meg kívánom jegyezni, hogy az állandó súlyviszonyok törvényének levezetése lényegében megegyezik Wald-éval; formája eltérő és általánosabb jellegű. A későbbi tanulmányok folyamán még a vegyértékekre vonatkozólag fogom Wald egyik levezetését megváltoztatott formában felhasználni.

Teljesség kedvéért felemlítem Benedick és Baur két dolgozatát, amelyek azonban lényegileg semmi újat nem hoznak. Deville és Le Chatelier gondolkodás módja egyenesen a Wald-féle gondolkodáshoz juttat bennünket, ámbar egyik sem kísérelte meg az atomhypothesis helyettesítését. Elegendő (bár ez látszólag nem tudományos) arra az anekdotára utalni, amelyet Deville mesélt hallgatóinak a kutyáról és a csontról.<sup>2</sup>

Egészen másirányú megoldásokat keresett C. Jaumann, aki Mach fizikai felfogása alapján a chemiát fizikai alapokra iparkodott visszavezetni. Ezzel az iránnyal, amely ma különben teljesen feledésbe merült, itt természetesen nem foglalkozhatom. Esetleg a későbbiekben sor kerül a Jaumann-féle felfogás egyik általánosítására, feltéve, hogy ez az általánosítás a tervezet módon teljesen keresztülvihető. Még csak annyit jegyzek meg, hogy Jaumann dolgozata 1892-ben jelent meg, míg F. Wald első dolgozata csak 1895-ben.

### III.

A Berthollet-Proust-vita súlypontja a chemiai individuum definitiója volt. Láttuk az előbb, hogy Proust felfogását tartva szem előtt a chemiai individuumok bizonyos chemiai műveletek eredményei. Nyilvánvaló, hogy a chemiai reakciók lefolyásánál egyáltalában nem nyerünk Proust értelmében vett chemiai testeket, vegyületeket; csak keverékek keletkeznek, amelyekből a vegyületek chemiai műveletekkel elkülöníthetők. Végeredményben arra a gondolatra jutunk, hogy az úgynevezett „chemiai testeket“ a szó legszorosabb értelmében mi magunk „gyártjuk“.

Összehozok bizonyos testeket; chemiai reakciók folynak be; más és más föltételeket tartva be, más és más reakciótermékek képződnek. A chemikus munkája ezzel még nem fejeződött be, addig fractionál, kristályosít stb., míg végül olyan testet nyer, amelynek összetétele állandó.

A chemikusok a legnagyobb súlyt a chemiai összetételre fektették. Az anyagok összes és kétségtelenül egyenrangú tulajdonságai közül a chemiai összetétel volt egyedül felelős az anyagok tulajdonságaiért. De teljesen igaz-

<sup>1</sup> Nevezett előadás a Szakosztály 169-ik ülésén, 1919 március 26-án volt.

<sup>2</sup> Le Chatelier: Le Carbon című könyvének bevezetésében emlékszik meg róla.



ságtalan, egy tulajdonságot a többi rovására előtérbe tolni, különösen ha belátjuk, mennyire formális jelentőségű az „összetétel“ jelentősége.

A kémiai összetétel fogalmában benne van a kémia egyik legfontosabb alapföltevése: az alkatrészek megmaradásának föltevése. Ugyanis a mai felfogás szerint a különböző kémiai testekben az alkatrészek teljesen önállóan benne vannak. Ez a szó legszorosabb értelmében „föltevés“ és semmi kényszerítő okunk nincs ennek elfogadására. A későbbiekben látni fogjuk a kémiai összetétel jelentőségét. Most úgy haladhatunk tovább, mintha sem a kémiai összetételről, sem az alkatrészek önálló tovább éléséről semmit sem tudnánk.

Egyetlen föltevésünk legyen az anyag megmaradásának tétele. Semmiféle más segédföltevést el nem fogadva, ki fogjuk mutatni, hogy ebben az egy föltevésben benne van az egész stöchiometria. Az anyagmegmaradásának tételét a kemiában mindeztideig el kell fogadnunk.

Ha egy néhány testet összehozunk, bizonyos idő múlva phasisok alakulnak ki, melyek egymással egyensúlyi állapotban vannak. Az egyensúlyi állapotot variabilis tényezők határozzák meg.  $n$  testből indulva ki a phasiszabály<sup>1</sup> értelmében  $n+2$  variabilis tényezőnk van; ezek közül  $f = n + 2 - r$  választható szabadon, ha  $r$  jelenti a phasisok számát. E variabilis tényezőket változtatva, megváltoznak az egyes phasisok és pedig meg fognak változni a minőségbeli tulajdonságok, a fizikai állapotjelzők ( $p$ ,  $T$ ) és a phasisok súlyai. Ha a jelenlévő phasisok bármelyikét megváltoztatam, ez a többi phasis megváltozását is jelenti egyúttal. Megváltoznak tehát a minőségbeli tulajdonságok is. Mit jelent ez? Mindegyik phasist elő tudom állítani a kiindulási testek bizonyos arányú egyesítése által; a minőségbeli tulajdonság pedig éppen azt jelenti, hogy milyen arányban kellett a kiindulási testeket felhasználni. Ez azonban semmiképpen sem jelenti a testek arányát a phasison belül; ez teljesen lényegtelen.

Fontos az, hogy az egyes phasisok változása nemcsak a többi phasistól, hanem saját anyagi minőségétől is függ. Az egyik test változása igen nagy, a másiké igen kicsiny, vagy bizonyos határokon belül el is tűnhet. Ez utóbbiakat *kémiai testeknek* vagy *vegyületeknek* nevezzük. Ez a nemváltozás azonban végeredményben a külső körülményektől függ, amennyiben a vegyületek csak meghatározott feltételek mellett állandók. Ezért teljesen önkényes az az eljárás, amellyel a kémiai testeket elkülönítették.

Természetesnek kell tartanunk azt, hogy ezek az állandó phasisok mindig a kiindulási testek ugyanazon arányú felhasználásával keletkeznek. Egyszóval állandó tömegviszonyok uralkodnak. Egyenesen értelmetlenség lenne, ezt az állandó tömegviszonyt kétségbe vonni, mert nyilvánvaló minden pontos bizonyítgatás nélkül is, hogy ugyanazon termék előállítására ugyanazokat a kiindulási anyagokat ugyanazon tömegviszonyban kell felhasználni. Hozzá kell tennem azt, hogy ez csak akkor helyes, ha ugyanazokat a műveleteket végezzük mindenkor.

Tévedés volna azt hinni, hogy az állandó tömegviszony csakis vegyületeknél áll fenn. A könnyen változó phasisoknál ugyanúgy érvényes. Egészen természetes az, hogy pl. egy ugyanolyan tulajdonságú KCl oldat tömegviszonyai mindig ugyanazok; ha mások lennének a tömegviszonyok,

<sup>1</sup> A phasiszabályt minden aggodalom nélkül alkalmazhatjuk, amennyiben F. Wald-nak sikerült a phasiszabályt thermodynamika nélkül tisztán formális alapon levezetni.

akkor már más KCl oldatunk van. Ezért teljesen jogtalan, ilyen módon a bizonyos határok közt állandó testeket egyedül „chemiai vegyületeknek“ nevezni.

Ebből a szempontból be kell látnunk azt, hogy a stöchiometriai törvények levezetése éppen úgy történhetik a változó tömegviszonyú testekből, mint az állandókból. Pontos eredmények elérésére szemléljünk egy chemiai reakciót. Teljesen mellékes, hogy vegyületek vagy „keverékek“ között folyik le ez a reactio. Egyenesen célszerű, semmiféle megszorítást sem tenni és a legáltalánosabb eseteit foglalkozni, tehát helyesen önkényes tömegviszonyú testekkel.

Minden esetben, amikor az eredeti testek maradék nélkül képesek átalakulni új testekké, lehetséges a stöchiometriai törvényeket levezetni. Abban az esetben, ha a reactio nem teljes, akkor azokat a mennyiségeket kell tekintetbe vennünk, amelyek tényleg átalakultak. Ilyen értelemben a stöchiometria alapkérdése ezt a formát ölti: Találhatunk-e a kiindulási testekből olyan mennyiségeket, amelyek mellett azok teljesen átalakulnak új testekké?

A tömeg megmaradásának tétele értelmében<sup>1</sup>

$$\sum \mu_n = 0 \quad n = 1 \dots x \quad 1.$$

$x$  jelenti a kiindulási és keletkezett testek összes számát,  $\mu$  a megfelelő reakcióban részt vevő tömegeket. Ha innen tovább akarunk jutni, néhány dolgot kell megfontolnunk, amelyek szoros kapcsolatban állanak a chemiai összetétel fogalmával.

Minden testből előállíthatunk bizonyos chemiai műveletek elvégzése által egy sorozat új chemiai testet, amelyeknek tömege külön-külön és összesen ismert. Ilyen módon a chemiai reakcióban résztvevő testekből is előállíthatunk egy-egy sorozat testet. Ha az  $n$ -ik test tömegegységéből előállított praeparatumok tömegét  $p_n$ -vel jelöljük, a következő egyenletrendszer kapjuk:

$$\begin{aligned} \sum p_{vn} &= B_n & 2, \\ v &= 1 \dots \omega \\ n &= 1 \dots x \end{aligned}$$

$B_n$  az  $n$ -ik test tömegegységéből előállított praeparatumok tömegének összege.

Ebből az egyenletrendszerből teljesen világosan láthatjuk a chemiai összetétel jelentőségét, amelyet a következőképpen lehet összefoglalni:

Bizonyos praeparatív munkával sikerül a legtöbb testből oly újabb chemiai testeket előállítani, amelyek tömegének összege egyenlő a kiindulási test tömegével és amelyekből ugyanilyen módon újabb testeket előállítani nem lehet. (Ha a test tömegegységéből indulunk ki  $B_n = 1$ .) Az így nyert praeparatumokat nevezzük chemiai alkatrészeknek vagy elemeknek. Ezekre az alkatrészekre vonatkozólag az a felfogás uralkodik, hogy ezek bármely pillanatban az „összetett testekből“ előállíthatók, vagy az összetett testek belőlük összetétel útján nyerhetők. Ez a felfogás azonban egyáltalában nem felel meg a tapasztalatnak. Azokra a testekre, amelyek vizsgálatából az atomelmélet kialakult, az előbbiek megközelítőleg érvényesek, de minél távo-

<sup>1</sup> A matematikai levezetések lényegesen leegyszerűsödtek az előadás óta; egyrészt a jelölésmód változott meg, másrészt a stöchiometriai összefüggések determinánsok alkalmazásával adódnak ki.

labb vagyunk ezektől, annál kevésbé érvényes, annál nehezebben megy a testeknek elemeiből való előállítás, vagy elemeire való szétbontása. A létező kémiai testeknek csak elenyésző csekély része nyerhető közvetlen synthesisissal. Egészen nyilvánvaló, hogy a közvetett synthesis lehetősége egyáltalában nem bizonyítja a vegyületek alkatrészeiből való felépítését; hasonlóképpen az, hogy praeparatív munkával egy testből előállíthatók az alkatrészek, nem bizonyít még az alkatrészeknek a vegyületekben való fennmaradása mellett. Ezt a felfogást kell vallanunk, ha tekintetbe vesszük azt, ami az előbbi egyenletekből következik. A kémiai alkatrészek csak olyan praeparatumok, mint minden más test; tisztán matematikai szempontból különböznek a többi praeparatumtól  $B_n = 1$  által. Más lehetőség nincs az elmondottak alapján, amelyek teljesen tapasztalati tényeken és semmi másra nem nyugszanak. Ilyen szemüvegen át vizsgálva a közvetlen synthesisist, egész bátran kijelenthetjük, hogy ennek semmi köze sincsen a kémiai összetételhez.

A továbbiakra nézve teljesen lényegtelen, hogy arra a speciális esetre szorítkozzunk, amelyet kémiai összetételnek nevezünk. Pusztán azt az eljárást célszerű követni, hogy a kiindulási testekből ugyanazokat a praeparatumokat állítjuk elő, mint a keletkezett testekből.

A testek tömegegységéből pl. az  $n$ -ik test tömeg egységéből előállítható  $\nu$ -ik praeparatum tömege az előbbi jelölés alapján  $p_{\nu n}$ . Ha a reakcióban résztvevő  $\mu_n$  tömegből  $A_{\nu n}$  tömegű praeparatum nyerhető, akkor

$$A_{\nu n} = p_{\nu n} \mu_n$$

Az  $A_{\nu n}$  mennyiségek quantitativ kifejezései a testek azon tulajdonságainak, hogy belőlük bizonyos új praeparatumok állíthatók elő. Reactio közben ezek a tulajdonságok megváltoznak. Az  $A_{\nu n}$  értékek a változások két szélső helyzetét jelentik. A continuitás elvét kielégítő általános érvényességű

$$\sum C dz = 0$$

törvény alapján ( $z$  valamilyen tulajdonságot jelent).

$$\sum dA = 0$$

A szélső határokra vonatkoztatva

$$\begin{aligned} \sum A_{\nu n} &= 0 \dots\dots \\ \nu &= 1 \dots\dots \omega \\ n &= 1 \dots\dots x \end{aligned}$$

A megfelelő  $A_{\nu n}$  értékek figyelembe vételével

$$\sum p_{\nu n} \mu_n = 0 \quad 3.$$

Minden  $\nu = 1 \dots \omega$  értékhez tartozik egy egyenlet, melyben  $n = 1 \dots x$ . Ezek az egyenletek teljesen magukban foglalják a stöchiometriai összefüggéseket. Semmi más feladatunk nincsen, mint a különböző reakciókra vonatkozólag felállítani az egyenleteket és ezek megoldása által a stöchiometriai összefüggéseket leolvasni. Az egyenletek megoldásánál két esetet kell megkülönböztetnünk:

$$1. x > \omega \text{ és } 2. x \leq \omega.$$

Az első esetben az egyenletek száma kisebb, mint az ismeretlenek száma (a reakcióban résztvevő és keletkező testek száma  $>$  mint a belőlük előállított praeparatumok száma). Tehát  $x - \omega$  ismeretlen szabadon választható, aminek következtében semmiféle szükségszerű stöchiometriai összefüggés nincs; a kémiai műveletek teljesen akadálytalanul lefolyhatnak. A nem szabadon választott  $\omega$  ismeretlen között stöchiometriai összefüggések állanak fenn; miután azonban az  $x - \omega$  ismeretlent önkényesen választhatjuk meg, a fennmaradó  $\omega$  ismeretlen által meghatározott stöchiometriai összefüggések csak esetlegesek. Az összes lehetséges kombinációkra megállapíthatjuk az esetleges stöchiometriai összefüggéseket. Az  $x - \omega$  ismeretlent önkényesen nullának vehetjük, amiáltal olyan egyenletrendszerhez jutunk, amelynek determinánsa nulla. Az  $x$  ismeretlent  $\begin{pmatrix} x \\ \omega \end{pmatrix}$  módon lehet  $\omega$  egyenletből álló rendszerbe foglalni; az ezekből nyerhető  $\begin{pmatrix} x \\ \omega \end{pmatrix}$  determináns mind nullával egyenlő

$$\sum D_{\sigma} = 0 \quad \sigma = 1 \dots \begin{pmatrix} x \\ \omega \end{pmatrix} \quad 5.$$

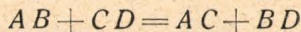
Ez az összefüggés megadja az összes lehetséges esetleges stöchiometriai kapcsolatot.

A második esetben, amikor  $x \leq \omega$  az egyenletrendszer megoldható; szükségszerű stöchiometriai összefüggések állanak fenn; a kémiai reakciók csak akkor folynak le, ha ezek az összefüggések kielégülnek. Az  $x$  ismeretlent meghatározására  $\omega$  egyenlet áll rendelkezésünkre; ezek közül csak  $x$  egyenletre van szükségünk, a többi  $\omega - x$  felesleges. A  $\omega$  egyenletet  $\begin{pmatrix} \omega \\ x \end{pmatrix}$  módon lehet  $x$  egyenletből álló rendszerbe foglalni. Az összes egyenletrendszer determinánsainak nullának kell lenni:

$$\sum D_{\sigma} = 0 \quad \sigma = 1 \dots \begin{pmatrix} \omega \\ x \end{pmatrix} \quad 6.$$

Ilyen módon megkapjuk az összes létező stöchiometriai kapcsolatokat, melyek természetesen esetről-esetre változnak.

Egyetlen konkrét esetre kívánok kitérni és ez az eset az, amelyből az állandó súlyviszonyok törvénye leolvasható. Ez az eset akkor van, ha  $x = \omega$ ; ha  $x = \omega = 4$ , kapjuk a Richter-féle arányok név alatt ismert összefüggéseket. A régi symbolikus jelöléseket használva



képvisel egy  $x = \omega = 4$  reakciót. Ez a jelölésmódszer csakis symbolikus, amennyiben  $A, B, C, D$  csak annyit jelent, hogy a megfelelő testekből praeparatív munkával előállíthatók. Ilyen módon a  $\sum p_{vn} u_n = 0$  összefüggés alapján a következő egyenletrendszert kapjuk:

$$\begin{array}{rcl} p_{11}u_1 + & p_{13}u_3 & = 0 \\ p_{21}u_1 + & & p_{24}u_4 = 0 \\ & p_{32}u_2 + p_{33}u_3 & = 0 \\ & p_{42}u_2 + & p_{44}u_4 = 0 \end{array}$$

$$D = \begin{vmatrix} p_{11} & 0 & p_{13} & 0 \\ p_{21} & 0 & 0 & p_{24} \\ 0 & p_{32} & p_{33} & 0 \\ 0 & p_{42} & 0 & p_{44} \end{vmatrix} = -p_{11}p_{24}p_{33}p_{42} + p_{13}p_{21}p_{32}p_{44} = 0$$

$$\frac{p_{11}}{p_{21}} \cdot \frac{p_{32}}{p_{42}} = \frac{p_{13}}{p_{33}} \cdot \frac{p_{24}}{p_{44}}$$

Ez a Richter-féle arány teljes pontossággal kifejezi a tömegviszonyok állandóságát. Ezt az arányt Richter 1792-ben megjelent könyvében (Anfangsgründe der Stöchiometrie, Bd. I) tárgyalja és világosan kimutatja, hogy a tömegviszonyok csakis az alkatrészek „tisztá súlyától“ (reine Schwere) függ; amíg ez állandó, amíg tehát elfogadjuk a tömeg megmaradásának tételét; addig a tömegviszonyok is állandók maradnak. Ez 1792-ben minden atomelmélet nélkül természetes volt.

Rá akarok mutatni mindezek után arra, mennyire önkényesek a stöchiometriai összefüggések. Azt kell csak vizsgálnunk, hogy milyen körülmények között és milyen testekre nézve érvényesek az összefüggések. Összehoztunk egynéhány testet; kémiai reactio folyik le; a reactiótermékből bizonyos praeparatív munkával előállítunk végső testeket. Ezen végső és kezdeti testekre érvényes az 1. egyenlet

$$\sum u_n = 0 \quad n = 1 \dots x$$

Ebből az  $x$  testből teljesen önkényes módon praeparatumokat állítunk elő; ezekre érvényes a 2. és 3. egyenlet

$$\sum p_{v_n} = B_n \quad 2.$$

$$\sum p_{v_n} u_n = 0 \quad 3.$$

$$v = 1 \dots \omega \quad n = 1 \dots x$$

A stöchiometriai törvények így azonban még nincsenek pontosan meghatározva, amennyiben teljesen tetszésünkre van bízva, hogy  $x > \omega$  vagy pedig  $x \leq \omega$  legyen. Ha megállapodunk abban, hogy a stöchiometriai törvényeket mindig a kémiai összetétel esetére ( $B_n = 1$ ) vonatkoztatjuk, akkor körülbelül pontosan meg van határozva, hogy hány új praeparatum, a jelen esetben kémiai alkatrész, szerepel. Ebben az esetben  $x$  és  $\omega$  relatív értéke határozott és ennek következtében a stöchiometriai törvények is határozottak. Az elmondottakból egészen nyilvánvaló, hogy a stöchiometriai törvények csak egészen speciális, általunk önkényesen választott föltételek mellett érvényesek.

\* \* \*

A következő feladat a sokszoros súlyviszonyok törvényeinek vizsgálata. A tapasztalat az, hogy egy és ugyanazon kiindulási testekből különböző testeket lehet nyerni olyan értelemben, hogy a  $\sum p_{v_n} = B_n$  összefüggés nem egyformán elégül ki. Ebben az általános esetben ez egészen természetes, amennyiben minden test előállításánál más és más eljárást kell követnünk.  $B_n = 1$  esetben azt mondjuk: a százalékos összetétel különböző. Ebből a körülményből rájöhetünk a sokszoros súlyviszonyok törvényére.

A különböző testek összetételét a már ismert

$$\sum p_{v_n} = B_n \quad n = v = 1, 2, 3 \dots$$

egyenletrendszerrel lehet kifejezni; ez az egyenletrendszer mindig a test tömegegységére vonatkozik. A kérdés már most az: találhatóunk-e olyan  $M_n$  tömegeket, amelyekben a testből előállított praeparatumok tömege egy bizonyos elemi mennyiség ( $p_v$ ) egész számú sokszorosaiaként benne vannak? Ez mindenkor lehetséges, csak  $p_v$ -t kell elég kicsire választanunk. Ha pedig lehetséges, akkor egyszersmind a sokszoros tömegviszonyok törvényét is megtaláltuk. Matematikailag kifejezve:

$$\Sigma m_n p_{v_n} = m_n B_n = M_n \quad 7.$$

$$m_n p_{v_n} = \lambda_n^v p_v \quad 8.$$

$$m_n = \frac{M_n}{B_n}$$

$$\frac{M_n}{B_n} p_{v_n} = \lambda_n^v p_v \quad 9.$$

$M_n$  és  $m_n$  értékek a molekulásúlyal vannak kapcsolatban,  $p_v$  az elemi quantum, amely az atomsúlyal van kapcsolatban,  $\lambda_n^v = 1, 2, 3 \dots$ . A  $\lambda$  faktoroknak mélyebb értelmük van, amelyről később lesz szó.

Ha egy anyagi phasis tömegviszonyait folytonos módon lehet változtatni,  $p_v$  végtelen kicsi lesz; ha ugrásszerűen változtathatók,  $p_v$  véges mennyiség. Minden test összetételét folytonos módon lehet változtatni; az ugrásszerű változás csak a praeparatív munkával előállított kémiai vegyületekre vonatkozik. A vegyületekre nézve pedig egészen természetes, hogy összetételük nem egyforma, hanem véges értékekkel különböznek egymástól; ebben az esetben azután a  $p_v$  értékek végesek lesznek és az atomsúlyokkal összemérhetők.

$p_v$ ,  $m_n$  és  $M_n$  értékek relativ nagyságok; azáltal, hogy az egyik  $p_v$ ,  $m_n$  vagy  $M_n$ -t megadjuk, a többi meg van határozva.

$M_n$  és  $m_n$  a molekulásúly fogalmához tartoznak és megmutatják a mai molekulásúly fogalmának kettős jellemét. Ha  $B_n = 1$ ,  $m_n = M_n$  és a kettős jellem megszűnt, ekkor  $m_n = M_n$  molekulásúly. Miután a mai kemiában csakis ezzel az esettel foglalkoznak, nyilvánvaló, hogy a kettős jellemet sem lehetett felismerni. Miben áll ez a kettős jellem?  $m_n$  értéke a kezdeti test tömegére vonatkozik, még pedig arra a tömegére, amelyből az új praeparatumoknak oly tömege nyerhető ( $M_n$ ), amelyben az egyes praeparatumok tömegei az elemi quantumok ( $p_v$ ) egészszámú sokszorosaiaként foglaltatnak.  $M_n$  az előállított praeparatumok összes tömege. A mai molekulásúly tehát a  $B_n = 1$  általános esetben két részre oszlik.

$p_v$  csak akkor nevezhető atomsúlynak, ha  $B_n = 1$  és  $m_n = M_n$ ; minden más esetben a mai fogalmak szerint molekulásúly karakterével bír. Ebből rögtön azt is láthatjuk, hogy az atomsúly csak specialis esete a molekulásúlynak.

A kérdés már mostan az, hogy milyen értékeket választunk molekulásúlyoknak és atomsúlyoknak. Hangsúlyozni kívánom, hogy a mai molekula-

és atomsúlyok nem fedik azokat, amelyekről eddig szó volt. A mai molekula- és atomsúlyokat  $M_n$ ,  $m_n$  és  $p_v$  megfelelő kiválasztásával kapjuk.

Ha az eddigiek alapján az egyik  $M_n$ ,  $m_n$  vagy  $p_v$  értéket tetszés szerint megválasztjuk, akkor csak az úgynevezett vegyületi súlyokat kapjuk. A kémiai gondolkodás kifejlődésében hasonló folyamat mutatkozott, mint amilyent itt követünk. Ezt az bizonyítja, hogy régebben tényleg csak vegyületi súlyokról beszéltek és az „elemek“ atom- és molekulasúlya azonos volt.

A Gay-Lussac-féle törvény megváltoztatta a viszonyokat. A Gay-Lussac-féle törvény csak megközelítőleg érvényes; ahol eltérés van, egyszerűen azt mondjuk dissociatio lép föl. Ennek jelentőségére később kerül a sor. A Gay-Lussac-féle törvényt Dalton atomelmélete alapján nem lehetett megérteni.

A föllépő változásokat így kell értelmeznünk: minden testre vonatkozólag meghatározzuk az előbbieik alapján a vegyületi súlyokat. Ha át akarunk térni az atom- és molekulasúlyokra, akkor egynehány specializálást kell elvégeznünk. A 8. és 9. egyenletekből

$$\sum \lambda_n^v p_v = M_n \quad 10.$$

Miután a mai atom- és molekulasúlyokat akarjuk megkapni, olyan specializálásokat kell elvégezni, hogy a mai viszonyok kijöjjenek. Válasszuk ezért  $B_n = 1$  és  $m_n = M_n$  esetet, továbbá legyen gázalakú „elemi“ testekkel dolgunk, amelyeknek physikai állapota egyenlő. A 10. egyenlet alakja tehát

$$M_n = \lambda_n^n p_n = V_n s_n$$

lesz, ha  $V_n$  az  $m_n$  tömegű gáz térfogata és  $s_n$  a sűrűség.

$$V_n = \lambda_n^n \frac{p_n}{s_n}$$

Miután elemi testekről van szó,  $\lambda_n^n = 1$ -nek választhatjuk. Nincsen okunk  $\lambda_n^n$ -nek más értéket adni.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1}{p_2} \frac{s_2}{s_1}$$

Ha  $p_1$  és  $p_2$  súlyokat (általában  $p_n$ ) úgy választjuk, hogy

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{s_1}{s_2}$$

akkor

$$V_1 = V_2 \quad 11.$$

vagyis általánosságban a  $p_n$  mennyiségű gázok térfogata egyenlő;  $\lambda_n^n = 1$ , tehát  $M_n = m_n = p_n \cdot 1$ , ami a molekula- és atomsúly egyenlőségét jelenti. A molekulasúlyokat tehát úgy kapjuk, hogy meghatározott térfogatok tömegeit megmérjük. A molekulasúly alapján véve semmi más, mint a gázalakú test sűrűségének constans többszöröse.

A Gay-Lussac-féle törvény megváltoztatta a viszonyokat, amennyiben a tapasztalt térfogati viszonyok nem állottak összhangban a gázok atomos

állapotával ( $M_n = p_n$ ). Fel kellett tehát venni a molekulasúly és atomsúly különbözőségét ( $M_n \neq p_n$ ). Tehát

$$M_n = \lambda_n^n p_n.$$

Ez az eset benne van az előbbi általánosabb egyenletekben. Ha  $M_n \neq p_n$ ,  $\lambda_n^n$  nem lehet 1. A viszonyok tehát csak annyiban változtak, hogy  $V_1 = V_2 = V_n$  fenntartásához nem

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{s_1}{s_2}, \text{ hanem } \frac{\lambda_1^1 p_1}{\lambda_2^2 p_2} = \frac{s_1}{s_2}.$$

Abban az esetben, ha nem elemi testekről van szó, akkor ilyen egyszerű jelentőségű molekulasúlyról és atomsúlyról nem is beszélhetünk. Mindazonáltal az előbbi specialis levezetéseket általánosítani lehet:

$$\sum \lambda_n^v p_v = M_n = m_n B_n = V_n s_n B_n,$$

ha  $V_n$  az  $m_n$  tömegű test térfogatát jelenti

$$V_n = \frac{M_n}{s_n B_n} = \frac{m_n}{s_n} = \frac{\sum \lambda_n^v p_v}{s_n B_n}$$

$$V_1 : \dots : V_n = \frac{\sum \lambda_1^v p_v}{s_1 B_1} : \dots : \frac{\sum \lambda_n^v p_v}{s_n B_n} = \frac{m_1}{s_1} : \dots : \frac{m_n}{s_n} = \frac{M_1}{s_1 B_1} : \dots : \frac{M_n}{s_n B_n}$$

$$\frac{V_1}{V_n} = \frac{\sum \lambda_1^v p_v}{\sum \lambda_n^v p_v} \cdot \frac{s_n B_n}{s_1 B_1} = \frac{m_1}{m_n} \cdot \frac{s_n}{s_1} = \frac{M_1}{M_n} \cdot \frac{s_n B_n}{s_1 B_1}$$

ha  $\frac{\sum \lambda_1^v p_v}{\sum \lambda_n^v p_v} = \frac{s_1 B_1}{s_n B_n} = \frac{M_1}{M_n}$  vagy  $\frac{m_1}{M_n} = \frac{s_1}{s_n}$  akkor  $V_n = V_1$  11.

Ebből rögtön azt is kiolvashatjuk, hogy a mai molekulasúlyok számbeli értéke  $m_n$ -nel azonos. Amint már megemlítettem,  $\lambda$  faktoroknak különös jelentőségük van (a vegyérték fogalmával kapcsolatosak), erre azonban csak a későbbi tanulmányokban kerül a sor.

A mai molekulasúlyokat úgy kapjuk, hogy az oxygent vesszük alapul.

$$M_0 = m_0 = \lambda_0 p_0$$

$$M_0 = m_0 = 32 \quad \lambda_0 = 2 p_0 = 16.$$

Ennek megfelelően  $V_0 = 22.41$  liter  $0^\circ$ -on és 760 mm nyomáson.

Nyilvánvaló, hogy ezeket a súlyokat csak akkor kapjuk, ha a Gay-Lussac-féle törvénynek stöchiometriai értelmet akarunk adni. Az egész eljárásnak tehát csakis gyakorlati jelentősége van. A valódi viszonyok azonban nem ilyenek, mert hiszen tudjuk, hogy a Gay-Lussac-féle tétel csak korlátolt érvényességű; a molekulasúly mint specifikus súly szintén csak korlátolt érvényességű. A Gay-Lussac-féle tétel csak azért érvényes, mert a keletkező és eredeti gázok specifikus súlyai (sűrűségei) olyan értékeket képviselnek, hogy a térfogati viszonyok fennállhatnak.



A Gay-Lussac-féle tétel stöchiometriai jelentősége abból származik, hogy a molekulasúlyok egyenlő térfogatok súlyának felel meg. A viszonyokat matematikailag kifejezhetjük. A reactio egyenlete

$$\sum \mu_n = 0$$

Az egyes  $\mu$  tömegek térfogata  $V_n$ ; a specifikus térfogat  $V_n$ . Tehát

$$V_n = \mu_n V_n$$

Ha a  $V_n$  térfogatokat úgy választjuk, hogy azok relativ értékei a molekula-térfogat egészszámú sokszorosai, akkor a reakcióban résztvevő anyagok mennyisége a molekulasúlyokkal vagy azoknak egészszámú sokszorosával szerepelnek. Ez mindenkor lehetséges, csak a  $V_n$  térfogatokat kell elég nagyra választanunk. Ebben az esetben

$$V_n = \mu_n V_n = n_n V,$$

ha  $V$  a molekulatérfogat.  $n_n = 1, 2, 3 \dots$

A molekulatérfogat a specifikus térfogat valamilyen többszöröse:

$$V = m_n V_n,$$

$m_n$  a molekulasúly.

$$\mu_n = n_n \frac{V}{V_n} = n_n m_n$$

úgy hogy

$$\sum \mu_n = \sum n_n m_n = 0 \quad 12.$$

A testek tehát a reakciókban molekulasúlyokkal vagy azok egészszámú sokszorosaként vesznek részt. Ezekből a levezetésekben világosan látszik, hogy a térfogatoknak csak azért van stöchiometriai jelentőségük, mert a molekulasúlyokat és atomsúlyokat megfelelően választottuk. Ezzel azonban még nincs megoldva a probléma, mert nem látjuk világosan az egyszerű térfogati viszonyok jelentőségét a chemiai reakcióknál. A végleges feleletet itt még nem lehet megadni. Az eddig mondottak kiegészítésére még azt lehet hozzátenni, hogy azért uralkodnak ilyen egyszerű térfogati viszonyok, mert a következő egyenlet szerint szabályozódó fajsúlyú gázok keletkeznek:

$$\sum n_n s'_n = 0 \quad s'_1 = 1$$

Ezt az egyenletet akkor kapjuk, ha a sűrűségeket egy a reakcióban résztvevő gázra vonatkoztatjuk. A molekulasúly arányos a sűrűségekkel:

$$m_1 : \dots : m_n = s_1 : \dots : s_n$$

$$m_n = m_1 \frac{s_n}{s_1} = m_1 s'_n$$

$$\sum n_n m_1 s'_n = 0$$

$$\sum n_n s'_n = 0.$$

(Folytatása következik.)

## Magyar mézek kémiai összetételéről.<sup>1</sup>

Irta: Weiser István dr.

E tárgyra vonatkozó közleményemben<sup>2</sup> rámutattam arra, mennyire kívánatos, hogy a magyar mézek kémiai összetételét, azok tulajdonságait megbízható eredetű, az ország különböző részéből származó mézmintákon tanulmányozzuk. Bár a legutolsó esztendőben a méz-kémia nagyot haladt, a hazai mézekre vonatkozó ismereteink továbbra is fogyatékosak maradtak. A külföld fejlett méhészetüinkről alig vett tudomást, mézhamisítások eldöntésénél pedig élelmiszer-kémikusaink is sokszor érezték hiányát hazai mézeinkre vonatkozó adatoknak.

Első közleményemben 37 különböző helyről származó méz-minta kémiai összetételét ismertettem. Minthogy e munkával a szóban forgó tárgy távolról sem volt kimerítve, az 1915., 1916. és 1917. esztendőben is folytattam ezirányú vizsgálataimat. Ezekkel azon kérdésre is kerestem választ, vajjon az egyes mézfajták csak zamatjuk és ízükben különböznek-e egymástól, vagy pedig kémiai összetételükben is mutatkoznak határozott különbségek?

Az újonnan beküldött minták száma 58 volt, úgy hogy ezzel 105 ismert eredetű hazai minta összetételére vonatkozó adatok állanak rendelkezésünkre.

Minthogy másodízben végzett mézelemzéseim alkalmával az elemzésre szolgáló törzsoldat és az abból az egyes meghatározások részére szükséges oldatok készítésénél némileg másképpen jártam el, mint azt első közleményemben leírtam, szükségesnek tartom, hogy mindenekelőtt a mézelemzés jól bevált új menetét ismertessem.

Az összes vizsgálatokhoz 20%-os oldatot használunk, melyet aszerint, hogy a méz-minta mennyire egyenletes, 100 illetve 200 g-nak, 500 illetve 1000 cm<sup>3</sup> dest. vízben való feloldása által készítünk. A lemért mennyiség oldására 35–40°-nál melegebb vizet ne használjunk, mivel különben a diastatikus fermentumok kimutatásánál újból még egy 20%-os oldatot kell készítenünk.

A 20%-os törzsoldatból a meghatározásokat a következő sorrendben s a következő oldatmennyiségekkel végezzük:

1. Szabadsav mennyisége 50 cm<sup>3</sup>-ből (10 g méz).
2. Diastatikus fermentum 5 cm<sup>3</sup>-ből.
3. L u n d-féle albuminmeghatározás 10 cm<sup>3</sup>-ből.
4. Hamu: 50 cm<sup>3</sup>-nek (10 g) platinacsészében való bepárlása stb.
5. Invertcukor: 25 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 1000 cm<sup>3</sup>-re hígítva a hígított oldatból 20 cm<sup>3</sup>-t (0.10 g) veszünk a B e r t r a n d-féle meghatározáshoz.
6. Nádcukor: 75 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 200 cm<sup>3</sup>-es lombikban invertálunk, derítünk, a jelig feltöltve a leszűrt oldat 20 cm<sup>3</sup>-ében (0.075 g) határozzuk meg B e r t r a n d szerint az összes cukor mennyiségét.
7. Polározás inversio előtt: 50 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 100 cm<sup>3</sup>-es lombikban szokott módon derítünk és a jelig való feltöltés után polározunk.
8. Polározás inversio után: a 6. pontban leírt módon invertált és derített oldatot megpolározva, a polározás eredményét 0.75-el elosztva, nyerjük az invertált 10%-os oldat forgatóképességét.
9. Fajsúly: a 20%-os törzsoldatból.
10. Keményítőszirup B e c k m a n n szerint: 5 cm<sup>3</sup> törzsoldat (1.0 g).

Ilyen módon „egy“ törzsoldatból végezhetjük az összes fenti meghatározásokat, ami kétségtelenül igen kényelmes eljárás és egyúttal számbajövő időnyereséggel is jár.

<sup>1</sup> Dolgozat az állami élettani állomás laboratóriumából.

<sup>2</sup> Kísérletügyi közlemények, XVIII., 1915.

Első közleményemben a vizsgálati módszerek között a Lund-féle fehérjékicsapási eljárást nem vettem föl; a német „Entwürfe stb.“ szintén mellőzi ezt a módszert, melynek Fiehe sem tulajdonít nagyobb jelentőséget. Midőn azonban mézmintáimon e módszer megbízhatóságát kezdtem kipróbálni, csakhamar be kellett látnom, hogy ez nem oly csekély értékű, mint aminőnek mondják. Elsősorban is kitűnő *elővizsgálati* módszernek

### A) Vegyes virágmézek.

Termelési idejük (I), helyök (II) és tulajdonságaik (III) a következők voltak:

Sor-szám	I.	II.	III.
1	1915	Budapest	Világossárga, könnyen folyó, üledékes.
2	1915	Tiszafüred	Aranysárga, majdnem szilárd.
3	1915	Tiszafüred	Aranysárga, nehezebben folyó, üledékes.
4	1907	Budapest	Vörösesbarna, nehezen folyó, erősen üledékes.
5	1905	Budapest	Barnásvörös, nehezen folyó, erősen üledékes.
6	1905	Budapest	Aranysárga, nehezen folyó, tiszta.
7	1915	Szalatin	Aranysárga, nehezen folyó, zavaros.
8	1915	Szervesd	Aranysárga, könnyen folyó, tiszta.
9	1915	Krassó-Szörénym.	Viaszsárga, egészen szilárd.
10	1915	Mosnica, Temesm.	Viaszsárga, egészen szilárd.
11	1915	Csák, Temesm.	Viaszsárga, egészen szilárd.
12	1915	Temesvár	Aranysárga, egészen szilárd.
13	1915	Kiskomlós	Világossárga, majdnem szilárd.
14	1915	Torontálm.	Viaszsárga, egészen szilárd.
15	1915	Versec	Sárga, nehezen folyó, erősen üledékes.
16	1915	Csene Torontálm.	Világossárga, nehezen folyó, kissé zavaros.
17	1915	Arad	Viaszsárga, egészen szilárd.
18	1915	Nagyszében	Viaszsárga, részben szilárd.
19	1915	Kisdísznód	Viaszsárga, egészen szilárd.
20	1915	Arad	Viaszsárga, egészen szilárd.
21	1914	Arad	Citromsárga, nehezen folyó, zavaros.
22	1914	Alcsut	Világossárga, egészen szilárd.
23	1914	Pancsova	Aranysárga, nehezen folyó, üledékes.
24	1914	Pancsova	Viaszsárga, egészen szilárd.
25	1914	Budapest környéke	Aranysárga, sűrű, gyengén zavaros.
26	1914	Rákospalota	Barnássárga, nehezen folyó, erősen zavaros.
27	1913	Pilisvörösvár	Világossárga, nehezen folyó, erősen üledékes.
28	1914	Pilisvörösvár	Aranysárga, zavaros, erős üledékkel.
29	1914	Gutor, Pozsonym.	Sárga, egészen szilárd.
30	1914	Gutor, Pozsonym.	Aranysárga, egészen szilárd.
31	1914	Tiszacsege	Aranysárga, zavaros, erős üledékkel.
32	1914	Tiszafüred	Aranysárga, egészen szilárd.
33	1914	Várhelypuszta	Citromsárga, egészen szilárd.

bizonyul, melynek segélyével egy mézről gyorsan meggyőződhetünk, vajjon az *tiszta* műtermék-e vagy pedig természetes méz? Műméz készítésénél ugyanis nem tudnak könnyű szerrel fehérjét a műtermékbe belevinni; ha tehát a Lund-féle eljárásnál semmi csapadékot nem kapunk, úgy biztos, hogy a vizsgált méz minta műtermék.

A Lund-féle reakciót a következő módon végeztem: az u. n. Lund-féle csöbe  $10\text{ cm}^3$  20%-os törzsoldatot,  $10\text{ cm}^3$  dest. vizet és  $5\text{ cm}^3$  0.5%-os, 10 napnál nem

régibb csersavdatot öntünk, a cső tartalmát jól összekeverjük és annyi vizet öntünk hozzá, hogy az összes tartalom 45 cm<sup>3</sup> legyen. Néhány órai állás mulva a kiváló albumin összecsomósodik és a Lund-cső alsó szűkebb, beosztással bíró részébe száll le, ahol a térfogatot 24 óra mulva leolvassuk. Mivel a csapadék egy része a Lund-cső felső részének falához szokott tapadni, ajánlatos egy hosszú üvegbottal a cső tartalmát néhányszor óvatosan megkeverni.

I. táblázat.  
Végyes virágmézek.

Sorszám	Termelés éve	Viztartalom	20 <sup>0</sup> /o-os oldat fs.-a 15 <sup>0</sup> -nál	Invertcukor	Nádcukor	Összes cü- kor	Cukormentes maradék	10 <sup>0</sup> /o-os oldat forgatóképes- sége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu	Nyers protein N × 6,25	Lund-reakció cm <sup>3</sup> - ben
		%-ban						%-ban	százalékokban				
1	1915	16.49	1.0644	72.09	6.66	78.75	4.76	-1.51	-2.79	1.62	0.22	0.21	1.20
2	1915	14.99	1.0656	74.25	5.51	79.76	5.25	-2.40	-3.79	1.70	0.14	0.20	1.00
3	1915	16.20	1.0648	70.90	3.50	74.40	9.40	-1.00	-1.78	1.20	0.06	0.21	1.10
4	1907	14.60	1.0659	73.07	0.67	73.74	11.66	-1.23	-1.60	3.25	0.32	0.39	1.60
5	1905	13.18	1.0670	72.37	1.33	73.70	13.12	-1.25	-1.53	1.75	0.21	0.30	1.30
6	1905	13.32	1.0669	72.72	2.44	75.16	11.52	-0.93	-1.30	1.25	0.17	0.34	1.70
7	1915	15.10	1.0655	75.19	0.52	75.71	9.19	-1.35	-1.53	1.25	0.18	0.33	1.20
8	1915	17.63	1.0636	74.63	1.07	75.70	6.67	-2.21	-2.39	2.50	0.29	0.23	0.80
9	1915	16.08	1.0648	75.05	1.25	76.30	7.62	-2.20	-2.53	1.75	0.12	0.25	1.40
10	1915	16.47	1.0645	76.16	0.73	76.89	6.64	-2.32	-2.80	2.00	0.15	0.27	1.70
11	1915	16.27	1.0646	76.35	3.66	80.01	3.72	-2.22	-2.63	2.75	0.14	0.50	2.05
12	1915	15.38	1.0653	74.00	2.09	76.09	8.53	-2.90	-3.27	1.63	0.16	0.12	0.70
13	1915	17.97	1.0633	68.53	8.61	77.14	4.89	-1.35	-2.67	1.70	0.20	0.20	0.90
14	1915	16.36	1.0646	74.70	2.95	77.65	5.99	-2.35	-2.67	2.30	0.17	0.30	1.60
15	1915	19.90	1.0618	73.46	0.48	73.94	6.16	-2.64	-2.80	1.85	0.14	0.19	0.90
16	1915	16.00	1.0644	74.12	3.15	77.27	6.73	-1.33	-1.87	1.00	0.11	0.11	1.00
17	1915	16.82	1.0642	75.05	1.72	76.77	6.41	-1.60	-2.06	2.87	0.23	0.43	1.40
18	1915	18.27	1.0631	73.30	3.34	76.64	5.09	-2.15	-3.06	2.75	0.22	0.50	1.80
19	1915	15.33	1.0653	75.21	2.85	78.06	6.61	-1.78	-2.64	1.45	0.15	0.16	1.25
20	1915	17.03	1.0645	73.35	2.66	76.01	6.96	-2.51	-3.10	1.60	0.11	0.13	1.10
21	1914	20.75	1.0612	71.83	4.32	76.15	3.10	-1.73	-2.80	0.71	0.13	0.27	0.80
22	1914	20.13	1.0613	72.75	2.79	75.54	4.33	-3.04	-3.52	0.43	0.11	0.25	1.30
23	1914	18.45	1.0627	77.56	2.30	79.86	1.69	-2.78	-3.14	0.41	0.09	0.24	1.10
24	1914	15.58	1.0652	75.18	3.85	79.03	5.39	-2.35	-3.19	1.40	0.15	0.21	1.10
25	1914	16.20	1.0647	75.75	2.83	78.58	5.22	-2.44	-2.97	1.00	0.20	0.33	0.80
26	1913	16.64	1.0640	75.09	1.00	76.09	7.27	-2.64	-3.06	1.10	0.10	0.24	1.60
27	1914	17.40	1.0640	73.96	2.96	76.92	5.68	-2.30	-2.98	0.76	0.33	0.19	1.30
28	1914	16.16	1.0647	74.91	3.05	77.96	5.88	-2.13	-3.03	1.10	0.16	0.30	1.90
29	1914	15.25	1.0654	74.10	5.05	79.15	5.60	-0.94	-2.92	1.10	0.18	0.29	2.00
30	1914	15.83	1.0549	76.16	4.12	80.28	3.89	-2.20	-3.08	0.73	0.08	0.12	0.60
31	1914	17.13	1.0640	77.00	1.52	78.52	4.35	-1.99	-2.36	0.83	0.20	0.18	0.80
32	1914	18.00	1.0633	75.83	3.79	79.62	2.38	-2.40	-3.00	1.75	0.25	0.21	1.40
Maxim.		20.75	1.0670	77.56	8.61	80.28	13.12	-3.04	-3.79	3.25	0.33	0.50	2.05
Minim.		13.18	1.0612	68.53	0.48	73.70	1.69	-0.93	-1.30	0.41	0.06	0.11	0.50
Átlag ..		16.60	1.0642	74.21	2.90	67.11	6.30	-2.04	-2.65	1.54	0.16	0.26	1.26

Az összes minták váltakozó erősségű virágillattal bírtak. Chemiai összetételükre vonatkozó adatokat az I. sz. táblázat tartalmazza. A viztartalomra vonatkozó adatok szerint mind a 32 végyes virágmézminta jól beérett méz volt. Kétségtelen, hogy az időjárás, a táplálék minősége és mennyisége valamint a raj állapota és nagysága a méz viztartalmára bizonyos

befolyást gyakorolnak, azonban az említett faktorok által okozott különbségek a méz beérése folyamán nagy mértékben kiegyenlítődnek, úgy hogy a beérett vagy vízzel nem hamisított méz természetes víztartalma a 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ot nem éri el, vagy ha igen, úgy ezt az értéket csak kis mértékben lépi túl. Ha egy méz víztartalma 22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> körül van, jogosan tételezzük föl, hogy e méz vagy még be nem érett, vagy pedig mesterséges úton vizezett. Harminckét vegyes virágmézem közül csak kettőnek víztartalma volt 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál nagyobb (20.13 és 20.75<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), a többi harmincé pedig jóval 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on alul maradt.

Ugyanúgy mint a víztartalom, az *invertcukor és nádcukor* mennyisége is, a virágnektár összetételétől és a méz beérési fokától függ. A nádcukor mennyisége vegyes virágmézeimnél 0.48 és 8.61<sup>0</sup>/<sub>0</sub> között ingadozott. Magas víz- és nádcukortartalom a beérés be nem fejezett voltára mutat, míg alacsony víztartalom, aránylag magas (8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> körüli) nádcukortartalom mellett a virágnektár kémiai összetételével látszik összefüggésben állani.

Különös figyelmet érdemel a *cukormentes maradék* mennyisége. Azt látjuk, hogy a három régi (4., 5. és 6. szám) vegyes virágmézektől eltérően a többi 29 minta cukormentes maradéka 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli. A cukormentes maradék úgy látszik az idő folyamán a mézben folytonosan növekszik és ilyen módon ennek mennyisége régi mézekre nézve jellegzetes. A későbbiekben látni fogjuk, hogy a régi mézeken kívül csakis a coniferamézek azok, amelyek magas, 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on felüli cukormentes maradékkal bírnak.

Érdekesek a *hamutartalomra* vonatkozó adatok. A német chemikusok a 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli hamutartalmat általában gyanusnak találják és csak a leguminosa mézeknél (akác, stb.) mondják a 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál kisebb hamutartalmat természetesnek. Ezzel szemben adataim azt mutatják, hogy vegyes virágmézekenél is nagy óvatossággal kell eljárni a hamutartalom megítélésénél. Látjuk, hogy 32 vegyes virágmézem közül háromnak hamutartalma 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli, 10-nek hamutartalma pedig 0.1 és 0.15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> között ingadozott. Kétségtelen, hogy a vegyes virágmézek hamutartalma jóval nagyobb a leguminosa mézekénél, de biztos az is, hogy közöttük is fordulnak elő mézek 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli hamutartalommal. A német Festsetzungen etc. azon megállapítása, „hogy a 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli hamutartalom általában gyanus és alkalmas, hogy invertcukorral történt hamisítás gyanuját megerősítse,“ oly módon fogalmazandó, hogy a 0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli hamutartalom *nem-leguminosa* mézeknél annyiban figyelemre méltó, hogy az az egyéb adatokból következő invertcukorral történt hamisítás gyanuját megerősíti.

A *nyers proteinre* és a Lund-féle *csersavcsapadék* mennyiségére vonatkozó adatok összehasonlítása azt mutatja, hogy a több-fáradtsággal járó nyersprotein-meghatározást eredményesen helyettesítettük a Lund-féle reakcióval. A nyers protein mennyiségéről különben nagyon is megoszlanak a mézchemikusok véleményei; általában azt tartják, hogy nyugat-európai méz 0.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nyers proteinnél nem tartalmaz kevesebbet. Witte<sup>1</sup> szerint oly méz, mely 0.25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nyers proteinnél kevesebbet tartalmaz, gyanusnak, 0.20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál pedig hamisítottnak tekintendő. Vegyes virágmézeim között 8 minta 0.20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál kevesebb nyers proteint tartalmazott. Ugyanezt tapasztalta Sarin E. J.<sup>2</sup> (i. h.) orosz mézeinél. Witte említett állítása tehát nem általánosítható. Ugyanmint a nyers protein, a Lund-féle csapadék meny-

<sup>1</sup> Z. f. U. d. N. u. G. 1911. 21. k. 328. o.

<sup>2</sup> Z. f. U. d. N. u. G. 1913. 25. k. 134. o.

nyisége is tág határok között ingadozik. Ez a körülmény ugyan lehetővé teszi, hogy egy műmézet egy fehérjében dús mézzel való elegyítés által ruházzunk fel a természetes méz tulajdonságaival, ez azonban már oly művelet mely alaposabb kémiai ismereteket kíván meg. Az eddigi vizsgálatok szerint a legkisebb érték  $0.6 \text{ cm}^3$ , ami az én vizsgálataimmal jól egyezik. Ha tehát ennél alacsonyabb értéket adott egy mézminta úgy a Lund-féle reakció, a többi adattal egybevetve igen értékes szolgálatot fog tenni az esetleges hamisítottság elbírálásánál.

A *polarisatio* nagyságáról nincs sok mondani való; az összes minták már az *inversio* előtt balra csavarók voltak. Hasznos szolgálatot teljesít a  $10.0\%$ -os oldat forgató képességének az *inversio* előtt és után való meghatározása, mert a nyert adatok segítségével is meghatározhatjuk a nádcukor mennyiségét és ilyen módon ellenőrizhetjük a gravimetrikus vagy titrimetrikus úton nyert eredményt.

A szabad *savra* vonatkozó adatok mind jóval alacsonyabbak a német chemikusok által még megengedett  $5 \text{ mg}$  aequivalensnyi lúg mennyiségnél. Miután az összes mézminta föl nem melegített méz volt, a diastatikus fermentumok kivétel nélkül aktívok voltak.

A Fiehe-féle reakció a mézek túlnyomó számánál sárga volt. Kivételt képeztek a régi mézek, erősen piros 2 órán túl is állandó szineződéssel (l. a.), továbbá a 8-ik számú krassó-szörénymegyei méz, melynek aetheres kivonata sósavas resorcinnal gyorsan eltűnő gyenge rózsaszínű reakciót adott.

### B) Erdei virágmézek.

Mint hogy mézmintáimnak egy része hazánk oly hegyes vidékeiről származott, hol a méhek tápláléka különböző virágok nektárjain kívül túlevelű fák virágzatának terméke is lehetett, kívánatos volt ezeket a mézeket külön csoportba foglalni. Termelési évök (I.) és helyök (II.) valamint külső tulajdonságaik (III.) a következők voltak:

Sorszám	I.	II.	III.
1	1915	Sepsiszentgyörgy	Világossárga, egészen szilárd.
2	1915	Sepsiszentgyörgy	Sárgásbarna, teljesen szilárd, gyümölcsízű.
3	1915	Liptófeketevág	Sárga, teljesen szilárd, gyümölcsízű.
4	1915	Tátralomnic	Barnássárga, nehezen folyó, zavaros, erős virágszagú.
5	1915	Szvarin, Liptóm.	Sárgásfehér, egészen szilárd, erős illatú.
6	1915	Liptófeketevág	Fehéressárga, egészen szilárd, erős fenyő-illatú.
7	1915	Rásztó, Liptóm.	Fehéressárga, egészen szilárd, virágillatú.
8	1914	Dobsina	Aranysárga, tiszta, nehezen folyó, virágillatú.
9	1914	Felsőtömös	Egészen világos, átlátszó, könnyen folyó, virágillatú.

E mézek kémiai összetételére vonatkozó adatokat (II. sz. táblázat) a vegyes virágmézekével hasonlítva össze azok között semmiféle különbséget nem látunk. Kivétel nélkül balra polározó mézek voltak, ami a mellett szól, hogy a méhek táplálékában túlevelű fák virágzatának nektárja nagyobb szerepet nem játszott.

II. táblázat.  
Erdei virágmézek,

Sorszám	Termelés éve	Viztartalom ‰-ban	20 <sup>0</sup> /o-os oldat fs-a 15 <sup>o</sup> -nál	százalékokban				10 <sup>0</sup> /o-os oldat forgatóképese- sége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu		Lund-reakció cm <sup>3</sup> - ben
				Invertcukor	Nádcukor	Összes cu- kor	Cukormentes maradék	az inversio előtt	az inversio után		‰-ban	Nyers protein N × 0,25	
1	1915	15.49	1.0652	80.47	0.92	81.39	3.12	-2.05	-2.40	1.75	0.22	0.17	0.70
2	1915	15.01	1.0655	73.80	0.30	74.10	10.88	-0.90	-0.95	2.75	0.51	0.30	1.30
3	1915	16.55	1.0644	77.10	0.26	77.36	5.09	-2.46	-2.54	1.25	0.07	0.15	1.00
4	1915	14.09	1.0662	74.42	1.88	76.30	9.61	-1.00	-1.40	3.00	0.37	0.31	1.65
5	1915	14.92	1.0657	78.60	0.80	79.40	5.68	-2.17	-2.33	1.50	0.17	0.28	1.20
6	1915	17.51	1.0636	76.82	1.58	78.40	4.09	-2.40	-2.53	1.75	0.14	0.25	1.10
7	1915	14.48	1.0637	76.26	1.65	77.91	4.61	-3.00	-3.33	1.40	0.07	0.12	0.90
8	1914	17.08	1.0640	75.38	2.74	78.12	4.80	-1.92	-2.07	1.80	0.22	0.13	1.80
9	1914	18.68	1.0628	71.52	6.07	77.59	3.73	-2.31	-3.31	1.00	0.06	0.13	0.70
Maxim.	18.68	1.0662	80.47	6.07	81.39	10.88	-3.00	-3.33	3.00	0.51	0.31	1.80	
Minim.	14.09	1.0628	71.52	0.26	74.10	3.12	-0.90	-0.95	1.00	0.06	0.12	0.70	
Átlag	16.31	1.0646	76.04	1.80	77.84	5.73	-2.00	-2.32	1.80	0.20	0.20	1.15	

Az összes mézek diastatikus fermentumai igen erős hatásúak voltak. A Fiehe-féle reakciónál világos sárgától narancssárgáig váltakozó színek léptek fel az összes mintánál, kivéve a 3-ik számúnál, mely gyorsan eltűnő rózsaszínű színeződést mutatott.

C) Akácmézek.

Sor- szám	I.	II.	III.
1	1905	Budapest	Világossárga, közepesen folyó, áttetsző.
2	1906	Budapest	Sötétebbsárga, nehezen folyó, áttetsző.
3	1915	Nagyléta	Világossárga, könnyen folyó, gyengén zavaros.
4	1899	Üllő	Aranysárga, tiszta, az üveg fenekén kevés kristályos rész.
5	1915	Göd	Világossárga, átlátszó, könnyen folyó.
6	1915	Medgyesbodzás Arad megye	Világossárga, könnyen folyó, kissé zavaros.
7	1915	Üllő	Világossárga, könnyen folyó, átlátszó.
8	1915	Arad	Citromsárga, könnyen folyó, átlátszó.
9	1915	Arad	Citromsárga, könnyen folyó, átlátszó.
10	1915	Arad	Világossárga, könnyen folyó, átlátszó.
11	1915	Arad	Világossárga, könnyen folyó, átlátszó.
12	1915	Arad	Világossárga, könnyen folyó, kissé zavaros.
13	1915	Arad	Világossárga, nehezen folyó, erősen zavaros.
14	1915	Ujkigyós	Világossárga, kissé zavaros, könnyen folyó.
15	1914	Kalocsa	Világossárga, könnyen folyó, kissé zavaros.
16	1914	Rákospalota	Világossárga, nehezen folyó, tiszta.
17	1914	Dunaszentbenedek	Világossárga, nehezen folyó, tiszta.
18	1914	Kispest	Világossárga, nehezen folyó, kissé zavaros.
19	1914	Pilisvörösvár	Világossárga, nehezen folyó, kissé zavaros.
20	1914	Guttor	Világossárga, átlátszó, tiszta.
21	1914	Tiszafüred	Világossárga, nehezen folyó, kissé zavaros.
22	1903	Budapest környéke	Aranysárga, tiszta.
23	1914	Budapest környéke	Világossárga, könnyen folyó, tiszta.

Chemiai összetételükre vonatkozó adatokat a III. számú táblázat tartalmazza.

Hazánk ezen legnemesebb mézfajtájából összesen 23 mintát vizsgáltam. Az egyes minták termelési éve (I.) és helye (II.) valamint külső tulajdonságaik a előző oldalon lévő táblázatban láthatók.

Chemiai összetételükre vonatkozó adatokat a III. sz. táblázat tartalmazza.

## III. táblázat.

## Akácmézek.

Sorszám	Termelés éve	Vízirtalom %o-ban	20%o-os oldat fs.-a 15%o-nál	Invertcukor	Nádcukor	Összes cu- kor	Cukormen- maradéktes	10%o-os oldat forgatóképes- sége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu %o-ban	Nyers protein N x 6,25	Lund-reakció cm <sup>3</sup> - ben
								az inversio előtt	az inversio után				
								százalékokban					
1	1905	16:40	1:0645	71:37	0:84	72:21	11:38	-1:84	-2:00	0:87	0:09	0:15	0:75
2	1906	14:36	1:0661	72:70	1:01	73:71	11:93	-0:76	-0:88	1:35	0:12	0:21	0:80
3	1915	15:50	1:0652	68:20	7:45	75:65	8:85	-3:50	-3:12	1:00	0:07	0:18	0:60
4	1899	17:05	1:0640	72:40	1:92	74:32	8:63	-2:27	-2:47	1:00	0:08	0:09	0:50
5	1915	17:19	1:0635	71:36	3:97	75:33	7:48	-2:30	-3:06	0:75	0:06	0:11	0:50
6	1915	17:06	1:0640	65:33	11:15	76:48	6:46	-1:25	-2:91	1:20	0:04	0:20	0:60
7	1915	21:85	1:0603	74:19	2:45	76:64	1:51	-3:49	-3:99	1:00	0:05	0:07	0:35
8	1915	15:40	1:0654	72:30	4:77	77:07	7:53	-2:58	-3:33	1:50	0:11	0:19	0:90
9	1915	16:35	1:0646	75:80	1:73	77:53	6:12	-3:42	-3:73	1:00	0:09	0:12	0:80
10	1915	16:81	1:0642	73:30	3:10	76:40	6:79	-1:25	-1:52	1:00	0:10	0:12	0:90
11	1915	16:81	1:0642	73:30	2:88	76:18	7:01	-1:10	-1:46	1:00	0:11	0:13	0:70
12	1915	15:36	1:0645	76:05	1:69	78:34	5:30	-2:47	-2:86	0:90	0:08	0:13	0:60
13	1915	15:13	1:0655	75:80	2:64	78:44	6:43	-2:40	-3:02	1:12	0:10	0:15	0:70
14	1915	14:71	1:0658	72:75	5:49	78:24	7:05	-2:30	-2:88	1:00	0:06	0:23	0:85
15	1914	20:43	1:0613	73:94	3:41	77:35	2:22	-3:00	-3:70	0:47	0:08	0:19	0:30
16	1914	17:00	1:0648	71:20	5:79	76:99	6:01	-2:40	-3:36	0:36	0:07	0:16	0:40
17	1914	17:70	1:0642	70:21	7:12	77:33	4:97	-2:20	-3:42	0:49	0:11	0:16	0:60
18	1914	17:22	1:0645	68:11	6:46	74:57	8:21	-2:16	-3:51	0:39	0:07	0:19	0:35
19	1917	16:68	1:0648	69:15	6:66	75:81	7:51	-1:80	-3:02	0:51	0:08	0:24	0:45
20	1914	14:88	1:0657	71:08	7:26	78:34	6:78	-2:10	-3:39	0:62	0:12	0:12	0:40
21	1914	15:53	1:0652	74:10	7:23	81:33	3:14	-1:99	-3:54	0:55	0:09	0:08	0:30
22	1903	15:13	1:0656	74:36	0:93	75:29	9:58	-1:76	-2:00	0:12	0:08	0:12	0:60
23	1914	15:90	1:0649	76:53	3:00	79:53	4:57	-2:46	-3:12	2:25	0:06	0:19	0:40
Maxim.	21:85	1:0661	76:53	11:15	81:33	11:93	-3:50	-3:99	2:25	0:12	0:24	0:90	
Minim.	14:36	1:0603	65:33	0:84	72:21	1:51	-0:76	-0:88	0:12	0:04	0:07	0:30	
Átlag ..	16:58	1:0644	72:33	4:30	76:65	6:56	-2:21	-2:88	0:89	0:08	0:15	0:58	

Akácmézeim *vízirtalma* ugyanolyan tág határok között ingadozott mint a vegyes virágmézeké. Feltűnő azonban, hogy a vízirtalom a méz consistentiájával nem állott összefüggésben; így például a 14-es számú akácméz, melynek vízirtalma csak 14:71%o — könnyen folyó volt. Látjuk tehát, hogy a folyékonyág fokára nem annyira a méz vízirtalmának, mint egyéb chemiai összetételének van első sorban döntő befolyása. Ez az oka annak, hogy a tiszta akácméz még oly csekély vízirtalomnál is könnyen folyó és nem ikrásodik meg, amilyennel a 2-ik, 14-ik és 20-ik minták bírtak.

A *nádcukor*-tartalom, eltekintve a 6-ik mintától (11:15%o) ugyanolyan határok között (0:84—3:45%o) ingadozott, mint a vegyes virágmézeknél. Hogy vajjon a 6. minta termelésénél nem részesültek-e a méhek serkentő nádcukor-etetésben, az a kérdőívben nem volt kitüntetve.

Érdekesek a *cukormentes* maradékra vonatkozó adatok. Úgy mint a vegyes virágmézeknél, az akácmézeknél is csak a három régi, több éves



akácmez birt 10<sup>0</sup>/o körüli és azon felüli cukormentes maradékkal; a többi mintáé mind alacsonyabb volt és 1·5—8·85<sup>0</sup>/o között ingadozott.

A *polározás* foka a nádcukortartalom szerint ingadozott. A 10<sup>0</sup>/o-os oldat balra csavarása az inversio előtt 0·76 és 3·50<sup>0</sup> között, az inversio után 0·88 és 3·99<sup>0</sup> között ingadozott.

Az akácmezek *savfoka* általában alacsonyabb volt a vegyes virágmézeknél.

A legelterjedtebb különbséget a két mézfajta között a *hamutartalom* és nyers proteínben illetőleg a Lund-féle cseravcsapadék térfogatában látjuk. Ezek az értékek akácmezeinknél oly alacsonyak, hogy vegyes virágmézeknél már hamisítottság gyanujának fölkeltésére lennének alkalmasak.

Összes mintámban a diastikus fermentumok erőteljes hatásúak voltak.

A Fiehe-reactio, kivéve a régi mézeket (1., 2., 4. és 22. sz.) citrom-sárgától narancssárgáig váltakozó árnyalattal birt. A régi akácmezőről, mely erősen positiv reactiót adott, a régi mézek fejezetében külön lesz szó.

#### D) Tarlóvirágmézek.

Ebből a szintén jellegzetes magyar mézfajtából 8 különböző helyről származó mintát vizsgáltam. Termelési évök (I.), helyök (II.) és külső tulajdonságaik (III.) a következők voltak:

Sor-szám	I.	II.	III.
1	1915	Makó	Világossárga, nehezen folyó, ikrás, virágillatú.
2	1914	Arad	Sárgásfehér, ikrás, virágillatú.
3	1914	Arad	Egészen sárgásfehér, ikrás, virágillatú.
4	1912	Pancsova	Fehér, kristályos, virágillatú.
5	1914	Kalocsa	Világossárga, nehezen folyó, erős fehér üledékkel.
6	1913	Öcsöd, Békésm.	Világossárga, könnyen folyó, üledék nélkül.
7	1914	" "	Aranysárga, igen könnyen folyó, tiszta.
8	1914	" "	Aranysárga, nehezen folyó, tiszta.

IV. táblázat.  
Tarlóvirágmézek.

Sorszám	Termelés éve	Vízirtalom %o-ban	20 <sup>0</sup> /o-os oldat fs.-a 15 <sup>0</sup> -nál	Invertcukor	Nádcukor	Összes cu- kor	Cukormentes maradék	10 <sup>0</sup> /o-os oldat forgatóképes- sége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu %o-ban	Nyers proteín N × 625	Lund-reactió cm <sup>3</sup> - ben
								az inversio előtt	az inversio után				
1	1915	15·98	1·0648	69·21	9·65	78·86	5·16	-0·92	-2·63	1·25	0·05	0·11	1·00
2	1914	14·60	1·0660	79·15	2·00	81·50	4·25	-3·37	-3·73	1·12	0·14	0·21	0·95
3	1914	18·07	1·0640	74·37	5·73	80·10	2·83	-1·90	-3·06	2·12	0·07	0·26	1·60
4	1912	18·60	1·0633	76·85	1·87	78·72	2·68	-2·88	-3·27	0·75	0·16	0·23	1·00
5	1913	18·64	1·0628	73·31	2·45	75·76	5·60	-2·32	-3·09	1·10	0·16	0·30	1·40
6	1914	17·90	1·0634	71·86	7·62	79·48	2·62	-1·50	-3·01	1·25	0·06	0·16	1·10
7	1914	20·07	1·0616	74·63	2·50	77·13	2·80	-2·92	-3·80	1·00	0·10	0·10	0·90
8	1914	15·95	1·0649	77·80	3·22	81·02	3·03	-2·87	-3·68	1·25	0·10	0·19	0·10
Maxim.	20·07	1·0660	79·15	9·65	81·50	5·60	-3·37	-3·80	2·12	0·16	0·30	1·60	
Minim.	14·60	1·0616	69·21	1·87	75·76	2·62	-0·92	-2·63	0·75	0·05	0·11	0·90	
Átlag ..	17·47	1·0638	74·65	4·38	79·07	3·62	-2·33	-3·28	1·23	0·11	0·20	1·13	

A tarlóvirágméz már külső tulajdonságaiban eltér az akácméztől. Szaga erősebb, gyakran átható, sokszor erősen ikrásodó. Kémiai összetétele (l. a IV. sz. táblázatot) a vegyes virágmézekkel szemben semmiféle eltérést nem mutat, amennyiben a víztartalom invert- és nádcukor, cukormentes maradék, savfok és a Lund-féle csapadék mennyisége ugyanolyan határok közt ingadoznak, mint ezeknél. Csak a hamunál látunk némi eltérést; az ásványi anyagok szempontjából a tarlóvirágméz közelebb áll az akácmézhez, mint a vegyes virágmézhez.

### E) Egyféle virágzatról származó méz.

Mézmintáim között 14 oly méz érkezett, melyet a méhek egy bizonyos növényvirág nektárjaiból készítettek. A méhek azon tulajdonsága, hogy addig látogatnak egy kiadós virágtelepet, míg azt ki nem merítették, teszi lehetővé, hogy a méhész egy bizonyos fajtájú virágmézet, például tiszta repce-, here- stb. mézet tud termelni. Egyféle virágzatról származó mézeim a következők voltak:

Sorszám	A méz fajtája	A termelés		Tulajdonságok
		helye	éve	
1	Cseresznyevirágméz	Budapest	1907	Vörösbarna, áttetsző fényben, vörös, nehezen folyó, viaszszagú.
2	Gyümölcsvirágméz	Göd	1915	Viaszsárga, átlátszó, könnyen folyó, gyümölcscsillatú.
3	Gyümölcsvirágméz	Rákospalota	1914	Barnássárga, nehezen folyó, erősen zavaros, virágillattal és viaszszaggal.
4	Hársfavirágméz	Budapest	1907	Aranysárga, nehezen folyó, erős üledéssel, gyenge zamatú.
5	Hársfavirágméz	Kalocsa	1914	Aranysárga, nehezen folyó, hársfavirágillatú.
6	Hársfavirágméz	Pancsova	1912	Sötétsárga, kristályos, hársfavirágillatú.
7	Here- és rétvirágméz	Vesztény	1915	Viaszsárga, szilárd, erősen virágszagú.
8	Fehérhereméz	Nagyszében	1915	Viaszsárga, egészen szilárd, virágillatú.
9	Ákácmez	Pancsova	1914	Világossárga, nehezen folyó, zavaros, erős virágillatú.
10	Vadrepce- és bálványfáméz	Kalocsa	1914	Aranysárga, nehezen folyó, virágillatú.
11	Vadrepceméz	Pancsova	1914	Barnássárga, kristályos, virágillatú.
12	Bálványfáméz	Budapest környéke	1914	Zöldes, nehezen folyó, igen erős szaggal.
13	Baltacimméz	Németcsók	1914	Sárga, könnyen folyó, erős illatú.
14	Baltacimméz	Németcsók	1914	Sárga, könnyen folyó, erős illatú.
15	Nyúlzapukaméz	Göd	1915	Világossárga, kissé zavaros, könnyen folyó, kellemes illatú.

Ezen mézek nem annyira kémiai összetételükben, mint külső tulajdonságaikban különböznek egymástól. Színük, szaguk, ízük a legkülönbözőbb, a legváltozatosabb. Az aranysárga, könnyen folyó, erős, de kellemes zamatú baltacimméz, a barnássárga, kristályos, gyenge illatú vadrepce-méz és a zöldesszínű nehezen folyó, átható erős szagú baltacimméz egymástól annyira elütők, hogy csodálkozásunknak kell kifejezést adni azon, hogy közel álló kémiai összetétellel bíró termékeket, mily különböző külső

és belső tulajdonságokkal tud a természet felruházni. E mézek kémiai összetételére vonatkozó adatok közlésénél közelfekvő okokból nem tüntettem ki az egyes alkotórészeknél a minimumot, maximumot, valamint a középértéket.

V. táblázat.  
Kémiai összetétel.

Sorszám	Termelés éve	Víztartalom %o-ban	20%o-os oldat fs.-a 15 <sup>o</sup> -nál	Invertcukor	Nádcukor	Összes cu- kor	Cukormentes maradék	10%o-os oldat forgatóképese- sége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu %o-ban	Nyers protein N × 6,25	Lund-reakció, cm <sup>3</sup> - ben
								az inversio előtt	az inversio után				
								százalékokban					
1	—	14.11	1.0663	71.03	0.17	71.20	14.69	-2.52	-2.62	1.25	0.57	0.63	3.50
2	—	19.01	1.0624	72.54	2.34	74.88	6.11	-2.90	-3.33	1.00	0.06	0.11	0.75
3	—	16.40	1.0643	77.71	1.47	79.18	4.42	-2.50	-2.88	1.00	0.25	0.37	1.30
4	—	13.83	1.0665	72.40	1.37	73.77	12.40	-1.97	-2.00	2.00	0.17	0.22	1.10
5	—	16.60	1.0643	70.29	8.60	78.89	4.51	-1.45	-2.97	1.61	0.17	0.39	1.40
6	—	16.16	1.0647	79.04	0.60	79.64	4.20	-3.05	-3.25	1.00	0.20	0.32	2.00
7	—	18.10	1.0632	77.20	1.04	78.24	3.66	-1.82	-2.26	3.25	0.30	0.36	1.60
8	—	17.84	1.0634	74.52	2.74	77.25	4.90	-2.35	-2.93	3.13	0.29	0.33	1.55
9	—	16.20	1.0647	76.40	0.04	76.44	7.36	-2.42	-2.62	0.90	0.14	0.24	1.90
10	—	17.90	1.0633	74.73	1.80	76.53	5.57	-2.80	-3.08	0.83	0.15	0.37	1.40
11	—	19.70	1.0619	76.17	0.98	77.15	3.15	-1.98	-2.24	1.15	0.18	0.39	1.80
12	—	16.86	1.0649	75.18	3.65	78.83	4.31	-1.21	-1.95	1.25	0.16	0.23	1.10
13	—	17.56	1.0636	72.47	7.60	80.07	2.37	-1.54	-2.99	1.55	0.06	0.19	0.90
14	—	17.14	1.0639	71.30	8.21	79.51	3.35	-1.58	-3.05	1.55	0.05	0.21	1.00
15	—	16.50	1.0644	78.51	0.11	78.62	4.89	-2.27	-2.29	1.00	0.12	—	0.50

### F) Fenyőmézek.

Mézvizsgálataim folyamán egy ideig minden utánjárás dacára sem sikerült tiszta fenyőmézhez jutni. A legtöbb erdei mézminta, melyet termelői azzal küldtek be, hogy a méhek sűrű fenyvesek között élnek, virágméznek bizonyult. A coniferamézek a virágmézektől tudvalevőleg különösen két pontban különböznek. Vizes oldatuk az inversio előtt nem balra, hanem jobbra fordítja a poláros fényt, azonkívül pedig tiszta coniferamézek cukormentes maradékának mennyisége igen magas.

Az 1915. év folyamán az erdős vidékekről származó mézek között 5 mézmintát kaptam, mely közül 4 tiszta coniferaméznek bizonyult, 1 pedig oly méhektől származott, melyeknek tápláléka túlnyomólag fenyőkből származott.

E mézek termelési éve (I.), termelőhelye (II.) és külső tulajdonságaik a következők voltak:

Sor- szám	I.	II.	III.
1	1915	Vágtalva	Zöldessárga, nehezen folyó, gyantaszagú.
2	1915	Sepsiszentgyörgy	Sötétbarna, teljesen szilárd, gyümölcsízű.
3	1915	Sepsiszentgyörgy	Sötétbarna, tiszta, nehezen folyó, gyümölcsízű.
4	1915	Sepsiszentmartonos	Sötétbarna, gyengén ikrás, gyümölcsízű.
5	1915	Gidófalva	Sötétbarna, gyengén ikrás, gyümölcsízű.

E mézek chemiai összetételében (VI. sz. táblázat) mindenek előtt a 10% oldat jobbra csavaró képessége tűnik föl. Ez a 3., 4., 5. méznel még az inversio után is positiv maradt. Igen magas a 2., 3., 4., és 5. méznel a cukormentes maradék is, míg ellenben az 1. mintánál oly nagy, mint egy virágméznel.

## VI. táblázat.

## Fenyőmézek.

Sorszám	Termelés éve	Viztartalom		Invertcukor	Nádcukor	Összes cukor	Cukormentes maradék	10%-os oldat forgatóképessége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu	Nyers protein N × 6,25	Lund-reakció cm <sup>3</sup> -ben
		%-ban	20%-os oldat fs.-a 15%-nál					az inversio előtt	az inversio után				
1	1915	15.82	1.0650	67.52	10.25	77.77	6.41	+0.44	-1.93	0.75	0.46	0.29	1.06
2	1915	15.20	1.0654	69.03	1.14	70.17	14.63	+0.55	-0.44	3.00	0.65	0.26	0.75
3	1915	15.95	1.0648	67.03	2.18	69.21	14.84	+0.82	+0.51	3.00	0.71	0.24	0.65
4	1915	14.00	1.0663	69.73	0.03	69.76	16.24	+1.52	+1.21	3.00	0.76	0.30	1.00
5	1915	14.74	1.0658	65.30	2.85	68.15	17.11	+2.07	+0.78	3.12	0.76	0.28	1.15
Maxim.		15.95	1.0663	69.73	10.25	77.77	17.11	+2.07	+1.93	3.12	0.76	0.30	1.15
Minim.		14.00	1.0648	65.30	0.03	68.15	6.41	+0.44	+0.44	0.75	0.46	0.24	0.65
Átlag		15.14	1.0655	67.72	3.29	71.01	13.85	+0.68	+0.97	2.57	0.67	0.27	0.92

De nemcsak a jobbra csavarás és cukormentes maradék mennyiségének magas voltában térnek el a tiszta coniferamézek a virágmézektől, hanem savtartalmuk, a hamu, valamint Lund-féle csersav-csapadék mennyisége is jóval nagyobb, mint a virágmézeknél. Diastikus fermentumaik feltűnően hatékonyak voltak. A Fiehe-féle reakciónál kivétel nélkül sárga színeződést adtak.

Különös figyelmet érdemel a fenyőmézek vizsgálatánál a dextrin-reactio, mely ellentétben az összes más mézfélésegekkel e méznel positiv. Mind az 5. mintában, nemcsak Beckmann szerint, hanem a következő úton is kimutathatjuk a mézben lévő természetes dextrint. Az 1:2 arányban készített mézoldat 10 cm<sup>3</sup>-éhez kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> absolut alkoholt oly módon folytatunk, hogy a két oldat ne keverődjék. Dextrin jelenlétekor az érintkezési határon a dextrin mennyisége szerint gyengébb vagy erősebb tejszínű zavarodás észlelhető.

## G) Régi mézek.

A szakirodalom a legkülönbözőbb eredetű mézek összetételére nézve tartalmaz adatokat; nem találtam azonban olyanokat, melyek régi, több esztendőkre vonatkoznak. Annál nagyobb örömmel töltött el azon körülmény, hogy a különböző helyről beküldött mézminták között 8 olyat találtam, mely közül három az elemzés idejében 9 éves, egy 10 éves, három 11 éves és egy 15 éves volt. E mézek fajtája (I.), termelési éve (II.) és helye (III.), valamint tulajdonságaik (IV.) a következő oldalon levő táblázatban láthatók.

E mézek elemzése meglepő eredményeket szolgáltatott. Kitént, hogy a hossza állás folyamán összetételükben mélyreható változások mentek végbe, melyek őket a normális virágmézektől élesen megkülönböztették. E változá-

sok a méz savtartalma által idéztetnek elő. Minden méz tudvalevőleg bizonyos mennyiségű savat tartalmaz, amelynek jelentősége úgy látszik elsősorban a méz konzerválásában áll. Heiduschka<sup>1</sup> német mézben 0·0019—0·0063% hangyasavat, 0·0225% tejsavat, 0·0019% almasavat és nyomok-

Sorszám	A méz fajtája	A termelés		Tulajdonságok
		helye	éve	
1	Ákácmez	Budapest	1905	Világossárga, közepesen folyó, tiszta, virágitallú.
2	Ákácmez	"	1906	Sötétebb sárga, nehezen folyó.
3	Cseresznyeméz	"	1907	Vörösesbarna, áttetsző fényben vörös, nehezen folyó, virágszagú.
4	Virágméz	"	1907	Vörösesbarna, nehezen folyó, erős üledékkel és erős zamattal.
5	Hársfavirágméz	"	1907	Aranysárga, nehezen folyó, erős üledékkel, zamat gyenge.
6	Virágméz	"	1905	Barnászvörös, nehezen folyó, erős üledékkel és gyenge zamattal.
7	Virágméz	"	1905	Aranysárga, nehezen folyó, gyenge zamattal.
8	Ákácmez (szüretlen)	Üllő	1899	Aranysárga, egészen tiszta, átlátszó, az üveg fenekén kevés gyalakú kikristályosodott rész, folyós, virágszagú.

ban oxalsavat talált. A méz savtartalmára nézve érdekes megjegyzést közöl H. Holz „Gutartige und bössartige Bienen, Einfluss des Charakters auf den Honig und die Bedeutung des Bienengiftes“ című tanulmányában. Holz sok éves méhészkedése folyamán azt tapasztalta, hogy oly méz, mely

## VII. táblázat.

## Chemiai összetétel.

Sorszám	Termelés éve	Vízirtalom %o-ban	20 <sup>o</sup> o-os oldat fs.-a 15 <sup>o</sup> -nál	Invertcukor	Nádcukor	Összes cü- kor	Cukormentes maradék	10%o-os oldat forgatóképessége 2 dcm-es csőben		Szabad sav cm <sup>3</sup> n. KOH 100 g mézre	Hamu %o-ban	Nyers protein N × 625	Lund-reakció cm <sup>3</sup> - ben
								az inversio előtt	az inversio után				
								százalékokban					
1	—	16·40	1·0645	71·37	0·84	72·21	11·39	—1·84	—2·00	0·87	0·09	0·15	0·75
2	—	14·36	1·0661	72·70	1·01	73·71	11·93	—0·76	—0·88	1·35	0·12	0·21	0·80
3	—	14·11	1·0663	71·03	0·17	71·20	14·69	—2·52	—2·62	1·25	0·57	0·62	1·20
4	—	14·60	1·0659	73·07	0·67	73·74	11·66	—1·23	—1·60	3·25	0·32	0·39	1·60
5	—	13·83	1·0665	72·40	1·37	73·77	12·40	—1·97	—2·00	2·00	0·18	0·22	1·10
6	—	13·18	1·0670	72·37	1·33	73·70	13·12	—1·25	—1·53	1·75	0·21	0·30	1·30
7	—	13·32	1·0669	72·72	2·44	75·16	11·52	—0·93	—1·30	1·25	0·18	0·34	1·70
8	—	17·05	1·0640	72·40	1·92	74·32	8·63	—2·27	—2·47	1·00	0·08	0·09	0·50
Maxim.	—	17·05	1·0670	73·07	2·44	75·16	14·69	—2·52	—2·62	3·25	0·57	0·62	1·70
Minim.	—	13·18	1·0640	71·03	0·17	71·20	8·63	—0·76	—0·88	0·87	0·08	0·09	0·50
Átlag	—	14·61	1·0659	72·26	1·22	73·48	11·92	—1·60	—1·64	1·59	0·22	0·29	1·12

<sup>1</sup> O. Haenle: Die Chemie des Honigs. 1912., 9. old.

„rosszindulatú“ méhektől származik, különös tulajdonságokkal bir, amennyiben fanyar, karcolóízű és átható, erős szagú. E tulajdonságok oka szerinte az a körülmény, hogy a rosszindulatú méhek minden zavarásra rögtön kidugják fulánkjukat, amelynek hegyén egy kis hangyasavból álló csepp jelenik meg. Ha a zavarás megszűnt, a méh visszahúzza fulánkját, miközben a cseppecske a sejtbe és így előbb-utóbb a mézbe kerül bele. Míg a méhek más váladékokat a tisztulási rajzaskor kihordanak, a hangyasav, melynek valószínűleg konserválási feladata van, bennmarad a sejtekben. K. Müllenhof megerősíti e felfogást és egyúttal azt ajánlja, hogy le nem fedezett sejtekből származó mézhez ajánlatos konserválási célból hangyasavat adni, miáltal nem kell bevárni a sejtek befedezését, ami a méztermés fokozását teszi lehetővé.

A méznek említett savtartalma hosszabb ideig tartó behatása folyamán igen érdekes módon változtatja meg a méz összetételét. Hatása elsősorban a cukormentes maradék mennyiségének növekedésében nyilvánul amit oly módon magyarázhatunk, hogy a savtartalom hatására az invertcukor lassan elbomlik, miáltal a Fehling-oldatot nem redukáló cukormentes maradék mennyisége növekszik. E reactio, úgy látszik, egészen úgy folyik le, mint a mesterséges invertcukornak nádcukorból savval történő előállításánál, mert amint azt a Fiehe-féle reactio mutatta, a régi méz is tartalmaz változó mennyiségű oxymethylfurfurolt úgy, hogy a régi mézek úgy viselkedtek, mint invertcukorral hamisított mézek. Hozzájárul ehhez, hogy a diastatikus fermentumok mind a nyolc mintában, positivok voltak, vagyis a mézek nem voltak fölmelegítve. Az egyes régi mézek Fiehe-féle reactiója a következő volt:

1. Gyenge rózsaszínű, 15—20 perc múlva eltűnő színeződés.
2. „ „ 15—20 „ „ „ „
3. „ „ 15—20 „ „ „ „
4. Élénkvrörös 15—20 „ „ „ „
5. „ „ rózsaszínbe átmenő színeződés.
6. „ „ 2 óra után is megmaradó színeződés.
7. „ „ 2 „ „ „ „ „
8. Gyenge rózsaszínű 30 percig megmaradó színeződés.

A méznek hosszabb ideig tartó állása alatt tapasztalt elváltozása a többi alkotórészekre nem terjed ki, hacsak még figyelembe nem vesszük az alacsony nádcukortartalmat, mely az invertáló fermentumok és savtartalom együttes, hosszabb ideig tartott behatásának eredménye.

#### H) Cukoretetés hatására nyert méz összetétele.

Mézvizsgálataim folyamán két ízben volt alkalmam nádcukoretetés hatására nyert mézet megvizsgálni. Mind a két méz a gödöllői állami méhészeti gazdaságból származott. Az egyik (I.) 1913-ból való, a másikat (II.) 1916. nyarán termelték. Bár az elsőnek összetételét első dolgozatomban már közöltem, összehasonlítás céljából nem lesz fölösleges az elemzési adatokat a másik mézrel együtt e helyen is közölni. A második, 1916-ból nyert mézre a gödöllői méhészet igazgatósága azt írta, hogy „a méz kristálycukor-oldatnak teljesen hordásmentes időben való föletetése útján nyeretett és a vizen kívül a cukorhoz idegen anyagot nem adtak“.

A két méz vizsgálatának eredményei a következők:

Mind a két minta aransárgaszínű, elég nehezen folyó, minden zamatonélküli méz volt.

	I.	II.
Víztartalom .....	14.01	15.6 0/0
20% oldat fajsúlya 15 C° .....	1.0654	1.0651
Invertcukor .....	77.20	63.9 0/0
Nádcukor .....	2.05	17.1 "
Összes cukor .....	79.25	81.4 0/0
Cukormentes maradék .....	6.74	3.45 "
A 10% oldat forgatóképessége:		
inversio előtt .....	-2.96°	+ 1.43°
"  után .....	-3.37°	- 1.38°
100 g mézre cm <sup>3</sup> n. KOH .....	0.75	1.0
Hamu .....	0.062 0/0	0.14 0/0
Nyers protein .....	0.04 "	0.08 "
Lund-csapadék cm <sup>3</sup> .....	0.40 "	0.80 "
Fiehe-féle reactio .....	sárga	sárga

E két méz összetételében feltűnő különbséget látunk. Míg az 1916. évből származó minta tipikus cukoretetési méz, az 1913-as mintát kémiai összetétele alapján normális összetételű virágméznek kell minősíteni. E mézről pedig a gödöllői méhészeti gazdaság a következőket írta:

„A rendkívül rossz időjárás folytán a méhek számára alig állott természetes táplálék rendelkezésére, mely okból a m. méhészeti iskola vezetősége, nehogy a méhek éhen vesszenek, cukoretetéshez volt kénytelen folyamodni. A cukoroldat (1 kg cukor 1 kg vízben) május hó közepén tétetett a kasokba, amelyekben a méz elhelyezésére üvegedények ú. n. boxesek állottak. Augusztus közepén a boxesek lépekkal voltak megtelve, mire kivették.“

Az 1916-os évi méznél elsősorban a vizes oldatnak az inversio előtti jobbra polározása, valamint a magas nádcukortartalom tűnnek föl. A poláros fényt, mint említve volt csak coniferaméz csavarja jobbra.

Mézmintáim között egy olyan volt, amelynek összetétele köztem és beküldője, Zsukos János szervesdi (Krassó-Szörénym.) lelkész között hosszabb eszmecsere adott okot. E méz összetétele a következő volt:

Víztartalom .....	17.62 0/0
20%-os oldat fajsúlya 15 C°-nál .....	1.0641
Invertcukor .....	62.12 0/0
Nádcukor .....	18.07 "
Összes cukor .....	80.19 0/0
Cukormentes maradék .....	2.19 "
A 10%-os oldat forgatóképessége:	
inversio előtt .....	-0.18°
"  után .....	-0.31°
100 g mézre n. KOH cm <sup>3</sup> .....	2.40
Hamu .....	0.27 0/0
Nyers protein .....	0.23 0/0
Lund-csapadék cm <sup>3</sup> .....	1.00
Fiehe-féle reactio .....	gyorsan eltűnő gyenge rózsaszínű

Termelési év 1915. Tulajdonságok: Aranysárga, könnyen folyó, zavaros, gyenge zamatú.

Midőn Zsukos z lelkész előtt annak a nézetnek adtam kifejezést, hogy e méz cukoretetés terméke, 1916. évi VIII. 14-én kelt soraiiban azt válaszolta, hogy „a méhek mint a multban, úgy a jelen időben is semmi-nemű cukoretetésben nem részesültek“.

Minthogy az irodalomban hasonló esetre nem akadtam, felkértem Zsukos z-t, hogy az 1916. évi mézeiből küldjön mintákat, annak megvizsgálása céljából, beigazolódik-e az a föltevés, hogy a Szervesd-vidéki flóra-e az oka a méz magas nádcukortartalmának, vagy pedig az be nem érett méz volt? A cukoretetést ki kellett zárni, miután a beküldő megmaradt azon állítása mellett, hogy ő a méheknek nem adott cukrot, más helyen pedig ilyenhez nem tudtak hozzájutni.

Az 1916. év nyarán termelt 3 mézminta chemiai összetétele a következő volt:

	I.	II.	III.
Víz tartalom .....	17.63%	16.58%	17.33%
20%-os oldat fajsúlya 15C°-nál .....	1.06356	1.06438	1.06380
Invertcukor .....	74.63%	75.78%	76.90%
Nádcukor .....	1.07 "	2.61 "	2.00 "
Összes cukor .....	75.70%	78.39%	78.90%
Cukormentes maradék .....	6.67 "	7.03 "	3.77 "
10%-os oldat polarisatiója:			
inversio előtt .....	-2.21°	-2.38°	-1.42°
" után .....	-2.39°	-2.84°	-1.78°
100 g mézre cm <sup>3</sup> n. KOH .....	2.50	2.00	1.75
Hamu .....	0.2940%	0.142%	0.134%
Lund-féle csersavcsapadék cm <sup>3</sup> .....	0.80 "	0.70 "	0.85 "
Fiehe-féle reakció .....	sárga	sárga	sárga

E három méz vizsgálata tehát nem igazolta be Zsukos z azt a feltevését, hogy a szervesdi flóra különlegessége lett volna az oka az 1915. évi mézminta magas nádcukortartalmának. Miután a cukoretetés lehetőségét ki kellett zárni, nem maradt más magyarázat hátra, mint a méz be nem érett volta. Miután ismeretes, hogy be nem érett mézek állás közben tovább érnek és nádcukortartalmuk, hatékony invertáló fermentumok jelenlétében folyton csökken, 1916. év őszén, tehát 1 évvel később, újból meg-elemeztem az 1915. évi Zsukos z-féle mézet. A 14 hónapi állás közben a méz összetétele meglehetősen megváltozott, amennyiben víztartalma 17.62%-ról 15.38%-ra, nádcukortartalma pedig 18.07%-ról 14.50%-ra csökkent, ami azt bizonyítja, miszerint az a föltevés, hogy be nem érett mézről volt szó, nagyon is valószínű.

### A méz megítélése.

A magyar mézekre vonatkozó első közleményemben leírtam azokat a vizsgálati módszereket, amelyek a mézchemia mai állása szerint a legmegbízhatóbbak. E közleményemben azonban megfelelő vizsgálati anyag hiányában mellőztem azoknak a szempontoknak tárgyalását, melyek tekintetbe



vételével állapítjuk meg valamely méz tiszta vagy hamisított voltát. Elegendő vizsgálati anyag birtokában, most már feladatomnak is eleget tehetek.

Egy mézminta vizsgálatánál elsősorban a méz színét, ízét és szagát (zamatját) vizsgáljuk meg. A különböző mézek színére vonatkozólag nagyjában irányadó, hogy a korai tavaszi mézek rendszerint világosabbak a nyári és őszi mézeknél. Kivételek a fenyő- és mézharmatmézek, amelyek sötét színűek és kivétel a tarlóvirágméz is, mely annak dacára, hogy őszi méz, sárgásan fehér, világossárga vagy ha nem egész tiszta, arany-sárga színnel bír.

A méz ízének megállapításánál ügyeljünk az édességi fokra, továbbá arra, nem cukorízű-e a méz. A fenyőmézek íz tekintetében is különböznek az egyéb virágmézektől, amennyiben a coniferaméz rendszerint lépes mellékízzel bír.

A szag (zamat) megállapításánál legyünk figyelemmel arra, erős vagy gyenge zamatú-e, vagy pedig zamat nélküli-e a méz. Jobbra polározó mézeknél fontos annak kitüntetése fenyőillattal bír-e a mézminta.

Kívánatos továbbá annak kitüntetése, tiszta vagy zavaros (ikrás), könnyen, nehezen folyó vagy szilárd volt-e a mézminta.

A természetes mézeket chemiai összetételük alapján 3 csoportba oszt-hatjuk még pedig: virágmézekre, fenyő és mézharmatmézekre. Míg a virágmézek vizes oldata a poláros fényt balra csavarja, a conifera- és mézharmat-mézek oldata tudvalevőleg jobbra csavaró. Az utóbbiak összetételére és jelentőségére vonatkozó adatok első említett közleményemben foglaltatnak. E helyen csak annyit kívánok megjegyezni, hogy rokon összetételük miatt a fenyőmézek a mézharmatmézektől legbiztosabban külső tulajdonságaik alapján tudjuk megkülönböztetni.

Egy mézminta meg nem felelő lehet: először romlásra való hajlama, ill. már romlott volta, másodsor pedig hamisított volta miatt. Gyors megromlásra hajlamos a be nem érett vagy vízzel hamisított méz. Oly méz, melynek víztartalma 22%-on felüli, vagy vizezett, vagy be nem érett. Arra nézve, hogy a két eshetőség közül melyik forog fenn, a nádcukor szolgálhat tájékoztatásul. Ha magas víztartalom mellett a nádcukor mennyisége is magas, úgy be nem érett mézzel állhatunk szemben. Ha ellenben a nádcukor mennyisége alacsony, valószínű, hogy a mézet vizezték.

A magas víztartalom mindkét esetben gyors romlásra hajlamossá teszi a mézet.

Hogy a méz romlott-e, arra nézve a szabad sav mennyisége ad felvilágosítást. Romlatlan méz esetén 100 g mézben lévő sav mennyiségének közömbösítésére 5 cm<sup>3</sup> normállúgnál kevesebb szükséges.

A méz hamisítása a leggyakrabban mesterséges invertcukorral, nálunk kevésbé gyakran keményítősziruppal és igen ritkán nádcukorral történik.

A mesterséges invertcukrot tudvalevőleg nádcukornak savval vagy pedig bizonyos fermentumokkal (invertin) való kezelése által készítik. Tiszta állapotban az invertcukor szintelen szirup, melynek íze a nádcukornál valamivel enyhébb és kellemesebb. A napfény hatása alatt e tiszta invertcukorból dextróz kristályok válnak ki. Legszokásosabb előállítási módja a következő: 25 l. vízben 125 g borkősavat oldunk fel s az oldatba részletekben és lassú melegítés közben 100 kg fehér kristálycukrot viszünk bele. A melegítés úgy történjék, hogy az oldat hőmérséklete 1 óra múlva 103<sup>o</sup>-ra emelkedik. A szirupot ezután forrón szűrjük. Ha hosszabb ideig ikrásodás

nélkül akarjuk megőrizni, 10—20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> keményítőszirupot vagy pedig nádcukrot adunk hozzá.

A mesterséges invertcukor készítése nyomás alatt, szénsavval is lehetséges.

Savval készített mesterséges invertcukornak mézben való jelenlétét aránylag könnyen és biztosan mutathatjuk ki. Ha ugyanis az invertálás nem történt alaposan, még sok változatlan nádcukrot találunk a mézben, ha pedig az invertálás beható módon történt, a Fiehe-féle reakció igen erős. E reakció tudvalevőleg abban áll, hogy az invertálás folyamán képződött oxymethylfurfurol jelenlétét mutatjuk ki sósavas resorcinnal. A reakció pontos kivitelének leírása első közleményem 29. oldalán található. A Fiehe-féle reakcióra a következőket tartom szükségesnek e helyen is megjegyezni. Az aether natriumról destilláljuk le és sötét üvegben őrizzük meg. A sósavas resorcinnoldat friss legyen. A reakció csak akkor pozitív, ha erős piros, legalább is egy óráig állandó színeződést kapunk. Gyenge rózsaszínű gyorsan eltűnő reactio nem vétetik tekintetbe, mivel ennek oka a méz esetleges erős fölmefegítése lehetett. A Fiehe-féle reakcióval kapcsolatosan minden esetben a diastatikus fermentumok reakcióját is el kell végezni. A reactio leírásánál ki kell tüntetni, milyen fokú volt a színeződés, gyenge, közepes erősségű vagy erős és milyen hosszú ideig volt állandó? Negatív diastatikus fermentreactio esetén gyenge vörös színeződés, mint említve volt, semmit sem bizonyít.

Az invertcukorral történt hamisítás gyanuját támogatja a cukormentes szárazanyagának 1·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli, a hamutartalomnak pedig (leguminosa mézek-től eltekintve) 0·1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-on aluli mennyisége.

A méz második hamisító anyaga a keményítőszirup (kapillárszirup), melyet különösen e nagyiparilag űzött mézhamisítás használ fel hamisító anyagnak. Európában főleg burgonyából, Amerikában tengeriből készül. Kimutatása nem űtközik nehézségbe, mivel nagyobb mennyiségű keményítőszirup jelenlétekor a virágméz úgy az inversio előtt mint az inversio után jobbra forgató. Keményítőszirup esetében a méz hamutartalma rendszeren magas, 0·4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál is nagyobb; ez azonban nem tekinthető általános szabálynak. A dextrin-reactio keményítőcukor vagy keményítőszirup jelenlétekor pozitív, szükség esetén meghatározhatjuk a kicsapott dextrineknek specifikus forgatóképességét.

A Lund-féle csersavcsapadék mennyisége úgy invertcukorral mint keményítőcukorral vagy sziruppal történt hamisítás esetén a normálisnál kisebb.

Nagy nehézségekbe űtközik gyakran a méheknek cukorral történt etetésének kimutatása. Véleményem szerint a „szükséges“ és „tavaszi, serkentő cukoretetés nem tekinthető kihágásnak, annak minősíthető azonban, a szükség által nem indokolt „spekulatív“ cukoretetés. Míg a szükségből származott vagy tavaszi serkentő cukoretetés rendszerint nehezen mutatható ki chemiai összetételek alapján, a spekulatív cukoretetés útján nyert termék úgy tulajdonságai, valamint chemiai összetétele alapján (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál magasabb nádcukortartalom) aránylag könnyen fölismerhető.

Különös figyelmet kíván az úgynevezett sonkolyos méznek vizsgálata. E névvel illetik egyes vidékeken azt a mézet, amelyet oly módon állítanak elő, hogy a méhcsaládot kénessavval (kén elégetése által) elpusztítják. A kaptárból azután kiszedik a lépeket, amelyekből kiolvasztás által nyerik

a mézet, mely az említett irrationalis eljárás folytán értékéből nagyou sokat veszít. Az ilyen méznél mindenek előtt a vizes oldat üledékét vizsgáljuk meg górcső alatt, nem tartalmaz-e méhhullarészeket, bábinget stb. A chemiai vizsgálatnál az említett módon előállított méz nagyon könnyen mutat oly sajátságokat, mint romlott vagy invertcukorral hamisított méz. Savfoka, kénessavtartalma folytán rendszeren  $6^{\circ}$ -nál nagyobb. Fiehe-féle reakciója rendszerint kifejezetten positiv, aminek az az oka, hogy a kénessav és a kiolvasztással járó magasabb hő az invertcukorra hatást gyakorolt. A diastatikus fermentumok a kiolvasztásnál rendszerint elpusztulnak. E szempontok figyelembe vételével a sonkolyos mézet könnyen tudjuk invertcukorral hamisított méztől megkülönböztetni.

\*

Vizsgálataim eredményének ismertetése alkalmával kedves kötelességemnek tartom, hogy mindazoknak, kik mézminták beküldésével tiszteltek meg, hálás köszönetet mondjak. Fokozott mértékben tartozom ezzel az állami méhészeti felügyelőségeknek, melyeknek érdemes vezetői kiváló ügyszeretüket jellemző buzgósággal jártak kezemre, hogy minél több jellegzetes mézmintát legyen alkalmam megvizsgálni.

### A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi március hó 26-án tartott 169. ülésének jegyzőkönyve.

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Incze György.

Jelen van 70 tag és vendég.

Az első előadó Bernard Ernő volt, „*A fajlagos forgatóképesség jelentőségéről cukros anyagok vizsgálatánál*“ című előadásában Juckenack dolgozatát ismerteti. Ajánlja, hogy a málnából, földieperből, ribiszkéből, áfonyából, egresből, stb.-ből készült szörpök, ízek, jamok vizsgálatánál határozzuk meg a fajlagos forgatótehetséget, mivel ennek ismerete az invert-és nádcukornak, valamint a cukorhijjas anyagoknak, továbbá az invertálás előtt is az invertált oldat polarisatiójának ismeretét fölöslegessé teszi.

Az előadáshoz Weiser István a következőket fűzte: Előadó Juckenack módszerét ismerteti. Az előadás címe félreértésre ad okot. Azért nem lehet ezt a módszert csakis gyümölcsleveknél használni, mivel ezeknél s a belőlük készült szörpöknél a dextróz és a levulóz közötti arány állandó. Juckenack<sup>1</sup> közismert táblázatának összeállításánál invertcukor és keményítőszörp ismert elegeinek fajlagos forgatóképességét határozta meg. Tiszta gyümölcs-szörpnél a cukor az inversio után kizárólag invertcukor, melynek fajlagos forgatóképessége —  $21 \cdot 5^{\circ}$ , ellenben más cukros anyagoknál, például méznél, az inversio utáni fajlagos forgatóképesség a dextróz és levulóz arányától fog függni. Minél több a dextróz mennyisége a levulózzal szemben, annál kisebb lesz a fajlagos forgatóképesség és fordítva.

<sup>1</sup> Beythun: Hdb. d. Nahrungsm.-Unters. I. köt., 516.

Ezután Weichherz József: „Kritikai tanulmányok az atomelmületről I. stöchiometriai alaptörvények“ című előadása következett, melyben előadó kifejti, hogy a chemiában az utóbbi időben hiányzott a kritika és az ismeretelméleti szemlélet. Egy hosszabb előadássorozatot jelent be, melynek a mai első része. Legelőször ismeretelméleti felfogását ismerteti. Majd methematikai alapon kimutatja, hogy a chemia törvényei függetlenek az atomelmülelettől. A stöchiometria törvényeit egymásután az anyag megmaradásának elvéből vezeti le.

A nagy érdekléssel hallgatott előadást élénk vita követte. Elsőnek Pekár Dezső szólott hozzá. — Erdemileg nehéz hozzászólni. Nem osztja azt a nézetet, hogy a természetben nincsenek törvények. A természet jelenségei bizonyos törvényszerűségek alapján mennek végbe. Pl. az égi testek mozognak, s ha az ember meghal, azért éppúgy éppúgy mozognak tovább és pedig azon törvények értelmében, melyeket Newton állapított meg. Nekünk ezekre a törvényszerűségekre azért van szükségünk, mivel ezek alapján akarunk tovább építeni a természettudományokban.

Éppúgy igen merész állítás a causális nexus tagadása. A theoria, hasznos, de nem szükséges, hogy fedje a valóságot, hanem azért kell és azért hasznos, hogy a tudományos kérdések egyes részleteit összefoglalja, egyszerűsmind áttekinthetőbbé tehesse. A theoriák addig mindig jók, amíg azok következményei a tapasztalatokkal egyeznek, ha ezek már többé nem egyeznek a tapasztalattal, akkor a theorián változtatni kell. A differential és integrálszámítás alapja sem állja meg a helyét, azért céljának tökéletesen megfelel.

Az előadás kissé lekicsinylő modorban kezelte a régi tudományt, amit a régi tudomány nem érdemel meg. Továbbá kétségesnek tartja az ilyen bírálati kutatások produktivitását, a tudományt mindig a kísérleti kutatások vagy az azon fölépült elméletek vitték előbbre.

Weichherz József: Feleletében ismerteti, hogy a természetben csak jelenségek vannak, a természettörvények a tudományos kutatás eredményei, melyek nem szükségképpen igazak. A causális nexus tagadására vonatkozólag ismét kifejti az előadásban felhozott érveit.

Hevesi György: Igen szép problémának tartja az előadó által felvetett kérdést, s néhány buzdító szót intéz az előadóhoz, hogy folytassa tanulmányait. Az előadást igen értékesnek tartja.

Incze György: Pekár Dezső azon szavaira reflektál, melyekben a bírálatot improktív munkának mondja. Kifejti a bírálát szükségességét s egyenértékűségét a pozitív alkotó munkával.

Hosvay Lajos: Hogy az előadónak mennyiben van igaza, azt a jövő fogja megmutatni. Újabb problémák fölvetése mindenestre hasznos, mert mindegyikből az marad meg, ami a tudomány haladásának eszközeül felhasználható. Buzdítja az előadót, hogy tanulmányait folytassa. A vitát, tekintettel az idő előrehaladottságára, bezárja.

# Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

## Az előadások rendje.

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

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében az ügyvezetőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az ügyvezető kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Mondanivalók.

**1.** A Magyar Chemiai Folyóirat 25. évfolyamának 4—5. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző megbetegedése folytán elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőmódszerek“ című munkája; hátralékos néhány ívét elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Mínhogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók évfolyamonként 8 koronáért, beleértve a mellékleteket is, amelyek a következők: a harmadik évfolyamhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia“, a negyedikhez, a hetedikhez és nyolcadikhoz Wartha Vince „Chemiai technológia. I. rész“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik

és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“, a tizennegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi chemiai analízis módszerei“, a tizenhetedik és tizennyolcadikhoz Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei“, a tizenkilencedikhez és huszadikhoz Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, a huszonharmadikhoz Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám).

**3.** A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat Incze György-nél a szakosztály ügyvezetőjénél (Budapest, I., Attila-utca 27. sz., II. em. 7) kell bejelenteni. Ugyanoda kérjük beküldeni a Chemiai Folyóiratnak szánt dolgozatok felhasználásában irt kéziratait is. Bővebbet l. a boríték második oldalán.

Társulati rendes tag minden magyar állampolgár lehet, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 20 korona, Budapesten 24 korona, amely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — Akik nem lehetnek rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 24 koronáért kapják. — A Pótfüzet díja 6 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 24 kor., nem tagoknak 30 kor. — A Chemiai Folyóirat évi előfizető díja tagoknak és előfizetőknek 8 kor., nem tagoknak 12 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. A ki 60 korona évi átalányösszeget fizet, megkapja az itt felsorolt összes kiadványokat. **Alapítványok:** örökítő tagsági díj: (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 500 kor., vidékitől 400 kor. Partoló tagsági díj: (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 1000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 600 korona, az Állattani Közleményekre 100 korona, a Botanikai Közleményekre 100 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 200 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeteit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

AZ 1918. ÉVI MELLÉKLET  
BALLÓ REZSŐ  
**ÁSVÁNY-CHEMIA**

CIMŰ KÖNYVE LESZ



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

A MAGYAR TANÁCSKÖZTÁRSASÁG  
KÖZOKTATÁSÜGYI NÉPBIZTOSSÁGÁNAK MEGBIZÁSÁBÓL

KIADJA

A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

1919. JUNIUS—JULIUS

XXV. ÉVFOLYAM. 6—7. FÜZET



BUDAPEST

MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1919

## TARTALOM.

	Oldal
Vezetőképességet csökkentő hatás és adsorptio lyophil kolloidok oldatában. Irta: <i>Polányi Mihály</i> .. .. .	77
Arzénmérgezések. Irta: <i>Jáhn József</i> .. .. .	88
Az alkalipyrophosphatok térfogatos meghatározása. Irta: <i>Lutz Ferenc dr.</i> ..	96
A súlybüretta története. Irta: <i>Incze György</i> .. .. .	99
A fajlagos (specifikus) forgatótehetség jelentőségéről cukros anyagok vizsgálatajánál. Irta: <i>Bernard Ernő</i> .. .. .	101

### TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSÉRŐL.

Pótlás a szakosztály 169. ülésének jegyzőkönyvéhez .. .. .	105
A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. évi április hó 30-án tartott 170. ülése .. .. .	106
<i>Jáhn József: Arzénmérgezések</i> .. .. .	108
<i>Weiser István: A magyar mézek összetételéről és megítéléséről</i> .. .. .	108

### Sajtóhibák.

Weichherz József „Tanulmányok az atomelmélet köréből“ című dolgozatában a következő sajtóhibák fordulnak elő:

54. oldal alulról 7. sor  $B_n = 1$  helyett  $B_n \neq 1$ .

57. oldalon a specificus térfogat  $V_n$  helyett, a megfelelő helyeken, mindenütt  $v_n$  olvasandó.

### Munkatársainkhoz!

A Chemiai Folyóirat ezentúl gyakorlati irányú (műszaki-, mezőgazdasági-, élelmi-szer-chemiai) dolgozatokat nem közöl. Csak olyan dolgozatokat fogad el, melyek máshol még nem jelentek meg. Kérjük munkatársainkat, hogy kézírataikat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le; az iv csak egyik oldalára irjanak és széles margót hagyjanak. Az ábrákat kemény fehér papírosra, vastagon kihúzva, lehetőleg nagyban megrajzolva küldjék be. Gondosan kerüljék a terjengősséget. A megküldött kefelenyomatokat sürgősen javítsák ki, nehogy a lap késedelmet szenvedjen. A kefelenyomatokon a dolgozat átszövegezése meg nem engedhető.

A különlenyomatok nyomdaköltségét a szerzők viselik. Hogy kívánnak-e különlenyomatokat, hányat, borítékkal vagy anélkül, azt szíveskedjenek a kézirat első oldalára följegyezni.

Kéziratok *Incze György* címére, Budapest, I, Attila-utca 27. sz. küldendők.



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. Közölny előfizetői 8 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXV. KÖTET.

1919. JUNIUS—JULIUS

6—7. FÜZET.

## Vezetőképességet csökkentő hatás és adsorptio lyophil kolloidok oldatában.<sup>1</sup>

— Módszertani tanulmány. —

Irta: *Polányi Mihály.*

### I. Vezetőképességet csökkentő hatás.

Ha tiszta vizes kolloid oldatban elektrolytet oldunk fel, a keverék vezetőképessége kisebb lesz, mintha kolloid oldat helyett ugyanannyi vízben oldottuk volna fel az elektrolytet. E jelenség megmagyarázására általában két föltevés kínálkozik: az egyik, hogy a kolloid megkötötte, más szóval adsorbeálta az elektrolyt egy részét, a másik, hogy az elektrolyt ugyan nem adsorbeálódott, vagyis a maga egészében megmaradt a dispersióközegben szabad, oldott állapotban, de vezetőképessége még sem érvényesül teljes mértékben, mert a kolloidrészecskék jelenléte az ionok vándorlását akadályozza. Általában föltehető, hogy mindkét tényező érvényesül és kérdés, miképp lehet a kettő hatását elválasztani?

E fejezetben az utóbb említett második tényező meghatározásának módját kívánom megmutatni a kolloidok e hatását ezután vezetőképességet csökkentő hatásnak — vagy röviden „*v-hatásnak*“ — fogom nevezni. A *specifikus v-hatás* számbeli értéke az *a hányad, mellyel a kolloid és elektrolyt közös oldatának vezetőképessége kisebb a kolloidmentes dispersióközeg vezetőképességénél — elosztva a kolloid százalékos koncentrációjával*, vagyis, ha  $K_1$ -el jelöljük a dispersióközeg vezetőképességét,  $K_2$ -vel a kolloid oldat vezetőképességét és  $f$ -el a kolloid százalékos töménységét, akkor a kolloid specifikus *v-hatása*:

$$v = 100 \frac{K_1 - K_2}{K_1} \frac{1}{f}$$

Mindjárt ki kell emelnem, hogy a kolloidok vezetőképességet csökkentő hatása a krystalloid nem-elektrolitek hasonló hatásával távolról sem analog. A krystalloidok abban a mértékben csökkentik a vezetőképességet, mint ahogy az oldószer viscositását növelik: a kolloidokra *ez nem áll*, hanem általában sokkal kevésbé csökkentik a vezetőképességet, mint a fluiditást. Kiténik ez már azon közismert tapasztalatból is, hogy gelatinagelekben oldott sók csak néhány százalékkal vezetnek rosszabbul, mint ugyanannyi tiszta vízben

<sup>1</sup> A következőkben közölt kísérleteim a budapesti egyetemen 1913 márciusában benyújtott Szenger-pályaművemben benne foglaltatnak.

oldva, pedig a gelatinagelek viscositása több ezer százalékkal nagyobb a tiszta vizénél.<sup>1</sup>

Ennek oka — a viscositás ismert molekuláris képre utalva — nyilván az, hogy míg az ionok mozgása *magával ragadja a krystalloidmolekulákat*, addig a *kolloidtestecskéket az ionok mozgása túlnyomórészt nem érinti*, vagyis az ionok túlnyomó részének a *dispersioközegen belül való mozgását* a kolloidtestecskék nem befolyásolják.<sup>2</sup>

Meg kell állapítanom, hogy ez az elvi különbség, mely a kristalloidoknak és kolloidoknak vezetőképességet csökkentő hatása közt fennáll, nyílt kérdés, melynek megoldására magyarázat nem igen kínálkozik. Amire t. i. elsősorban gondolni lehetne, a kolloidok nagyobb molekulásúlya, nem alkalmas erre. Igaz ugyan, hogy nagyobb molekulásúly folytán hasonló százalékos összetételű oldatokban a kolloidrészecskék száma 30—100-szor kisebb még a nagyobb molekulásúlyú krystalloidok részecskeszámánál is, viszont azonban a kolloidrészecskéknek egymástól való *átlagos távolsága* e számnak csak *köbgyökével* nő, vagyis körülbelül csak 3—5-ször akkora, mint a krystalloidrészecskék átlagos távolsága. A részecskék átlagos távolsága tehát a kolloidok és krystalloidok oldataiban hasonló nagyságrendű s ennél fogva e távolságok különböző volta aligha magyarázza meg az ionok vándorlására gyakorolt hatásukban megnyilatkozó elvi különbséget.

Hogy az ionoknak a dispersioközegen belül való mozgását a kolloidok jelenléte mily kevésbé zavarja, az a következő vizsgálatokból még határozottabban ki fog tűnni. E vizsgálatoknál használt módszer nagyon egyszerű volt: abból indultam ki, hogy pergamenthüvelybe zárt vizes kolloid oldatot vízbe mártva, a krystalloid alkatrészek a hüvelyen keresztül addig diffundálnak ki a környező vízbe, míg koncentrációjuk ott el nem éri a kolloid oldat dispersioközegében való koncentrációjukat. Az egyensúly beálltával tehát úgy tekintetem a hüvely körül keletkezett oldatot, *mintha maga a kolloid oldat tiszta dispersioközege volna*. Megmérve tehát az egyensúly beállta után a vezetőképességet, a hüvelyen belül és az azt környező folyadékban, közvetlenül határoztuk meg a kolloid *v*-hatását. E módszernek — melyet röviden egyensúly-dialysisnek nevezhetünk — néhány eredményét a következő 79. oldalon lévő táblázat mutatja.

Az eredmények, mint látjuk, elég megbízhatók. Körülbelül  $\pm 5\%$ -ra ingadozók. Helyenkint (7., 10. és 11. szám) egyensúly-dialysis helyett úgy jártam el, hogy egyrészt az elektrolytmentes kolloidot, másrészt a tiszta vizet valamely elektrolytra telítettem, ami természetesen nem jelent elvi különbséget az egyensúly-dialysissal szemben.

A tábla utolsóelőtti rovatában följegyzett „*nem-vezető tér*“ azt jelzi, hogy egy gramm kolloidnak hány köbcentimétert kellene elfoglalnia, ha a vezetőképességet csökkentő hatást kizárólag azzal akarnók magyarázni, hogy e kolloidrészecskék az oldatban bizonyos teret foglalnak el és így a *cm<sup>3</sup>-ként tartalmazott ionok számát pusztán jelenlétükkel csökkentik s ezenkívül az ionok útját meghosszabbítják*. A kolloidrészecskéket számításnál gömb-

<sup>1</sup> Lásd például D u m a n s k y Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 553, 1907.

<sup>2</sup> Vagyis míg egyrészt az ionok vándorlási sebességének a fluiditással egyébként fennálló arányosságát azzal kell magyaráznunk, hogy az ionok által vándorlás közben magukkal ragadott folyadéktömegek átlagos összetétele az oldat összetételével azonos, addig ezzel szemben a kolloid oldatban vándorló ionokról föl kell tennünk, hogy túlnyomórészt csak olyan folyadéktömegeket mozgatnak meg, melyekhez kolloidtestecske nem tartozik.

1. táblázat.

Sorszám	A fehérje minősége	Az elektrolyt minősége	Hogyan jött létre az egyensúly	Vezetőképességet csökkentő hatás %-okban	Nem-vezető tér 1% fehérjére	A v-hatás többlete a rendes fajtérigotatból számított v-hatás fölött
1	Na caseinat	Concentrált NaCl	Mindkét folyadék NaCl-ra telítve	1.69	1.13	0.50
2	Na caseinat	Concentrált NaCl	Mindkét folyadék NaCl-ra telítve	1.65	1.11	0.45
3	Na caseinat	0.8%-os NaCl	Halhólyagon keresztüli dialysis útján	1.57	1.03	0.37
4	Na caseinat	0.8%-os NaCl	Halhólyagon keresztüli dialysis útján	1.67	1.12	0.42
5	Na caseinat	0.8%-os NaCl	Dialysis útján	1.50	1.01	0.32
6	Na caseinat	0.8%-os NaCl	Dialysis útján	1.50	1.02	0.33
7	Ca caseinat	Concentrált Ca(OH) <sub>2</sub>	Mindkét folyadék Ca(OH) <sub>2</sub> -ra telítve	2.40	1.60	1.21
8	Casein-emulzio	n/10 NaCl	Szűrővel elválasztva	1.86	1.21	0.67
9	Casein-emulzio	n/10 NaCl	Szűrővel elválasztva	1.90	1.24	0.71
10	Serum	Concentrált NaCl	Mindkét folyadék NaCl-ra telítve	2.47	1.64	1.27
11	Serum	Concentrált NaCl	Mindkét folyadék NaCl-ra telítve	2.56	1.70	1.36
12	Serum	n/10 NaCl	Halhólyagon keresztüli dialysis útján	2.49	1.64	1.29
13	Serum (lóból)	Serum-elektrolytek	Dialysis útján	2.50	1.66	1.30
14	Serum	Serum-elektrolytek	Dialysis útján	2.49	1.65	1.29

alakúaknak feltételeztem, minek alapján a számítás azzal az egyszerű egyenlettel volt megejthető, melyet Maxwell<sup>1</sup> ily geometriai viszonyokra vezetett le.

$$\frac{x}{x_1} = \frac{2\varphi}{3 - \varphi}$$

Eszerint ahol  $100(1 - \varphi)$  a nem-vezető tér százalékokban kifejezve,  $x_1$  a vezető közeg vezetőképessége,  $x$  pedig a suspensio által csökkentett vezetőképesség. Ez egyenletből lényegtelen elhanyagolások után a nem-vezető tér százalékokban:

$$p = 100 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{x_1 - x}{x_1}$$

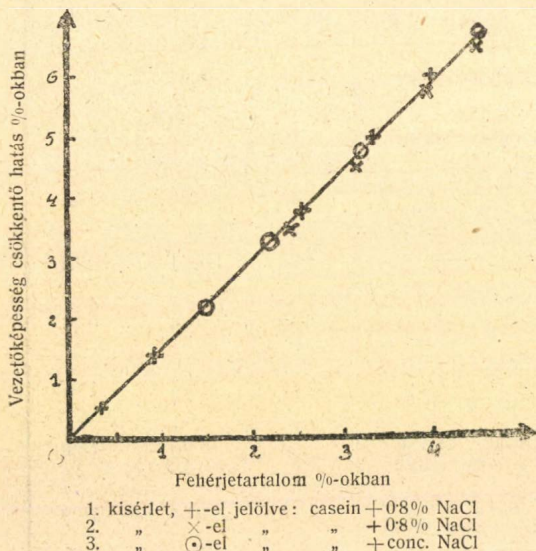
<sup>1</sup> Maxwell: Magnetism and Electricity. 1881.

Az adatokból mindenekelőtt kitűnik, hogy a nem-vezető tér, vagyis a vizsgált kolloidoknak  $\nu$ -hatásukból számított fajtérfogata több helyütt alig haladja meg rendes fajtérfogatukat, mely a kolloid oldatok fajsúlyából számítva 0·8-ra tehető. Vezetőképességet csökkentő hatásuk tehát ez esetekben alig nagyobb, mint az, melyet a kolloidoknak már azáltal is okozniok kell, hogy az oldat egy részéből pusztán térfoglalásukkal a vezető elemeket kiszorítják és egyben az ionok útját meghosszabbítják.

Minthogy pedig gel-szerű duzzadás mutatja, hogy a kolloidok oldódáskor a víz nagy részét szilárdan megkötik, önként kínálkozik az a további föltevés, hogy a vezetőképességet csökkentő hatásból számított fajtérfogat 0·8-ét meghaladó rész, a kolloidrészecskék vízzel való megnövekedésének tulajdonítandó; vagyis, hogy végeredményében a vizsgált kolloidoknak vezetőképességet csökkentő hatása a maga egészében onnan ered, hogy a kolloid-

testecskék a maguk vízes burkával megnövekedve elfoglalják a vezető tér egy részét és egyúttal az ionok útját meghosszabbítják.

Minden más magyarázatot úgyszólván kizár két jelenség: 1. hogy a casein vezetőképességcsökkentő hatása mindig ugyanakkora volt, akár mint „natrium-caseinat” volt oldva, akár pedig oldatlan állapotban, mikor felrázva emulsiót készítettem belőle (l. 1. táblázat 8. és 9. szám); 2. a vezetőképességet csökkentő hatás széles határok közt arányos a fehérje koncentrációjával — mint az ábra mutatja. — E két jelenség nézetem szerint csak oly fel-



fogással magyarázható, mely a vezetőképességet csökkentő hatásokat a kolloidrészecskék közvetlen közelében keresi vagyis oly kis távolságon belül, mely a kolloidrészecskéknek egymástól való átlagos távolságához képest kicsiny: minden távolbahatás föltevése ugyanis bonyolultabb összefüggésekre kell, hogy vezessen.

A táblázat és ábra szerint a vezetőképességet csökkentő hatás úgy látszik az elektrolyt minőségétől és töménységétől is kevésbé függ: ami ugyancsak föltevésem mellett szól.

Van azonban a jelenségeknek egy csoportja — és ezt hangsúlyozni kívánom — mely kényszerítően utal arra, hogy azt az egyszerű geometriai képet, mely a vezetőképességet csökkentő hatás okát tisztán a kolloidrészecskék térfoglalásában és az ionok útjának meghosszabbodásában látja, *ne tekintsük kimerítőnek*. A vezetőképesség e fajta csökkentésének ugyanis mindenféle ionra nézve egyenlő mértékűnek kell lennie, tehát az elektrolytek *átviteli számát* a kolloid jelenléte nem befolyásolhatná. Ez utóbbi követ-

keztetést azonban a kísérlet nem igazolja; az átviteli szám ugyanis kolloidok jelenlétében észrevehetően megváltozik, mint azt Cybulski, és Dunin Borkovsky<sup>1</sup> kimutatták, megállapítván, hogy savak és lúgok diffúziós potenciálja kolloidok jelenléte folytán módosul, még pedig általában olyként, hogy azok a kation vándorlását akadályozzák jobban, mint az anionét.

A kolloidoknak a diffúziós potentialra gyakorolt eme hatása egyébként csak speciális esete annak az általános jelenségnek, hogy mikroheterogen rendszerek a diffúziós potenciált módosítják: E jelenséget a maga általános-

2. táblázat.<sup>2</sup>

Sorszám	Elektrodok	A láncba iktatott oldat	A lánc összetétele a beiktatott oldat nélkül	Feszültség millivoltokban a beiktatás		A kolloidnak a diffúziós potenciálra gyakorolt hatása	Megjegyzés
				előtt	után		
1	HgCl	Lóvérserum (5% fehérje)	2 n. HCl/KCl	191·5	180·0	—11·5	Serum/KCl=0
2	"	"	2 n. HCl/Serum-diffusatum	189·2	178·5	—10·7	Serum/Serum-diffusatum = 0
3	"	"	2 n. NaCl/n/10 NaCl	54·0	58·0	— 1·8	"
	"	Lóvérserum diffusatuma	"	"	56·2		
4	"	Lóvérserum (2-szeresre hígítva)	"	"	56·5	— 0·8	"
	"	Lóvérserum (hígított) diffusatuma	"	"	55·7		
5	"	Keményítőoldat (5%-os)	"	"	63·5	— 0·5	Keményítőoldat/keményítőoldat diffusatum = 0
	"	Keményítőoldat diffusatuma	"	"	63·0		
6	"	Keményítőoldat	"	"	62·5	— 0·5	"
	"	Keményítőoldat diffusatuma	"	"	62·0		
7	"	Keményítőoldat 5%-os KCl-oldatban	3 n. HCl/KCl	156·6	175·9	+19·6	KCl/keményítőoldat = 0
8	"	"	"	140·0	160·5	+20·5	"

<sup>1</sup> Cybulski és Dunin Borkovsky: Krak. Anz. 1909, 660. oldal.

<sup>2</sup> A kolloid oldatoknak a diffúziós potenciálra gyakorolt hatását — mint fentebbiekből látszik — úgy határoztam meg, hogy a láncba beiktattam egymásután egyrészt a kolloid oldatot, másrészt oly kolloidmentes oldatot, mely a kolloid oldattal szemben feszültséget nem adott. Ily oldatként többnyire a kolloid oldatból *egyensúly-dialýsissel* nyert diffusatumot használtam.

ságában először P. Girard<sup>1</sup> írta le, különféle porosú diaphragmákat iktatva folyadékláncokba. A diaphragmáknak a láncok feszültségére gyakorolt befolyását Girard azzal magyarázta, hogy a lánc feszültsége a diaphragmában elektro-endosmotikus áramlást hoz létre, mely a diaphragmát e feszültséggel ellentétes irányba tölti fel. Minthogy ez a magyarázat, mely egyrészt hiányos, másrészt téves észlelésen alapul, az irodalomban pedig jelentős helyhez jutott,<sup>2</sup> nyomatékka kiemelendő, hogy ez teljesen megdőlt Cybulski és Dunin Borkovsky említett vizsgálatain, melyeket ez irányban magam is igazolhatok. Ez észlelésekből nyilvánvaló, hogy a diaphragmák a diffúziós potential módosításával fejtik ki szóban forgó hatásukat.

Magamrészéről kiegészíthetem az idevonatkozó tapasztalatokat (a 2. sz. táblázatra való utalással) még azzal, hogy gondos módszerekkel, oldott kolloidoknak neutrális sók diffúziós potentialjára gyakorolt befolyását is ki lehet mutatni.

Összehasonlításként megmértem néhány szilárd diaphragmának egyes folyadékláncok diffúziós potentialjára gyakorolt befolyását s eredményeimet a 3. táblázatban foglaltam össze. Érdekes itt a 4. és 5. kísérlet, melyben a kaolin-hártya annyira csökkent a  $OH'$  vándorlási sebességét a  $Na^+$ -éhoz képest, hogy a viszony a két sebesség közt megfordul.

Nevezetesen: 0.82-nek véve a  $NaOH$  átviteli számát, a 4. és 5. alatt mért láncok feszültsége diffúziós potential nélkül

$$\pi = \frac{0.022}{2(1-0.82)} \text{ volt}$$

lenne, vagyis 0.061 volt. Ezzel szemben észleléseim, sűrű kaolindiaphragmák beiktatása mellett, 0.068 és 0.075 volt közötti értékeket mutattak. Ez annyit jelent, hogy a kaolinbeiktatás itt nem csak eltünteti a  $NaOH$  diffúziós potentialját, hanem annyira csökkent a  $OH'$  vándorlási sebességét a  $Na^+$ -éhoz képest, hogy az eredeti diffúziós potentiallal ellenkező irányú diffúziós potential jön létre. (L. a 3. táblázatot.)

Visszatérve már most a vezetőképességet csökkentő hatásnak fent.vázolt magyarázatához, megállapíthatjuk, hogy a kolloidoknak az átviteli számra gyakorolt befolyását ebbe csak úgy illeszthetjük bele, ha föltesszük, hogy a kolloidrezecskék *vizes burka különböző ionokra nem egyformán átjárható*. Csak így magyarázhatjuk, hogy a testecskék némelyik iont kevésbé hátráltatnak mint mást.

Kérdés, hogy e magyarázat helyes-e. Erre nézve közelítőleg a következőképen tájékozódhatunk: a diffúziós potentialra gyakorolt hatást egybe kell vetnünk a vezetőképességet csökkentő hatással. Két dolgot kell ehhez leszögezni. 1. Bizonyos, hogy a fentiek szerint a kolloid bármely ion vándorlási sebességét csakis csökkentheti, de *nem növelheti*. 2. Bizonyos továbbá, hogy az ionok számának köbcéntiméterenkénti csökkenése és az útmeghosszabítás, melyet maga a kolloidtestecskének jelenléte — *vizes burka nélkül is* — okoz, *egyformán* kell hogy érje minden ion vándorlását. Az átviteli számra gyakorolt befolyás tehát mindössze csak abban a *többségben*

<sup>1</sup> P. Girard: Compt. rend. 146, 927 (1908); 148, 1047 és 1186 (1909); 150, 1446 (1910).

<sup>2</sup> L. példál F. Höber: Phys. Chem. d. Zellen und Gewebe. 3. Aufl. Verl. W. Engelmann. 1911, 307. old.

nyilvánulhat meg, amennyivel a vezetőképességet csökkentő hatás nagyobb, mint az, melyet a kolloid rendes fajtérfogatából számíthatunk ki.

Ezek alapján elég jól egybevezethetjük az átviteli számra gyakorolt hatást a vezetőképességet csökkentő hatással: tömény  $\text{NaCl}$ -nak híg  $\text{NaCl}$ -al szemben föllépő 0.054 voltos feszültségét 5%-os fehérjeoldat (a 2. táblázat szerint) 0.0018 volttal növeli. A lánc feszültsége diffúziós potential nélkül 0.066 volt volna<sup>1</sup>. A diffúziós potentiálnak 0.018 voltal való megváltozása megfelel tehát

3. táblázat.

Sorszám	Elektrodák	A diaphragma leírása	A lánc összetétele a diaphragma beiktatása nélkül	Feszültség millivoltokban a diaphragma beiktatása		A diffúziós potentialra gyakorolt hatás
				előtt	után	
1	HgO	Kaolin	n. NaOH/n/5 NaOH	17.5	50 55	32.5 37.5
2	"	14 gramm kaolin 10 cm <sup>3</sup> n. 5 NaOH-al eldörzsölve	" "	18.5	20.5 22.5	— 2 — 4
3	"	14 gramm kaolin 5 cm <sup>3</sup> n. 5 NaOH-al eldörzsölve	" "	21.0	62 63	—41 —42
4	"	A 3 alatti massa beszárítás után	" "	22.0	72 73	—50 —51
5	"	Ezüstpor	" "	22.0	68 75	—46.0 —53
6	HgCl	Agyagszűrő	2 n. HCl/n/10 KCl	185.5	124	—59
7	"	Kaolin	" "	185.5	126	—59.1
8	"	"	" "	185.5	145.2	20.3
9	"	"	2 n. NaCl/n/10 NaCl	53.7	72.5	18.8
10	"	"	" "	54.0	70.5	15.5

<sup>1</sup> Az észlelt 0.054 voltos feszültség a koncentrációs és diffúziós potentialok különbözete, vagyis  $\pi$ -vel jelölve az előbbit:

$$0.054 = \pi - \pi \frac{U_{\text{Cl}} - U_{\text{Na}}}{U_{\text{Cl}} + U_{\text{Na}}}$$

ahol  $U_{\text{Cl}}$  és  $U_{\text{Na}}$  a Cl<sup>-</sup> és Na<sup>+</sup> vándorlási sebességei. Ebből  $\pi = 0.066$  ha  $U_{\text{Cl}} = 65$   
 $U_{\text{Na}} = 44$ .

annak, hogy az  $\frac{U_{Cl} - U_{Na}}{U_{Na} + U_{Cl}}$  tényező, 0·028-al kisebb lett. A fentiek szerint ehhez legalább is az kell, hogy  $U_{Na}$  3-al kisebbedett legyen, ami viszont ( $U_{Na} + U_{Cl}$ ) összegnek, vagyis az összes vezetőképességnek 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os csökkenésében kell, hogy megnyilvánuljon. Tehát kell, hogy a serumfehérjék vezetőképességet csökkentő hatásában az a *többlet*, mely a normális fajtérfogatuk alapján kiszámított vezetőképességet csökkentő hatás fölött mutatkozik, *fehérje százalékanként legalább  $\frac{3}{5} = 0·6\%$  legyen*. Mint az 1. táblázat utolsó rovatából látjuk, ez a többlet még nagyobb is ennél.

*Nagyobb többletet* kell várunk ott, ahol az átviteli számra gyakorolt hatás *nagy*, pl. savaknál és lúgoknál. A calciumhydroxyddal caseinoldatokon végzett fenti kísérletem (1. tábl. 7 sz.) valóban erre utal is. Ez összefüggések tisztázására további kísérleteket kell végezni.

## II. Elektrolyt-adsorptio kolloid oldatokban.

Legyen 1 gramm kolloid 100 cm<sup>3</sup> vízben oldva; ehhez hozzáoldunk 1 gramm elektrolytet: ha azt találjuk, hogy ezután a dispersioközegben az elektrolyt-concentratio kisebb 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál, akkor a kolloid adsorbeálta az elektrolyt egy részét, ha viszont a concentratio a dispersioközegben 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál nagyobb, akkor *negative* adsorbeálja a kolloid az elektrolytet, vagyis vizet von ki az oldatból és ezzel besűríti azt. Ha nincs se positiv se negativ adsorptio, akkor a dispersioközeg az elektrolytra 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os lesz.

Kérdés természetesen, szabad-e a dispersioközegben az elektrolyt egységes concentrációját föltételezni? Több ok (nevezetesen a duzzadás jelensége) szól ugyanis amellett, hogy e közeg jórésze áll a kolloidtestecskékből kiinduló adsorbeáló erők hatása alatt, melyek mindenütt, ahová hatásuk elér, concentratio-eltolódást fognak létrehozni a dispersioközegben, még pedig a kolloidtestecskék felszínétől való távolsággal fokozatosan csökkenő mértékben.

E szempont okvetlen figyelemre méltó, de a következőkben mégis megmaradok azon egyszerűbb kép mellett, melyet a megelőző szakaszban is használtam, ugyanis, hogy a dispersioközeg összetétele általában egységes és az adsorptió erők hatása csak a kolloidtestecskéket környező burokra korlátozandók, mely buroknak sugara a kolloidtestecskék egymástól való távolságához képest kicsi. E burokba képzelem összesűrítve az adsorbeált elektrolytet, illetve vizet. Ez az egyszerű kép ugyanis egyrészt bevált a vezetőképességet csökkentő hatás magyarázatára, másrészt az adsorptio teoriája is azt igazolja, hogy az adsorbeált anyag túlnyomórészt az adsorbens felszínén tömörül, míg a külső sphaerába alig jut belőle.<sup>1</sup>

Oldott kolloid adsorbeáló hatását valamely krystalloidra tehát meghatározhatjuk, akár úgy, hogy a krystalloid ismert mennyiségét keverjük a kolloid oldathoz és azután egyensúly-dyalisissal mérjük meg a dispersioközeg concentratio növekedését, akár úgy, hogy a kolloid és krystalloid közös oldatát tiszta vízzel felhígítjuk és — ugyancsak egyensúly-dialyissal — mérjük meg a dispersioközeg megfelelő hígulását.

<sup>1</sup> Lásd Polányi: Ber. d. D. phys. Ges. 18., 75. oldal, 1916.



Mielőtt e módszer kísérleti demonstrációjára térnék át, felhívom még a figyelmet a következőkre: ha  $100 \text{ cm}^3$  1%-os kolloid oldathoz 1 gramm oly krystalloidot adok, melyet a kolloid se positive, se negative nem adsorbeál, akkor a dispersioközegben a krystalloid koncentrációja nem 1% lesz, hanem ennél nagyobb, mert (0.8-nak véve a kolloid fajtérfogatát)  $100 \text{ cm}^3$  kolloid oldatban nem 100, hanem csak  $99.2 \text{ cm}^3$  víz van, tehát csak ennyi vízben oldódik fel az oldathoz kevert krystalloid. Tehát ha *nincs adsorptio*, a krystalloid koncentrációja egyensúly-dialysissel mérve  $1.008\%$  lesz.

Az a körülmény, hogy a kolloid az oldat térfogatának egy részét elfoglalja, kifejezésre jut tehát abban, hogy a kolloid oldathoz kevert elektrolyt (vagy egyéb krystalloid) koncentrációja a dispersioközegben nagyobbnak mutatkozik, mint az oldat egész térfogatára számított koncentrációja. A többletből kiszámítható az a térfogat, melyet a kolloid elfoglal: ezt neveztem *nem-oldó térnek*. Ha már most a kolloid az elektrolytet (vagy egyéb krystalloidot) akár positive, akár negative adsorbeálja, akkor általában mindig lesz különbség az oldat térfogatára számított concentratio és a dispersioközegben talált concentratio között. Ez esetben azonban a „nem-oldó tér“, melyet a két concentratio különbségéből kiszámíthatunk, nem adja már a kolloid által elfoglalt teret, hanem ez esetben a nem oldó-tér — mint könnyen belátható — *kisebbnek*, illetve *nagyobbnak* adódik a kolloid által elfoglalt térfogatnál, aszerint, hogy az adsorptio *positív* avagy *negatív* irányú-e. Sőt világos, hogy erős pozitív adsorptio esetén a dispersioközeg koncentrációja kisebb is lehet az oldat térfogatára számított concentratiónál, amikor is a „nem-oldó tér“ negatív értékű lesz. Világos, hogy a „nem-oldó tér“ ily negatív értékeinek physikai értelme nincsen. Az ily erős adsorptio azonban közömbös sók és egyéb nem elektrolyt krystalloidok esetén ritka, minélfogva az adsorptiót ily esetekben csak úgy lehet kimutatni, ha a nem-oldó teret kiszámítva, értékét összehasonlítjuk a kolloid fajtérfogatával.

Az általam vizsgált esetekben tehát, midőn az oldott kolloid fajtérfogata mindig közel 0.8 volt, pozitív adsorptiót kell megállapítanunk, valahányszor kisebb a nem-oldó tér 0.8-nál, negatívát, valahányszor annál nagyobb.

Ha  $p$ -vel jelöljük az 1 g kolloidra számított százalékos nem-oldó teret, ha továbbá  $\Delta c_1$  a kolloid oldat térfogatára számított concentratio-változás, melyet a hozzákevert elektrolyt (egyéb krystalloid) okoz [vagyis más szóval a kolloid oldat  $100 \text{ cm}^3$ -éhez  $\Delta c_1$  gramm elektrolytet (egyéb krystalloidot) keverünk hozzá], ha továbbá a dispersioközegben a hozzákeverés folytán beálló concentratio-változást  $\Delta c_2$ -vel jelöljük és végül  $f$  a kolloid koncentrációja százalékokban, akkor

$$p = \frac{(\Delta c_2 - \Delta c_1) \cdot 100}{f}$$

Világos továbbá, hogy a nem oldó tér akkor is megnyilvánul, ha felhígítjuk a kolloid és krystalloid (elektrolyt) közös oldatát s megmérjük a hígítás előtt és utána a krystalloid (elektrolyt) koncentrációját a dispersioközegben. Például  $100 \text{ cm}^3$  1%-os vizes fehérjeoldatot  $100 \text{ cm}^3$  vízzel felhígítva a dispersioközeg koncentrációja nem felére csökken, hanem (ha adsorptio nincsen)  $\frac{99.2}{199.2}$  arányában, vagyis valamivel *több* mint felére. A nem oldó teret ily észlelésekből is ki lehet tehát számítani. Ez esetben

$$p = \frac{100 \cdot (C_1 - C_2) h}{C_1 - C_2}$$

ahol  $C_1$  a dispersioközeg koncentrációja a hígítás előtt,  $C_2$  ugyanaz a hígítás után,  $h$  pedig a hígítást jelzi, ha  $T$  a kolloid oldat térfogata felhígítás előtt  $t$  a hígítással hozzákevert oldószer térfogata  $h = \frac{T+t}{T}$ .

4. táblázat.

Sorszám	A kolloid oldat összetétele a kísérlet előtt	Miben állott a nem-oldó tér meghatározására szolgáló kísérlet	Nem-oldó tér 1% fehérjére	Nem-vezető tér 1% fehérjére
1	Na caseinat + 0.8% NaCl	2 gramm NaCl-ot kevertem 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	0.85	1.01
2			0.65	1.02
3	Na caseinat + 2.8% NaCl	2 gramm NaCl-ot kevertem 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	-0.06	(1.01)
4			0.69	(1.01)
5	Serumglobulin hydrochlorid + 0.1% NaCl	6 gramm NaCl-ot adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	-2.2	—
6	Lóvérsérum	8 gramm KCl-ot kevertem 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	1.8	(1.65)
7	Lóvérsérum + 8% KCl	100 cm <sup>3</sup> vizet adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	2.1	(1.65)
8	Lóvérsérum	8 gramm CaCl <sub>2</sub> -ot adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	0.53	(1.65)
9	Lóvérsérum + 8% CaCl <sub>2</sub>	100 cm <sup>3</sup> vizet adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	1.5	(1.65)
10	Lóvérsérum	„	1.5	(1.66)
11	„	„	1.5	(1.65)
12	„	6 gramm NaCl-ot adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	1.6	(1.65)
13	„	12 gramm szőlőcukrot adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	0.44	(1.65)
14	Lóvérsérum + CaNaCl	„	0.13	(1.65)
15	Lóvérsérum + 7% NaCl	25 gramm szőlőcukrot adtam 100 cm <sup>3</sup> oldathoz	0.69	(1.65) <sup>1</sup>
16			0.63	

<sup>1</sup> A zárójelbe tett értékek más kísérletre vonatkoznak.

Figyelemreméltó, hogy negatív adsorptio esetén a nem-oldó tér a kolloidnak vizes burkával megnövekedett térfogatát adja, ami érdekes vonatkozásba hozza a nem vezető térrel. Elvárható ugyanis, hogy azon többlet, melylyel — negatív adsorptio esetén — a nem-oldó tér — a rendes fajtérfogatot felülmulja, közel ugyanakkora lesz, mint a nem-vezető térnek a fajtérfogat fölötti többlete, különösen akkor, ha a vezetőképességet csökkentőhatást ugyanazon elektrolyttal mérjük, mint a nem-oldó teret. A 4. táblázatban erre vonatkozó néhány adata (lásd: 6., 7., 9., 10., 11. és 12. észlelést) minden esetre nem szól e következtetés ellen és további ezirányú vizsgálatra biztat.<sup>1</sup>

Befejezésül hadd vázoljam még röviden azt, hogy mely kristalloidoknál várhatunk pozitív adsorptiót, s melyeknél negatívát.

Mint thermodynamikai úton kimutatható,<sup>2</sup> a kolloidok osmosis nyomását *növelő* anyagok *positive*, az azt *csökkentők*, *negative* adsorbeáltatnak. Vegyük hozzá, hogy az osmosis nyomás csökkentése végeredményben *koagulatio*hoz vezet, ez pedig annyit tesz, hogy általában a koagulatiót elősegítő anyagok *negative*, az azt gátlók *positive* adsorbeáltatnak.<sup>3</sup> E következtetések igazolására további kísérletek szükségesek, de minden esetre följegyzendő e szempontból azon észlelésem, hogy a fehérjéktől (a 4. táblázat szerint) *positive* adsorbeált szőlőcukor a fehérjék kisózását erősen gátolja.

Az osmosis nyomásra gyakorolt befolyás és az adsorptio közti összefüggés a fentiekben használt szemléletbe a következőképpen illeszkedik bele: az osmosis nyomás emelkedése a kolloidtestecskek számának oszlással való szaporodását, annak csökkenése azok számának egyesüléssel való megcsökkenését jelenti. Már most *A* és *A'* részekből összetevődő (*AA'*) testecske akkor oszlik fel, ha a potentialis energia azon csökkenése, mely a *A*-nak és *A'*-nek minden oldalról oldószerez (dispersio-közeggel) való körülburkolását kíséri, *nagyobb*, mint a potentialis energiának a *kettéválasztás által okozott növekedése*. Vagyis az (*AA'*) testecske ketté fog oszlani, ha az oldószert kicseréljük olyan más oldószerezrel, melyre a testecske *nagyobb vonzóerővel bír*. Ugyanez fog bekövetkezni, ha az oldószerezhez olyan anyagot keverünk hozzá, melyet a testecske jobban vonz mint az oldószert, vagyis amelyet a testecske *positive* adsorbeál.

Vizsont ennek fordítottja — tudniillik több részecske egyesülése — kell hogy bekövetkezzék, ha olyan anyagot keverünk az oldószerezhez, melyet a testecske az oldószereznél kevésbé vonz, vagyis amelyet az *negative* adsorbeál.

Az osmosis nyomásra gyakorolt hatás és az adsorptio thermodynamikai összefüggése tehát jól beleilleszkedik abba az egyszerű képbe, melyet a kolloid oldatban tapasztalt jelenségekről alkottunk magunknak.

\*

Hálásan emlékszem meg ez alkalomból néhai kitűnő tanáromról, T a n g l Ferencről, kinek intézetében készült e tanulmányom.

<sup>1</sup> A fenti értelemben vett nem-oldó teret quantitative először Geffcken (Zeitschr. f. phys. Chem. 49, 298, 1904) észlelte, gázok oldékonyságát vizsgálva kolloid oldatokban; a serumban R ó n a (Biochem. Zeitschr. 29, 501, 1910) figyelte meg, compensatiós dialysissal határozván meg annak szabad NaCl koncentrációját és összehasonlítva azt az összes NaCl-tartalommal.

<sup>2</sup> Lásd Polányi: Zeitschr. f. phys. Chem. 88, 622, 1914.

<sup>3</sup> E gondolatmenet érvényességét korlátozó föltételekről idézett munkám nyujt felvilágosítást.

## Arzénmérgezések.

Irta: Jáhn József.

Nálunk a legtöbb mérgezés arzénnel történik, még pedig azért, mert ezt a mérget mindenki ismeri és legkönnyebben megszerezheti. A *fémes arzént*, melyet légykőnek is hívnak, a falusi szatócsok engedély nélkül szerzik be és szabadon árúsítják. Általánosan használják légyvesztésre úgy, hogy porrá törve, tányéron vízzel megnedvesítik és megcukrozzák. A tiszta fémarzén nem mérges ugyan, hanem a kereskedelmi forgalomba hozott árú 2—5% arzénessavat tartalmaz. Továbbá arzénessav képződik a levegővel érintkező, megnedvesített fémarzénszemcsék fölületén is; Schroff állítása szerint pedig a fémarzén a bélben is oxidálódik és ily módon fejthet ki mérgező hatást. Hazánk mérgekeverő női nagyon jól ismerik a légykőnek e tulajdonságát és egy asszony, ki 400 koronáért árúsított egy-egy ember megölésére szükséges légykőadagot, azt az utasítást adta vevőinek, hogy a porrá tört mérget vízben kell megfőzni és a megtisztult oldatból két héten át naponta egy evőkanálnyit kell ételbe vagy italba tenni, mitől az illető föltétlenül meghal és az orvosok a mérgezést nem ismerik meg. El is pusztítottak ily módon több embert és a bűntény csak évek múlva, még pedig azért derült ki, mert az asszonyok fecsegni kezdtek és egymást elárulták. A légykő főzetét több asszony pedig iszákosság elleni szer gyanánt adta be az urának.

Az *arzenotrioxidot* vagy *fehér arzenikumot* patkányirtásra használják és a gyógyszerárakban csak méregengedély ellenében adják ki. Azonban a köznép szatócsok és üveggyári munkások révén szabadon jut hozzá. Porcellán-szerű alakját egérkőnek, az apró tetraeder- és oktaeder-kristályokból álló, finom pornemű alakját arzenlisztnek hívják.

*Sárga arzenikum* név alatt a mesterségesen előállított auripigmentet ismerjük, mely kevés arzentrisulfid mellett 92—97% arzenotrioxidot tartalmaz és ezért szintén erős mérge; míg a tiszta arzénsulfidból álló auripigment-ásvány nem mérges, mert ez a szervezetben nem szívódik fel. A sárga arzenikumot a nép háziállatainak gyógyítására, valamint egyes vidékeken a buza és egyéb vetőmag rozsdaelleni pácolására használja, amiért azt különösen Vas megyében igen sok házban tartják.

A *schweinfurti zöld* többnyire festékül szolgál; de az utóbbi években a rézgalic hiánya miatt szőlőpermetezésre is használták. Úgy a szőlő, mint az abból sajtolt must és ebből erjesztett bor — mint ez az Ampelologiai intézet egyik tagjának intézetünkben végzett vizsgálataiból kitűnt — arzenikumot tartalmazott; még pedig mérhető mennyiségben; amennyiben 1 liter ilyen borban 3—5 mg  $As_2O_3$  foglaltatott.

Érthetetlen, hogy evel a közismert méreggel az emberek milyen könnyelműen bánnak és bámulatos, hogy nemcsak a gyermekek, hanem a felnőttek is milyen gondtalanul fogyasztanak el mindenféle ismeretlen származású élelmicikket, vagy annak tartott anyagot. Hogy néha milyen gondatlanok az emberek, s milyen nagymennyiségű arzént lehet gyanútlanul elfogyasztani, arra nézve jellemző a következő eset: Egy szemetes-kocsisnak az ülésén levő kosarába valaki egy zacskó kukoricalisztet dobott. A kocsis ezt hazavitte s a felesége prószát süttött belőle, melyből délben egy darabot megevett és még aznap este iszonyú kínok között meghalt. A hullát nem

vizsgáltuk. A megmaradt prózsa 440 g-ot nyomott és ebben összesen 40·47 g  $As_2O_3$  volt, 1 drb 32 g súlyú prózsa 3 g  $As_2O_3$ -t tartalmazott.

A 6 év alatt előfordult 56 halállal járó arzénmérgezési eset közül 18, tehát a harmadrésze gondatlanságból következett be.

Az arzén azért veszedelmes mérég, mert íztelen és szagtalan; minélfogva azt ételben, italban felismerni nem lehet.

Azért az arzénmérgezések többnyire halálos kimenetelűek és a 6 év alatt orozva elkövetett 43 arzénmérgezés közül csupán öt maradt kísérlet; míg más — nevezetesen ízzel vagy szaggal bíró — mérgeknél ez az arány sokkal nagyobb, mert a kiszemelt áldozat az étel, ital mérgezett voltát hamar észreveszi és abból csak keveset fogyaszt.

Az arzéntrioxydnak legnagyobb egyes gyógyadagja 5 mg-ban, napi adagja 15 mg-ban van megállapítva; legkisebb halálos adagja, az ezen mérég hatásának kedvező körülmények között (oldott állapotban üres gyomorba jutva) 15—20 cg-ra tehető. De a mérégkeverők ennél rendszeren sokkal nagyobb adagot alkalmaznak, mely annál biztosabban öl.

Az arzén erős gyomor- és bélhurutot okoz, melyet gyakori hányás és heves rizslé-szerű hasmenés kísér. Ezáltal a bevett mérégnek kisebb-nagyobb része ismét kiküszöbölhető a testből úgy, hogy a halál után a hullarészekben a bevett mérégnek csupán bizonyos hányada foglaltatik.

A túlnagy mennyiségben és durva poralakban bevett szilárd arzénikumot, rövid idő alatt bekövetkezett halál után az emésztőcsatornában még megtalálhatjuk.

Ilyen esetek,<sup>1</sup> a betegség tartama szerint csoportosítva, a következők voltak:

1. Egy 13 éves inas, kinek semmi baja sem volt, este a kávémerésben egy csésze tejes kávé vacsorázott és lefeküdt. Másnap reggel fejfájásról panaszkodott és hányt is. Mesterével is közölte rosszullétét, ki abban a hiszemben, hogy könnyebb fajta gyomorrontásról van szó, a gyógyszerfárból Hoffmann-cseppeket és phenacetinport hozatott; ezt a fiúnak beadták, ágyba fektették és a fejére vizes borogatást is tettek; azután magára hagyták és munkához fogtak. Mikor körülbelül 1 óra múlva a fiút megnézték: ez halott volt. A fiú gyomrából 0·247 g, durva porrá tört porcellánkülsőjű fehér arzénikumot szedtünk ki, de emellett phenacetint is konstatáltunk benne.

2. Egy nő öngyilkossági szándékból vízzel felkevert arzénikumport ivott és ettől 7 órai szenvedés után meghalt. A halott gyomrából 5·45 g lisztnemű arzénikumot iszapoltunk ki.

3. Két gyermek a konyhában tányéron tartott és megcukrozott légypusztító szert kiitta és még a tányért is kinyalta. A kisebbik fiú még aznap este, körülbelül 10 órai betegség után meghalt. Az emésztőcsatornájában 0·553 g légykőport találtunk. A másik fiú meggyógyult.

4. Két kis leány főzőcskét játszott és e célból az egyik a boltban mákot lopott. A játék után nemsokára mindkettő megbetegedett; heves hányásuk és hasmenésük támadt, s az egyik leánya másnap, azaz körülbelül 24 óra múlva meghalt. A gyomrából és beleiből 1·684 g légykőport szedtünk ki. Mákmagvakat nem találtunk benne. A leányka tehát mák helyett valószínűleg a szatócsboltban hozzáférhető helyen tartott légykőport látott és ezt nézte máknak. A távolabbi szervek 100 g-jában 5·36 mg  $As_2O_3$ -t találtunk. A másik leány meggyógyult.

5. Egy anya 5 éves leánykáját átvitte a szomszédhoz, hogy annak leányával együtt az óvodába menjen. Mielőtt azonban elindultak volna, a leánykák az asztaliókban kotorásztak és ott papirosba csomagolva két darab kukoricaszemmagyságu

<sup>1</sup> Mivel a törvényszéki vegyész szakvéleményét az esetek pontos ismerete nélkül meg nem alkothatja, továbbá mivel a vegyész, az orvos és bíró munkája egymást kiegészíti, azért az egyes esetek mellékkörülményeinek leírásai is fontossággal bírnak.

sárga szemcsét találtak, melyet cukornak nézve, az egyik leány megevett. Nemsokára hányni kezdett, hasmenése lett és másnap este, körülbelül 32 óra múlva meghalt. A gyomorában 81 mg durva porrá rágott sárga arzénikumot találtunk.

Exhumált hullákban is találtunk légyköport.

6. Egy  $4\frac{3}{4}$  évig eltemetve volt leány belső szerveinek még meglevő 500 g-nyi pépes tömege 0.046 g légykövet tartalmazott.

7. Egy másik leány hullája 5 évig rothadt a sírban. Ennek összes zsigereiből még 550 g-nyi maradék taláztatott fel, melyből 0.460 g légyköport választottunk le.

Ha a mérég eredeti alakját nem találjuk fel az emésztőcsatornában, akkor azt rendszeres vegyi vizsgálattal választjuk le.

A kapott eredmények igen különbözők. Ezek a bevett mérég mennyiségétől, halmazállapotától, a betegség tartamától stb. körülményektől függenek.

Poralakban bevett arzénikumból mindig több maradhat vissza, mintha oldva jut a gyomorba; de ha a betegség 8—14 napig elhúzódik, akkor a szilárd arzénikumból is csupán a vérpályán felszívódott és a májból stb. távolabbi szervből még ki nem küszöbölt mg-nyi vagy tized mg-nyi nyomokat fogunk találni.

Nyers állapotban elfogyasztott patkánymérég által okozott halál után: 100 g egyes hullarészre számítva a következő eredményeket értük el:

1. Egy javítóintézetben ebéd után 5 növendék edényeket vitt a konyhába. Ugyanakkor ott egy patkányirtó patkánymérget készített és a mérégkeveréket őrizetlenül a földön hagyta egy tában. A növendékek, abban a hiszemben, hogy a tában enni való van, egy-egy marékkaal kivettek belőle és eltávoztak. A fiúkat azonnal orvosi kezelésben részesítették, de ennek dacára kettő 8 és félnapi betegség után meghalt. Az egyik fiú szerveiben még 0.17 mg, a másikéban pedig 0.22 mg arzénikumot találtunk.

2. Egy falu körjegyzői irodájában, hol a postát is kezelték, hajnali 5 órakor a takarítóno valamelyik postacsomagból kihullott, papirosba göngyölt csokoládé-cukorkát talált. Ebből ő és a jelenlevő postaszolga egy-egy darabot megevett. Félóra múlva mindkettő gyomorfájás tünetei között megbetegedett. A takarítóno pedig másnap (30 óra múlva) meghalt. Szervei 13.45 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak. A postaszolga felgyógyult.

3. Két fivér az utcán papirosba csomagolt, zsemlyemorzsához hasonló anyagot talált, melyből mindegyik egy-egy tenyérnyit megevett; de alig haladtak tovább, rosszul lettek és a mentők a kórházba szállították őket, hol gyomormosást alkalmaztak.

Az egyik fiú 6 óra múlva halt meg és ennek szerveiben 5.40 mg  $As_2O_3$ -t mutattunk ki.

A másik fiú 15 óráig élt és ennek dacára a szervei az előbbinél sokkal több, azaz 22.33 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak. Ennél tehát a gyomormosás kevesebb eredményt ért.

4. Szerb internáltak fát fuvaroztak és egy régi várfal lőrésében újságpapirosba göngyölt tyúktojásnagyságú fehér kemény tömeget találtak, melyet sajtnak néztek. Ebből az egyik jó nagy darabot megevett és még aznap d. u. 5 órakor, körülbelül 9 óra múlva meghalt. Szerveiben 8.45 mg  $As_2O_3$  volt.

5. Egy 40 éves férfi, ki előzőleg egészséges volt, 5 órai szenvedés után nagy kinok között meghalt. Hullarészei 23.69 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak (100 g-nyi tömegben).

Szabályosságot a fenti vizsgálati eredményekből nem állapíthatunk meg. Csupán azt látjuk, hogy nyers arzénikum bevételére 5—30 óra között beállott halál után a hullarészek 100 g-nyi tömege 5—24 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak, s hogy azokban 8 nap múlva is még körülbelül 0.2 mg körüli mennyiség foglaltatott.

Ételbe és italba kevert arzénikumtól meghalt egyének hullarészeinek vizsgálatánál a következő adatokat nyertük:

Arzénikus tejes darától 4 nap alatt meghalt férfi szervei 0.51 mg  $As_2O_3$ -t, még pedig az emésztőcsatorna 0.12 mg, a máj, tüdő, lép, szív és vese 1.00 mg  $As_2O_3$ -t;

arzénikus tyúklevestől szintén 4 nap alatt meghalt férfi szervei pedig  
 3·66 mg  $As_2O_3$ -t;  
 arzénikus paradicsomszósztól  $3\frac{1}{2}$  nap alatt meghalt nő szervei már csupán  
 0·37 mg  $As_2O_3$ -t;  
 arzénikus méz elfogyasztása után 26 óra alatt meghalt 11 éves fiú szervei  
 3·66 mg  $As_2O_3$ -t;  
 arzénikus puliszkától 24 óra múltán meghalt férfi szervei ismét többet,  
 azaz 8·55 mg  $As_2O_3$ -t;  
 ugyanazon puliszkától szintén 24 óra alatt meghalt másik férfi szervei még  
 sokkal többet, vagyis 42·34 mg  $As_2O_3$ -t;  
 süteőpor helyett tészta telt arzénikumtól 12 óra alatt meghalt 6 éves leánya  
 szervei 1·65 mg  $As_2O_3$ -t;  
 ugyanazon tésztaól szintén 12 óra múlva meghalt 2 éves fiú szervei, közel  
 hasonló mennyiséget, azaz 1·39 mg  $As_2O_3$ -t;  
 tejes levesbe főzött arzénikumtól 9 óra alatt meghalt 10 éves fiú szervei  
 2·08 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak.  
 Légyköldat ivása után, vízben oldott arzénikumtól 12 óra múlva meghalt  
 $2\frac{1}{2}$  éves fiú 100 g-nyi hullarészeiben 1·33 mg  $As_2O_3$ -t találtunk.  
 Kávéivás után 36 órai betegség után meghalt férfi 100 g súlyú belső szervei  
 0·94 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak.

Némelykor az oldott állapotban bekebelezett arzénikum sokkal gyorsabban és tökéletesebben hagyja el a testet, amint azt a következő eset igazolja.

Egy 21 éves leány és 20 éves legény este 10—11 óra tájban pálinkát ivott, melytől egy óra elteltével előbb a legény, azután pedig a leány nagyon rosszul lett; hányinger, gyomorfájás, majd hányás és hasmenés fogta el őket, úgy hogy egész éjjelen át és még másnap is számtalanszor hánytak és székelték. Másnap reggel a leány már annyira rosszul volt, hogy a halálát emlegette. Mind a ketten szomjúztak; többször vizet ittak, de azt rögtön kihányták, egész nap feküdtek és csak a hasmenés miatt mentek ki; tehát jellegzetes arzénmérgezési tünetek voltak jelen. Harmadnap délelőtt 9 óra tájban, vagyis a pálinka megivása után 35 óra múlva a leány meghalt; 1011 g súlyú hullarészeiben az arzénnek csupán 0·03 mg-nyi elenyésző csekély nyomát találtuk.

A legény este 9 órakor, tehát 46 órai betegség után halt meg. Hullarészei szintén csupán nyomokban tartalmaztak arzént; de ez a nyom mégis sokkal erősebb volt, mint a társánál, mert 1280 g súlyú hullarészekben 0·3 mg  $As_2O_3$ -t állapítottunk meg.

100 g hullarészre számítva, tehát a 35 óra után meghalt leány szervei csupán 0·003 mg, a 46 óra után meghalt legény szervei pedig 0·023 mg, azaz mindkét esetben szerfölött kevés arzént tartalmaztak. A gyakori heves hányás és hasmenés tehát az oldatban bekebelezett arzénnek majdnem egész mennyiségét aránylag rövid idő alatt kiküszöbölte az emésztőcsatornából, úgy hogy abból kevés szívódhatott fel és a távolabbi szervekbe csak arzénnyomok juthattak.

Exhumált hulláknál kétféle esetet kell megkülönböztetnünk. Ugyanis a hulla vagy még konzervált ép állapotban van, a mell- és hasüreg zárt és a belső szervek fölismerhetők, vagy pedig a hulla már elrothadt, a légyszemek eltűntek, a zsigerek fölismerhetetlenek és vagy egynemű pépet, vagy pedig humuszemű tömeget képeznek, mely a csontvázra tapadt.

Ezenkívül figyelembe kell venni azt is, hogy a koporsó fémből, vagy fából készült-e, s az utóbbi esetben ép állapotban van-e, vagy összedől-e, amikor a hullarészek rendesen földdel is keveredtek.

Az első esetben kevésbé forog fenn annak a lehetősége, hogy arzén a halál után a koporsóban kerülhetett a hullarészekbe, s ha meggyőződünk arról, hogy a koporsóban nagyobb arzéntartalommal bíró tárgyak, mint például schweinfurti zölddel festett művirágok, vagy ammoniakos oldattal kivonható jelentékeny arzénmennyiséget tartalmazó ruhaszövetek nem voltak:

akkor föltehetjük azt, hogy a hullarészekben konstatált arzén még az egyén életében jutott annak szervezétébe.

Egyes esetekben igen sok arzént találtunk. Így pl.:

$4\frac{3}{4}$ , illetve 5 évig eltemetve volt két hullának még feltalált 500—550 g-nyi zsigermaradványában 2·27 g, illetve 1·78 g arzént állapítottuk meg. Ezekben légykő is volt.

3 hónapig a sírban fektűt hulla 534 g-nyi zsigerei 112·60 mg  $As_2O_3$ -t,

1 és  $\frac{1}{2}$  év után 1152 g-nyi hullarészek 108 mg  $As_2O_3$ -t,

1 és  $\frac{1}{2}$  év múlva exhumált hulla 630 g súlyú belső részei 94·50 mg  $As_2O_3$ -t és

2 évig eltemetett hulla 1002 g súlyú zsigerei 93·60 mg  $As_2O_3$ -t tartalmaztak.

A többi esetben az eltemetés időtartama szerinti sorrendben kapott eredmények a következők voltak:

4 év 8 hó után	350 g zsigerberben	9·60 mg $As_2O_3$
4 " 6 " "	600 g " "	18·00 " "
4 " — " "	1241 g " "	31·50 " "
3 " — " "	333 g " "	12·00 " "
2 " 9 " "	1242 g " "	32·40 " "
1 " 5 " "	1341 g " "	12·00 " "
1 " 2 " "	1140 g " "	20·10 " "
1 " 1 " "	741 g " "	57·30 " "
— " 11 " "	1133 g " "	22·80 " "
— " $5\frac{1}{2}$ " "	580 g " "	5·64 " "
— " 3 hét " "	380 g " "	17·92 " "

Ha ezekből az adatokból a még konzervált állapotban volt hullarészek arzéntartalmát 100 g tömegre számítjuk: akkor 0·88—21·08 mg közötti mennyiségeket kapunk, vagyis olyan értékeket, mint amilyeneket a hasonló körülmények között elhalt egyének friss hullarészeiben találtunk.

Vizsgáltunk azonban olyan exhumált hullákat is, melyek sokkal kevesebb, azaz csak kisebb-nagyobb arzénnyomokat tartalmaztak. Ezek a következők:

5 év $\frac{1}{2}$ hónap után	530 g hullarészben	0·60 mg $As_2O_3$
5 " — " "	780 g " "	2·20 " "
4 " 8 " "	588 g " "	0·45 " "
2 " 3 " "	400 g " "	0·80 " "
1 " 10 " "	471 g " "	1·50 " "
1 " 7 " "	210 g " "	1·40 " "
1 " 5 " "	420 g " "	0·30 " "
— " 9 " "	930 g " "	0·30 " "
— " $2\frac{1}{2}$ " "	1495 g " "	1·50 " "
— " 2 " "	1356 g " "	0·60 " "

Magától értetődik, hogy exhumálásnál a hullarészek mellett mindenkor, de kiváltképen kisebb arzéntartalom esetében, s különösen akkor, ha a hulla már teljesen elrothadt, a koporsóbeli tárgyakat is kell vizsgálni.

Ma már ritkábban használják a schweinfurti zöldet művirágok stb. festésére. De régen ez gyakrabban történt és ezekből tetemes arzénmennyiség juthatott a rothadó hullába.

Azonban a festett ruhaszövetek is rendszeren több-kevesebb arzént tartalmaznak tisztalanságképen. A Speichert<sup>1</sup> bomsti gyógyszerész esetéből

<sup>1</sup> Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin 1918, 86. oldal.



kifolyólag A. W. Hofmann által végzett vizsgálatokból kitűnik, hogy különösen a berlinikékkal festett szövetekben olykor jelentékeny arzénisztátlanság van jelen. Így egy olcsóbb fekete selyemszövetnek 1 méternyi darabjában 3·5 mg arzént talált; s miután abból egy női ruhára 16 m szükségeltetik, az egész ruhában 56 mg arzén van. Más fekete selyemszövetből, melynek festéke szintén berlinikéket tartalmazott, 200 g-nyi darabban 0·4 mg arzént talált.

Hozzánk a boncoló orvosok rendszeren csak kisebb ruhadarabokat küldenek, ám bár célszerű lenne, ha azokból több állana rendelkezésünkre.

A hozzánk küldött halotti ruhákban konstatált arzénmennyiségek a következők voltak:

45 g ruhában	-----	0·05	mg	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15 g	-----	0·02	"	"
43 g	-----	0·03	"	"
35 g	-----	0·10	"	"
15 g	-----	0·01	"	"
20 g	-----	0·03	"	"
30 g	-----	0·025	"	"
<hr/>				
203 g ruhában		0·265	mg	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Átlag tehát 100 g súlyú ruhaszövetben 0·13 mg arzén foglaltatott arzénessavban kifejezve.

A szövetekben az arzén vízben oldhatlan vegyületet képez; azokból tehát víz nem lúgozhatja ki.

Midőn azonban A. W. Hofmann berlinikéket tartalmazó fekete selyemszövetből 1/4 m-nyit éjjelen át híg ammoniákos vízben áztatott, az ammoniás oldatból 0·1 mg-os arzéntükröt állított elő.

Ennélfogva fennforog a lehetőség, hogy ilyen szövetből arzén juthat a rothadó hullarészekbe és csontokba.

A ruhákon sokszor sárgarézgombok is vannak és a halott mellére rendszeren sárgarézkeresztet és pénzt (bronz-filléreket) is tesznek.

A sárgaréz és a bronz szintén arzénisztátlanságot tartalmaz. De ezekből az arzénnel együtt réz is jut a hullarészekbe, miáltal azoknak réztartalma tetemesen felszaporodik. Azért ez utóbbit exhumált hullákban mindig meghatározzuk, hogy az arzénnek ily úton való származását ellenőrizhessük.

A temető földje is mindenütt tartalmaz arzént, még pedig 1 kg földben átlag 1—6 mg arzén fordul elő, mely azonban rendszerint arzén-savas vasvegyület alakjában van jelen. Ez pedig vízben és a lúgos (ammoniákos) folyadékban nem oldódik. A földből tehát kilúgozás útján rendes körülmények között nem juthat arzén a hullarészekbe. Megtörténik azonban, hogy az összedült koporsóban a hullamaradékok földdel keverednek, melytől azokat a vizsgálat alkalmával elválasztani nem lehet. Ezen földnek homokos része az oxydálási művelet után visszamarad, melyet mindig megmérünk, hogy a talált arzénmennyiséget hasonló mennyiségű mintaföld arzéntartalmával összehasonlíthassuk.

A már említett Speichert-féle esetben Hofmann a bomsti temető földjét is vizsgálta, mely kivételesen ammoniákos vízben oldható arzénvegyületet tartalmazott. 1 kg földből több napi áztatás alatt 0·05 mg arzén oldódott. Miután tehát ilyen esetben nincsen kizárva az sem, hogy arzénnyom a talajvízzel is juthat a hullába vagy a csontokba, azért

exhumálás alkalmával a koporsó fölött és alatt ásott földmintákat 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os ammoniaoldattal szoktuk kilúgozni és ezt arzénre vizsgálni. A nálunk előfordult esetekben azonban ilyen oldható arzénvegyületet tartalmazó temetőföldre még nem akadtunk.

Hogy a hullarothadásnál keletkező lében tenyésző mikrobák és gombafélék a földnek rendes, oldhatatlan arzéntartalmát nem képesek-e oldékonnyá átalakítani: erre nézve kísérleteket tudtommal nem végeztek.

Mindezek alapján tehát fennforog a lehetőség, hogy eltemetett hullába, vagy azok maradványaiba és csontvázába kívülről juthat be arzénnyom.

De másrészt bebizonyított tény az is, hogy a hulla arzéntartalma az eltemetés ideje alatt csökkenhet, s talán nagyobb részben el is tűnhetik.

Így egy alkalommal friss hullarészekben több arzént találtunk, mint mikor azokat egy évvel később történt exhumálás után újból vizsgáltuk.

H a m b e r g<sup>1</sup> kísérletei igazolják, hogy 0.1 g arzénessavval és földdel kevert hullarészekből edényben lefolyt 9 évi rothadás alatt illó arzénvegyület alakjában 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> eltűnt; de ebből az illó vegyületből ezüstnitrátoldat csak keveset kötött le; az tehát nem volt arzénhydrogen. Emellett azt az érdekes tapasztalatot tette, hogy a visszamaradt arzén arzénsavvá volt oxydálva. Eszerint tehát rothadó hullákban arzénsavas ammon is képződhetik, mely könnyen kilúgozható. Ezért a halott alatt levő gyalúforgács és a koporsó fenékdeshkjának a vizsgálása is fontos, mert a hullalé azokba ivódik.

Illó arzénvegyület, nevezetesen aethylarsin különböző penészgombák hatására képződik. Leghatásosabb a *Penicillium brevicaulis*; azután következnek a *Mucor mucedo*, *Aspergillus glaucus* és az *A. virescens*. Ez alkalommal fokhagymaszag fejlődik, mire a boncolásnál figyelendő.

Az arzéntartalom csökkenését nehezebb konstatálni, míg a kívülről származott arzénnyom eredetét a hulla környezetének vizsgálatával lehet megállapítani.

1906. december 11-én meghalt és 1917. november 10-én, tehát egy hónap hijjával 11 év után exhumált 48 éves férfi koporsója már teljesen összeroskadt, darabokra vált állapotban volt. Ezen koporsómaradékok között tisztán kifejlett csontváz feküdt. A csontdarabok között sötétbarna földszínű rothadt tömeg volt. A lágyrészek teljesen eltűntek, s ezekből csak ruhafoszlányokkal elegyedett, humuszszerű tömeg maradt hátra. Ezen tömegnek 100 g-nyi mennyiségéből csupán igen gyenge arzénlepedéket kaptunk, melyet 0.025 mg-osra becsültünk. Az oxydálásnál homok nem maradt vissza. Ez a csekély arzénnyom tehát a ruhafoszlányokból származhatott.

11 év és 5 hónap múlva exhumált, a szétesett koporsóban földdel elegyedett, teljesen csontvázra aszott hullának humuszszemű földes maradványából 0.1 mg-os arzéntükröt állítottunk elő. Az oxydálás után visszamaradt homok 60 g-ot nyomott. A mintául beküldött temetőföld 100 g-nyi mennyiségéből pedig, mely szintén 60 g-nyi, sósavban oldhatlan maradékot adott, 0.2 mg-os, tehát az előbbinél kétszer erősebb arzéntükröt állítottunk elő. Ebből nyilvánvaló, hogy a hullamaradványban konstatált arzént a föld arzéntartalmának a rovására kell írunk.

Ugyanezen ügyben, fémkoporsóban feküdt, két hullát is vizsgáltunk. Az egyik 6 év 3 hónapig, a másik 4 év 5 hónapig volt eltemetve. A fém-

<sup>1</sup> Jahresberichte für Pharmazie. 1886, 429. oldal.

koporsó belső fölülete fekete olajfestékkal volt bevonva. Mind a két hulla csontvázzá aszott és a lágyrészeknek csupán humuszszerű maradványa volt meg. Ezekben a csontokban és humusznemű maradékokban az arzénnek legkisebb nyomát sem találtuk. Ezek ugyanis földdel nem elegyedtek.

Hogy olykor milyen nehéz véleményt adni, annak illusztrálására befejezésül a következő esetet hozom fel:

Egy marhahajcsár *hétfői* napon délben egy fiúval a feleségétől az ebédjét hozatta el, mely tyúklevésből állott. A fiú állítása szerint a gazdája a levest rossz ízűnek találta és mutatta is neki a kanálban, hogy az zöld színű. Evés után pedig nemsokára rosszul lett, állítólag összeesett és hányingere is volt, de nem hányt. *Kedden* még dolgozott, amennyiben a pályaudvaron marhákat vaggonozott be és a neki segédkezett szomszédasszony állítása szerint akkor már nagyon rosszul volt; de hogy miben nyilvánult a rosszulléte, azt nem mondta el. *Szeidán* az orvoshoz ment, ki 41 fokos lázt konstataált; a toroka be volt dagadva és az orvos skarlátot állapított meg. *Pénteken* délben meghalt és eltemették.

Később az özvegy a szomszédjainak azt beszélte, hogy az urának légykőport adott be, s ezek feljelentésére a holttestet 1 év és 4 hónap múlva exhumálták. A koporsó ép volt, de a hulla teljesen feloszlott. A fejen és a végtagokon a lágyrészek eltűntek és csak a törzsön volt pergamentszerű bőr. A zsigerek alig voltak felismerhetők. A máj helyén ökölnyi, sötét barna-zöld kenőcsszerű anyagmaradvány volt és a belekből is csak kevés maradt meg.

Az összes belső szervek maradványai 420 g-ot nyomtak és ezekben csupán  $\frac{3}{10}$  mg arzént találtunk. A rézmennyiség normális volt. A csontokat is vizsgáltuk, de ezeknek 100 g-nyi mennyiségében arzénnek nyoma sem volt jelen. A koporsóbeli tárgyakból csak 5 g-nyi szemfödéldarabot kaptunk, melyben arzént nem találtunk. Faforgács és a koporsó fenékdesszkája nem küldetett hozzánk. A temető földje ammoniákos vízben oldható arzént nem tartalmazott.

Eszerint tehát nincsen semmi támpontunk arra nézve, hogy az arzén kívülről juthatott a hullarészekbe.

Másrészt pedig, ha az arzén az életben került az elhalt szervezetébe és az 4 napi betegség után arzénmérgezésben halt meg, akkor a szervezetben felszívódott és a halált okozott arzén ennyi idő alatt a csontokra is eljutott volna, amint ezek rendszeren kevés arzént is szoktak tartalmazni.

De a csontokban semmi arzén nem volt és ha az exhumálásakor feltalált belső szervek összes maradványaiban konstataált arzénmennyiséget friss hullára számítjuk, akkor 100 g hullarészre csupán 0.005—0.006 mg  $As_2O_3$  jut.

Igaz, hogy az elhalt a tyúklevés elfogyasztása után még 4 napig élt, mely idő alatt a bekebelezett arzén nagyobb része kiküszöbölthetett a testből, de az előbb ismertetett esetekben 4 napi betegség után 100 g hullarészben még mindig legalább 0.3 mg  $As_2O_3$ -t, tehát sokkal többet találtunk.

Viszont azonban nem tudhatjuk azt sem, hogy a hullarészek eredeti arzéntartalma az 1 év és 4 hónapi eltemetés ideje alatt nem csökkent-e, s így ebben az esetben vélemény csakis a betegség tünetei alapján adható.

De a rendelkezésünkre álló kórtörténet nagyon hézagos és ez arzénmérgezési halál mellett nem igen bizonyít. Hiszen a betegnek 41 fokos

láza volt és az orvos vörhenyt állapított meg. Másrészt azonban a tyúkleves elfogyasztása után hányingere volt, s a felesége is azt beszélte, hogy légykövet tett a férje ételébe. A hullarészek pedig csakugyan arzénnyomot tartalmaztak, s így a vegyi vizsgálat eredménye is megerősíteni látszik azt, hogy a tyúklevesrel arzén juthatott az elhalt szervezetébe; de ebből még távolról sem következik, hogy attól is halt meg. Sokkal valószínűbb ugyanis az a föltevés, hogy az elhalt a tyúklevesrel csak kevés arzént kebelezhetett be, mely csupán kisebb fokú mérgezési tüneteket fejtett ki, s mielőtt a mérég a vérpályán felszívódott és a csontokba is eljutott volna, az emésztőcsatornából legnagyobb részét kiküszöböltetett és a halált a véletlenül ugyanakkor támadt vörheny okozhatta.

Exhumált hullák vizsgálásánál tehát nagy körültekintéssel és óvatossággal kell eljárunk és az arzénmérgezési halál fennforgása a vegyi vizsgálat eredményének figyelembe vételével, főleg a betegség tüneteiből állapítható meg. Egyedül a vegyi vizsgálatból, az évek múltán rendszerint már alig kinyomozható kórtünetek ismerete nélkül, csak akkor következtethetünk mérgezésre, ha jelentékenyebb, azaz mérhető arzénmennyiséget találunk.

## Az alkalipyrophosphatok térfogatos meghatározása.

Irta: *Lutz Ferenc* dr.

Beérkezett: 1919. 7. 8.

A vízben oldható pyrophosphatok (alkalisók) volumetrikus meghatározása G. v. Knorre<sup>1</sup> szerint acidimetriai, illetőleg alkalimetriai alapon történik, aszerint, amint a normális, vagy a savanyú só kerül meghatározás alá.

Az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  vízben oldhatlan, állandó összetételű, jól szűrhető csapadék lévén, alkalmasnak ígérkezett, hogy azt egy új térfogatos módszer alapjául használjam fel. Ezt akként terveztem, hogy a vízben oldott pyrophosphatokat főlegesen lemerített mennyiségű  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{AgNO}_3$ -oldattal hozom össze, majd meghatározott térfogatra való higitás s a képződött  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -nak leszűrése után, az oldatban maradt ezüstöt — vastimsó indikátor alkalmazása mellett — Volhard szerint  $(\text{H}_4\text{N})\text{SCN}$ -nak  $\frac{1}{10}$  norm. oldatával titrálom vissza.<sup>2</sup>

I. táblázat.

Sorszám	Az alkalmazott $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban	Higitás $\text{AgNO}_3$ -tal való kicsapás után $\text{cm}^3$ -ben	A talált $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban	Százalékban
1	0.0534	100	0.0522	97.75
2	0.2303	100	0.2170	94.23
3	0.1663	100	0.1583	95.19
4	0.2482	50	0.2269	91.39
5	0.0960	50	0.0943	98.22
6	0.0334	100	0.0333	99.70
7	0.1673	500	0.1656	99.00

<sup>1</sup> Zeitschr. für angew. Chemie, 1892, 639.

<sup>2</sup> Legcélyszerűbben a szüredék egy részletében. 1  $\text{cm}^3$  felhasznált  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{AgNO}_3$  oldat = 0.006655 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -tal, illetőleg = 0.011155 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ -val,

E módszer kipróbálására a  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ -ot használtam fel. A sótvízben oldva hozzáadtam az  $\text{AgNO}_3$ -oldatot s a továbbiakban a fentiek szerint jártam el. Eredményeket az előző (I.) táblázat mutatja.

A táblázat eredményei szerint mennél nagyobb a  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  tömegéhez viszonyított hígítás az  $\text{AgNO}_3$ -oldattal való kicsapás után, annál inkább megközelítők a nyert értékek. Ennek oka, miután a nehéz fémek pyrophosphatjai hajamosak alkalipyrophosphatokkal kettős sók képzésére, valószínűleg az, hogy jelen esetben is koncentráltabb oldatokban egy ilyen natriumezüstpyrophosphat áll elő kisebb mennyiségben, mely a hígítás fokozásával hydrolytes dissociatio következtében szétbomlik. Hogy a  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  oldata az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ra oldólag hat, azt bizonyítja az alábbi kísérlet:  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ot ugyanis 10%-os  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -oldattal 24 óráig állni hagytam, a szüredékben az ezüst jelenléte mindig kimutatható volt.

Ezt elkerülendő a következőkben mindenkor az  $\text{Ag}$ -oldat fölöslegéhez adtam kisebb részletekben keverés közben a natriumpyrophosphat vizes oldatát. A nyert értékek az alábbi (II.) táblázatban vannak felsorolva:

II. táblázat.

Sorszám	Az alkalmazott $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban	Az $\text{AgNO}_3$ -tal való kicsapás utáni hígítás $\text{cm}^3$ -ben	A talált $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban	Százalékban
1	0.1115	50	0.1108	99.36
2	0.1998	100	0.2002	100.20
3	0.0556	50	0.0555	99.82
4	0.1509	100	0.1509	100.00
5	0.1009	100	0.1002	99.33

Az eredmények kielégítőek, tehát figyelem fordítandó arra, hogy mindenkor a fölösleges mennyiségben vett  $\text{AgNO}_3$  oldatához kell a meghatározandó pyrophosphat oldatát adni.

Egyes esetekben előfordul, hogy az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  a szűrésnél a filteren átmegeg, ezt megelőzendő célszerű a felhígítás előtt kevés  $\text{KNO}_3$ -ot a folyadékba adni. Gondoskodni kell továbbá arról, hogy az oldatban a meghatározáskor semmi sav s a pyrophosphorsavnak normális sói legyenek jelen; miután az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  már a leggyengébb savakban is oldható.<sup>1</sup>

A módszer ellenőrzésére használt  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ -ot a pyrophosphorsavnak  $\text{Ag}$ -oldattal való kicsapása, a képződött  $\text{NaNO}_3$ -nak  $\text{NaCl}$ -dával való alakítása s ez utóbbinak titrimetrikus meghatározása útján tisztaságára megvizsgáltam.  $\text{Na}$ -tartalma: 20.68% volt, számított érték: 20.63%.

Ha oly oldatban kell meghatározást végezni, mely savat tartalmaz, vagy a pyrophosphorsav savanyú sói kerülnek az alá, úgy a módszeren változtatni kell.

Az oldatot phenolphtalein-indikátor mellett élénk rózsaszínig közömbösítve, majd natriumacetatot adva hozzá, s a fentiek szerint járva el alacsony értékeket kapunk;<sup>2</sup> oka ennek ugyanis, hogy a  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  phenolphtaleinre már eléggé alkalikusan reagál, így savanyú só marad az oldatban

<sup>1</sup> 50  $\text{cm}^3$  0.1%-os ecetsav — kísérleteim szerint — 0.023—0.022 g ezüstpyrophosphat képes feloldani.

<sup>2</sup> Egy esetben csak: 96.8%-ot.

s az  $\text{AgNO}_3$ -tal való kicsapás után ebből felszabaduló aránylag kevés sav is oldódólag hat az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ra. Szükséges tehát, hogy a phenolphthalein-indikátor mellett közömbösített<sup>1</sup> pyrophosphatot tartalmazó oldathoz az  $\text{AgNO}_3$ -oldatba való öntés után — ekkor a folyadék elszíntelenedik — még mindaddig adjunk  $1/10$  normál  $\text{Na}(\text{OH})$ -oldatot, amíg igen halvány rózsaszín áll elő. Megjegyzem, hogy ezt az utóbbi közömbösítést gondosan, keverés közben s a lúgnak cseppenként való hozzáadásával kell végezni. Az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ot és fölösleges  $\text{AgNO}_3$ -ot tartalmazó folyadékba becseppentett  $\text{Na}(\text{OH})$ -oldat barnás-vörös színeződést mutat, mely az összekeverésnél mindaddig eltűnik, míg szabad sav van az oldatban jelen, majd végül legtöbbször igen gyengén sárgás színeződés marad pár pillanatra vissza, jelétül annak, hogy a kiváló  $\text{Ag}_2\text{O}$  kezd már nehezen oldódni; a sav közömbösítve van. E csekély  $\text{Ag}_2\text{O}$  — vízben kismértékben oldható lévén — a további keverésnél, mint említettem, rendszeren eltűnik, s halvány rózsaszínek ad helyet, ha nem, úgy további egy csepp lúg ezt létrehozza; ekkor a közömbösítés be van fejezve. A levált  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -nak fehérnek, észrevehetőbb mennyiségű  $\text{Ag}_2\text{O}$ -tól szennyezettnek nem szabad lenni. A folyadékot ezután határozott térfogatra hígítva fel az előzőek szerint járunk el. A nyert eredmények a következő (III.) táblázatban láthatók:

III. táblázat.

Sorszám	Az alkalmazott $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban <sup>2</sup>	Az $\text{AgNO}_3$ -oldattal való kicsapás utáni hígítás $\text{cm}^3$ -ben	A talált $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ mennyisége g-ban	Százalékban
1	0·0557	50	0·0556	99·82
2	0·0557	50	0·0553	99·26
3	0·1390	100	0·1381	99·36
4	0·1113	100	0·1111	99·84

Ha az oldat kissé több savat tartalmaz, vagyis, ha a közömbösítés alatt sok só képződik, akkor, mielőtt a phenolphthalein rózsaszíne előállana, már kevés  $\text{Ag}_2\text{O}$  keveredik az  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -hoz, s az eredmények csak megközelítőek lesznek. Oka bizonyára ennek az  $\text{Ag}_2\text{O}$ -nak ily közegben kevésbé való oldékonysága; a kiváló s a vizes közegben feloldódó csekély  $\text{Ag}_2\text{O}$  ugyanis rendkívül erős alkalikus sajátágánál fogva oldatában a közömbösítésnél mint alkali-hydroxyd viselkedik.

E módszernek tágabb körben való alkalmazhatóságát illetőleg még óhajtok kísérleteket végezni, az eredményeket annak idejében közölni fogom.

<sup>1</sup> Élénk rózsaszínig.

<sup>2</sup> Az oldathoz kevés  $\text{HNO}_3$ -at adva.

## A súlybüretta története.

— Adatok a titrimetria történetéhez. —

Írta: *Incze György.*

Néhány év előtt egy „új” súlybürettát szerkesztettem és irtam le.<sup>1</sup> Ugyancbben a közleményben azt irtam, hogy „Thán Károly volt az első, aki súlybürettát szerkesztett.” Azóta gondosan átkutattam a titrimetria irodalmát egészen a legrégebb időkig és összegyűjtöttem a titrimetria történetének adatait. A súlybürettára vonatkozó adatok azt mutatják, hogy tévedtem: a súlybüretta fölfedezése sokkal régebb keletű.

A titrimetria régi írásaiban azt látjuk, hogy nem volt mindig *volumetria*, azaz térfogatos elemzés, bár kezdetben, első formájában az volt, mikor Descroizilles<sup>2</sup> feltalálta (1781). A titrimetria tudományos alapjának megvetője, Gay-Lussac volt a legelső, aki átlátta azokat az előnyöket, melyeket a súly szerint való mérés nyújt.

A súlybürettát ugyanis nem kell calibrálni. Értékjelzései négy tizedesig terjednek, míg a térfogatos bürettáéi alig kettőig. Megfigyeléseink függetlenek a hőmérséklettől is, mivel nem térfogat-, hanem súly-különbségeket határozunk meg. Elesik a parallaxis okozta hiba is. Az adhaesio sem befolyásolja megállapításainkat, mivel az edény falára tapadt folyadékot minden méréskor szintén lemérjük.

A közismert Gay-Lussac-büretta *pontos alakjában nem térfogatos, hanem súlybüretta volt.* Volt ugyan rajta térfogatos beosztás is, ez azonban csak arra szolgált, hogy az elhasznált mérőoldat mennyiségéről körülbelül tájékoztasson. Ez az első súlybüretta Gay-Lussac „Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, Paris, 1832” című alapvető munkájához<sup>3</sup> mellékelt rézmetszetű képen a mérlegre téve van ábrázolva.

Az én súlybürettám tehát, mivel az elv ugyanaz, nem is új, csak abban különbözik ettől, hogy pontosabban lehet vele dolgozni, mivel zárt edény, továbbá könnyebben kezelhető, ugyanis minden segédeszköz nélkül megáll a mérlegen.

Miután a sok méregetés nagyon fárasztó s a térfogatos meghatározás főleg a gyakran ismétlődő és sürgősebb vizsgálatok elvégzésétette lehetségessé, maga Gay-Lussac tért vissza a gyakorlati vizsgálatok esetében a térfogatos büretta használatához.

Tudományos vizsgálatok szempontjából, azonban a titrimetria története folyamán többször visszatértek az elhasznált folyadékmennyiség súlyának mérésére, mert átlátták, hogy pontosabb adatokat szolgáltat, mint a térfogatos mérésé. Így Deleuil 1858-ban ismét súlybürettát szerkesztett.<sup>4</sup> A készülék igen bonyolult. Tulajdonképpen egy mérlegből áll, melynek egyik karján állandóan rajta van egy csapos, felül nyitott büretta, a másik karon pedig az üres büretta súlyának megfelelő ellensúlyal ellátott serpenyő függ. Ezen mérjük meg az elhasznált folyadék súlyát. A bürettát a mérlegen töltik meg egy cső segítségével, mely az asztal felett elhelyezett mérőoldat-tartányhoz

<sup>1</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 1915, 75; Zeitschr. f. anal. Chemie 1915, 406.

<sup>2</sup> Annales de chimie 60, 34.

<sup>3</sup> Ezt a munkát Liebig fordította le németre „Vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probieren.” Vieweg, Braunschweig, 1833.

<sup>4</sup> Genie Industrie d'Armengaud 1858, III.

vezet.<sup>1</sup> Bonyolult szerkezeténél fogva nagy elterjedtségnek alig örvendhetett.

C a s a m a j o r súlybürettája már egyszerűbb (1877). Öblös alsó testtel és szűk nyakkal bíró üvegedényből áll. Az edény görbe nyakán cseppentésre szolgáló hajlított csövecske van.<sup>2</sup> Az edény szintén nyitott, nem a legpontosabb mérésekre való.

M o h r titrimetriájának ötödik kiadásában (1877) szintén leír egy súlybürettát, mely nem egyéb egy egyszerű fecskendőpalacknál.<sup>3</sup>

Időrendben most következik T h a n súlybürettája (1887), mely szintén nyitott edény. Egyszerű orvosságos üveghez hasonlítható, melynek oldalán felül cseppentő cső van. Kezelés szempontjából nem a legszerencsésebb szerkezetű, de nem is egészen pontos analitikai műveletekre való.<sup>4</sup>

R i p p e r<sup>5</sup> szerkesztette az első pontos munkára szolgáló súlybürettát (1892). Ez egy bővebb, felül beköszörült üvegdugóval ellátott cső, melyen alul egy csap van. Hibája egyrészt az, hogy a köszörülésen át és a csap vékony csövéből észrevehető mennyiségű folyadék párolgathat el.

S ö r e n s e n készüléke ugyanaz, mint R i p p e r-é, a folyadék elpárolgását egy kis ebonit-sapka alkalmazásával igyekszik megakadályozni, melyet az alsó csap csövére szorít. Ennek viszont az a hátránya, hogy egyrészt a sapka mérés közben leeshet s a benne levő folyadékcseppcskéik kiömölhetnek, másrészt elpárologhatnak, mialatt a titrálás történik.

Mindkét súlybüretta kezelése nehézkes, mivel a mérlegre fel kell függeszteni, továbbá, mivel a titráláskor mindig állványba kell befogni. Ezeknek a hátrányoknak elkerülése végett szerkesztettem annak idején a megadott helyen leírt súlybürettát, mely, mint látjuk, nem egyéb a Gay-Lussac-féle eredeti súlybüretta tökéletesebb kivitelénél.

A felsorolt történeti adatokból tehát azt látjuk, hogy szigorúan tudományos vizsgálatok esetében az egyes kutatók nem elégedtek meg a térfogatos büretta használatával, hanem a hibaforrások kiküszöbölése céljából súlybüretták szerkesztésére törekedtek. A 'súlybürettát minden egyes szerző újból külön feltalálta. A súlybürettának nincs meg a „fejlődéstörténete“. Amennyiben az idők folyamán szerkezete tökéletesedett, az nem az előző kutatók munkájának felhasználásával történt, hanem a titrimetria általános fejlődéséből következett.

Tudományos szempontból a titrimetria fölénye a gravimetriával szemben nem abban áll, hogy gyorsabb, hanem többek között abban, hogy közvetve olyan kis mennyiségek mérését engedi meg, melyeket már pontosan lemérni nem tudunk.

Azok a kutatók, akik a pontosságot a gyorsaság elébe helyezték, már régebben is súlybürettával dolgoztak. Ma már tudományos vizsgálatok esetében, mikor pl. valamely alapanyag használhatóságát kell eldönteni, a súlybüretta általánosan elterjedt, de gyakorlati elemzésekre ma is a térfogatos bürettát használják.

<sup>1</sup> Mindenesetre érdekesebb volna, ha ábrákkal illusztrálhatnám a cikket, azonban ez a mai viszonyok között nagy nehézségekbe ütközik.

<sup>2</sup> *Moniteur scientifique* 19, 7, [3], 685, (1877.), *Chemical News* 35, 97, (1877).

<sup>3</sup> *Lehrbuch der chem. anal. Titrimetr.* 57.

<sup>4</sup> *Mathematikai és Természettudományi Értesítő 1887—1888.* 117. Kísérleti *Chemia* II., 62., itt le is van rajzolva.

<sup>5</sup> *Chemiker Ztg.* 1892, 793.



## A fajlagos (specifikus) forgatótehetség jelentőségéről cukros anyagok vizsgálatánál.<sup>1</sup>

Irta: *Bernard Ernő.*

Cukros anyagok elemzésekor sűrűn kell a poláros fényvel szemben való viselkedésüket is vizsgálnunk. Ilyenkor az eredmények egyazon cukros anyagféleségnél (pl. gyümölcs-konzerveknél) is rendkívül változók aszerint, amint a bennök levő nád- és invertcukor aránya változik. Minthogy az eredmények legtöbbször nem használhatók fel annak eldöntésére, vajjon az illető termékek bizonyos aktív cukor- vagy nem-cukoranyagoktól mentesek-e vagy sem, s nem irányadók akkor, hogyha egyidejűleg nem ismerjük a készítmény összetételét annak cukortartalmára nézve (ami ismét azt mondja, hogy a cukrot mindenkor meg kell határoznunk, már pedig ez hosszadalmas művelet, de mint alkalmam lesz rámutatni, el is maradhat), felvetődött az a gondolat, nem kellene-e a polározás adatait egyöntetűen kifejeznünk, hogy egymagukban is megítélés alapjául szolgálhassanak, mivel a polározandó cukoroldat különböző töménységű, esetleg hőfokú lehet s az eredményeket is más-más fokokban kifejezve adhatjuk meg.

Juckena<sup>2</sup>ck Berlinben erre a célból a *fajlagos forgatótehetséggel* kísérletezett, a melyet állandó hőmérsékleten tudvalevően az optikailag ható tiszta vegyületek azonosítására lehet felhasználni. Ugyanezt tehetjük bizonyos optikailag ható vegyületek oly *elegyével*, melynek összetétele, s ennél fogva forgatótehetségének értéke csak szűk határok között ingadozik. Ezt használták fel már régen a dextrinénél, s ugyanezt alkalmazza Juckena<sup>2</sup>ck a természetes gyümölcs-szörpöknél a következő megfontolással. Ha valamely gyümölcs-szörpnek ismert mennyiségét, pl. 10 g-ját a szokásos módon invertáljuk, majd vízzel hígítjuk, hogy az oldat pontosan 10%-os legyen és pl. 20 C<sup>0</sup>-on, a folyadékréteg 200 mm-es hosszúsága mellett polározzuk, az az eredményt pedig olyan oldatra vonatkoztatjuk, amelynek 100 cm<sup>3</sup>-ében az invertált gyümölcs-szörp szárazanyagának<sup>3</sup> 100 g-ja foglaltatik s a folyadékréteg hossza, amelyet polároznánk, 100 mm, akkor voltaképpen egy *egységhez, a fajlagos (specifikus) forgatótehetséghez* jutottunk. Az eredmény ugyanis állandó töménységű oldatra, a folyadékréteg állandó hosszára vonatkozik, s az oldószer is ugyanaz, jelen esetben víz. Minthogy ez az érték tapasztalás szerint a természetes málnaszörpöknél aránylag csupán nagyon kis határok között ingadozik, alkalmas arra, hogy azzal az azokban foglalt bizonyos idegen anyagokat (pl. technikai invertcukrot, keményítőszörpöt) fölismerhessük.

Egyes gyümölcsféleségek, mint pl. a *málna, földieper, vörös ribiszke, az áfonya, egres*, stb., leve vagy húsa cukorral befőzve *szörp szorosán vett íz, jam* stb. néven ismeretes. Az ilyen gyümölcsle cukoranyaga majdnem csupa, de kevés invertcukorból áll, amely a gyümölcsben eredetileg jelen lehetett nádcukorból keletkezett olyképen, hogy az egyidejűleg ott levő szerves savak invertálták.

<sup>1</sup> A szerző előadta a szakosztály 169. ülésén 1919. évi március 26-án.

<sup>2</sup> Zeitschrift f. Untersuchung v. Nahrungs- u. Genussmittel, 1904, 8, 17.

<sup>3</sup> Ez csaknem tiszta invertcukor, amelynek mennyiségét az imént invertált 10%-os oldat fajsúlyából könnyűszerrel megállapíthatjuk.

Ha a tiszta invertcukornak fajlagos forgatótehetségét határozzuk meg  $20\text{ C}^0$ -n, az  $-21.5^0$  Ha az imént felsorolt, de más egyéb gyümölcsfélések invertált levének is (az abban foglalt szárazanyagnak) fajlagos forgatótehetségét állapítjuk meg  $20\text{ C}^0$ -n,  $-18^0$  és  $-21^0$  között ingadozik. Ezzel igazolva van az, hogy bizonyos gyümölcsök leve valóban szőlő- és gyümölcs-cukorból áll, csakhogy ennek a két cukorfélésegnek aránya nem egészen olyan, mint az invertcukorban, s aszerint hogy egyenlő-e az arány vagy sem, eltolódik a fajlagos forgatótehetség számértéke  $21^0$ -tól lefelé annak megfelelően, amint a glükóz a fruktózzal szemben növekedőben van; amikor rendszerint kevesebb vagy több a nem-cukor anyagok (N-tartalmú anyagok, szerves, szervesetlen savak s azoknak sói) mennyisége is, amelyek t. i. szintén némi befolyással vannak a fajlagos forgatótehetségre.

Ha most már arról kívánunk meggyőződni, vajjon az ezekből a gyümölcslevekből készített szörpök valóban csupán nádcukorral való befőzéssel készültek-e, csak a fajlagos forgatótehetséget kell ismernünk. A kész tiszta szörp, az előzők alapján a gyümölcsből eredő csekély mennyiségű invertcukorból és a készítéshez felhasznált nádcukorból áll, azonkívül több-kevesebb nem-cukoranyagokból, a nádcukor pedig részben a befőzéskor invertálódik a lében levő szabad szerves savaktól, a fennmaradt rész pedig a só-savtól akkor, amikor a fajlagos forgatótehetséget meghatározzuk, vagyis amikor invertálunk.

Ha a készítmény tiszta volt, a fajlagos forgatótehetségnek a  $-18^0$  és  $-21^0$  között kell lennie. Ezt a tapasztalat is igazolja. A magam vizsgálta tiszta gyümölcs-szörpök (málnaszörpök) idevágó adatai közül néhányat az alábbi táblázat tüntet föl.

10%-os invertált gyümölcs-szörpoldat fajsúlya $15\text{ C}^0$ -on	Annak szárazanyag (cukor) tartalma %-okban	Forgatótehetsége $200\text{ mm}$ csőben $20\text{ C}^0$ -on	Fajlagos forgatótehetség $[\alpha]_D^{20}$	Szárazanyag %
1.0273	6.88	$-2.98^0$	$-21.6^0$	—
1.0256	6.46	$-2.66^0$	$-20.5^0$	—
1.0241	6.09	$-2.48^0$	$-20.3^0$	—
1.0251	6.33	$-2.70^0$	$-21.3^0$	—
1.0255	6.43	$-2.76^0$	$-21.6^0$	—
1.0335	8.39	$-2.75^0$	$-15.9^0$	—
1.0201	5.10	$-1.40^0$	$-13.7^0$	46.24
1.0172	4.37	$-1.26^0$	$-14.4^0$	40.80
—	—	—	$-14.4^0$	70.07
—	—	—	$-15.1^0$	56.37
—	—	—	$-15.3^0$	58.53

Ezek a 4. rovatban felsorolt adatok közelállnak a tiszta invertcukor fajlagos forgatótehetségéhez s beleesnek azok közé az értékek közé, amelyeket tiszta málnaszörpökre nézve fenti körülmények mellett megállapítottak.

Adódhatnak esetek, hogy a gyümölcs-szörp fajlagos forgatótehetsége lényegesen az alsó  $18^0$ -nak talált határérték alá (a fenti táblázat 4. rovatának hat utolsó adata) csökken, s így látszólag olyan termékekkel volna dol-

gunk, amelyek idegen aktív anyagot tartalmaznak. Minthogy rövid úton eldönthetjük, hogy a termék tiszta, s ez az előző esetekben beigazolódott, arra kell következtetnünk, hogy itt az előállítás körül hiba történni akkor, amikor a málnalét cukorral befőzték.

Az eltérésnek oka nem abban keresendő, hogy esetleg az eredeti gyümölcslének fajlagos forgatótehetsége lett volna ennyire alacsony, mert éppen a málna és az előzőekben felsorolt gyümölcsök levére jellemző, hogy azok vízben oldható szárazanyagának fajlagos forgatótehetsége áll legközelebb a tiszta invertcukoréhoz. De ha fennállna is az az eset, hogy az eredeti gyümölcslének fajlagos forgatótehetsége volt már ilyen, annak nem lehet lényeges befolyása a kész szörpre, mert a lében eredettől fogva meglevő invertcukor mennyisége *csekély*. Ebben leli magyarázatát az, hogy a fajlagos forgatótehetséget a kész gyümölcstermék, jelen esetben *szörp* megítélésére eredményesen felhasználhatjuk. Ezek a tapasztalati tények adták meg *Juckena*-nak az alapot arra, hogy megkísérelje a fajlagos forgatótehetséget bizonyos cukros anyagféleségek megítélésére felhasználni.

Az imént említett eltéréseknek — amelyek azonban nem döntenek meg a szabályt — okát abban látom, hogy amikor a lé és cukor keveréke túlságosan felmelegszik, (ami az üst aljához közelebb fekvő részekkel megtörténhetik) s azoknak hőmérséklete már afölé emelkedett, amelyen az invertcukor egyik alkotórésze, a *fruktóz elbomlik*, akkor ennek megfelelően *emelkedik a glukóz* viszonylagos mennyisége s a fajlagos forgatótehetség többé-kevésbé csökken. Ugyanakkor a szárazanyag mennyisége, mint az az előző táblázatból látható, nincs befolyással.

Mint eshetőséget hozom fel, mert a gyakorlatban előfordul, hogy a nádcukrot részben vagy egészen technikai invertcukorral pótolják (*műmálnaszörpök* pl.), amikor természetesen a fajlagos forgatótehetségre nézve kapott eredmények *rendesek*. Ha gyanum van erre, egyszerű minőleges reakciók, de egyéb adatok is tájékoztatnak, mint pl. a hamu alkalicitása, az alkalicitási szám stb.

Az ilyen esetek nem vonnak le a szóbanforgó adat értékéből semmit sem, illetőleg nem teszik a fajlagos forgatótehetségre nézve nyert eredményeket megbízhatatlanná. Mert nem csupán ez az egy adat szolgál valamely gyümölcskészítmény megítélésére.

Vajjon miféle esetek állhatnak elő akkor, hogyha a cukrot részben *keményítőszörppel* helyettesítik?

Hogy kívánatos és célszerű-e a keményítőszörpnek cukros anyagokban való felhasználása, annak taglalásába nem bocsátkozom, csupán megjegyzem, hogy e tekintetben az illető ipari érdekeltségeknek, a közegészségügyi szakértőknek és a kemikusoknak más a véleményük. Felhasználása nálunk is — a külföld mintájára — bizonyos megszorításokkal megengedett.

Hogy a fajlagos forgatótehetség ilyen esetekben is eredményesen használható a megítélés alapjául, azon a tapasztalati tényen alapszik, hogy a keményítőszörpök *dextrin-* és *szőlőcukor-*tartalma, illetőleg azoknak egymáshoz való *viszonya*, noha némi ingadozásoknak is alávetett, *elégé állandó*, mert ha az invertált keményítőszörpök fajlagos forgatótehetségét megállapítjuk, az átlagban  $+134^0$ -nak adódik. Továbbá, hogy ha valamely gyümölcs-szörpben a cukrot részben keményítőszörppel helyet-

tesítjük, akkor utóbbival csupán két újabb szénhidrátot juttatunk a szörpbe, amelyek közül a dextrin is invertálható, bár sokkalta nehezebben, mint a nádcukor.

Lássuk most már ezeknek előrebocsátásával, hogy a keményítőszörp-tartalom mint befolyásolja a fajlagos forgatótehetséget?

Csak egész általánosságban, példaként hozom fel a következőket:

A gyümölcs-szörpben foglalt keményítőszörp mennyisége százalékban :	A gyümölcs-szörp fajlagos forgatótehetsége : [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20°</sup>
5	— 14° és — 11° között
10	— 6° " + 2° "
15	+ 6° " + 14° "
20	+ 15° " + 25° "
30	+ 30° " + 35° "

A fajlagos forgatótehetségre nézve kapott eredmények ingadoznak tehát egyazon keményítőszörptartalom mellett, és pedig a szerint, mekkora a gyümölcstermék szárazanyagtartalma, milyen összetételű a keményítőszörp stb.

Látjuk ezekből az adatokból, hogy már kevés keményítőszörp is lényegesen eltolja a fajlagos forgatótehetséget olyan értelemben, hogy pl. minél több a keményítőszörp valamely gyümölcs-szörpben, annál inkább halad a fajlagos forgatótehetség balról jobbra, megfelelően annak, hogy a keményítőszörp illetőleg annak alkotórészei külön-külön is jobbra térítik a poláros fény síkját.

Kiemelni kívánom még, hogy kevés keményítőszörp mellett, mint a táblázat igazolja, a kapott adatok nem szólnak föltétlenül a mellett, hogy valamely idegen aktív anyag van jelen. Az ilyen esetek látszólag a fajlagos forgatótehetség eredményeinek kevésbé megbízhatósága mellett szólnának, amit azonban megdönt az a tény, hogy a fajlagos forgatótehetségből, mint *quantitativ* adatból egyszerű eljárással kiszámíthatom, vajjon *ebből* és az *invertált szárazanyag mennyiségéből* számítva, mennyi keményítőszörptartalmat kellene kapnunk? Minthogy pedig tudjuk azt, hogy a keményítőszörp mennyi-leges meghatározásakor körülbelül 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-tól kezdve teljesen megbízhatók az eredmények, — s így ismerjük a hibaforrás nagyságát — ezt a végleges eredmények megállapításakor tekintetbe vesszük.

Szándékosan mellőztem az eddigiekben, hogy keményítőszörp jelenlétét valamely gyümölcskonzermben pl. egyszerű minőleges reakciókkal állapíthatnám meg, ha akár a *sósav-alkoholos*,<sup>1</sup> akár pedig a *baryumhydroxid-methylalkoholos*<sup>2</sup> reakciók a keményítőszörpben foglalt dextrinek kimutatására kevés keményítőszörp jelenlétekor megbízhatók volnának. Nagyon sokszor adódik ilyen esetekben, hogy a beálló zavarosodás nem határozott, s nem tudjuk eldönteni, vajjon igenlő-e a reakció, vagy sem! Ez annál inkább lényeges, mert kifogástalan szörpök is adhatnak gyenge zavarosodást (pectinek), a mi megtéveszthet. A szárazanyagtartalomban, a hamu mennyiségében, annak alkalitásában, a savtartalomban pedig alig van, vagy nincs számottevő eltérés, s így ezekre az adatokra alig támaszkodhatunk. Éppen

<sup>1</sup> Zeitschrift f. Untersuchung v. Nahrungs- u. Genussmittel, 1909, 18, 30.

<sup>2</sup> Zeitschrift f. Untersuchung v. Nahrungs- u. Genussmittel, 1907, 14, 25.

ezért célravezetőbbnek tartom mindjárt a fent említett kvantitatív meghatározást elvégezni, mely — föltéve természetesen, hogy pontosan dolgozunk — nem téveszthet meg.

\* \* \*

Összefoglalva az előzőkben felsoroltakat, a következő eredményhez jutunk: *A fajlagos forgatótehetség ismerete cukros anyagok vizsgálatánál bizonyos alkotórészeknek, mint az invert- és nádcukornak, valamint a cukorhíjas anyagoknak, továbbá az invertálás előtti és az invertált oldat polarisatiójának ismeretét fölöslegessé teszi.* A cukorhíjas anyagokra nézve pedig azt jegyzem meg, hogy azok nem csupán a vízben oldható nem-cukoranyagoknak az összessége, hanem valószínű, hogy főleg a gyümölcs-szörpök főzésekor a gyümölcsök bizonyos vízben oldhatatlan alkotórészei vízben oldhatókká válnak, s ezektől szaporodik a cukorhíjas anyagok mennyisége. Ebben találhatná magyarázatát az a tapasztalati tény is, hogy a cukorhíjas anyagokra nézve nyert eredmények olykor egészen rendellenesek.

*A fajlagos forgatótehetség ismeretének gyakorlati jelentőségét tehát abban láthatjuk, hogy sok analitikai adat megállapításától ment meg, amelyekkel — mondhatnók — olyképpen állunk, hogy nem látjuk a fától az erdőt, s nem tudjuk egy-egy ilyen termék helyes megítélésére felhasználni olyan szempontból, vajjon tiszta-e, vagy sem?!*

Véleményem szerint arra kellene törekednünk, hogy főleg az ilyen anyagféleségeknek vizsgálatakor kevés, de megbízható és sokatmondó adatból tudjunk helyes bírálatot mondani, s szerintem egyike ezeknek az adatoknak éppen a fajlagos forgatótehetség, amelyet egyéb cukros anyagféleségeknek, főleg az utóbbi időben nálunk is annyira fontossá vált élelmi- és élvezeti cikknek, mint a *méznek*, vizsgálatakor is alighanem eredményesen lehet felhasználni.<sup>1</sup> Az Országos Chemiai Intézetben folyamatban vannak az ilyen irányú kísérletek, s úgy ezeknek, valamint egyéb, ugyancsak a mézre vonatkozó vizsgálatoknak eredményéről az Intézet adandó alkalmakkor kíván beszámolni.

Ez alkalommal csupán a legszükségesebbek taglalására szorítkoztam, arra való tekintettel, hogy idevágó dolgozatom egész terjedelmében más helyen jelenik meg,<sup>2</sup> amelyben természetesen a részletkérdésekre is kiterjeszkedem.

<sup>1</sup> Zeitschrift f. Untersuchung v. Nahrungs- u. Genussmittel, 1914, 28, 86.

<sup>2</sup> Kísérletügyi Közlemények.

### Pótlásul a szakosztály 169. ülésének jegyzőkönyvéhez.

A múlt ülés jegyzőkönyvének első bekezdése tévedés folytán kimaradt. Helyreigazítva tehát a jegyzőkönyv így kezdődik: Elnök az ülést megnyitván, abból az alkalomból, hogy Balló Rezső a jegyző-szerkesztői tisztségtől megvált, indítványozza, hogy a szakosztály köszönetét fejezze ki ügybuzgó működéséért, mellyel éppen a legnehezebb időben szolgálta a szakosztály ügyeit. — Az indítványt általános éljenzéssel elfogadják.

## A Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1919. április 30-án tartott 170. ülésének jegyzőkönyve.

Elnök: Illosvay Lajos.

Jegyző: Incze György.

Jelen van: 60 tag és vendég.

Elnök: megnyitja az ülést és bejelenti, hogy tekintettel a megváltozott körülményekre, az ülések eddigi rendes menete nem folytatható abban a mederben, amelyben eddig folyt. Ez azonban a Társulat néhány évtizeddel kitűzött programját: a természettudományok művelését és népszerűsítését nem érinti. A megváltozott viszonyok folytán az üléseket az elnökség helyett ezentúl a jegyző fogja vezetni.

Incze György: Bejelenti, hogy a Tanácsköztársaság a Társulatot is átvette és a közoktatásügyi népbiztosság a Társulat élére egy 12 tagú direktóriumot állított. A szakosztály vezetésével őt bízták meg. A népbiztosság célja az, hogy a Társulat tudományművelő és népszerűsítő tevékenységével még szélesebb rétegeknek tegye hozzáférhetővé a kutató munka eredményeit, mint eddig. Értesülése szerint a direktórium működése csak ideiglenes, az új idők szellemének megfelelő alapszabályok kidolgozása után új választások lesznek.

Mielőtt az ülés tulajdonképpen tárgyra rátérhetnénk, a Tudomány két nagy veszteségéről, Eötvös Loránd és William Crookes haláláról kell megemlékeznünk.

Eötvös Loránd, mint mindnyájan tudják, nem chemikus, hanem physikus volt, nagy érdemeinek méltatására nem mi vagyunk hivatva, munkássága azonban az elméleti chemiával is kapcsolatba került. A physikai chemiát egy nagyon szép, alapvető törvénnyel, a felületi feszültség törvényével ajándékozta meg, mely mint ismeretes, törvényszerű összefüggést állapít meg a homogén folyadékok felületi feszültsége és molekulásúlya között.

Bár a felületi feszültségre vonatkozó első dolgozata csak 1876-ban jelent meg, már Königsbergben, mint egyetemi hallgató 1869-ben kezdett foglalkozni vele. Magát a törvényt 1885-ben tette közzé. Eötvös törvényét a tudományos világ azonban sokáig nem méltányolta, csak akkor terelődött reá a figyelem, mikor Ramsay és Schields 1893-ban egészen alárendelt jelentőségű változást tettek rajta. Azóta e törvénnyel igen sokat foglalkoztak, így Born és Courant, Einstein, Madelung, van der Waals. A törvény jelentőségét a gáztörvényekéhez szokták hasonlítani.

Eötvös égvéb munkássága tisztán a physikára szorítkozott s majdnem kizárólag a nehézségi erő és a földi mágnesség kutatására terjedt ki. Ezen a téren is örökbecsű fölfedezésekkel gazdagította a tudományt.

Eötvös mint tudós egyáltalában nem hasonlított korának (német eredetű) ideáljaihoz. Nem elégedett meg a tények pusztá ismeretével, munkássága nem merült ki az ismeretek „tökéletes” elrendezésében. Alkotásai nem synthetikus, hanem ellenkezőleg analytikus gondolkodás eredményei voltak. Nem elégedett meg a tényekkel, azokat philosophiai magaslatról nézte, s a tudományos munka, a tudomány eredményeit is philosophiai módszerekkel bírálgatta. Philosophiai szemlélete legjobban előadásáiban tükröződött vissza, melyet megértő tanítványai élvezettel hallgattak.

Eötvös egyike volt azoknak a sajnos ritka, magyar szellemi nagyságoknak, kiknek hervadhatatlan érdemeit az egész világ osztatlanul elismeri.

Tudományunk másik nagy vesztesége az angol Sir William Crookes, tulajdonképpen szintén physikus volt. Munkássága azonban nagyrészt a physika és a chemia határterületén mozgott, sőt vannak tisztán chemiai fölfedezései is.

Crookes 1832-ben Londonban született. 1848-ban, tehát 16 éves korában belépett a *College of Chemistry*-be, melyet akkor a leglelkesebb mesterek egyike, a német A. W. Hofmann vezetett. Crookes tehetsége hamar kitűnt és nemsokára assistensként dolgozott Hofmann oldalán. Innen 1855-ben *Chester*-be ment, hol mint a chemia tanára működött. Itt alapította a *Chemical News* című folyóiratot, mely még a mai napon is fennáll. A Harz vidékén levő tilkerode-i kénsavgyár iszapjában fedezte föl 1861-ben a színképelemzés segélyével a thallium-elem jelenlétét. Magát az elemet azonban nem Crookes, hanem Lamy állította elő a loos-i kénsavgyár iszapjából, egy évvel később 1862-ben, Crookes fölfedezésétől egészen függetlenül. Mire mindkét részről igen éles elsőbbségi vita indult meg. Miután Crookes csak a színképét látta, s az elemet magát előállítania még nem sikerült, hamis útra tévedt, mivel metalloidnak tartotta, s a kénnel, selennel, telurral egy csoportba helyezte; Lamy ellenben, akinek először sikerült tisztán előállítania, azonnal fölismerte nehéz-fém jellegét. Ez a fölfedezés egyébként abban az időben azért volt oly nagyjelentőségű, mert a fiatal színképelemzési módszer első nagy sikerei közé tartozott. A magnesiumfény használata a photographiában szintén Crookes-tól származik, ő állította elő ezt a fémet először drót és szalag alakjában. Ugyancsak Crookes ajánlotta elsőként a natrium-amalgam használatát az aranyosásnál.

Crookes érdeklődését legintensivebben a physika és chemia közös és legősibb kérdése, az anyag mibenléte kötötte le. Erre vonatkozó vizsgálatait és felfogásait népszerű előadások keretében hozta nyilvánosságra. Angliában ugyanis a hivatásos tudósokon kívül is vannak olyanok, akik a tudomány iránt érdeklődnek, még pedig nemcsak passive, hanem aktíve is. Ennek a közönségnek mutatta be Crookes először meglepő kísérleteit a „sugárzó anyag“-ról (*Radiant Matter* 1879). Crookes nevét ez az előadás, az itt bemutatott „Crookes-csövek“ tették általánosan ismertté. Bár Crookes felfogását a későbbi kutatások nem igazolták, mégis ezek a kísérletek irányították a kutatók figyelmét a sugárzási jelenségek behatóbb tanulmányozására. Az elektron-elmélet, a Röntgen-sugár, a radioaktivitás, hogy csak egyes, általánosabban ismert fogalmakat emeljek ki, mind ebbe a csoportba tartoznak, s mind a Crookes által megkezdett irányban továbbfolytatott kutatások eredményei.

Másik nagy hírnévre szert tett népszerű és egyúttal önálló kutatásokról beszámoló előadása az elemek eredetéről (*Genesis of Elements* 1887) szólt. Crookes abban a hitben volt, hogy az yttriumot spektroskopos megfigyelés alapján, ammoniával két különböző alkatrészre sikerült bontania, s ezek csak lúgossági fokban és a luminescentia-spektrumban mutatnak különbséget. Crookes magasan szárnyaló phantasiája azonnal egész elméletet teremtett az elemek keletkezésére vonatkozólag. Ha Crookes tévedett is, s a tények Lecoq de Boisbaudran-nak és Maignac-nak is adtak igazat, mégis nagyban hozzájárult a luminescentia tüneményének tisztázásához.

Munkásságának igazi jelentőségét e rövid megemlékezés keretében nem lehet kellőleg kidomborítani, csak azokat a főbb momentumokat akartam kiemelni, amelyek nevét közismertté tették.

Crookes már körülbelül húsz év óta nem szerepelt a nagy nyilvánosság előtt, sokan azt is hitték, hogy már régen meghalt és most, mikor 87 éves korában végleg elköltözött, szinte csodálkozva hallották halálának hírért. Crookes neve régen a történelemé, közkinccsé vált alkotásai révén szelleme régóta tovább él bennünk. És ez az igazi halhatatlanság, melynél szebb és maradandóbb emléket állítani nem is lehet.

Az ülés tulajdonképpeni tárgyára rátérve, elsőnek Jáhn József tartotta meg *Arzénmérgezesek* című előadását. Az Orsz. Birósági Chemiai Intézetben az utolsó hat évben előfordult eseteket ismertette. Kiemelte, hogy az arzénmérgezesek legnagyobbbrészt gondatlanság következtében állanak elő. A bevett méregmennyiség és a halál beálltának ideje között semmiféle szabályosságot nem lehetett kimutatni. Az exhumált hullák vizsgálatánál követendő eljárásokat ismertetve, kiemeli mindazon mellékkörülményeket, melyek a vizsgálati eredményekre fölépített szakvélemény szempontjából fontosak. Mindezen momentumok részletesen ki vannak fejtve az ugyanezen számban megjelent dolgozatban.

Utána Weiser István „*A magyar mézek összetételéről és megítéléséről*“ értekezett. Az előadó öt évi munkájáról számol be. Vizsgálatainak az volt a célja, hogy abszolút megbízható minták alapján végre megállapítsa a magyar mézeknek a szakirodalomban annyira nélkülözött chemiai természetrajzát, mely úgy az élelmiszer-chemia, mint a gyakorlati ellenőrzés szempontjából nagy fontossággal bír. A dolgozat egész terjedelmében már az előző számban megjelent.

Az előadáshoz először Doby Géza szólott hozzá. Nézete szerint a méz kiváló emésztési sajátosságait főként nagy enzymentartalmának kell tulajdonítani, amiért is mesterséges utánzatokkal nem lehet pótolni. Kérdezi, végeztek-e már vizsgálatokat pl. a méz invertázára vonatkozólag, melynek hatására bizonyára inkább lehet a mézben levő nádcukor hydrolysisát visszavezetni, mint a méz szerves savaira. Érdekes volna a vizsgálatokat a többi fontosabb enzympre is kiterjeszteni, s akkor bizonyára lehetne jellemző különbségeket találni a különböző mézfajták között is.

Előadó feleletében a kérdésttevő nézetéhez hozzájárul. Tudomása szerint behatóbban eddig csak a méz anylázával foglalkoztak. Ezeknek a problémáknak földterítésére egyébként kérdésttevőt tartja leginkább hivatottnak.

Másodiknak Bernard Ernő szólott hozzá. Szerinte a hazai méz-chemia haladása szempontjából igen kívánatos volna, hazai mézek serologiai tulajdonságaival, azokban a detróz és levulóz arányának, végül pedig a különböző mézfajták viscositásának megállapításával foglalkozni.

Előadó ilyen vizsgálatok végzését is nagyon kívánatosnak tartja és a maga részéről a detróz és levulóz arányának megállapítására vonatkozólag azon szempontból kezdett foglalkozni, van-e e között és a méz ikrásodása között valamiféle összefüggés.



## Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

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

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében az ügyvezetőnek küldik, a ki e dolgot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az ügyvezető kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat **Incze György**-nél a szakosztály ügyvezetőjénél (Budapest, I., Attila-utca 27. sz., II. em. 7) kell bejelenteni. Ugyanoda kérjük beküldeni a *Chemiai Folyóirat*nak szánt dolgozatok félhasábosan írt kézirateit is. Bővebbet l. a boríték második oldalán.

### Mondanivalók.

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 20 korona, Budapesten 24 korona, amely összegért a *Természettudományi Közlöny* évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **Akik nem lehetnek rendes tagok (középfiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 24 koronáért kapják.** — A Pótfüzet díja 6 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 24 kor., nem tagoknak 30 kor. — A *Chemiai Folyóirat* évi előfizető díja tagoknak és előfizetőknek 8 kor., nem tagoknak 12 kor. — Az *Állattani Közlemények* évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — A *Botanikai Közlemények* évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. **A ki 60 korona évi átalányösszeget fizet, megkapja az itt felsorolt összes kiadványokat. Alapítványok:** örökítő tagsági díj: (melynek fejében a *Közlöny* jár) budapesti tagtól 500 kor., vidékitől 400 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a *Közlöny*, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 1000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 600 korona, az *Állattani Közlemények* re 100 korona, a *Botanikai Közlemények* re 100 korona, a *Magyar Chemiai Folyóirat*ra 200 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzetait. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

**Járjunk el a szakosztály üléseire!**

**A legközelebbi ülés szeptemberben lesz.**

AZ 1918. ÉVI MELLÉKLET  
BALLÓ REZSŐ  
**ÁSVÁNY-CHEMIA**

CIMŰ KÖNYVE LESZ



MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

1919. AUGUSZTUS—DECEMBER

XXV. ÉVFOLYAM. 8—12. FÜZET

BUDAPEST  
MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 46. SZ.)

1919

## TARTALOM.

	Oldal
Polányi adsorptió elméletének vizsgálata. Irta: <i>Berényi Lajos</i> ... ..	109
Gázreakciók sebességének kiszámítása valószínűségszámítással. Irta: <i>Polányi Mihály</i> ... ..	136
Adatok könnyű aromás szénhidrogének pyrogenetikus előállításához. Irta: <i>Pfeifer Ignác és Zechmeister László</i> ... ..	139
A térfogatos elemzés mérő-eszközeinek története. Irta: <i>Incze György</i> ... ..	145
Bibliographia ... ..	162

### Munkatársainkhoz!

A *Chemiai Folyóirat* tisztán gyakorlati irányú (műszaki-, mezőgazdasági-, élelmiszer-chemiai) dolgozatokat nem közöl. Csak olyan dolgozatokat fogad el, melyek máshol még nem jelentek meg. Kérjük munkatársainkat, hogy kézírataikat olvashatóan írják, vagy gépettessék le; az ív csak egyik oldalára irjanak és széles margót hagyjanak. Az ábrákat kemény fehér papírosra, vastagon kihúzva, lehetőleg nagyban megrajzolva küldjék be. Gondosan kerüljék a terjengősséget. A megküldött kefelenyomatokat sürgősen javítsák ki, nehogy a lap késedelmet szenvedjen. A kefelenyomatokon a dolgozat átszővegezése meg nem engedhető.

A különlenyomatok nyomdaköltségét a szerzők viselik. Hogy kívánnak-e különlenyomatokat, hányat, borítékkal vagy anélkül, azt szíveskedjenek a kézirat első oldalára följegyezni.

Kéziratok *Incze György* címére, Budapest, I., Attila-utca 27. sz. küldendők.

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. Közölny előfizetői 8 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 12 K.

XXV. KÖTET.

1919. AUGUSZTUS—DECEMBER

8—12. FÜZET.

## Polányi adsorptió elméletének vizsgálata.

Irta: *Berényi Lajos.*

### I. BEVEZETÉS.

Beérkezett 1919. 8. 19.

Polányi adsorptió elméletét<sup>1</sup> annak szerzője csak egyetlenegy isotherma-sorozaton, t. i. Titoff<sup>2</sup> szénsav-isothermáin vizsgálta. Ettől eltekintve, ez a vizsgálat némileg azért is hiányos, mert a számítás alapjául van der Waals csupán közelítően érvényes állapotegyenlete szolgált, amely — miként ezt munkájában Polányi is megjegyzi — a kritikus hőmérséklet fölött túl kicsiny adsorbeált mennyiségeket eredményez.

Ily körülmények között szükségesnek látszott az elméletet az irodalomban található nagyobb kísérleti anyagon kipróbálni és e vizsgálatnál mindenütt, ahol megfelelő állapotmérések rendelkezésre állanak, — van der Waals állapotegyenlete helyett — ezeket a méréseket a számítás alapjául megtenni.

Célunk elérése érdekében mindenekelőtt az elmélet számítási módszereit kellett kiegészítenünk. Eredeti alakjában ugyanis ez az elmélet csak akkor alkalmazható, ha a vizsgálandó isotherma-sorozat legalább egy oly isothermát tartalmaz, melyet a kritikus hőmérséklet *alatt* mértek, miként ezt az idézett közlemények nyomtatékosan ki is emelik. Éppen ily isothermák hiánya gátolta meg Polányit abban, hogy az irodalomban található további kísérleti anyagot feldolgozza.

Első feladatombul tűztem ki tehát, hogy eme fogyatékoságon oly számítási módszer felállításával segítsek, amelynek révén az elmélet oly esetekben is alkalmazható legyen, amelyekben a kritikus hőmérséklet alatti mérések nem állanak rendelkezésünkre. Az ekként hozzáférhetővé vált kísérleti anyagot tettem meg azután az elmélet próbakövéül.

A szénsavra, nitrogénre, aethylenre vonatkozó kísérletek feldolgozásához van der Waals állapotegyenlete helyett, Amagat-nak a kérdéses gázok összenyomhatóságára vonatkozó híres méréseit használtam fel. Az alábbiakban Titoff-nak Polányi által már feldolgozott szénsav-isothermáit is ez állapotmérések segítségével dolgoztam fel újra.

Az alkalmazandó eljárás bizonyos további, gyakorlati és elméleti előnyekre még visszatérek.

A közlendő új számítási eljárást gyakorlati útmutatás és részben példák alakjában közlöm, hogy az olvasó Polányi képleteinek használatát láthassa.

<sup>1</sup> Polányi, Verh. d. D. Phys. Ges. 16 (1012), 1914; 18, (55) 1916 és Magyar Chemiai Folyóirat 23, (33, 49, 65), 1917.

<sup>2</sup> Titoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 74, (641), 1910.

Ezt elérendő, e képleteknek gyakorlati célokra alkalmasabb fogalmazást igyekszem adni. Ezzel egyszersem munkám egyik mellékcélját követem, mely abban áll, hogy a Polányi elméletével bevezetett számítást hozzáférhetőbbé tegyem.

## II. A SZÁMÍTÁSI MÓDSZER.

### Általános tájékoztatás.

$M$  = az adsorbeált anyag molekulásúlya.

$R$  = a gázállandó =  $1.985 \frac{\text{Cal}}{\text{C}^\circ}$ .

$T$  = az abszolút hőmérséklet.

$p$  = gáznyomás higanyoszlop cm-ekben.

$p_x$  = a gáz nyomása higanyoszlop cm-ekben az adsorbenstől végtelen távolságban, mellyel egyensúlyban minden gramm adsorbensre  $x$  milligramm adsorbeált anyag jut.

$x$  = az adsorbeált mennyiség az adsorbens egy grammjára számítva; egysége a mg.

$\delta$  = az adsorbeált anyag sűrűsége valamely, az adsorbens hatáskörén belül lévő pontban; egysége  $\frac{\text{mg}}{\text{mm}^3}$ .

$v$  = egy mol térfogata; egysége  $22,411 \text{ cm}^3$ .

$b$  = egysége  $22,411 \text{ cm}^3$  molonként

$a$  = egysége  $(22,411 \text{ cm}^3)^2$  atm. molonként — } van der Waals egyenletének állandói.

$\varepsilon$  = „adsorptiós potential“ valamely pontban: az adsorptiós erők munkája, melyet végeznek, ha az adsorbeált anyag egy gramm-molekulásúlynyi mennyiségét a végtelenből (a gáztérből, nyomás =  $p_x$ ) az illető pontba hozzák. Egysége a cal. A hydrostatika alapegyenletéből következik, hogy:

$$\varepsilon = \int_{v = \frac{RT}{p_x}}^{v = \frac{M}{\delta}} v \cdot dp = \int_{v = \frac{M}{\delta}}^{v = \frac{RT}{p_x}} p \cdot dv - p \cdot v \Big|_{v = \frac{M}{\delta}}^{v = \frac{RT}{p_x}}$$

Az  $\varepsilon = \text{const.}$ -felületek az adsorbens felszínén kezdődnek, amilyen uralkodó adsorptiós potential értékét  $\varepsilon_0$ -al jelöljük.

$\varphi$  = „potential-térfogat“: az a térfogat, melyet az adsorbens felszine és valamely potentialfelület együttesen bezár. E térfogatot egy gramm adsorbensre számítjuk  $\text{mm}^3$ -ekben. Minden potential-térfogatnak megfelelő egy bizonyos nivó-felület, tehát az  $\varepsilon$ -nak egy bizonyos értéke.

Egy bizonyos nivó-felülettől kifelé a potential mindenütt nulla. E nivó-felületnek megfelelő potential-térfogatot  $\varphi_m$ -mel jelöljük.

\*

Ha az feladatunk, hogy  $x$ -et, vagyis azt a mennyiséget számítsuk ki, melyet valamely anyagból egy bizonyos adsorbens,  $T$  hőmérsékletnél,  $p_x$  nyomásnál adsorbeált, akkor három függvényre van szükségünk.

1. Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény egy meghatározott, adsorbens + gázból álló rendszert a hőmérséklettől függetlenül jellemez. Bármely kísérletileg megfigyelt isothermából meghatározható. Közelebbit l. ugyanezen fejezetben A) alatt.

2. Az  $\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvény az adsorbenstől független, ellenben függ a  $p_x$ -től, és a  $T$ -től, mint parameterektől. Nem egyéb, mint az adsorbeált anyag állapotegyenletének a számítási módszerhez alkalmazott alakja. Az állapotegyenletből kiszámítható oly módon, hogy a

$$\frac{M}{\delta} \int \nu dp$$

$$\frac{RT}{p_x}$$

határozott integrált az integrálás felső határában szereplő  $\delta$  függvényének tekintjük, miközben  $T$  és  $p_x$  állandó értékkel szerepelnek. Közelebbit l. ugyanezen fejezetben B) alatt.

3. A  $\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvény a sűrűség eloszlását az adsorptiós térben ábrázolja. A fenti függvényekből  $\varepsilon$  kiküszöbölése által jön létre. Az  $\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvényekhez hasonlóan a  $\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvényekből is a függvényeknek kétszeresen végtelen raja van, t. i. minden  $p_x$  nyomásnak és minden  $T$  hőmérsékletnek megfelelően egy-egy ilyen függvény.

Miután az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvényből és a kérdéses  $p_x$  nyomáshoz és  $T$  hőmérsékletéhez tartozó  $\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvényből a megfelelő  $\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvényt meghatároztuk, a  $p_x$  nyomásnál és  $T$  hőmérsékletnél adsorbeált mennyiséget az

$$x = \int_{\varphi=0}^{\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$$

egyenletből nyerjük.<sup>1</sup> Közelebbit l. ugyanezen fejezetben C) alatt.

### A) Az $\varepsilon = f(\varphi)$ függvény.

a) Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámítása valamely, mélyen a kritikus hőmérséklet alatt mért isothermából.

Ez a számítási eljárás oly hőmérsékletekig alkalmazható, melyeknél az adsorbeált anyag telített gőzének sűrűsége, annak folyadékállapotban levő sűrűségének  $1/200$ -ad részét nem mulja felül. Az adsorptiós isothermának minden egyes  $(p_x, x)$  értékpárjából az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény egy értékpárját nyerjük az

<sup>1</sup> Egy lényegtelen tag elhanyagolására vonatkozólag l. Freundlich, Kapilarchemie, 1909, 93–94. oldal.

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\pi_T}{p_x} \quad \varphi = \frac{x}{\delta' T}$$

képletek segítségével, hol  $\pi_T$  jelöli az adsorbeált anyag telített gőzének nyomását,  $\delta' T$  pedig annak folyadékállapotban való sűrűségét  $T$  hőmérsékleten.

Ha pl. a szénsav valamely  $T = 195$  abszolút foknyi hőmérsékleten megfigyelt adsorptiós isothermjának egy pontja (adsorbens: faszén, megfigyelő: Travers)

$$p_x = 16.54 \text{ Hg./cm}, \quad x = 42.0 \text{ mg pro g adsorbens},$$

akkor a túlhűtött, amorph állapotra történt extrapolatio révén nyert  $\pi_T = 145$  Hg./cm és  $\delta' T = 1.25$  mg/mm<sup>3</sup> értékek felhasználásával

$$\varepsilon = \frac{1.985}{0.4343} \cdot 195 \cdot \log^{10} \frac{145}{16.54} = 840 \text{ cal.}$$

$$\text{és} \quad \varphi = \frac{42.0}{1.25} = 33.6 \text{ mm}^3,$$

mely értékek a szénsavra és az illető adsorbensre együttesen jellemző  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény egy pontját adják.

b) Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámítása valamely, nem mélyen a kritikus hőmérséklet alatt mért isothermából.

Mindenekelőtt az illető isotherma minden egyes ( $p_x$ ,  $x$ ) értékpárjából egy ideiglenes értékpárt számítunk ki az

$$\varepsilon = 4.57 T \cdot \log^{10} \frac{0.2785 T}{p_x (v - b)} - \frac{1083 a}{v} + \frac{1.985 T}{\frac{v}{b} - 1}, \quad \varphi = \frac{x}{\delta' T}$$

képletek segítségével. Az így nyert értékek a következő okokból szorulnak javításra:

1. Mivel számításba kell vennünk a gőzalakban adsorbeált mennyiséget, mely ritkán tesz ki 10%-nál többet. Erre vonatkozóan gyors közelítő számítás végezhető a következő módon. Fölkeressük  $\varphi$  azon értékeit, melyeknek  $\varepsilon$ -jai  $1.4 T$  cal.-val különböznek egymástól. Ezen nivó-fel-szineken a sűrűségek közel úgy viszonylanak egymáshoz, mint 1 : 2 : 4 : 8, stb. Két-két ily nivó-felszín között levő gőzmennyiség értékét a nivó-fel-szinek közt foglalt térfogat és a nivó-fel-szineken uralkodó sűrűségek számtani középá-rnyosának szorzata adja meg. Az ekként kiszámított gőzmennyiségeket össze-gezzük  $\varphi_m$ -tól kiindulva egészen a folyadék-fel-színig. Jelölje  $x'$  eme gőz-mennyiségek összegét, akkor  $\varphi$ -nek a fenti képlet szerint nyert nyers értékeit az  $(x - x') : x$  arányban kell kisebbitenünk. Ez az arány egy isotherma mentén csaknem állandó.

2. Mivel a folyadék összenyomhatóságát is tekintetbe kell vennünk. — A hydrostatika alapegyenlete az adott esetre alkalmazva azt mondja, hogy, ha a potential  $\Delta\varepsilon$ -nal nő, akkor a sűrűség megnövekedése százalékokban:

$$100 \frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{\delta \cdot \beta_T \cdot 10^6}{241.9 \cdot M} \Delta\varepsilon,$$



ahol  $\beta_T$  az ú. n. valódi compressibilitást jelöli az illető hőmérsékleten. — Egyenlő (100 vagy 200 cal.-nyi)  $\Delta\varepsilon$ -okkal haladunk fölfelé és az 1. alattihoz hasonló módon meghatározzuk az adsorbeált rétegnek azt a többlettartalmát ( $x''$ ), mellyel az a folyadék összenyomhatóságánál fogva bir. Végül az 1. szerint javított  $\varphi$  értékeit az  $(x-x'') : x$  arányban megkisebbitve, nyerjük a potentialtérfogat végleges és helyes értékeit.<sup>1</sup>

c) Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámítása valamely, a kritikus hőmérséklet fölött mért isothermából.

Polányi elmélete eredetileg nem foglalt magában oly számítás<sup>1</sup> módszert, mellyel az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény valamely a kritikus hőmérséklet fölött mért isothermából meghatározható volna. Egy ily számítási módszere, azonban számos esetben nagy szükség van, mert az adsorptió mérések szerzői a gázok nagy részét csak kritikus hőmérsékletük felett vizsgálták meg. Figyelemre méltó ezenkívül, hogy az adsorptió mérések kísérleti hibái legkisebbek a kritikus hőmérséklet környékén; kevés alatta, de még inkább kevés fölötte. (L. a III. fejezetet.) Végül tekintetbe jön még, hogy az a) és b) alatti számítási módszerek alkalmazásánál a nedvesítésnél végzett felületi feszültség munkát elhanyagoljuk. A kritikus hőmérséklet fölött nincs felületi feszültség és így nincs meg annak a veszélye sem, hogy ily módon érdemleges mennyiségeket hanyagolunk el. Az új számítási módszer az alábbiakban kifejtendő megfontolásokon alapszik.

Tekintsük meg az 1. ábrát,<sup>2</sup> mely a sűrűségeloszlásnak, vagyis a  $\delta = [h(\varphi)]_{p_x = \text{const.}}^{T = \text{const.}}$  függvénynek a kritikus hőmérséklet fölött jellegzetes

menetét tünteti fel. Látjuk, hogy az adsorbenst közvetlenül érintő gágréteg sűrűsége ( $\varphi = 0$ -nál) megközelíti az illető anyagnak lehetséges legnagyobb sűrűségét. Ez a sűrűség van der Waals szerint:

$$\delta \frac{p}{T} = \frac{\infty}{0} = \frac{M}{22411 \cdot b}.$$

Ez annak a körülménynek tulajdonítható, hogy nem túl magasan a kritikus hőmérséklet fölött az  $\int p \cdot dv$  értéke az adsorptió potential maximális értékét, mely az adsorbenst közvetlenül érintő gágrétegben uralkodik, csak oly mértékű összenyomásnál éri el, melynek nagyságrendje 1000 : 1. Miként az ábrán látható, az adsorbenstől eltávolodva a sűrűség eleintén csak lassan fogy. Később a sűrűség meredekebben esik le és a sűrűségeloszlást érzékeltető görbe domború görbületből homorú görbületbe megy át. *I* az inflexiósi pont. Látjuk továbbá, hogy az *ABCG* nyelvalakú terület, mely az *GCDEG* területet az *GABCEG* derékszögű négyszöggé egészíti ki, majdnem ugyanakkora, mint az *GEFG* ugyancsak nyelvalakú terület. Ebből következik, hogy az adsorbeált mennyiség megközelítő kiszámítása céljából úgy vehetjük, mintha az adsorbeált anyag állandó,  $M/22411 b$  értékű sűrűséggel az *G* vagy *I* pontnak megfelelő potential-térfogatban volna jelen.

<sup>1</sup> Igen közel (5—10 foknyira) a kritikus hőmérséklethez, úgy az adsorbeált gőzmennyiségnek, mint pedig az összenyomhatóságnak megfelelő helyesbítések nagyobbak, semmint hogy az *A) b)* alatt leírt számítási módszer alkalmazható volna. Ilyenkor az *A) c)* alattihoz hasonló módon járunk el.

<sup>2</sup> 119. oldal. — Az ábrák és a táblázatok nyomda-technikai okokból kissé alkalmatlan helyre kerültek.

Ha viszont ismert adsorbeált mennyiséghez azt a potential-térfogatot keressük, melynek megfelelő nivó-felszinen a sűrűség meredeken leesik, akkor a következő közelítő képletet alkalmazhatjuk:

$$\varphi = \frac{x}{M} = \frac{22411 x b}{22411 b M}$$

A hozzátartozó adsorptiós potential számára célszerűnek bizonyult a következő képlet:

$$\varepsilon = 4.57 T \log^{10} \frac{0.14 T}{p_x \cdot b} \cdot *$$

A tapasztalat azt mutatja, hogy az  $\varepsilon$  és a  $\varphi$  ezen képletekből nyert ideiglenes értékei oly görbét határoznak meg, mely a helyes görbétől nem nagyon különbözik. E görbét a következő módon javíthatjuk.

Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény nyers értékeiből, melyeket a fenti képletek szerint nyertünk, az  $\varepsilon = [g(\delta)]$  függvények megfelelő parameterekké

ellátott alakjaiból kiszámítjuk, a számítás alapjául szolgáló isotherma több pontját, úgy, a mint azt jelen fejezet bevezető szakaszában elmondtuk. Az adsorbeált mennyiségnek ekként nyert nyers értékei ( $x_{ny}$ ) a kísérletileg megfigyelt értékekhez ( $x_{mf}$ ) bizonyos arányban állanak. Ha most a potential-térfogat megfelelő nyers értékeit elosztjuk ezzel az arányszámmal, akkor annak helyesbített értékeihez jutunk:

$$\varphi_{hb} = \varphi_{ny} \cdot \frac{x_{mf}}{x_{ny}}$$

Ha pl. egy a fenti képletek szerint számított értékpár (Homfray  $T = 195^0$ -os argon-isothermájából)

$$\varepsilon = 3825 \text{ cal}, \quad \varphi_{ny} = 0.70 \text{ mm}^3$$

és ha az e ponthoz tartozó nyomásnak megfelelő adsorbeált mennyiséget

$$x_{ny} = 2.52 \text{ mg-nek}$$

találtuk, míg Homfray valójában

$$x_{mf} = 2.71 \text{ mg-ot}$$

figyelt meg, akkor az előbb ismertetett módon azt találjuk, hogy:

$$\varphi_{hb} = 0.70 \cdot \frac{2.71}{2.52} = 0.75 \text{ mm}^3.$$

Hasonlóan helyesbítjük az adsorptiós térfogat összes nyers értékeit. Az ekként helyesbített görbe ellenőrzéseül kiszámítjuk belőle újból a számi-

\* Még használhatóbbak, de kissé bonyolultak a következő ugyancsak tapasztalati képletek:

$$\varphi = \frac{22400 x b}{M \left( 2 - \sqrt{\frac{T}{T_{krit}}} \right)} \quad \text{és} \quad \varepsilon = 4.57 T \cdot \log^{10} \frac{0.14 T}{p_x b} \left( 2 - \sqrt{\frac{T}{T_{krit}}} \right),$$

melyek az inflexiós pontra vonatkozó bizonyos megfontolásokról folynak ( $T_{krit}$  a kritikus hőmérséklet).

tás alapjául szolgáló isotherma néhány pontját. Az eltérés a számítás és megfigyelés között most már lényegesen kisebb lesz. A két érték viszonyának megfelelően ismét helyesbítjük a már egyszer helyesbített  $\varphi$ -értékeket. E másodszori helyesbítéssel közelítő eljárásunk be van fejezve, mert az ekként helyesbített értékek oly hirtelen összetartó sort adnak, hogy egy harmadszori helyesbítésre soha sincs szükség.

Ezen közelítő eljárás hirtelen összetartása (convergentia) onnan ered,

hogy az  $x = \int_{\varphi=0}^{\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$  integrál értéke a kritikus hőmérséklet fölött, ehhez

közel, úgyszólván csakis attól függ, hogy a sűrűségek meredek leesése mekkora  $\varphi$  térfogatnál történik. Másrészt ez a hirtelen összetartás, még inkább, azonban ezen számítási módszer hasonlósága a *b)* alatt leírt számítási módszerhez, mellyel  $T = T_{krit}$  esetében (egy lényegtelen tényezőtől eltekintve) azonossá is válik, annak bizonyítékául tekintendő, hogy az itt leírt módszer szerint nyert  $\varepsilon = f(\varphi)$  görbék a keresett függvényt helyesen adják vissza.

Hogy a leírt számítási módszer helyességéről e közvetett, „belső” bizonyítékokon kívül közvetlenül is meggyőződjem, az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvényt ugyanazon isotherma-sorozatnak úgy a kritikus hőmérséklet alatt, mint a kritikus hőmérséklet fölött mért isothermáiból több esetben meghatároztam és azonos görbékhez jutottam.

Jelen számítási módszer az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvénynek csak oly isothermákból való meghatározására szolgálhat, melyeknek kísérleti hőmérséklete az adsorbeált anyag kritikus hőmérsékletének 1.2—1.6-szeresét nem múlja fölül, feltéve, hogy a legnagyobb nyomások, melyeknél még mérések eszközöltettek, az 1 atm. nagyságrendjében vannak. Ezidőszent nem ismeretes még oly kifogástalan számítási módszer, mely az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvénynek magasan a kritikus hőmérséklet fölött mért isothermáiból való teljes és biztos meghatározását lehetővé tenné.

### B) Az $\varepsilon = [g(\delta)]_{p_x = \text{const.}}^T = \text{const.}$ függvény.

Az a körülmény, hogy a folyadék összenyomhatósága és telített gőzének sűrűsége mélyen a kritikus hőmérséklet alatt kicsiny, megengedi, hogy az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{p_x = \text{const.}}^T = \text{const.}$$

függvénynek csupán azt a pontját vegyük figyelembe, melyet az

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\pi_T}{p_x}; \quad \delta = \delta'_T$$

képletek határoznak meg. Ha  $\varepsilon$  nagyobb annál az értéknél, amely e képletek elsejéből adódik, akkor  $\delta$  ugyancsak  $\delta'_T$ -vel, ha pedig kisebb, akkor  $\delta$  a nullával vehető egyenlőnek.

Ha a gőzsűrűség a folyadék sűrűségének  $1/200$ -ad részét meghaladja, de annak  $1/4$ -ed részét el nem éri, akkor a *A) b)* alatt leírt módhoz hasonlóan járunk el. Kiszámítjuk t. i. előbb az adsorbeált mennyiség nyers

értékét, melyhez az összenyomhatóság és a gőzsűrűség elhanyagolásával az első bekezdés szerint jutunk. Az így nyert értéket a valóságos összenyomhatóság és az adsorbeált gőzmennyiség tekintetbe vételével helyesbítjük.

Minden más hőmérsékleten (sőt célszerűen a kritikus hőmérséklet alatt lévő ezen „átmeneti szakaszban“ is) az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvény meghatározása céljából az  $\varepsilon$  és  $\delta$  változóknak több összetartozó értékét kell meghatározni.

A számítás alapjául szolgáló állapotegyenlet, vagy a nyomás és hozzátartozó térfogatok valósággal megfigyelt adatai, vagy pedig egy egyenlet alakjában lehet ismeretes. Az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvény meghatározásához szükséges  $\int v dp$  helyes értékei csak tényleg megfigyelt  $v$  és  $p$  értékekből nyerhetők. Csak ily megfigyelések hiányában fogunk valamely analitikai alakba öntött állapotegyenletet használni, első sorban van der Waals-ét.

Előbbi esetben a  $p-v$ -diagramm graphikus integrálása vezet célhoz, a második esetben  $\varepsilon$  és  $\delta$  összetartozó értékeit az

$$\varepsilon = 4.57 T \cdot \log^{10} \frac{0.2785 T}{p_x (v-b)} - \frac{1083 a}{v} + \frac{1.985 T}{b} - 1,$$

$$\delta = \frac{M}{22411 \cdot v}$$

képletekből számítjuk ki.<sup>1</sup>

Mindkét esetben a nyert értékpárokat célszerű táblázatokba foglalni, például:

1. táblázat.<sup>2</sup>

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

T = 293

p<sub>x</sub> = 32.4 Hg. cm

$\delta$ mg/mm <sup>3</sup> ...	0.538	0.508	0.484	0.446	0.352	0.099	0.045	0.010	0.005
$\varepsilon$ cal. ....	4020	3630	3355	3070	2735	2590	2395	1675	1305

<sup>1</sup> Ha A m a g a t  $p-v$ -diagrammjaival dolgozunk, melyek  $p = 50$  atmosphaeránál kezdődnek, és az első 50 atmosphaerán belül van der Waals állapotegyenletét használjuk, akkor ennek  $a$  állandója olyképp helyesbítendő, miként azt az  $a = v^2 \left( \frac{T}{273(v-b)} - p \right)$  egyenlet megkívánja, ha  $v$  helyébe az 50 atmosphaeránál mért értéket és  $p$  helyébe 50-et helyettesítünk. Ellenkező esetben  $\varepsilon$  kiszámításánál egy 200 caloriára emelkedhető hibát követünk el.

<sup>2</sup> Ha egy bizonyos  $p_x$  nyomáson  $\varepsilon$  értéke egy bizonyos  $\delta$  sűrűségnek megfelelően már egyszer meg van határozva, akkor az ugyanazon sűrűséghez tartozó adsorptionspotenciált ugyanazon hőmérsékleten, valamely más  $p_x$  nyomásnál

$$\Delta\varepsilon = R T \ln \frac{p'_x}{p_x} \quad \text{hozzáadásával nyerhetjük.}$$

C) A  $\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$  függvény és a  $\int_{\varphi=0}^{\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$  integrál.

Mint azt az „Általános tájékoztatás“ című szakasz 3. pontjában mondtam, a

$$\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvény az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvényből és az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvényből  $\varepsilon$  kiküszöbölése által nyerhető. Ez a kiküszöbölés graphikusan akként történik, hogy fölkeressük  $\delta$  minden egyes értékéhez az  $\varepsilon$ - $\delta$ -táblázatokból a hozzátartozó  $\varepsilon$ -értékeket és ez utóbbiakhoz az  $\varepsilon$ - $\varphi$ -diagramból a hozzátartozó  $\varphi$ -értékeket, A  $\delta$  és  $\varphi$  ekként nyert összetartozó értékei egy coordinata-rendszerben ábrázolva a

$$\delta = [h(\varphi)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvény geometriai képét nyújtják. Ez a görbe az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvényt ábrázoló görbéhez hasonló lefutást mutat, ami az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény monoton voltától ered.

Az egész számítás végső eredményeként az  $\int_{\varphi=0}^{\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$  graphikus úton

való meghatározása (pld. planimeterrel) az adsorbeált mennyiség keresett értékéhez vezet.

### III. A KISÉRLETI ANYAG.

#### A kísérletek kiválogatása.

Jelen munka felöleli az előttem ismeretes összes újabb gáz-adsorptiós méréseket, amennyiben az illető mérés-sorozat több mint egy (nem egyenes vonalú) isothermát tartalmaz. Nevezetesen feldolgoztam Homfray<sup>1</sup> munkáját a CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> és Ar adsorptiójáról, továbbá Titoff<sup>2</sup> meghatározásait CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> és NH<sub>3</sub> adsorptiójáról és Richardson-ét<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> és NH<sub>3</sub> adsorptiójáról, — valamennyi faszénen (kókuszdiószén). Feldolgoztam továbbá Patrick<sup>4</sup> méréseit a CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> és NH<sub>3</sub> adsorptiójáról kovaszgélén, habár ezek szigorúan véve a vizsgálat tárgyát tevő elmélet keretén kívül esnek, miután az csak szilárd adsorbensekre vonatkozik. Ezzel tehát Polányi elméletének a nem duzzadó gélekre való kiterjesztését kísérletem meg.

<sup>1</sup> Homfray: Zeitschr. d. phys. Ch. 74, (129), 1910.

<sup>2</sup> Titoff: i. h. 1. old.

<sup>3</sup> Richardson: Journ. Amer. Chem. Soc. 39, (1828-48), 1917.

<sup>4</sup> Patrick: Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure. Dissertation. Göttingen, 1914.

Chappuis<sup>1</sup> és Travers<sup>2</sup> régebbi, meglehetősen hiányos adatait nem dolgoztam fel, mert azokat a fönti szerzők tökéletesebb eszközökkel végzett mérései révén elavultaknak kellett tekintenem.

### A szénsav adsorptiója szénen és a kísérleti hibák megvitatása.

A kísérleti hibák megítélése és mérlegelése döntő fontosságú minden következtetésre, mely a számítás és a kísérlet által nyert értékek összehasonlításából vonható. Ezért fontos, hogy a gázok adsorptiójának kérdésében is tájékozódjunk a kísérleti hibákról.

Rendszertelen kísérleti hibák fölismerése csak az esetben okozhat nehézségeket, ha a kérdéses kísérleti sorozat túl kevés adatot nyújt; ellenkező esetben ily hibák az elmélet szolgáltatta értékektől való rendszertelen eltérésekben mutatkoznak.

Rendszeres kísérleti hibák ezzel szemben csak az által fedhetők föl, hogy a méréseket más és más kísérleti módszerrel megismételjük. Szerencsés véletlennek mondhatjuk tehát, hogy a szénsavnak faszénen való adsorptióját nagyjából azonos mérési határok között három szerző is megmérte (Titoff, Homfray és Richardson) s mi több, a szerzők által használt mérési módszerek összehasonlításánál eltért egymástól.<sup>3</sup>

Hogy e mérési sorozatok összehasonlításánál és megítélésénél egyzersmind az elmélet szempontja is érvényesülhessen, előrebocsátom számításom eredményét:

A 2., 3. és 4.<sup>4</sup> ábrán látható, egész vonallal kihúzott görbéket számítás útján nyertem, a megjelölt pontok pedig az isothermák egyes megfigyelt pontjai; a 2., 3. és 4. táblázat az ábrázolt számokat tartalmazza. Az  $\varepsilon = f(\varphi)$ -függvény meghatározására a  $T = 273^0$ -on mért isothermák szolgáltattak, miért is azoknak értékeit szögletes zárójelbe tettem. Állapot-egyenletül A magat  $p$ - $v$ -táblázatait szolgáltattak, csak a kritikus hőmérsékleten alul a „gőz-correctio“<sup>5</sup> kiszámításához és a kritikus hőmérsékleten felül az

$$\varepsilon = [g(\delta)]_{\substack{p_x = \text{const.} \\ T = \text{const.}}}$$

függvénynek 50 atmosphaeránál kisebb nyomásokhoz tartozó értékeinek kiszámításához<sup>6</sup> vettem van der Waals egyenletét segítségül. Az „összenyomhatósági correctio“<sup>7</sup> kiszámításánál A magat méréseit magasabb nyomásokra voltam kénytelen extrapolálni. Mindezen körülmények, továbbá a használt gőznyomás adatok<sup>8</sup> bizonytalanságának megbecsülése alapján, a hibahatárokat a számított értékek  $\pm 4^0$ -ában jelölhetem meg. Ezekből a bizonytalanságokból eredő esetleges eltérések egy-egy isotherma mentén rendszeresek lesznek.

Az ábrák és a táblázatok a következő képet nyújtják: Titoff-nál csak a  $T = 303$ -as isotherma rendszeres eltérései esnek némileg kívül a számítás hibahatárain, lévén azok átlaga ennél az isothermánál  $\pm 13^0$ o.

<sup>1</sup> Chappuis: Wied. Ann. 8, (1) 1879; 12, (161) 1881 és 19 (21), 1883.

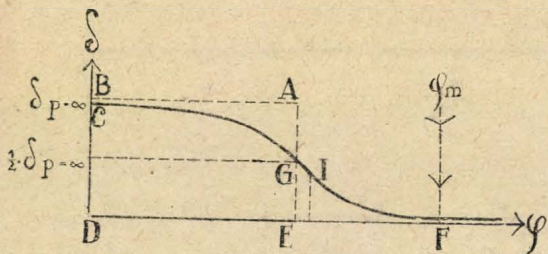
<sup>2</sup> Travers: Proc. Roy. Soc. 78 A, (9), 1906.

<sup>3</sup> L. alább. — <sup>4</sup> L. a 122. oldalon. — <sup>5</sup> L. a 112. oldalon alul 1. alatt.

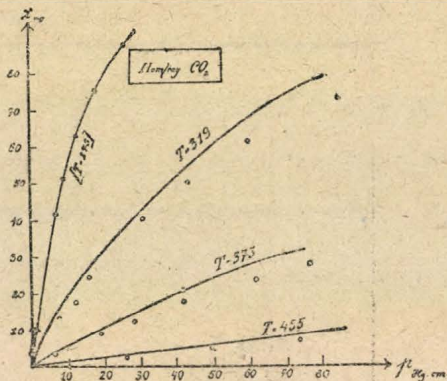
<sup>6</sup> L. a 116. oldal 1. jegyzetét.

<sup>7</sup> L. a 112. oldalon alul 2. alatt.

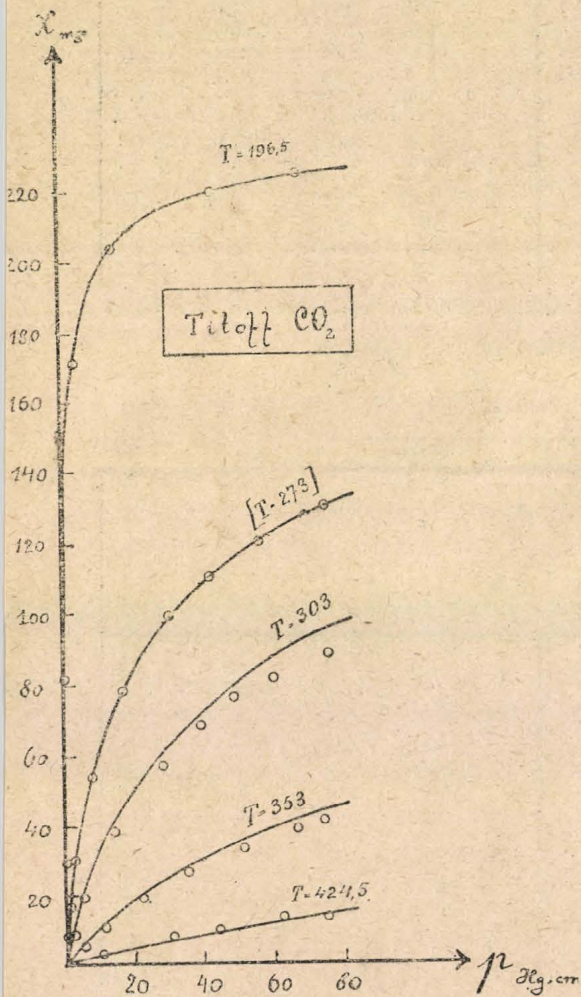
<sup>8</sup> Az összes használt állapot-adatok Landolt és Börnstein phys.-chem. táblázataiból vett újabb meghatározások értékei.



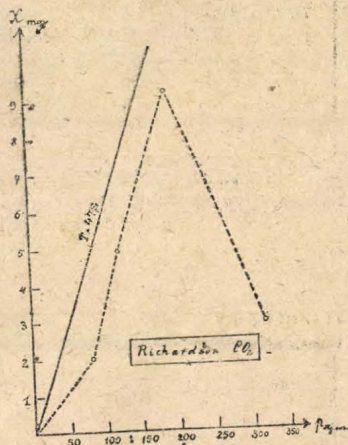
1. ábra.



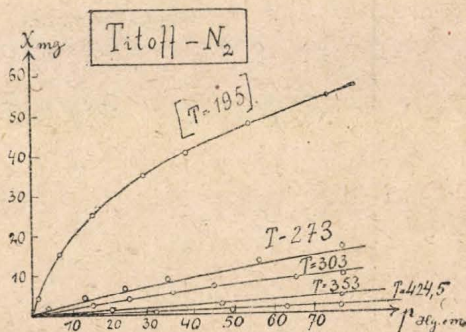
3. ábra.



2. ábra.



5. ábra.



7. ábra.

2. táblázat.

Titoff

Állapotegyenlet: A m a g a t.

CO<sub>2</sub>

$\varepsilon$ cal. ....	6260	4920	4380	3705	2950	2050	1060	0	
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	5	10	25	50	100	150	183	
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %
196·5	0·03	30·2	48·1	+60*	303	0·13	1·0	1·2	+ 20
	0·18	82·2	87·2	+ 7		5·07	20·4	22·0	+ 8
	4·13	171	171	0		28·3	57·1	63·2	+ 11
	16·86	206	206	0		62·2	81·8	92·4	+ 13
	48·31	221	221	0	353	0·43	0·56	1·5	-170*
	69·10	226	226	0		12·1	11·5	12·3	+ 7
273 **	0·05	1·6	[1·6]	—	424·5	35·6	25·8	27·6	+ 7
	1·09	16·8	[16·8]	—		74·0	41·3	44·3	+ 7
	8·30	54·9	[54·9]	—		1·61	0·29	0·26	— 10
	31·6	99·3	[99·3]	—	10·5		2·16	2·05	— 5
	58·9	121	[121]	—	31·9		6·23	5·9	— 5
	75·5	130	[130]	—	74·8	14·7	14·0	— 5	

\* Durva kísérleti hibán alapuló, teljesen elüthető értékek. Magasabb nyomásoknál az egyezés tökéletes.

\*\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámítására szolgált isotherma.

3. táblázat.

Homfray

Állapotegyenlet: A m a g a t.

CO<sub>2</sub>

$\varepsilon$ cal. ....	6100	5300	4470	3860	3420	2500	2390	0	
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	2·56	7·22	15·6	25·1	78	93	189	
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %
273*	6·0	41·4	[41·4]	—	373	6·1	3·2	3·7	+ 16
	12·3	62·9	[62·9]	—		18·8	8·8	10·5	+ 19
	24·2	87·6	[87·6]	—		42·1	17·4	20·4	+ 17
				76·7		28·0	33·6	+ 20	
319	7·0	12·65	16	+ 26	455**	25·1	2·6	2·8	+ 8
	12·1	18·1	23	+ 27		48·8	4·9	5·5	+ 12
	15·1	24·6	27	+ 11		73·6	7·1	8·3	+ 17
	30·5	40·3	43·5	+ 8					
	43·6	50·0	55·0	+ 10					
	59·7	60·7	67·2	+ 11					
84·2	72·5	80	+ 10						

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításául szolgált.

\*\* A kísérleti hibák az isotherma görbületén mutatkoznak; az isothermának ezen a hőmérsékleten már csaknem egyenes vonalúnak kell lennie.



Ez az eltérés lényegtelennek tekinthető, mert még akkor sem tulajdoníthatnánk neki elvi fontosságot, ha nagyobb volna, miután csak egyetlenegy isothermánál s a *görbe-csoport* közepén mutatkozik. A két helyen ( $T = 196.5$ ,  $p_x = 0.03$  Hg. cm. és  $T = 353$ ,  $p_x = 0.43$  Hg. cm.) előforduló rendszeretlen eltérések nagyok ugyan, de gyakori, hogy egyes értékek egészen elütnek az isotherma szabályos menetétől, miként az az 5. ábrán<sup>1</sup> látható, melyen a tört vonal Richardson  $T = 473^0$ -os szénsav-isothermájának értékeit köti össze. Hasonló példákra még alább fogunk akadni.

4. táblázat.

Richardson

Állapotegyenlet: A m a g a t.

CO<sub>2</sub>

$\varepsilon$ cal. ....	5700	3730	2510	1685	1225	0
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	18	69	108	125	154

$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$
209	1.3	84.7	99	+ 17	343	21.7	18.2	18.2	0
	10.0	124	150	+ 21		45.8	31.8	33.8	+ 6
	34.8	170	164	- 4		109	51.3	57.6	+ 12
	82.9	198	174	- 12		168	61.7	69	+ 12
	153	206	177	- 14		234	69.5	77	+ 11
230	0.6	42.1	22.7	- 46	373	281	76.5	82	+ 7
	3.2	84.2	81.0	- 4		36.8	14.6	15.7	+ 7
	16.6	122	123	+ 1		69.3	24.3	26.4	+ 8
	56	163	145	- 11		139	37.4	42.5	+ 14
	118	182	154	- 15		262	48.6	60	+ 23
	182	190	161	- 15		305	54.0	63	+ 17
273*	2.4	22.6	[22.6]	-	418	59.2	7.92	11.2	+ 42
	5.4	42.0	[42.0]	-		97.1	13.6	17.9	+ 32
	22.6	81.7	[81.7]	-		169	20.9	27	+ 30
	62.6	111	[111]	-		229	21.9	36	+ 64
	136	132	[132]	-		290	24.6	43.8	+ 78
	245	149.5	[149.5]	-					

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

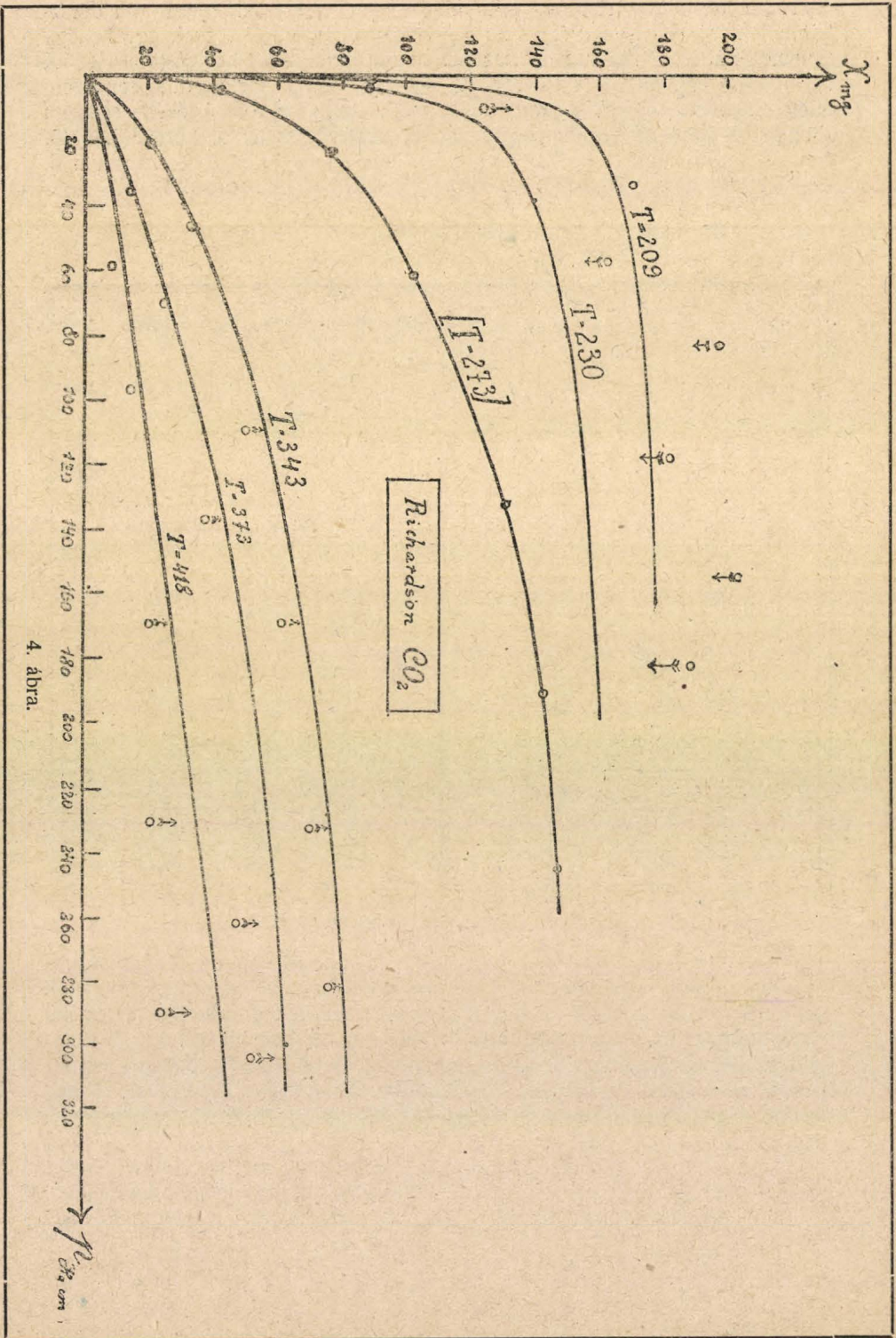
Titoff  $T = 196.5^0$ -tól  $T = 424.5^0$ -ig kiterjesztett mérései tehát arra a következtetésre vezetnek, hogy a szénsav faszénen való adsorptiójának jelenségét Polányi elmélete mennyiségileg és minőségileg helyesen tünteti fel.

Némileg más képet mutatnak Homfray és még inkább Richardson mérési sorozatai. Többé-kevésbé kiterjedt rendszeres eltérések mutatkoznak itt, melyek a számítás hibahatárain kívül esnek: ugyanis az adsorbeált mennyiségek növekedő hőmérsékleteknél gyorsabban csökkennek, mint ezt az elmélet kívánja.

Fölmerül az a kérdés, vajjon ezen eltéréseknek elvi jelentőséget kell-e tulajdonítanunk, avagy sem? E kérdést a következő megfontolások döntsék el:

1. Lehetetlenségnek látszik, hogy a szénsavnak szénen való ad-

<sup>1</sup> L. 119. oldal.



4. ábra.

sorptiója, mely Titoff kísérletei esetében megfelel a vizsgálat tárgyát tevő elmélet követelményeinek, más szerzők kísérleteinél lényegesen más jelenség legyen ;

2. Homfray-nál tulajdonképen csak a  $T = 273$  és  $T = 319$ -es isothermák között van eltérés, amennyiben a  $T = 319$ -nél,  $T = 373$ -nál és  $T = 455$ -nél mért isothermák körülbelül ugyanazt az eltérést mutatják (t. i.  $+15\%$ , illetve  $+18\%$ , illetve  $+12\%$ , úgy hogy ez isothermák között igen jó egyezést állapíthatunk meg ;

3. Homfray és Richardson mérései semmiben sem mutatnak

5. táblázat.

Titoff

Állapotegyenlet:  $A m a g a t$ .

$N_2$

$\varepsilon$ cal. ....	4460	3850	3640	2990	2450	2060	1000	0
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	1.53	3.08	14.4	39.7	68.2	120	145

$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
194*	0.15	0.1815	[0.1815]	—	353	1.14	0.056	0.065	+ 15
	0.46	1.12	[1.12]	—		2.66	0.144	0.15	+ 4
	1.25	4.34	[4.34]	—		9.18	0.541	0.52	— 4
	6.64	15.1	[15.1]	—		19.89	1.126	1.13	0
	14.95	25.0	[25.0]	—		47.09	2.50	2.67	+ 7
	38.84	41.8	[41.8]	—		77.01	3.98	4.37	+ 10
	74.06	54.4	[54.4]	—					
273	0.43	0.14	0.12	— 14	424.5**	1.89	0.0464	0.045	— 3
	3.93	1.23	1.1	— 11		8.34	0.177	0.20	+ 12
	22.94	6.36	5.7	— 10		19.44	0.396	0.47	+ 18
	77.46	16.3	15.0	— 8		49.42	0.968	1.18	+ 22
						77.07	1.466	1.84	+ 25
303	0.86	0.103	0.1	— 3					
	6.45	0.958	0.92	— 4					
	23.96	3.48	3.40	— 2					
	45.54	6.20	6.11	— 1					
	75.23	9.37	9.70	+ 4					

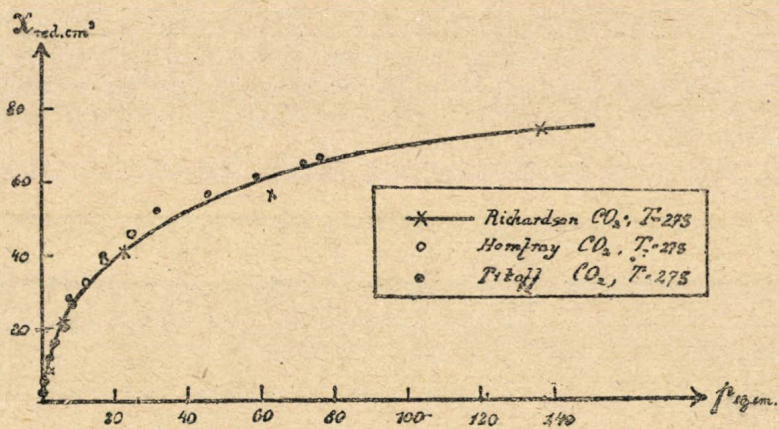
\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításául szolgált.

\*\* Alacsony nyomásokon a megegyezés jó ; az egyenesvonalúságtól való eltérés a nyomással együtt növekedő hibát jelent.

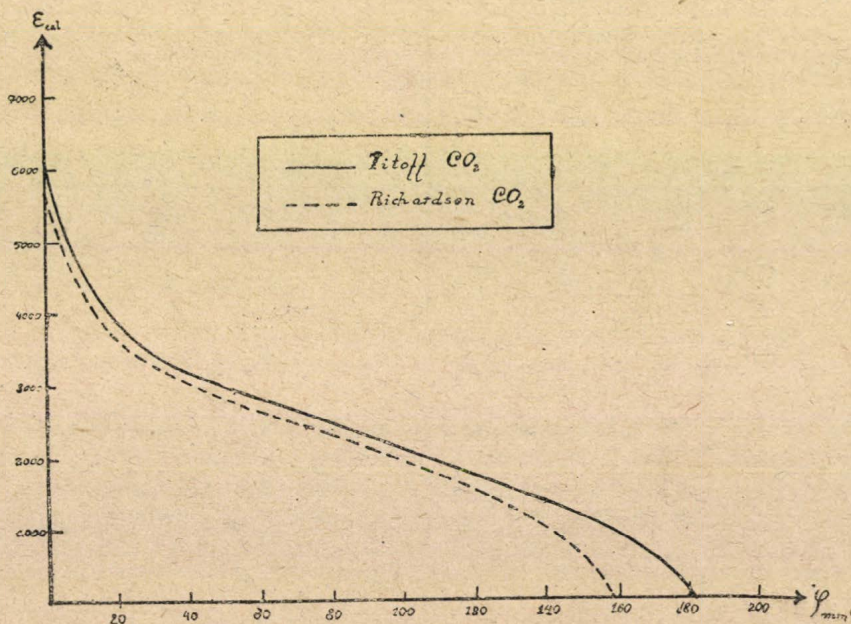
arra, mintha az általuk vizsgált esetben az adsorptió lényegesen más jelenség lett volna, mint Titoff-nál. Ellenkezőleg az abszolút értékek összehasonlítása, — különösen a  $T = 273^0$ -os isothermánál (6. ábra),<sup>1</sup> — azt a föltűnő tényt mutatja, hogy abszolút értékeik alig néhány százaléknnyira térnek el egymástól. Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvényeket ábrázoló görbék is ennek megfelelően igen közel esnek egymáshoz, mint ezt a 6. a) ábra<sup>1</sup> tanúsítja, melyen Homfray görbéje az ábrázolt két görbe közt nyerne elhelyezést.

A három szerző méréseinek alapjául, tehát nyilván olyannyira hasonló kísérleti anyag szolgált, hogy méréseik egymás kölcsönös ellenőrző kísérleteinek tekinthetők, s ez által azok lényegbeli különbözősége teljesen ki van zárva.

<sup>1</sup> A következő oldalon.



6. ábra.



6a. ábra.

4. Titoff meg Homfray és Richardson eredményei között mutatkozó eltéréseknek megfelelőleg az általuk követett kísérleti eljárás is különböző volt. Titoff állandó hőmérsékleten bocsátott az adsorbenshez újabb és újabb gázmennyiségeket, ami által az egyensúlyt mintegy az isotherma mentén tolta el; Homfray és Richardson ezzel szemben mérési sorozataiknál ugyanazon mennyiségű gáz és adsorbensből álló rendszer

6. táblázat.

Homfray                      Állapotegyenlet:  $A m a g t.$                        $N_2$

$\varepsilon$ cal. ....	4320	3775	3170	2620	2000	0			
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	5	15	30	70	171			
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
83	1.3	69.0 *	114	+ 65	273	7.2	2.01	2.2	+ 10
	3.3	106 *	119	+ 12		17.3	4.75	5.1	+ 7
	34.3	119 *	129	+ 8		22.9	5.77	6.8	+ 18
				31.2		7.82	9.3	+ 19	
195 **	1.4	6.65	[12.6]	+ 47	51.0	11.3	14.1	+ 25	
	4.6	18.9	[20.2]	+ 7	82.5	15.6	21.8	+ 40	
	13.5	31.1	[31.1]	0	373	34.7	1.05 ***	2.04	+ 94
	25.3	42.8	[40.2]	0	79.3	2.62 ***	4.15	+ 58	
51.8	53.7	[53.7]	0						

\* Csak tájékoztató értékek, a kísérletek szerzője szerint.

\*\* Ez az isotherma szolgált az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául.

\*\*\* A kísérleti hibák az egyenesvonalúságtól való eltérésben nyilvánulnak meg.

7. táblázat.

Homfray                      Állapotegyenlet:  $A m a g t.$                        $C_2H_4$

$\varepsilon$ cal. ....	7100	4440	3715	3025	2550	1500	0		
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	31	61.2	92	113.5	151	192		
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
273	7.0	50.0	47.5	- 5	373	3.4	4.1	4.4	+ 7
	16.8	63.2	60.7	- 4		15.2	13.2	14.0	+ 6
	61.6	81.6	78.6	- 4		32.4	20.6	20.9	+ 2
				44.8		25.0	26	+ 4	
293 *	1.5	17.7	[17.7]	-	66.8	30.2	32	+ 6	
	7.9	38.6	[38.6]	-	455	22.0	3.63	4.48	+ 23
	22.0	53.8	[53.8]	-	47.5	7.12	8.1	+ 14	
	68.5	69.9	[69.9]	-	84.1	11.1	16.0	+ 44	

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

## 8. táblázat.

Homfray

Állapotegyenlet: van der Waals.

CO

$\varepsilon$ cal. ....	4840	4100	3650	3035	2210	1450	0		
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	5	10	25	100	150	181		
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$
195*	0.6	8.2	7.8	-5	273	7.3	3.1	4.0	+30
	4.0	25.8	24	-8		18.0	6.9	8.1	+17
	7.5	34.9	34	-3		30.4	10.4	11.1	+7
	14.8	46.1	46	-1		54.0	15.9	17.0	+7
	44.2	65.6	65	-1		88.2	21.9	22	+2
239.4*	10.1	11.35	11.4	0	373	45.3	1.9	2	+10
	18.8	18.6	18	-4					
	32.0	25.7	26	-1					
	43.0	27.9	30	+7					
	54	31.6	33	+5					
	67	35	36	+4					

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény a  $T = 195^0$  és  $239.4^0$ -os isothermák által szolgáltatott pontok kiegyenlítéséből jött létre.

## 9. táblázat.

Homfray

Állapotegyenlet: van der Waals.\*

CH<sub>4</sub>

$\varepsilon$ cal. ....	5230	4840	4165	3600	3230	3100	2600	0	
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	2.2	8.6	15	31	35.4	65	179	
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$
240	3.6	9.11	8.0	-12	293**	4.0	1.94	[1.94]	—
	7.6	14.2	11.8	-17		12.7	5.15	[5.15]	—
	13.2	19.0	15.0	-21		35.5	10.7	[10.7]	—
	17.0	26.0	21	-21		49.7	13.1	[13.1]	—
	33.0	28.1	23	-20		64.0	15.2	[15.2]	—
							79.5	17.3	[17.3]
					455	31.3	0.26	0.85	+230
						62.6	0.96	1.63	+70

\* Van der Waals állandóit a kritikus adatokból számítottam, mert a folyékony metán sűrűségi adatai nem állottak rendelkezésemre.

\*\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

\*\*\* Ez az érték a megkívánt egyenesvonalúságtól való nagymértékű eltérése folytán minden súlyát elveszti. L. a 11. ábrát, mely ezt az isothermát nagyobb lépésben ábrázolja.

hőmérsékletét változtatták, ami által egy kísérletben több isotherma egy-egy pontját nyerték.

Utóbbi két szerző ismételten küzdött az adsorptió *ál-egyensúlyként* ismert jelenséggel, ami talán az alkalmazott mérési módszeren, vagy talán annak kezelési módján mulik. Homfray összes alacsony hőmérsékleten mért értékeit megbízhatatlannak tartja és az illető isothermák menete valóban teljesen szabálytalan, rendetlen.<sup>1</sup> Richardson tovább megy s még

10. táblázat.

Homfray                      Állapotegyenlet: van der Waals.                      Argon

$\varepsilon$ cal.....	4100	3825	3400	3020	2630	1615	0
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....	0	0.75	3.6	8.6	18	77	116

$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
83*	1.7	118	160	+ 36	236	30.96	21.3	21	- 1
	37.9	138	162	+ 17		41.70	25.7	26	+ 2
	41.0	166	165	- 1		56.84	30.7	32	+ 5
				81.50		39.5	41	+ 4	
145*	0.4	6.8	26	+ 280	273	8.16	2.43	2.1	- 12
	0.6	9.1	33	+ 260		19.70	5.68	5.6	- 1
	1.3	18	46	+ 155		26.60	7.66	7.5	- 2
	3.6	75	73	- 3		58.00	14.4	15.0	+ 4
	22.8	103	125	+ 21		79.70	18.7	20	+ 5
	79.0	137	153	+ 12					
195**	0.5	2.7	[2.7]	-	320	20.32	1.86	1.9	+ 2
	1.5	6.0	[6.0]	-		62.50	6.01	5.9	- 2
	3.15	12.0	[12.0]	-	351	29.16	1.44	1.7	+ 16
	11.0	30	[30]	-		72.24	3.76	4.2	+ 13
	35.5	57	[57]	-		86.80	4.63	5.4	+ 17
	77.0	84	[84]	-					
					373***	39.40	1.14	1.6	+ 40
						86.50	2.96	3.5	+ 20

\* A szerző szerint csak tájékoztató mérések.

\*\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

\*\*\* A mért isotherma homorú (l. a 136. oldalt).

azt is bevallja, hogy értékeinek nagyobbik része (nevezetesen majdnem mindazok, amelyeket a kritikus hőmérséklet alatt mért) az egyensúlyi állapotnak csak egyik oldaláról volt elérhető; más értékeket nyert ugyanis, ha az „egyensúlyt” alacsonyabb hőmérsékletekről emelkedőleg, mintha magasakról leszállva érte el. Az e két mód szerint mért értékek egymástól való eltérését Richardson adatai, készülékének dimenziója stb. alapján, 30%-ra becsülhetjük.

<sup>1</sup> L. Homfray: az i. h. 155. és 156. oldalán, továbbá: 8. ábra és 6. táblázat,  $T = 83$ -as isotherma.

Ilyen rendszeres hibák természetesen teljesen elégségesek ahhoz, hogy mind a Titoff méréseitől, mind az elmélet által követelt értékektől való eltéréseket megmagyarázzuk.

Összefoglalásképpen megállapíthatjuk tehát, hogy a vizsgált elmélet Titoff mérései által történt beigazolása az által, hogy Homfray-nál kisebb (alig észlelhető) és Richardson-nál lényegesen nagyobb eltérések mutatkoznak, mit sem veszít bizonyító erejéből. Ellenkezőleg az tűnik ki, hogy az utóbb nevezett szerzők adatait többé-kevésbé mérési hibák zavarják.

A következőkben tehát e rendszeres hibákat mindenkor szem előtt tartjuk és számolni fogunk azzal, hogy ily jelenségek fellépése 150—250 foknyi hőmérsékleti területen oly hibát okoz, mely 20, sőt 40%-ra is rughat.

## 11. táblázat.

Titoff

Állapotegyenlet: van der Waals.

NH<sub>3</sub>

$\varepsilon$ cal. ....	7180	5280	3880	3200	2400	1755	1240	0	
$\varphi$ mm <sup>3</sup> ....	0	3	8	17	40	90	130	179	
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta$ %
249.5	0.25	6.32	13.4	+112	353	0.06	0.53	0.6	+13
	2.66	47.8	52	+8		2.78	2.9	2.8	-3
	38.9	115	111	-4		17.2	8.9	7.2	-20
	79.1	119	117	-2		43.1	18.2	14.5	-20
						76.3	29.2	23	-22
273*	0.26	4.2	[4.2]	-	424.5	17.7	3.08	1.8	-42
	2.91	23.2	[23.2]	-		28.6	4.24	2.4	-43
	7.75	46.3	[46.3]	-		43.3	5.58	3.2	-43
	76.45	102	[102]	-		57.7	6.86	3.9	-43
						72.2	8.10	4.5	-45
303	0.12	1.99	2.4	+21					
	2.05	6.55	7.0	+23					
	6.20	15.0	15.2	+13					
	26.9	45.5	44	+3					
	78.5	78.3	80	+2					

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

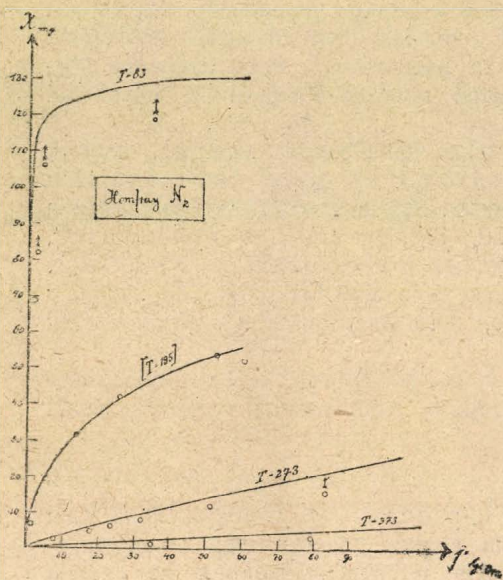
**A nitrogén adsorptiója Titoff és Homfray mérései szerint és az aethylen adsorptiója Homfray kísérletei alapján.**

A nitrogen és aethylen-isothermákat is Amagat  $p-v$ -diagrammjaik alapján számítottam. A számítások bizonytalansága tehát nem nagyobb, mint a szénsav-isothermáké.

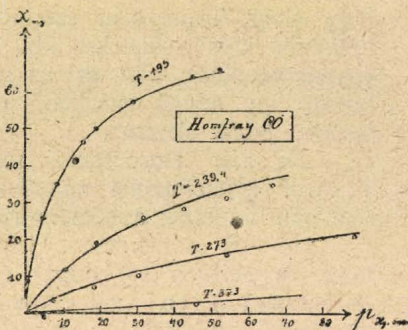
A szóbanforgó anyagok számított és megfigyelt isothermáinak megtekintésénél (7.<sup>1</sup> 8. és 9. ábra, 5.<sup>2</sup> 6. és 7.<sup>3</sup> táblázat) ugyanaz a kép tárul elénk, mint amelyet a szénsav-isothermáknál megfigyelhettünk. Ott levont következtetéseinket ezek is megerősítik. Az elmélettől való eltérések Titoffnál  $T = 195^{\circ}$ -tól  $T = 424.5^{\circ}$ -ig terjedő tág hőmérsékleti közben mindenütt igen csekélyek és az isothermáknak a hőmérséklettel haladó eltéréseiről

<sup>1</sup> L. 119. oldal. — <sup>2</sup> L. 123. oldal. — <sup>3</sup> L. 125. oldal.

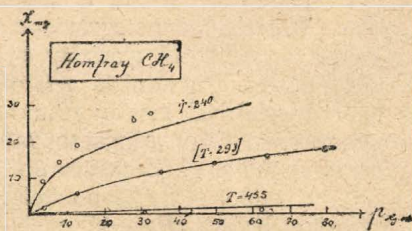




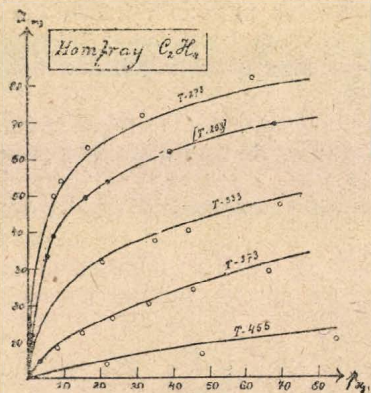
8. ábra.



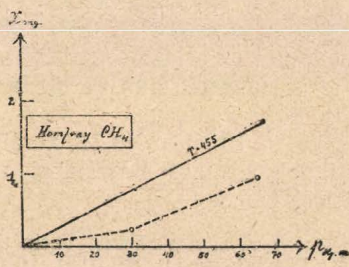
10. ábra.



11. ábra.



9. ábra.



11a. ábra.

(mint ahogy azt pl. Richardson szénsav-isothermáinál láttuk) szó nincsen. A két észrevehetően eltérő isotherma ( $T = 273^{\circ}$  és  $T = 424.5^{\circ}$ ) közül t. i. az egyik túl magas, a másik épen ellenkezőleg túl alacsony értékeket mutat. Egyébiránt a  $T = 424.5^{\circ}$ -os isothermának már görbült alakja elárulja, hogy hibás. Tapasztalat szerint ugyanis a kritikus hőmérséklet kétszeresét fölülmuló hőmérsékleteken kb. 1 atm. nyomásig mért adsorptiós isothermák egyenesvonalúak, mint ezt az elmélet is megkívánja.<sup>1</sup> Ezen isotherma görbületét, így annak emelkedő nyomásnál növekvő eltéréseit is, okvetlenül kísérleti hibák okozzák.

Ez alig észrevehető rendszertelen eltérésekkel szemben, melyek Titoff isothermáinál mutatkoznak, Homfray görbéi ismét határozott irányban mutatják a hőmérséklet menetét. Így a  $T = 373^{\circ}$ -os isotherma a  $T = 195^{\circ}$ -os isothermához képest 60, illetőleg 94%-os eltérést mutat, holott ugyanezen isothermák (helyesebben a  $T = 194^{\circ}$ -os és  $T = 353^{\circ}$ -os isothermák) Titoff-nál semmi eltérést sem mutatnak. Nyilván ugyanoly természetű eltérésekről van szó itt is, mint amilyeneket a szénsavmérések alkalmával megvittunk.<sup>2</sup>

A  $T = 83^{\circ}$ -on mért értékeket maga Homfray is csak tájékoztató adatoknak tekinti. Az észlelt nagy eltérések, tehát ezeknek a kevésbé exact számoknak tudhatók be.

#### A szénmonoxyd, methan és argon adsorptiója Homfray megfigyelései alapján.

Ezekre a gázokra vonatkozó adsorptiós mérések feldolgozásánál van der Waals állapotegyenletét vettem alapul, mivel a meglévő nyomás-sűrűségmérések túl alacsony nyomásokig terjednek. Azonban az említett állapotegyenlet a kritikus adatokból számított állandókat használva magas nyomásoknál, túl kicsiny sűrűségeket ad, s így állandóit oly módon változtattam meg, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten mért folyadéksűrűségekkel összszévágóbb értékekhez jussak.

E célból a  $b$  állandó helyébe egy mol. folyadék absolut nullpontnál számított térfogatát tettem, mely érték a sűrűségméréseknek közvetlen extrapolációjából vagy Cailletet és Mathias szabálya segítségével nyerhető. Annak ellenére, hogy az állapotegyenlet ekként helyesbítettem, a fenti anyagokra vonatkozó számításaim bizonytalansága még mindig lényegesen nagyobb az előbbieknél tárgyaltnál és  $\pm 10\%$ -ra becsülhető; megjegyzendő, hogy az állapotegyenlet helytelensége által okozott hibák a hőfok és nyomás szerint igen különbözőek lehetnek.

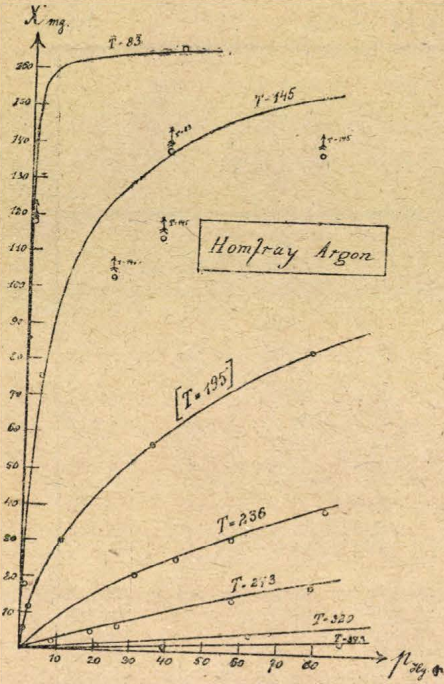
Fel kell még említenem, hogy a szénmonoxyd  $\varepsilon = f(\varphi)$ -függvényének meghatározásánál a  $T = 195^{\circ}$ -os és  $T = 239.4^{\circ}$ -os isothermákból adódó pontokat egy közös görbévé egyenlítetttem ki.

Ha ezek után tekintetbe vesszük a fokozott pontatlanságot és a kísérleti hibákat, illetőleg a szénsav-, nitrogén- és aethylénméréseknél mondottakat, akkor a 10., 11.<sup>3</sup> és 12. ábrában, továbbá a 8., 9.<sup>4</sup> és 10.<sup>5</sup> táblázatban foglaltakhoz nincs hozzáfűzni valónk: a vizsgált elmélet további igazolását szolgáltatják.

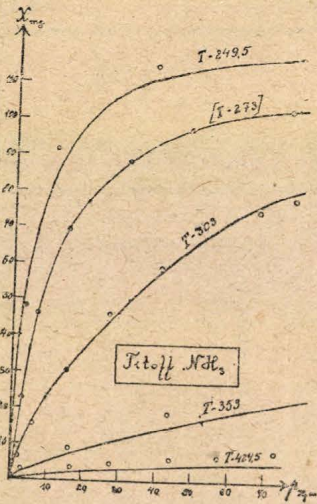
<sup>1</sup> V. ö. Eucken: Verh. d. D. Phys. Ges. 16, (345), 1914, a 348. oldalon és Polányi: u. o. 18, (55), 1916, 7. fejezet, és Magyar Chemiai Folyóirat: i. h. 7. fejezet, 66. oldalon.

<sup>2</sup> Azonkívül a  $T = 373^{\circ}$ -as görbe rendszertelen hibák által van eltorzítva, ami az egyenesvonalúságtól való eltérésben mutatkozik.

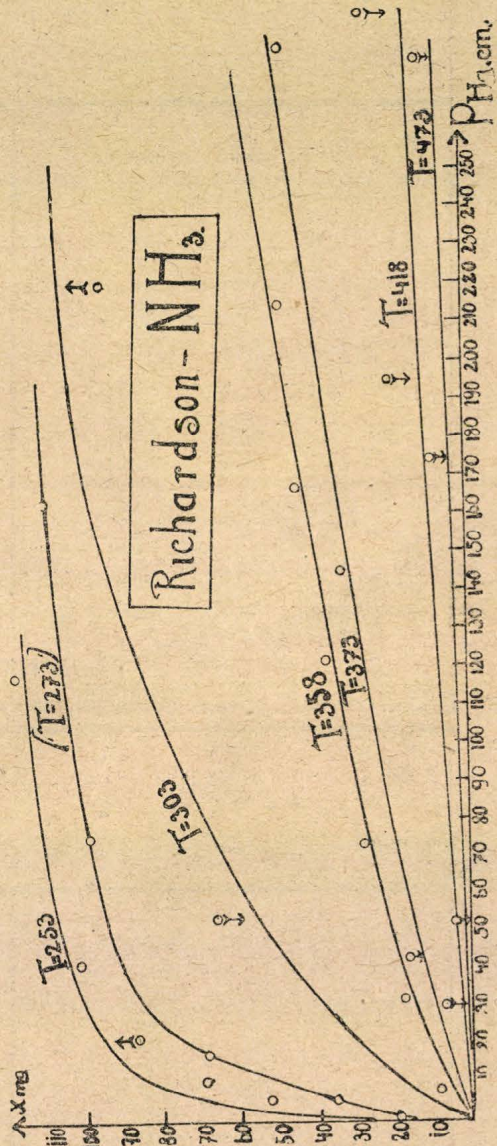
<sup>3</sup> L. az előző oldalon. — <sup>4</sup> L. 126. oldalon. — <sup>5</sup> L. 127. oldalon.



12. ábra.



13. ábra.



14. ábra.

## 12. táblázat.

Richardson Állapotegyenlet: van der Waals.

NH<sub>3</sub>

$\varepsilon$ cal. ....					4800	3455	2790	2040	1530	450	0
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....					0	15.0	30.3	54.9	1065	152	177
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$		
253	0.6	19.8	21	+ 6	358	9.6	8.82	5.0	- 43		
	3.6	35.3	48	+ 35		32.1	16.25	14.6	- 10		
	6.7	52.3	71	+ 36		73.9	26.95	25	- 8		
	11.5	69.0	84	+ 22		120.9	36.5	34	- 7		
	22.7	86.3	96	+ 15		166.5	43.8	43	- 2		
	42.6	101.5	104	+ 3		214.5	50.3	52	+ 3		
	117.5	117.5	115	- 2	316.3	58.8	66	+ 12			
273*	0.5	9.7	[9.7]	-	373	42.8	15.1	12	- 20		
	1.7	19.7	[19.7]	-		144.3	31.9	29	- 9		
	6.4	35.1	[35.1]	-		280.3	46.4	48	+ 3		
	18.9	68.2	[68.2]	-	418	30.9	6.4	1.0	- 8		
	74.1	97.2	[97.2]	-		195.3	20.0	10.7	- 47		
	160.7	107	[107]	-		290.7	25.8	14.5	- 44		
303	1.5	9.8	4.9	- 50	473	52.9	4.18	0.5	- 88		
	16.2	34.6	26	- 24		173.1	8.84	4.2	- 53		
	53.3	65.3	55	- 16		279.8	11.85	7.0	- 41		
	219.8	93.8	105	+ 12							

## 13. táblázat.

Patrick

Állapotegyenlet: A m a g a t.

CO<sub>2</sub>

$\varepsilon$ cal. ....					4400	3700	3290	2580	1800	0
$\varphi$ mm <sup>3</sup> .....					0	2.0	10	25	75	182
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta^0/0$	
197.5	0.5	13.3	57.5	+ 330	273**	6.15	10.8	13.2	+ 22	
	7.1	77	160	+ 110		25.7	29.6	35.1	+ 19	
	69.1	251	218	- 13		71.6	56.1	77.5	+ 38	
259	2.7	13.6	11.3	- 16	288	8.75	10.8	11.4	+ 6	
	21.2	53.4	45.2	- 15		23.95	23.8	23.6	- 1	
	72.0	102	101	- 1		74.4	54.8	56.0	+ 3	
273*	4.0	8.73	[8.73]	-	351.2	19.3	3.62	4.0	+ 11	
	11.8	20.6	[20.6]	-		38.9	12.6	10.5	- 16	
	43.0	51.0	[51.0]	-		69.6	28.3	17.0	- 40	

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

\*\* Párhuzamos kísérlet, a mért értékek a 15. ábrán kettős körökkel vannak jelezve.

**Ammonia adsorptiója faszézen, Titoff és Richardson mérései alapján.**

Ammonia-adsorptió-mérések feldolgozásánál pontos és kiterjedt állapot-megfigyelések hiányát még kellemetlenebbül érezzük, mint más anyagoknál, mert van der Waals állapotegyenlete erre, a számos jel szerint asszociált anyagra, még kevésbé illik, mint más, normális anyagokra. Ezzel az asszociációval számotvető állapotegyenlet hiányában, van der Waals állapotegyenletét kellett használnom, bár tudatában voltam, hogy az ezáltal okozott bizonytalanság az eddigieknél nagyobb. Miként azt a szénmonoxyd, methan és argon isothermáinak feldolgozásánál tettem, van der Waals egyenletének állandóit<sup>1</sup> itt is akként változtattam, hogy értékeim a kevésszámú sűrűségi és összenyomhatósági adattal legalább a kritikus hőmérséklet alatt egyezzenek.

Az ammoniára vonatkozó számításaim e bizonytalanságnál fogva, de talán még egyéb okokból is némileg különállók. Egy pillantás a 13. és 14. ábrákra<sup>2</sup> meggyőz ugyan arról, hogy az elmélet a jelenségnek nagyjából itt is helyes képét adja, mégis a 11.<sup>3</sup> és 12. táblázat számos helyén szokatlanul erős eltéréseket találunk, melyekből némi rendszeresség sem hiányzik.

E rendszerességeknek nagy része eltűnik ugyan, ha a két szerző értékeit összehasonlítjuk: nevezetesen a kritikus hőmérséklet (404 abs. fok) alatt előforduló összes eltérések a két szerzőnél (úgy irányukra, mint nagyságukra nézve) nagyon különbözőek; csak a kritikus hőmérséklet fölött mutatkozik azonos eltérés, még pedig a theoria által megkívánt értékeknél nagyobb adsorbeált mennyiségek felé. Amennyiben beható új kísérletek annak bizonyítékát szolgáltatnák, hogy ez az eltérés valóban fennáll és a jelenségben magában rejlik, akkor talán az által volna magyarázható, hogy az adsorbens az ammonia-gőz molekuláit nagyobb erővel vonzza, mint a folyékony ammonia molekuláit.

**Szénsav, kéndioxyd és ammonia adsorptiója a kovasav-gelen. Patrick mérései alapján.<sup>4</sup>**

Polányi elméletét e mérési sorozatokra alkalmazva föltételezzük, hogy az adsorptio jelensége az úgynevezett irreversibilis geelen ugyanolyan, mint amilyenek azt Polányi szilárd adsorbenseken leírja.

Ez a föltevés a különben tekintélyes kísérleti hibák határain belül kielégítő igazolásra talál.<sup>5</sup>

A 15., 16. és 17. ábrákhoz<sup>6</sup> és a 13., 14. és 15. táblázatokhoz a következő megjegyzések szolgálnak magyarázatul. Patrick a  $T = 197.5^{\circ}$ -os szénsav-isothermára vonatkozólag megjegyzi, hogy az egyensúly csak igen lassan állott be, ami annak feltételezésére jogosít, hogy ezen a hőmérsékleten végül is csak ál-egyensúlyok jöttek létre. A kísérleti hibákról tájékozást nyújt a  $T = 273^{\circ}$ -nál végzett két parallel kísérlet: az eltérések 20—40%-ot tesznek ki.

Némi érdeklődésre tarthat számot a  $T = 351.2^{\circ}$ -os isotherma, mely az adsorbeált mennyiségek coordináta-tengelye felől nézve homorú; ily jelenség létre, elméletének alapján,<sup>7</sup> elsőnek Polányi mutatott rá. A  $T = 351.2^{\circ}$ -os

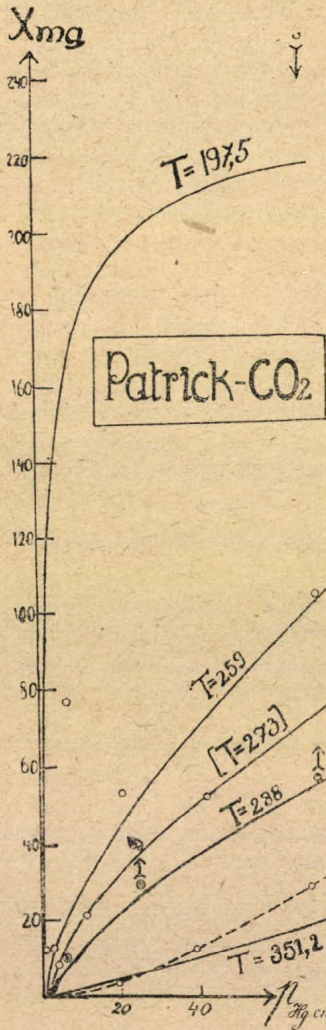
<sup>1</sup> L. fent a CO-, CH<sub>4</sub>- és Ar-isothermák tárgyalásánál.

<sup>2</sup> L. 131. oldalon. — <sup>3</sup> L. 128. oldalon. — <sup>4</sup> L. Patrick: i. h.

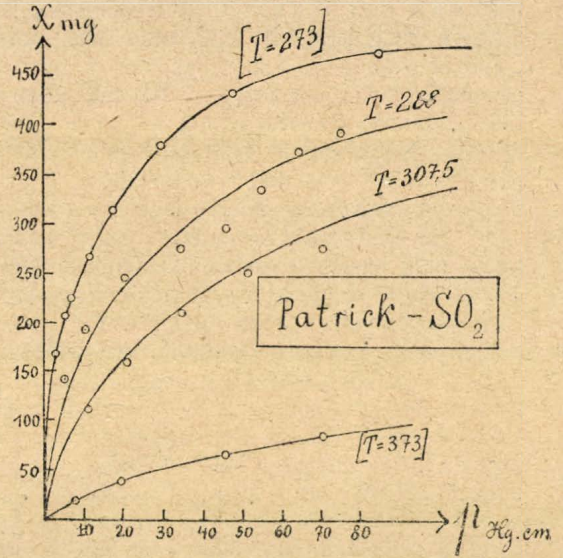
<sup>5</sup> Mindenesetre az elméletnek ez az alkalmazása csak közelítőnek tekinthető, amennyiben az elmélet a gelek ú. n. irreversibilitásának magyarázatát természetesen nem szolgáltatja.

<sup>6</sup> L. a következő oldalon.

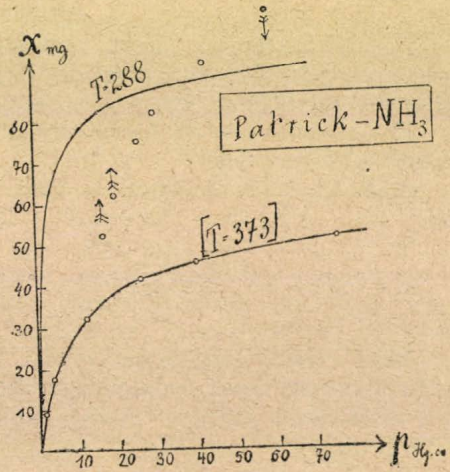
<sup>7</sup> L. Polányi: i. h. 7. fejezet.



15. ábra.



16. ábra.



17. ábra.

14. táblázat.

Patrick

Állapotegyenlet: van der Waals.

SO<sub>2</sub>

$\varepsilon$ cal.	5350	4015	3285	2675	2355	1750	1015	175	0*
$\varphi$ mm <sup>3</sup>	0	14	28	48	66	120	217	319	330
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
273*	2·20	169	[169]	—	288** XIII B) kísérlet	2·90	111	82	— 26
	5·15	207	[207]	—		5·00	141	115	— 18
	8·30	223	[223]	—		10·70	191	175	— 8
	13·10	267	[267]	—		19·40	237	227	— 4
	17·50	312	[312]	—		45·90	295	327	+ 11
	29·50	376	[376]	—		54·80	333	348	+ 5
	47·60	429	[429]	—		64·10	370	366	— 1
	80	457	[457]	—		75·15	392	386	— 2
288** XIII A) kísérlet	5·10	147	119	— 19	307·5	2·00	48·3	41	— 15
	12·60	206·5	193	— 7		5·50	80·2	73	— 9
	20·50	245	233	— 5		11·45	117	119	+ 2
	34·30	274·5	294	— 7		21·50	158	170	+ 8
	51·50	317	342	— 8		33·82	201	210	+ 4
	60·60	356	363	— 2		50·75	240	253	+ 5
	73·20	387	383	— 1	69·55	276	295	+ 7	
						373*	7·51	19·7	[19·7]
						20·00	39·6	[39·6]	—
						45·51	66·0	[66·0]	—
						70·10	86·5	[86·5]	—

\* A  $T = 273$  és  $T = 373$ -as isothermákból számított pontok egy közös  $\varepsilon = f(\varphi)$  görbévé voltak egyesíthetők.

\*\* Párhuzamos kísérletek.

15. táblázat.

Patrick

Állapotegyenlet: van der Waals.

NH<sub>3</sub>

$\varepsilon$ cal.	8600	6000	5060	4130	3590	3270	2805	0	
$\varphi$ mm <sup>3</sup>	0	16·5	33·4	[63·1	81·7	94	109	178	
$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$	$T$	$p_x$	$x$ talált	$x$ számított	$\Delta\%$
288	16·50	54·1	83	+ 53	373*	1·00	8·94	[8·94]	—
	19·85	64·3	84	+ 31		3·55	17·7	[17·7]	—
	25·74	77·7	87	+ 12		12·32	32·8	[32·8]	—
	30·22	84·5	88	+ 4		25·75	41·7	[41·7]	—
	42·80	97·0	91	— 6		39·52	46·9	[46·9]	—
	58·15	109·7	92	— 16		75·33	53·5	[53·5]	—

\* Az  $\varepsilon = f(\varphi)$  függvény kiszámításának alapjául szolgált.

isotherma még erősebben homorú ugyan, mint ezt a számítás megkívánja, (a mért pontok a 15. ábrán szakgatott vonallal vannak összekötve) mindazonáltal az elmélet sikeréül jegyezhetjük föl azt, hogy annak szokatlan követelménye, ebben az esetben eíég jó megközelítéssel, teljesítettnek látszik. Hogy a mért nyomásoknál, melyek pedig nem túl alacsonyok, az isotherma homorú alakú, annak tudható be, hogy az adsorptiós potential maximális értéke a szénsavnál kovasav-gelen aránylag igen alacsony ( $E_o = 4400$  cal.).

A kéndioxyd- és ammonia-isothermák nem nyújtanak semmi különös érdekességet.

### ÖSSZEFOGLALÁS.

1. Az adsorptiós-potential adsorptiós-térbeli eloszlásának kiszámítására új számítási módszert ismertettem, melynek segítségével ez a függvény az adsorbeált anyag kritikus hőmérséklete fölött mért isothermákból is meghatározható.

2. Polányi elméletének vizsgálata céljából e módszer alkalmazásával a rendelkezésemre álló egész újabb kísérleti anyagot feldolgoztam, nevezetesen a szénsav, nitrogen, aethylen, szénmonoxyd, methan, argon és ammonia adsorptióját faszézen, továbbá a szénsav, kéndioxyd és ammonia adsorptióját kovasav-gelen. Az elmélet e számítások során mindenben beigazolódott.

3. Polányi elmélete (a kovasav-gel esetében) gázoknak (gőzöknek) nem-duzzadó geleken történő adsorptiójára is alkalmazhatónak bizonyult.

### Gázreakciók sebességének kiszámítása valószínűség-számítással.

Irta: *Polányi Mihály.*

Beérkezett: 1919. 6. 11.

Az elméleti physika körébe eső némely meggondolásom alapján<sup>1</sup> arra az eredményre jutottam, hogy bizonyos egyszerűbb típusú gázreakciók sebességi állandóját ki lehet számítani a reagáló gázmolekulák „közepes úthosszából“ és a reactio egyensúlyi állandójából.

Lényegében a következő képből indultam ki: a reactiosebesség mindenestre arányos a reakcióban szereplő molekulák összeütközésének számával; vagyis, ha a továbbiakban olyan típusú reakcióknak vizsgálatára szorítkozunk, melyben  $F$  anyag egy-egy molekulája  $H$  anyag egy-egy molekulájával reagálva  $F'$  és  $H'$  anyagok egy-egy molekuláját adja, akkor az



reactio sebessége nyilván arányos lesz azzal, hogy valamely  $F$  molekula másodpercenként átlag hányszor ütközik bele egy  $H$  molekulába. — Ezen ütközések száma mellett arányos lesz még a reactiosebesség annak valószínűségével is, hogy egyes ütközés reakcióra vezet-e.

Rövid meggondolás arra is rávezet, hogy ezen összefüggés közelebről úgy alakul, hogy —  $F$  és  $H$  egységnyi koncentrációja mellett — az ütközések másodpercenkénti száma, az említett valószínűséggel megszo-

<sup>1</sup> Részletes közlemény legközelebb jelenik meg a német physikai társulat közleményeiben.



rozva, a reactiosebesség állandóját adja. A reactiosebesség állandója ugyanis az a szám, mely megadja az egységnyi koncentrációjú reactiokeverékben másodpercenként átalakuló mol-ok számát; ez a szám pedig az ily keverékben azonos a molekulák másodpercenként átalakuló hányadával. Nyilvánvaló viszont, hogy e hányad az a törtszám, mely annak a valószínűségét jelenti, hogy egy tetszésszerű molekulapár egy másodperc alatt hat egymásra. Pld. ha 1:10-hez a valószínűsége annak, hogy egy molekulapár reakcióba lép, akkor nyilván (átlag) 10 molekulapár közül egy fog egy másodperc alatt reagálni. Már most hogy egy molekulapár között a reactio egy másodperc alatt végbemenjen, a valószínűségnek egyenlőnek kell lennie az ütközések számával, mely szorozva van azzal a valószínűséggel, hogy az egyes ütközések reakcióhoz vezetnek.

Ha tehát az ütközések másodpercenkénti számát  $z$ -vel, a többször említett valószínűséget  $v$ -vel, a reactiosebesség állandóját  $k$ -val jelöljük, akkor:

$$(1) \dots\dots\dots k = z \cdot v$$

A reactio valószínűségének,  $v$ -nek kiszámításakor feltételezem, hogy az ütközés pillanatától kezdve tisztára csak a véletlentől függ, hogy az ütközésből milyen állapotban kerülnek ki az összeütközött molekulák: vajjon az  $F' + H'$  állapot jön-e létre, avagy újból az eredeti  $F + H$  állapot áll helyre. Positive fogalmazva meg e feltevést, ez nyilván annyit tesz, hogy  $v$  egyenlő az  $F' + H'$  állapot valószínűségével, viszonyítva az  $F + H$  és  $F' + H'$  állapotok együttes valószínűségéhez.

Állapotok valószínűségén a statisztikai mechanikában tudvalevőleg azt a számot értjük, ahányféleképen a szóbanforgó (thermodynamikailag meghatározott) állapot különböző mechanikailag adott állapotokból létrejöhet.

Ez a szám, vagyis az állapot valószínűsége határozza meg egyszerű módon az állapot entropiáját — minélfogva az állapot entropiájából könnyen kiszámíthatjuk annak valószínűségét.

E számítás végső eredménye:

$$(2) \dots\dots\dots v = \frac{K}{K + 1},$$

ahol  $K$  a reactio egyensúlyi állandója. Behelyettesítve (2)-t (1)-be, az eredmény:

$$(3) \dots\dots\dots k = z \frac{K}{K + 1};$$

és ha az ellenkező irányú reactio állandóját  $k'$ -vel jelöljük, úgy nyilván

$$(4) \dots\dots\dots k' = z \frac{1}{K + 1},$$

minthogy tudvalevőn

$$\frac{k}{k'} = K$$

A (3) és (4) jelzésű egyenletek szembeszökő egyszerűsége még teljesebbé válik, ha bevezetjük, hogy  $K$  (a reactiót az exotherm irányban számítva) rendszerint sokkal kisebb mint 1.

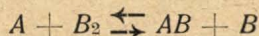
Ez esetben (3) és (4) helyett

$$(5) \dots\dots\dots k = z \cdot K \text{ és}$$

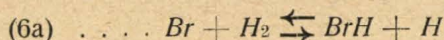
$$(6) \dots\dots\dots k' = z$$

írható.

Ki kell emelni azonban, hogy — amint említettem már — ezek az igen egyszerű törvények [(3), (4), (5) és (6)] csak egy különösen egyszerű reactio-typusra érvényesek, mely éppen ezért mint önálló reactio csak ritkán lép fel s alighanem inkább csak mint u. n. „közbenső reactió“-nak van nagyobb jelentősége. Ez a typus a következő



ahol  $A$  és  $B$  két tetszőszerinti elemet jelent. Példája ennek:



Az utóbbi reactio valóban szerepel közbenső reactióként a  $BrH$ -nek az elemekből való képződésénél, sőt, mint a reactiosebesség *rendiségéből* kitűnik, a (6a) szerint lefolyó reactio tempója az, mely a  $BrH$  képződés sebességét meghatározza. A  $BrH$  képződés sebessége ugyanis úgy látszik a  $Br_2$  concentratio *négyzetgyökével*: vagyis a disszociált  $Br$ -atomok mindenkori concentrációjával arányos.

Hogy mint számítható ki a fenti elméletből a  $BrH$  képződés sebessége, azt a következőkben fogom röviden vázolni.

Először is az (5)-egyenlet  $z$ -jét igyekezünk meghatározni. Ezt a számot, vagyis azt, hogy az  $F$  és  $H$  gázok keverékében másodpercenként hányszor ütközik bele egy  $F$  molekula  $H$  molekulákba, megadja a Clausius-Maxwell-féle kinetikai gázelmélet.

Ez elmélet adta egyenletekből kitűnik az is, hogy elegendő közelítéssel kapjuk meg  $z$ -t, ha a két szóbanforgó (reagáló) gáz hasonlónemű molekuláinak egymásközti ütközéseit számláljuk meg és a két eredmény középértékét vesszük. Ha tehát azt a számot, mely megadja, hogy  $F$  gáz egy molekulája hányszor ütközik bele másodpercenként az  $F$  gáz egy másik molekulájába (a gáz egységnyi concentrációja mellett)  $z_1$ -el — a megfelelő számot  $H$ -ra nézve  $z_2$ -vel jelöljük, akkor közelítőleg:

$$(7) \dots\dots\dots z = \frac{z_1 + z_2}{2}$$

$z_1$  és  $z_2$  már most  $F$  és  $H$  gázok belső surlódásából, molekulasúlyából és a hőmérsékletből kiszámítható, amennyiben:

$$(8) \dots\dots\dots z_1 = \frac{v_2}{h_1}$$

$$(9) \dots\dots\dots z_2 = \frac{v_1}{h_2},$$

ahol  $v_1$  ill.  $v_2$  az  $F$  ill.  $H$  molekulák átlagos sebessége;  $h_1$  ill.  $h_2$  pedig ugyanezen molekulák közepes úthossza  $v_1$ -et és  $v_2$ -t Maxwell szerint megadja

$$(10) \quad v_1 = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_1}} \quad v_2 = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_2}}$$

ahol  $M_1$  és  $M_2$  a vonatkozó molekulaszúlyokat jelzik. —  $h_1$  és  $h_2$  Clausius szerint:

$$(11) \quad h_1 = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{I}{0.31} \cdot \frac{v_1}{p} \cdot \eta_1 \quad \text{és} \quad h_2 = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{I}{0.31} \cdot \frac{v_2}{p} \cdot \eta_2$$

ahol  $p$  a nyomást,  $\eta_1$  és  $\eta_2$  a vonatkozó *belső surlódások*at jelzik.

(10) és (11) behelyettesítve (8)-ba és (9)-be, ezek viszont behelyettesítve (7)-be, megadják  $z$ -t (5) számára.

Az (5) egyenlet jobb oldalán szereplő másik tényező,  $K$ , a reactio egyensúlyi állandója Nernst *hőtétele* alapján számítható ki, ha ismerjük a reactioegyenletben a reactionhőt és a szereplő anyagok ú. n. „*chemiai constansait*“.<sup>1</sup> Amennyiben az utóbbiak nem ismeretesek, a hiányzó értékeket a chemiai constansok statistikai elméletéből<sup>2</sup> kiszámíthatjuk.

A számítást ez úton végrehajtva, a *BrH*-képződés esetében<sup>3</sup> a következő eredményeket kapjuk:

$T$	$k$ mért. <sup>4</sup>	$k$ számított
498.8	0.00156	0.00117
524.5	0.0013	0.0009
550.6	0.0076	0.0068
574.4	0.042	0.030

Mint látjuk, az elmélet igen jól kiállja a próbát. A mutatkozó eltérés ugyanis okvetlenül kisebb, mint a chemiai constansok bizonytalanságából eredhető hiba, mely  $\pm 0.3$  tizedeshatványra tehető.

Az eredmény mindenestre arra mutat, hogy a fenti elvi lépés helyes irányba vezet.

<sup>1</sup> L. pld. Nernst: *Grundlagen des neuen Wärmesatzes*. Verlag Knapp 1918, 112. o.

<sup>2</sup> L. pld. Nernst i. h. 152. o.

<sup>3</sup> A számítást részletesen a már említett német közleményem fogja ismertetni.

<sup>4</sup> Bodenstein és Lind: *Zeitschr. f. phys. Chem.* 57, 168. o., 1906.

## Adatok könnyű aromás szénhidrogének pyrogenetikus előállításához.<sup>5</sup>

Irta: Pfeifer Ignác és Zechmeister László.

### I. Bevezetés.

Beérkezett 1919. 9. 1.

Barnaszén- és olajgáz-kátrányaink, összetételükben és tulajdonságaikban, előállításukhoz képest nagy ingadozásokat mutatnak. Ezeket, a jövő Magyarország vegyi iparára nézve annyira fontos nyersanyagokat, nálunk még távolról sem értékelik kellőképpen s nem egyszer csak tüzelésre használgják. Keletkezésük körülményeinek és alkotórészeik összetételének rendszeres felkutatása hosszú, beható vizsgálatokat kíván. Csak kis lépést teszünk ezen az úton, amidőn kenőolajoknak destruktív megbontására vonatkozó kísérleteinket leírjuk és néhány adatot közlünk az aromás szénhidrogének pyrogenetikus keletkezésének régen ismert és sokat vitatott kérdéséhez.

<sup>5</sup> A műegyetem chemiai-technológiai laboratóriumában készült dolgozat.

Minthogy számos organikus anyagból magasabb hőmérsékleten aethylen és acetylen fejlődik, amelyek, mint ismeretes,<sup>1</sup> vörös izzásnál aromás szénhydrogénekké alakulnak át, nem meglepő, hogy barnaszénkátrányból, valamint magasan forró ásványolajokból, megfelelő hőfokon, az aliphás szénláncok hasadása és a termékek újabb condensatiója folytán aromás szénhydrogének is keletkezhetnek. A nagyipar csupán azért nem hasznosíthatta ezt az eljárást, mert a kőszénkátrány ezen termékeknek bőséges és olcsó forrása volt. Csak benzol-hiány idején (pl. a 80-as évek táján), vagy különösen kedvező helyi viszonyok között lehetett átmenetileg e gyártás életképes.

Angliában néhány évtizeddel ezelőtt olajgázkátrányból készült toluol is volt a piacon,<sup>2</sup> Oroszországban pedig, ahol igen sok naphtamaradék áll rendelkezésre, egy ideig aránylag jelentékeny mennyiségű benzolt termeltek. A bakui Nobel-cég üzemében, 1882-ben, e maradékokból 30% kátrányt kaptak, amely összesen 4—5% benzolt és toluolt tartalmazott; az évi termelés 15,000 kg volt.<sup>3</sup> Hasonló gyártási módszerekkel több orosz ipartelep is megpróbálkozott, így a kazáni gázgyár,<sup>4</sup> a kinesmai gyártelep<sup>5</sup> és a Ragosin-féle üzem Nisninovgorodban, ahol Dworkowitsch<sup>6</sup> eljárása állítólag jó eredményeket adott. Az utóbbi évtizedekben azonban aligha folytathatták e gyárak üzemüket s azért a részleteket illetőleg összefoglaló művekre utalunk.<sup>7</sup> Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a világháború okozta óriási benzol- és toluol-szükséglet kielégítésére újabb forrásokat kellett keresni s így, mint az Rodano,<sup>8</sup> Rittmann, Dutton és Dean,<sup>9</sup> továbbá Rhead<sup>10</sup> és Egloff<sup>11</sup> legújabb közleményeiből megállapítható, e probléma ismét az érdeklődés gyújtópontjába került.

Laboratoriumi méretekben számos kutató kísérletezett az olajok destruktív megbontásával, hogy az aromás szénhydrogének kitermelési hányadát meghatározza. Az egyes szerzők eredményeit azonban nem könnyű összehasonlítani, mert azok részben tiszta benzolra, részben ú. n. „50%-os benzol“-ra,<sup>12</sup> sőt némelykor, közelebbi meghatározás nélkül, „nyers-benzol“-ra (vagy toluolra) vonatkoznak.

<sup>1</sup> Magát a benzolt tudvalevőleg gáz-condensatumokban fedezte föl Faraday (1825). — Az aethylen és acetylen condensatiós termékeiről l. pl. Berthelot, Ann. chim. (4) 9, 446, 469 (1866). — Haber, Ber. 29, 2691 (1896). — Bone és Coward, Journ. Chem. Soc. 93, 1216 (1908). — R. Meyer és munkatársai, Ber. 45, 1609 (1912); 46, 3183 (1913); 47, 2765 (1914); 50, 422 (1917) és 51, 1571 (1918).

<sup>2</sup> Friswell: Chem. News 68, 27 (1893).

<sup>3</sup> Liebermann: Journ. f. Gasbeleuchtung 25, 809 (1882).

<sup>4</sup> Rudnew: Jour. f. Gasbeleuchtung 24, 82 (1881). Dingl. 1880, 72.

<sup>5</sup> Oglobin: Zeitschr. Farbst. Ind. 1904, 293; Chem.-Zig. 1904, 573.

<sup>6</sup> Dworkowitsch: Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 404; Journ. f. Gasbeleuchtung 1894, 10.

<sup>7</sup> Scheithauer: Fabrikation der Mineralöle 316—8 (1895); — Engler-Höfer, Das Erdöl III. 424—31 (1911); — Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers, I. 124—33 (1910).

<sup>8</sup> Rodano: Annali chim. Appl. 8, 7 (1917) és 10, 23 (1918); Centralbl. 1919; II. 787.

<sup>9</sup> Rittmann, Dutton és Dean: Journ. Ind. and Eng. Chem. 8, 351 (1916); Centralbl. 1918, I. 495.

<sup>10</sup> Rhead: Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 764 (1917); Centralbl. 1918, I. 495.

<sup>11</sup> Egloff: Journ. Ind. and Eng. Chem. 10, 8 (1918); Centralbl. 1918, II. 999.

<sup>12</sup> Kereskedelmi megjelölés oly benzolra, melynek 50 százaléka destillál 100°-ig; tartalmaz mintegy 43—45% benzolt, 40% toluolt és 12% xylolt. (V. ö. Ullmann: Encycl. techn. Chemie „Benzol“.)

Liebermann és Burg<sup>1</sup> barnaszén-kátrányolajból vörös izzáson 37—44% kátrányt nyert, amelyben 4% benzol és toluol jelenlétét állapították meg. Redwood<sup>2</sup> ismételt erős hevítéssel 7—17% ú. n. 50%-os benzolt tartalmazó kátrányokat kapott. Talán kedvezőbbek Pryce<sup>3</sup> eredményei, aki 730—820°-on termelt kátrányban 24.7% nyers-benzolt mutatott ki; ezzel szemben Würth<sup>4</sup> egy barnaszén-kátrányolaj bomlási termékeiben csak 1% benzolt, 2% toluolt és 1.3% xylolt talált.

Külön kell kiemelnünk Nikiforoff eljárását, amely Oglobin<sup>5</sup> ismertetése szerint, 1—2 atm. nyomás alatti ismételt hevítésben áll és a naphtha súlyának 10—12%-át adja könnyű aromás szénhidrogének alakjában; azonfelül 2—3% naphthalin és némi anthracén is képződik.

Végül érdekes eredményeket ígér a petróleumolajok megbontása contactanyagok jelenlétében; az erre vonatkozó irodalmi adatok<sup>6</sup> azonban még megerősítésre szorulnak.

## II. Eredményeink áttekintése.

Első célunk az volt, hogy a könnyű aromás szénhidrogének termeléséhez felkeressük a legkedvezőbb hőmérsékleti határokat. Kísérleteink folyamán megállapítottuk, hogy a mérsékelt izzás hőfokán (500°) az olaj jelentékeny része változatlanul marad és bár sok condensatum keletkezik, az főleg magasan forró alkatrészekből áll. Az olajgázgyártás feltételei 600° körül kedvezők; jelentékeny mennyiségű, nagy fényerejű gáz fejlődik, a kátrány mennyisége 30—40%. Még erősebb hevítésnél, 700°-on túl, a gáz fényereje gyengül, a kátránykitermelés csökken, mert erős elkocszosodás áll be.

A benzolok előállítására tehát a közbeeső határok alkalmasak; a hőmérséklet-optimumot, az alább leírt készülékre nézve, 550° és 675° közt találtuk. Ebben az intervallumban 32—48% kátrányt nyertünk, amelynek 17—23%-a forrt 80—145°-ig. Más szóval a benzolt, toluolt és xylolt tartalmazó nyerstermék az eredeti olaj 7—9%-ának felelt meg.

Ezek a számok a könnyű aromás szénhidrogének kitermelésének felső határát jelzik, az adott kísérleti körülmények között. Az egyes benzolhomológok mennyiségének pontos meghatározása nehéz a nyerstermékekben, amelyben telítetlen szénhidrogének, továbbá paraffinek, esetleg más anyagok is kísérik őket. Idevágó kísérleteinkkel csak részben értünk célt. A feladat szabatos megoldását nagyobb anyagmennyiségekkel végzendő kísérletektől reméljük. Eddig nem sikerült ugyanis a benzol és toluol teljes elkülönítése szakaszos lepárlás útján.<sup>7</sup> Meg kellett elégednünk azzal, hogy készítményeinket *nitráltuk* és kimutattuk, hogy az elméletileg várható nitro-vegyületek súlyának 80—90%-át tényleg megkapjuk. Noha tisztátalan benzolok nitrálása nem ad analitikai pontosságú eredményeket s ezért a kereskedelmi benzolok vizsgálatánál közvetett meghatározási módszerekre tértek át,<sup>8</sup> az eljárásnak az a nagy előnye, hogy az eredmény nemcsak számadat, hanem kézzelfogható készítmény.

<sup>1</sup> Liebermann és Burg: Ber. 11, 723 (1878).

<sup>2</sup> Redwood: Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 79.

<sup>3</sup> Pryce: Journ. f. Gasbeleuchtung 1893, 499.

<sup>4</sup> Würth: Dissertation. München (1904).

<sup>5</sup> Oglobin: Zeitschr. Farbst. Ind. 1904, 293.

<sup>6</sup> Hausmann és Pilat: 227, 178. sz. ném. szab.

<sup>7</sup> Formánek: Benzin, Benzinersatzmittel und Mineralschmiermittel, 59 (1918).

<sup>8</sup> Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden, III, 420 (1911).

Szakaszos lepárlással tisztított, de chemiai úton nem finomított készítményeink kénsavval, brómmal vagy káliumpermanganáttal összehozva, jelentékeny *olefin-tartalmat* mutatnak, melyet az alábbiak szerint sok esetben meghatározunk. A termékek brómszámai körülbelül 1—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> telítetlen elegyrésznek felelnek meg.

Végül, benzol- és toluol-fractionok kissé túl alacsony fajsúlyából *paraffin*-ek jelenlétére következtetünk. Telített aliphás szénhidrogének közvetlen meghatározása elegyekben bonyolult, de a jelen dolgozat keretén kívül is esett. Az aromás szénhidrogének és az olefinek összege a közölt adatok szerint oly magas, hogy nyitott szénláncú telített szénhidrogénekre csak néhány súlysázalék juthat.

Első kísérlet-sorozatunk eredményeit áttekintve, megállapíthatjuk, hogy az *olajok túlhevítésekor mintegy 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nyerstermék képződött, melynek legalább 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-a könnyű aromás szénhidrogén*. A benzol, toluol és xylool összegére vonatkoztatott *kitermelés* tehát, óvatos számíttással, a *kiindulási anyagnak mintegy 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ára tehető*.

### III. Kísérleti adatok.

A *feldolgozott olajok állandói* a következők:

„Dynamo-olaj.”	Fajsúly	.....	0.930 (15 <sup>0</sup> )
	visk. $\frac{20}{20}$	.....	14.8
	visk. $\frac{20}{50}$	.....	3.6
	lepárlás	{ 220 <sup>0</sup> -ig	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		{ 220—250 <sup>0</sup> -ig	1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		{ 250—300 <sup>0</sup> -ig	3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„Kenő-olaj.”	Fajsúly	.....	0.933 (15 <sup>0</sup> )
	visk. $\frac{20}{20}$	.....	19.8
	visk. $\frac{20}{50}$	.....	4.4
	lepárlás	{ 250 <sup>0</sup> -ig	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		{ 250—300 <sup>0</sup> -ig	4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

#### Készülék.

Az olajok megbontására elektromos kemencébe ágyazott vascső szolgált (hosszúsága 130 cm, belső átmérője 8.5 cm). A reakció tér hőmérsékletét elektromos pyrométerrel mértük; a melegítés szabályozása ellenállás beiktatásával történt. Midőn a készülék elérte a kívánt hőmérsékletet, U-alakú csövön át megkezdtük az olaj bevezetését, még pedig percenkint 70—100 cseppet, óránként 250—350 cm<sup>3</sup>-t bocsátottunk a bontócsőbe. Az elgázosítás azonnal megindult, a (halványsárga színű) gázok a gyengén vörösen izzó csőből nagy kigyóshűtőbe jutottak, majd a tulajdonképpeni, visszafolyó hűtővel felszerelt kondenzátoron s végül néhány mosópalackon haladtak át. Mosófolyadékul az eredeti olajat használtuk.

Rövid időn belül megjelent a kondenzátorban az első csepp és csakhamar az egész készülék üzeme egyensúlyba jutott. Egy-egy kísérlet folyamán, 2—3 óra alatt, kb.  $\frac{3}{4}$ —1 kg olajat bontottunk meg. A távozó gázok világító lánggal égnék; ezeket közelebbről még nem vizsgáltuk meg. A vascsőben jelentékeny mennyiségű szurok maradt vissza.



E fractiókat ismételtén rectificáltuk és a megfelelő részleteket összeöntöttük, a fractiók viszonyán azonban lényeges változás nem történt, jelesen nem sikerült a 85–102<sup>o</sup>-nál forró elegyet felbontanunk.

Szakaszos lepárlással tisztított készítményeink víztiszták, szintelenek és hosszabb állásnál sem sötétednek. Szaguk az illető aromás szénhidrogénével egyezik, több alacsonyán forró fractiónk azonban édeskés szagú volt.

#### A készítmények vizsgálata.

1. *Fajsúly.* Valamennyi készítményünk túl alacsony fajsúlyú volt, ami, mint ismeretes,<sup>1</sup> paraffin-tartalomra mutat. A következő (15<sup>o</sup>-nál mért) értékeket gondos fractionálással sem birtuk meghaladni:

benzol-fractiók . . . 0·874 (0·884 helyett),  
toluol-fractiók . . . 0·865 (0·871 helyett),  
xylool-fractiók . . . 0·862 (0·868 helyett).

Legkönnyebb készítményünk fajsúlya 0·839 volt.

2. *Nitrálás.* A nitrálást a szokott módon hajtottuk végre<sup>2</sup> és a nyert nitro-vegyületek mennyiségét a tiszta szénhidrogének nitrálásánál elérhető kitermeléssel hasonlítottuk össze. Példák:

a) 20 g szakaszos lepárlással kapott benzolt (fp. 82–86·5<sup>o</sup>, fs. 0·874) 40 g salétromsavval (1·4 és 60 g konc. kénsavval kezeltünk. Elkülönítettünk 24·5 g nitro-testet és pedig 22·5 g nitro-benzolt és 2·0 g nitro-toluolt (nyers forrpontok 204–10<sup>o</sup>, illetve 220–30<sup>o</sup>). Tiszta benzolból az átlagos kitermelés 26 g lett volna,<sup>3</sup> készítményünknek tehát kb. 94%-a aromás szénhidrogén.

b) 20 g elegy-fractio (fp. 85–102<sup>o</sup>, fs. 0·866) 26·0 g nyers nitro-terméket adott, mely 200–70<sup>o</sup> közt forrt. Fractionálása útján a következő részleteket nyertük:

208–218 <sup>o</sup> . . . 4·7 g,	250–270 <sup>o</sup> . . . 2·1 g és
218–250 <sup>o</sup> . . . 10·0 g,	278–290 <sup>o</sup> . . . 6·3 g.

Utóbbi fractio megszilárdult és borszeszből való átoldás után több cm hosszú, rozettákba csoportosult tüket képezett; olv. 82<sup>o</sup> (dinitro-toluol-tartalmú dinitro-benzol). Ezek szerint összesen 16·8 g mono- és 6·3 g dinitro-vegyületet kaptunk, ami 14·4 g = 72% toluolnak felelne meg, ha a nitrálás quantitativ eredményeket adna. Tekintettel a szokásos kitermelésre, nem kétséges, hogy kiindulási anyagunk legalább 80% aromás szénhidrogént tartalmazott.

3. *Brómszám.* Tiszta benzol nem reagál vizes brómmoldattal, a kereskedelmi árúk nagy része azonban cm<sup>3</sup>-enként 4–10 mg brómot vesz fel, rosszul raffinált benzolok néha 40 mg-ot is. A telítetlen alkatrészek titrálása úgy történik,<sup>4</sup> hogy a benzol alá kénsavat rétegeznek és oly káliumbromid-káliumbromát-oldatot folytatnak be, melynek minden cm<sup>3</sup>-éből 8 mg Br válik szabaddá; a végpontot a benzol narancs-sárga színe jelzi. A módszer pontossága korlátolt.

A mi készítményeink kivétel nélkül jelentékeny olefin-tartalmat mutattak. Ha 1 cm<sup>3</sup> benzol brómfogyasztását (mg Br-ban kifejezve) „brómszám“-nak hívjuk, akkor benzol-fractióink brómszáma 16–20, toluol-fractióinké pl. 70. Finomításnál e számok erősen csökkennek: egy kivételes esetben pl. toluol-fractiónk brómszáma 120 volt, de koncentrált kénsavval való finomítás és átpárlás után 96-ra esett. (Megjegyzendő, hogy nem óvatos finomítás ellenkező eredménnyel is járhat, ha közben a folyadék fölmelegszik.)

<sup>1</sup> Formánek: l. c. 98.

<sup>2</sup> Lásd pl. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers. 198 (1918).

<sup>3</sup> Gattermann: l. c. 199.

<sup>4</sup> Formánek: l. c. 74.



Maga a brómszám azonban csak fogyatékosan tájékoztat az olefin-tartalomról, mert nem ismerjük a telítetlen anyag molekulásúlyát. Hogy praeparatumaink tisztasági fokáról mégis fogalmat alkothassunk, számítási alapul felvettük, hogy ez a molekulásúly a benzoléval azonos nagyságrendű, vagyis 1 súlyrész Br  $1/2$  súlyrész olefint jelez, a mérő-oldat egy köbcéntimétere tehát 4 mg telítetlen szénhidrogénnek felel meg. Feltevésünk önkényes, de, tekintettel a fractiók szűk forrás-határaitra, nem jogosulatlan. Ilyen alapon számítva, a fent említett készítmények olefin-tartalma 1—4%, a kivételesen rossz toluolé 7%, a finomítotté körülbelül 0.6% lenne. Bár ezek az eredmények a nitrálásakor talált magas benzol-tartalommal összhangban vannak, végleges eredményeknek csak akkor tekintenénk őket, ha adatainkat a paraffin-tartalom közvetlen meghatározásával ellenőrizhetnők.

## A térfogatos elemzés mérő-eszközeinek története.

— Részletek a titrimetria történetéből. —

Irta: *Incze György.*

Minden tudásunk elemzési adatokon épül fel. Ezen alapszik úgy a testek sajátságainak ismerete, mint az elméleti chemiában rendszerbe foglalt törvényszerűségek összessége.

Ennek megfelelően a chemia fejlődése teljesen függő viszonyban van az analitikai chemia állásával, minek igazságát a chemia története is bizonyítja.

Az alchymia korszaka csak addig tarthatott, amíg megbizható módszerek ki nem mutatták a kor felfogásának tarthatatlanságát. A testek kvalitatív vizsgálata, s a jelenségek okainak visszavezetése a testek sajátságaira, pedig csak addig elégitették ki a kutatókat (Boyle-tól Lavoisier-ig), amíg a kvantitatív elemzés alapjait meg nem vetették. A történelem azt bizonyítja, hogy csak ekkor indult meg a chemiában az igazi fejlődés, s hogy a chemia egész épülete a kvantitatív kutatási módszer eredményein nyugszik.

Azonban teljesen egyoldalúak és igazságtalanok volnánk, ha nem látnánk meg azt, hogy az így elnyert chemiai ismeretek és elméletek, viszont nagy hatással voltak a chemiai elemzés fejlődésére; gondoljunk csak a stöchiometria, vagy a physikai chemia törvényeire!

De az elemző chemia a tudományos kutatásokon kívül a gyakorlati élet, az ipari chemia szolgálatában is állott. És ahogyan előmozdította az ipar felvirágzását, ugyanúgy nagy hatással volt az ipar is az elemző chemia haladására.

Az ipar ugyanis az analitikai módszerektől a megbízhatóságon kívül egyszerűséget és gyorsaságot is kívánt; azonban nemcsak igényeket támasztott, hanem olyan eszközöket is bocsátott rendelkezésére, melyek úgy a tudomány, mint a gyakorlat minden követelményének megfelelő módszerek megvalósítását lehetővé tették. Így teremtette meg az ipar az elemző chemia legszebb ágát: a titrimetriát.

A titrimetria tovafejlődésében ugyanazon, vagy legalább is hasonló tényezők működtek közre, mint magánál az általános analitikánál. Fejlődésének egyik legnagyobb előmozdítója a méterrendszer volt,<sup>1</sup> mely az egyen-

<sup>1</sup> Ezért fejlődött ki a titrimetria legelőször Franciaországban. A méterrendszer tudvalevőleg, mint minden, amit a forradalom alatt alkottak, „gyanus” voltánál fogva, csak lassan tudott utat törni a rendi szervezeten felépült többi európai államokban. Így Németországban 1868-ban, Magyarországon pedig csak 1876-ban fogadták el.

érték fogalmával párosulva, a mai értelemben vett normál-oldatok használatára vezetett.

Az anorganikus kémiai ismeretek gyarapodásából csak két oly momentumot akarok kiragadni, mely kihatással volt a titrimetria fejlődésére: az egyik a jód és a thiosulfát fölfedezése, mely a jodometria megteremtését tette lehetővé, a másik pedig az anorganikus testek előállításának és sajátságainak részletes tanulmányozása, melyek révén megbízható alapanyagokhoz jutottunk.

A titrimetria módszereinek megbízhatósága továbbá igen sokat köszönhet az üvegtechnika fejlődésének. Míg régen olyan üvegféleségek voltak forgalomban, melyek már vízzel való főzéskor is alkálit adtak le, addig ma egyes üvegfajták a legerősebb lúgoknak is ellentállanak.

Ugyancsak a kémiai ipar, nevezetesen az organikus festék-kémia fejlődésének köszönheti a titrimetria azt a sokféle indikátort, melyek fölött ma rendelkezik.

Az elemző kémia haladása az elsorolt körülményeken kívül szoros összefüggésben állott az eszközök fejlődésével. Ahogyan a gravimetriában a mérleg érzékenységének fokozása az elemzésre felhasznált anyag súlyát Lavoisier korától kezdve a mai napig félkilóról néhány milligrammig (mikrokémia) lecsökkentette, ugyanúgy nőtt a volumetrikus módszerek érzékenysége és megbízhatósága a mérő-eszközök tökéletesedésével.

Mint ahogyan semmi sem lesz egyszerre, hanem minden lassú fejlődés eredménye, úgy a titrimetria mérő-eszközeinek ma ismert szerkezete és alakja is hosszú fejlődés és kísérletezés eredménye. A legelső eljárásoknál még nem használtak külön e célra szolgáló eszközöket, mivel a titrimetria kezdetben nem volt volumetria. A gravimetriától eleinte csak abban különbözött, hogy nem a reakciótermékek, hanem az elhasznált fémyszer oldatának mennyiségét mérték súly szerint. Ezért az első titrimetriai mérő-eszközök sem az elhasznált oldat térfogatának meghatározására, hanem csupán a súlymérés egyszerűsítésére szolgáltak.

Valamely eszköz megteremtésekor az emberi ész a kitűzött problémát először mindig a legbonyolultabb szerkezettel oldja meg; csak mikor már a megoldás megvan, tér át az egyszerűbb kivitelre. Ugyanezt a jelenséget látjuk megisméltetni, amikor a titrimetria két legfőbb mérő-eszközének, a pipettának és a bürettának fejlődését követjük.

E kettőnek közös ősalakja volt, melyben legfeljebb csak az egyiket, a pipettát ismerhetjük fel. A mai büretta ugyanis egy mérő-hengerből és egy pipettából álló készülékből alakult ki, hol a pipetta-formájú eszköz sem mai rendeltetését töltötte be, hanem a büretta egész irtartalmának törtrészeit mérte.

Azonnal világosabb lesz a dolog, ha e két eszköz közös őseinek leírását Berthollet „*Eléments de l'art de la teinture, Paris 1804*“ című munkájában fölkeressük.<sup>1</sup> Mint az 1. ábrából látható, két részből állott, egy pipettához hasonló eszközből (1) és egy mérő-hengeralakú üvegedényből (2). A kettő mellett egy nagyobb főző-pohár áll, melybe egy üvegbot van beletéve.

A készülék arra szolgált, hogy a kelme-fehérítésnél a hypochlorit-oldat készítéséhez szükséges hamuzsír-oldatot közelítő pontossággal mindig ugyanazon koncentrációra lehessen beállítani. Abban az időben ugyanis a hamuzsírt még kizárólag fahamából nyerték, ezeknek káliumcarbonat-tartalma nagyon változó volt, másrészt egyéb anyagokat is tartalmazott, úgy hogy az

<sup>1</sup> 235., 472. és 473. oldal, II. képmelléklet, 5. ábra.

oldat areometérrel meghatározott fajsúlyából olyan pontossággal nem lehetett annak káliumcarbonat-tartalmára következtetni, melyet a fehéritési eljárás biztos sikere megkívánt volna.

A gyarost tulajdonképpen nem is az érdekelte, mennyi a „lúg“ káliumcarbonat-tartalma, csak az volt a fontos, hogy mindig azonos koncentrációjú oldatot készítsen. Az eljárás tulajdonkép ezt a célt szolgálta, bár számítás segítségével ez alapon a káliumcarbonat-concentratiót is meg lehet vele határozni. Mint látni fogjuk, a módszer a maga egyszerűségében végtelenül elmés.

A „lúg“ (lessive) állandó koncentrációra való beállítása a következőképpen történt. Egy hordóban 50 kg hamuzsirt feloldottak ötven „mérték“ vízben. (Hogy mekkora volt ez a mérték, a szövegből nem világlik ki.) Ezután a mérő-hengert megtöltötték evvel a „lúg“-gal, a rajta levő egyetlen vonalig, majd átöntötték a mellette levő főző-pohárba. Erre a mérő-hengert a vonalig ismét megtöltötték, de most már egy beállított koncentrációjú savval, azután ezt is átöntötték a főző-pohárba. Összekeverés után lakmuspapírral megnézték a kémhatást, ha vörös volt, akkor több hamuzsirt kellett hozzáadni a „lúg“-hoz, ha kék volt, akkor a mi szemünkben

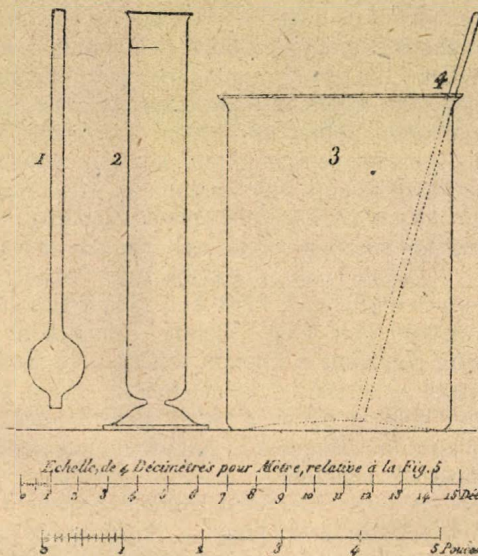
pipettának látszó eszközzel (melyen a rajz szerint jel<sup>1</sup> nincsen), addig adagoltak savat a pohárba, míg a lakmuspapir egy kivett csepptől megvörösödött.

A „lúg“-hoz adandó víznek azt a mennyiségét, mely a megkívánt concentratio eléréséhez szükséges, következőképpen számították ki. A mérő-henger irtartalma a pipettáénál mindig annyszor volt nagyobb, ahány „mérték“ (measure) vizet használtak a „lúg“ készítéséhez. Ennél a példánál tehát ötvenszer kell nagyobbnak lennie; most ha pl. hat pipetta savat kellett hozzáadni, míg a lakmuspapir megvörösödött, akkor az utolsót nem számítva, még öt „mérték“ (bizonyosan messző) vizet kellett a hordóba ötteni, hogy a meghatározott concentratio előálljon.

A módszer az arányosságon alapszik, semmiféle bonyolult számítás, chemiai tudás nem kell hozzá. Annak a kezében azonban, aki a chemiában jártas, közelítő pontossággal azt is megmondja, hány százalékos az oldat. A próbához használt kénsavat ugyanis vízfürdön kiszáritott calciumcarbonáttal állították be.

Mint az elmondottakból kitünik, a két eszköz együttvéve azt a szerepet

<sup>1</sup> Használatkor az illető folyadékba merítették míg a golyó megtelt, azután felül ujjal elzárták. Berthollet: *Eléments de l'art de la teinture* I, 472.



1. ábra. A büretta ősalakja. 1. „petite mesure“, 2. a tulajdonképeni büretta, melynek törtrészeit a „petit mesure“ méri, 3. főző-pohár, 4. keverő-pálca.

töltötte be, melyet ma a büretta. A pipetta-alakú eszköz tulajdonképen a büretta beosztásának felelt meg, tehát nem arra szolgált, amire ma használják. A mérő-hengeren is csak egy osztályzat volt és egyszerűen „tube“-nek, cső-nek nevezték. A pipettának pedig „petite mesure“, kis mérték volt a neve.<sup>1</sup>

Ebből a két darabból álló, *tulajdonképen nem is analitikai célra szolgáló eszközből* fejlődött ki később a büretta; a „petite mesure“ pedig a pipetta ősi alakja.

A „lúg“ ilyen módon való beállítása, illetőleg térfogatos meghatározása Berthollet szerint Welter-től származik. Welter-ről, kinek több munkáját ismerjük, többet nem tudunk, minthogy Lille-ben kelmefestőgyára és Gay-Lussac munkatársa volt,<sup>2</sup> továbbá hogy életében kortársai mint jeles ipari chemikust ismerték. Welter a fenti eljárát egyáltalában nem publikálta, abban az időben a szerzők még ilyen szellemes és teljesen új módszereket sem tartottak közlésre érdemesnek. Descroizilles a titrimetria feltalálója sem nyomtatás útján ismertette meg eljárását, mindkettőt Berthollet közleményeiből ismerjük, hol azok, mint a gyáripárban általánosan használt módszerek vannak leírva.

Descroizilles-ről már többet tudunk: François-Antoine-Henri Descroizilles 1751-ben született és csaknem 80 éves korában, 1825-ben Párisban halt meg. Eleinte Rouen-ban Rouelle tanársegédje, később pedig ugyanott a chemia tanára volt. Korában őt is mint kiváló ipari chemikust ismerték — kelme-fehéritő gyára volt Lescure-ben Rouen mellett — úgy, hogy a párisi *Conseil général des manufactures* titkárának is megválasztotta. Nagyeszű, fáradhatatlan tevékenységű és rendkívül jótékony embernek ismerték.

A titrimetria terén szerzett érdemein kívül Descroizilles mutatott rá legelőször arra, hogy a timsó kettős só. Ugyancsak ő volt az, aki legelőször alkalmazta a fehéritésre használt chlor-gáz elnyelésére a  $\text{CaCO}_3$  suspensiót, mely később a chlormész felfedezésére vezetett; de köszönhet neki a tudomány és ipar egyéb apróbb megfigyeléseket és eszközöket is.<sup>3</sup>

Hogy a fent ismertetett eszköz Welter vagy Descroizilles találmánya, még nem sikerült eldönteni. Descroizilles eredetileg használt eszközét nem ismerjük, mivel akkor, amikor 10 évi használat után mégis közzétette, olyan folyóiratban közölte,<sup>4</sup> mely ma igen ritka, s melybe a titrimetria történetének eddigi két kutatója közül egyiknek sem sikerült bepillantania.<sup>5</sup> Egy későbbi közleményéből<sup>6</sup> tudjuk azonban, hogy Descroizilles eszközét Berthollet tiszteletére „bertholli-mètre“-nek nevezte el. Lüning, a titrimetria történetének egyik kutatója szerint meglehet, hogy a fenti készülék azonos a bertholli-mètre eredeti alakjával és Berthollet csak pusztán szerénységéből hallgatta el a nevét.

<sup>1</sup> Az ábrán, melyet Berthollet idézett könyvéből vettünk át, a méterrendszerben készült lépték annyiban hibás, hogy az egyes osztályzatok nem decimetereknek, hanem centimetereknek felelnek meg. A lépték alapján kiszámítva az edények irtartalmát azt találjuk, hogy a mérő-henger térfogata a vonalig kerekén  $40 \text{ cm}^3$ , a „petite mesure“ pedig ennek megfelelően mintegy  $0.8 \text{ cm}^3$  volt. Miután a módszer az arányosságon alapszik, az edények irtartalma lényegtelen.

<sup>2</sup> Welter et Gay-Lussac: *Ann. de chimie* 13, 112 (1820.)

<sup>3</sup> Quéard: *La France littéraire*. — <sup>4</sup> *Journal des Arts et Manufactures* 1795.

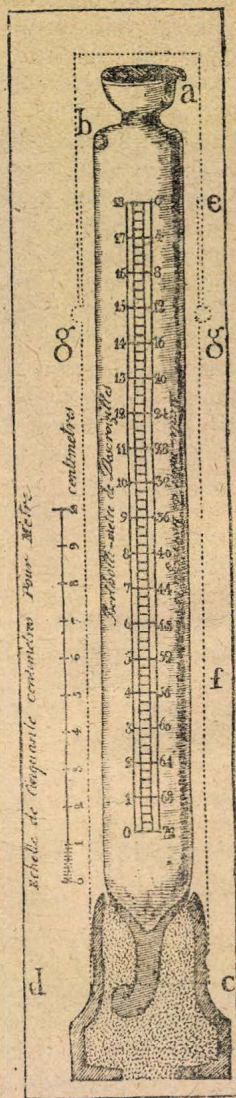
<sup>5</sup> De Koninck: *Historique de la méthode titrimétrique* (ezt csak Lüning hivatkozása nyomán idézem, miután e művecskét sem tudtam megszerezni.) Lásd Lüning chronologikus összefoglalását: Beckurts: *Massanalyse*, 1032.

<sup>6</sup> *Annales de chimie* 60, 17 (1806).

E sorok írójának, bár évekig járt utána, szintén nem sikerült e kérdést földerítenie. Lünig nézete azonban nagyon valószínű, mivel a szóban forgó eszköz a mai buretta szerepét töltötte be<sup>1</sup> éppen úgy, mint az általunk ismert javított bertholli-mètre.

Descroizilles ezt a készüléket, mely időrendben az előbb tárgyalt után következik, „alcali-mètre“-nek nevezi, s főleg a hamusír-káli-tartalmát határozza meg vele.<sup>2</sup> Megjegyzi azonban, hogy bertholli-mètre-nek is lehet használni; a két eszköz egyesítve van, ezért van rajta két beosztás. Az eredeti bertholli-mètre a kelmefehéritésnél használt hypochlorit-oldat határfokának meghatározására szolgált, hogy erre a célra hogyan kell használni, nem adja meg, csupán azt említi fel, hogy a Journal des Arts et Manufactures 1795-iki<sup>3</sup> évfolyamának I. kötetében megjelent cikkéről 1802-ben engedélye nélkül Páris-ban különlenyomatot készítettek, s ez teli van súlyos sajtóhibákkal. Magát a módszert Berthollet leírásából<sup>4</sup> ismerjük, ennek részletezése azonban nem tartozik ide, csupán annyit jegyzünk meg, hogy az indigo elszíntelenedésén alapult. A készülék szerkezetének megértéséhez elég, ha „alcali-mètre“-ként való használatát megismerjük, másik alkalmazása csak azért kelti fel érdeklődésünket, mivel az eredeti készülék ismeretlen, s az első térfogatós módszernél éltek vele.

A 2. ábrán feltüntetett műszert Descroizilles<sup>5</sup> a következőképen írja le: „egy húsz-huszonöt centimeter (vagy nyolc-kilenc hüvelyk) hosszú és tizennégy-tizenhat millimeter (vagy hét-nyolc vonal) átmérőjű üvegcsőből áll, melynek egyik vége zárt, a másik vége pedig egy kis kiöntővel ellátott fölcser-



2. ábra. Descroizilles egyesített alcali- és bertholli-mètre-je.

<sup>1</sup> Berthollet szerint a mérő-hengerbe egy „petite mesure“ indigo oldatot öntöttek s ehhez a „petite mesure“-rel addig adagoltak a vizsgálandó hypochloritból, míg elszíntelenedett. *Élément de l'art de la teinture*, I, 250 és 473. — Descroizilles a javított alakot egyszerűbbnek, a régít ellenben pontosabbnak tartotta, i. h. 44. oldal.

<sup>2</sup> A kálit (potasse) abban az időben még elemnek tartották. Ennek tulajdonították a hamusír lúgosságát. Miután összetételét nem ismerték a kalium-hydroxyddal is összetévesztették, különösen abban az időben, mikor Berthollet a KOH-ot tisztán előállította. A K<sub>2</sub>O-ot Lavoisier már K<sub>2</sub>O-nak tartotta s nem vette fel az elemek közé a Na<sub>2</sub>O-al együtt, ez indította később Davy-t arra, hogy az elektromos áram felfedezésekor megkísérelje ezen „ismeretlen“ fémek előállítását. — A számítások azt mutatják, hogy Descroizilles potasse-on K<sub>2</sub>O-ot értett.

<sup>3</sup> Descroizilles: az *Ann. de chimie*-ben [60, 43, (1806)] megjelent cikkében az akkori szokásnak megfelelően a forradalmi időszámítást használta: „l'an 3“ és „l'an 10“. — Lünig: az eredeti chlorimetriás eljárást de Koninck nyomán írja le, ki viszont egy 1850-ben készült lenyomatra hivatkozik, lásd Beckurts *Massanalyse* 825 és 1032.

<sup>4</sup> *Ann. de chimie* 2, 177 (1789). — <sup>5</sup> *Ann. de chimie* 60, 24, (1806.)

ben *a* végződik. A tölcserát a csővel egy öt millimeter (vagy két és fél vonal) nyílással bíró nyak köti össze. Azon a hajlason, mely a nyak alatt következik, egy lyuk van, hogy a levegő ki- és betódulhasson. Alul az ábra a készülék keresztmetszetét mutatja, mely szerint a cső *e* célra formált vége *d* egy talpba *c* van erősítve. A szállítás megkönnyítése végett az eszköz egy fenék nélküli vasbádog-tokba van helyezve, mely két részből áll, az alsó részből *f* és a felsőből *e*, az ábrán mindkettő pontokkal van jelölve. A tető rögzítése végett az alsó rész *gg*-nél kidodorodik.“

A készülék calibrálása ugyanolyan koncentrációjú kénsavval történt, mint a mellyel a meghatározást végezték. A mérő savoldat „liqueur alcalimétrique“ egy tizedrész 66 Baumé-fokos, azaz koncentrált kénsav<sup>1</sup> és kilenczted víz elegyéből, *súly szerint* készült. Az eszköz nulla-pontját úgy kapták meg, hogy 2 g-ot mértek bele ebből a 10%-os kénsavból, s az eszközt függőlegesen tartva, a felszín volt a nulla-pont. Az egyes osztályzatokat fél grammok bemérésével állapították meg, s mivel a tisztá hamuszír az így készült kénsavból 72 fél grammot fogyasztott,<sup>2</sup> azaz 72% kálit tartalmazott,<sup>3</sup> összesen 72 fél grammot mértek be s a skálának ugyanennyi osztályzata volt.

Magát a meghatározást Descroizilles a következő módon végezte. A vizsgálandó anyagból lemért 10 g-ot, ezt gondosan feloldotta 100 cm<sup>3</sup> vízben, s az oldat felét (azaz 5 g anyagot) használta fel a fokozáshoz (graduation). Mint látjuk Descroizilles már ismerte az „aliquot-rész“ előnyeit a technikai elemzéseknél. Ezt az aliquot-részt azonban nem pipettával mérte le, hanem egy egyszerű 50 cm<sup>3</sup>-es ónédénnyel, melyet színez megfoltolt.

Az indikátor ibolya-kivonatból állott „du sirop de violette“, melyet nem öntött a vizsgálandó oldathoz, hanem egy tányér szélén cseppeket helyezett el belőle, s egy fapálcika-keverővel ezeken próbálgatta, elég savat öntött-e már hozzá. Ez volt tehát az első *mártogató módszer* (Tüpfelprobe). A mérő-savat a 40-ik fokig egész bátran lehetett önteni, ha csak nem valami nagyon silány hamuszírről volt szó. Azután lassan cseppenként. A szabályozás a készülék nyakán levő lyuk segítségével történt, melyet egyik ujjal be kellett fogni. Az ibolyakivonat a lúgtól zöld, a savtól piros színű, tehát addig kellett savat csepegtetni hozzá míg az ibolya-szín meg nem változott, ha megzöldült, akkor még lúgos volt, ha már nem változott, neutrális, ha piros lett, túl volt titrálva (supersaturation).

Az eredményt a skáláról minden számítás nélkül, közvetlenül százalékokban lehetett leolvasni. Ha utána számítunk, meggyőződhetünk róla, hogy az így nyert eredmények kielégítőek.

Ez a módszer már nem csak a lúg bizonyos állandó koncentrációra való beállítására szolgált, mint Welter-é, ez már vizsgálati módszer,<sup>4</sup> mely mint látjuk az eredményt százalékokban adja meg. Descroizilles mód-

<sup>1</sup> A 66 fokos kénsav tudvalevőleg csak 93–95 százalékos, ezért a módszer nem látszik nagyon pontosnak. Tekintettel azonban, hogy ezáltal kevesebb kénsav esik egy egyenérték K<sub>2</sub>O-ra mint a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> egyenértéksúlya, az a kis különbség, amely a K<sub>2</sub>O és H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tulajdonképeni egyenértéksúlya között van, kiegyenlítődik. Technikai célokra s főleg abban az időben a módszer nagyon kielégítőnek mondható.

<sup>2</sup> Descroizilles: Ann. de chimie 60, 49, (1806.)

<sup>3</sup> Ma azt mondanánk, hogy 100 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nem 72, hanem csak 68.32 g K<sub>2</sub>O-nak felel meg.

<sup>4</sup> A hamisítások akkor is gyakoriak voltak, sőt gyakoribbak mint ma, mivel nem igen ellenőrizték. Lásd az egykorú irodalmat. — Vauquelin: Ann. de chimie 40, 273, (1801.) — Descroizilles: Ann. de chimie 60. 22. (1806.)

szere nem kevésbé szellemes, mint Welter-é, gondoljuk csak meg, hogy a kénsav súlyával fejezi ki a kálimennyiséget, anélkül, hogy tudná, mi az az atomsúly, molekulasúly, egyenértéksúly, hiszen az ő idejében ezeket még nem ismerték! Ha utána számítunk, látjuk, hogy igaza van, tudniillik a kénsav egyenértéksúlya 49, a kálié 47.1 és így minden fél gramm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os kénsav kereken 0.05 g káliit jelent, ami 5 g anyag esetében csakugyan 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nak felel meg.<sup>1</sup> Mint látjuk, a módszer tulajdonképpen nem térfogat, az osztályrészek nem térfogategységeket, ellenben grammokat jelentenek, s így az első buretta sem térfogat, hanem súlyburetta volt.<sup>2</sup>

Az eszköz határozott haladást mutat az előbbivel szemben. Nem csak pontosabb, hanem szerkezetiileg is fejlettebb amannál. Az egyes osztályrészeket már nem kell külön készülékkel mérni, hanem magán az eszközön olvashatjuk le. A mai burettához már sokkal közelebb áll.

Az eddig ismertetett módszerek és eszközök az úttörők első próbálkozásai voltak. Örökké fogják hirdetni szerzőik bámulatra méltó szellemességét, továbbá azt, hogy a szellemi alkotások legősibb s legfermékenyebb talaja mégis a tapasztalat.

A teremtő lángész emez első alkotásai a gyakorlatnak voltak szánva, s a feltalálóknak sejtelmük sem lehetett arról, hogy ezzel a kémiai elemzés egyik legszebb ágának adtak életet.

Bár a titrimetria e kezdetleges eljárásokból sarjadt ki, tudományos alapjait Gay-Lussac rakta le. Mivel pedig az eszközök fejlődésének a dolog természeténél fogva a titrimetria kialakulásával párhuzamosan kellett haladnia, azért Gay-Lussac-nak a titrimetriai mérő-eszközök tökéletesítése körül is nagy szerep jutott. Az erre vonatkozó adatokat három mesterművében találjuk meg, melyek a chlorimetriáról<sup>3</sup> (1824), az alkalimetriáról<sup>4</sup> (1828), s a lecsapási módszerről<sup>5</sup> (1832) szólnak.

Chlorimetrián a chlormész, továbbá a hypochloritok activ chlortartalmának meghatározását értették. A legelső titrimetriai módszer, Descroizilles eljárása, melyről fennebb már megemlékeztünk, szintén ezt a célt szolgálta. Descroizilles eredeti módszere abban állott, hogy a vizsgálendő hypochlorit-oldatból addig öntöttek egy meghatározott koncentrációju indigo-oldathoz, míg az elszíntelenedett. Az indigo-oldat eredetileg a kereskedelemben kapható indigóból készült. Alap-oldatú olyan hypochlorit-oldat szolgált, melynek határfokát szöveteken végzett fehéritési kísérletekkel határozták meg.<sup>6</sup> Később Descroizilles megfordította a dolgot: alapanyagul tiszta indigót használt, s most ezt öntötte a hypochlorit-oldathoz.<sup>7</sup> Mivel azonban abban az időben a „tiszta“ indigo összetétele is nagyon változó volt, Welter ajánlatára nulla fokú 76 cm nyomással bíró száraz chlorgáz meghatározott mennyiségét fogadták el alapanyagul.<sup>8</sup> A módszer azonban

<sup>1</sup> Technikai célokra a módszer a kis eltérés ellenére is elég pontos, lásd az előző oldalon az 5. jegyzetet.

<sup>2</sup> Tulajdonképpen tehát multkori cikkemben kellett volna ismertetnem. (Magy. Chem. Folyóirat 1919, 99.)

<sup>3</sup> Ann. de chimie 26, 162. (Instruction sur l'Essai du Chlorure de chaux).

<sup>4</sup> Ann. de chimie 39, 337 (Essai de potasses du commerce.)

<sup>5</sup> Instruction sur l'essai de matières d'argent par la voie humide. Paris, 1832.

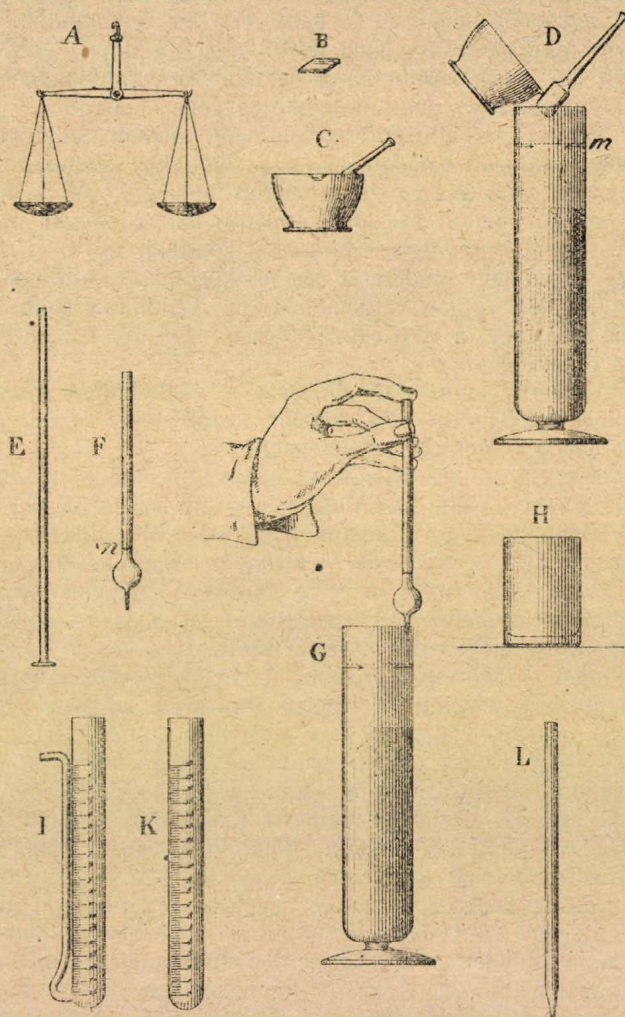
<sup>6</sup> Berthollet: Ann. de chimie [1] 2, 177 (1789.)

<sup>7</sup> Journ. des Arts et Manufact. 1795; Koninck: Historique de la Méthode titrimétrique-je szerint, l. Beckurts: Massanalyse 825.

<sup>8</sup> Welter: Ann. de chimie 7, 383 (1817); Gay-Lussac: Ann. de chimie 26, 166, (1824.)

így sem adott helyes értékeket mindaddig, míg Gay-Lussac át nem dolgozta, s pontos mérő-eszközöket nem szerkesztett hozzá.

Magának a módszernek a sorsa e dolgozat keretében csak annyiban



3. ábra. Gay-Lussac „chloromètre“-je, mely a hypochloritok elemzésére szolgált. A kézimérleg, B öt grammos súly, C mozsár, D mérő-henger, melyet azonban mérő-lombik helyett használtak. E keverő, F pipetta, G ugyanaz mint D, a pipettával aliquot-részt vesznek ki belőle. H ivópohár, ebben történt a titrálás. I Gay-Lussac bürettája. K mérő-henger. L kis pipetta.

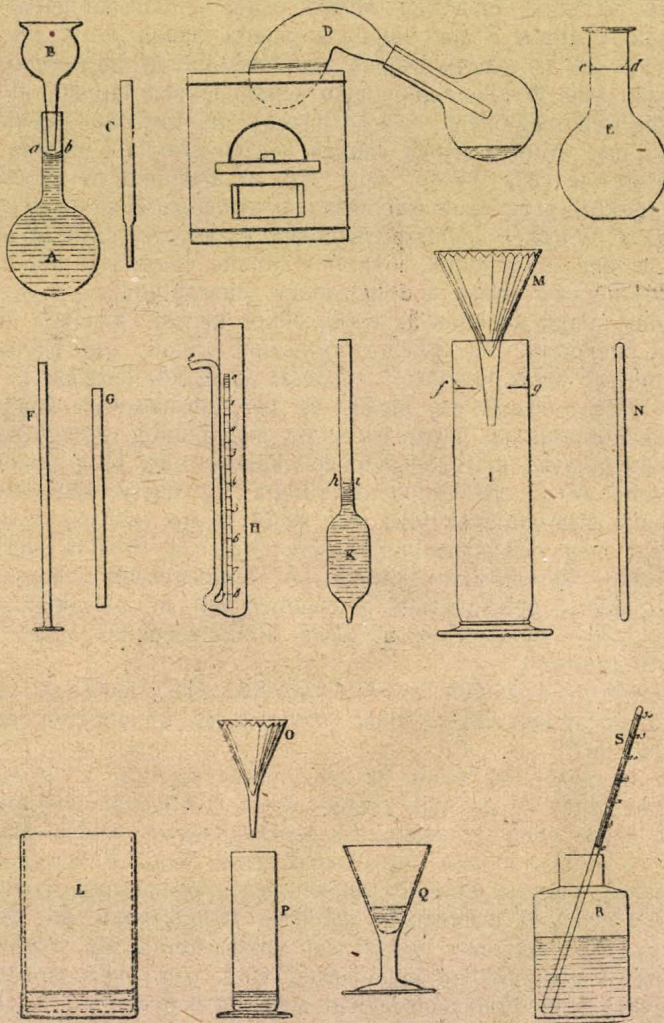
érdekel bennünket, amennyiben ennek a módszernek a kialakulásával karöltve tökéletesedtek a titrimetriai mérő-eszközök. Gay-Lussac e nevezetes értekezését<sup>1</sup> ezúttal tehát csak röviden fogjuk ismertetni s inkább azokat a

<sup>1</sup> Ann. de chimie 26, 162. (1824.)



részeket fogjuk kiemelni, melyek az itt először leirt, ma is használatos mérő-eszközökre vonatkoznak.

Gay-Lussac mindenekelőtt észrevette, hogy az indigo elszíntelení-



4. ábra. Gay-Lussac „alcalimètre“-je. — A az alapanyagul, illetőleg normál-oldatul használt kénsav lemerésére szolgált. D ugyanezen kénsav destillálását tünteti fel. E az irodalomban először említett egyliteres jelzett lombik. H bürretta, K pipetta. I. henger, melyet ugyanúgy használtak, mint a jelzett lombikot. — A többi szintén a titráláshoz szükséges eszköz.

téséhez szükséges hypochloritmennyiség a hozzáöntés idejétől is függ. Alapul tehát azt a mennyiséget vette, mely a mérő-oldatul használt indigo-oldatot egyszeri hozzáöntésre elszíntelenítette. Alapanyagul szintén a chlort használta, azonban nem a chlort mérte, hanem annyi kristályos mangán-

peroxydból indult ki, mely egy liter nulla-fokú 76 cm nyomású száraz chlor gázt fejleszt.

E munkájában használta Gay-Lussac először a „pipette” és „burette” elnevezéseket.<sup>1</sup> Mint láttuk, a pipetta első neve „petite mesure” volt. Pipette eredetileg pipácskát, burette pedig kannácskát jelent.<sup>2</sup>

Mint a 3. ábrán *F* alatt látjuk, a pipetta alakja körülbelül ugyanaz, mint Welter-nél (1. ábra), csupán alul hosszabb és hegyesebb, ami pontosabbá teszi. Míg Welter pipettáján semmi jel sem látható, itt az *n* vonal jelzi, meddig kell megtölteni. Gay-Lussac itt használt pipettájának űrtartalma 2·5 cm<sup>3</sup>. Mint a lépték alapján végzett számítás mutatja, Welter „petite mesure”-je csak 0·8 cm<sup>3</sup> volt. Ezt az alakjánál és jelzésénél fogva pontosabb eszközt Gay-Lussac már mai rendeltetésének megfelelően használta, míg a Welter módszerénél leirt eszköznek csak az alakja volt hasonló, ellenben, mint láttuk, inkább a buretta beosztását pótolta.

Gay-Lussac ebben a dolgozatban leirt bürettája — 3. ábra *I* — nagy haladást mutat azokhoz az eszközökhöz képest, amelyek megelőzték, amelyekből kifejlődött. Az oldalára forrasztott vékony cső egyrészt kisebb adagok kiöntését tették lehetővé,<sup>3</sup> másrészt az eszköz kezelése is biztosabbá lett, mint Descroizilles alcali- és bertholli-mètre-je. Gay-Lussac bürettájának köbtartalma, habár beosztása még mindig összefüggésben van a pipetta térfogatával, már köbcentiméterekben és nem fél grammokban van kifejezve, tehát ez az első térfogatós buretta. Egy egész osztályzat 2·5 cm<sup>3</sup>-nek, a pipetta űrtartalmának felel meg és öt részre van beosztva, ami 0·5 cm<sup>3</sup>-nek felel meg. Számításaiban Gay-Lussac az ötödök felét is leolvastván, tizedeket, 0·25 cm<sup>3</sup>-eket használt. — Megjegyzendő, hogy ebben az időben még nem ismerték a mai értelemben vett normál-oldatokat, hanem minden térfogatós módszerhez az illető körülményeknek megfelelő mérő-olatokat készítettek.

A pipetta és a buretta fejlődését követve, Gay-Lussac egy másik alapvető munkáját kell fölkeresnünk, melyben az alkalimetria tudományos alapjait rakta le.<sup>4</sup>

Mint az előzőekben láttuk, az alkalimetria egyidős a titrimetriával; a 18-ik század végén és a 19-ik század elején, a chemiai nagyipar keletkezésekor az üzemi ellenőrző elemzések szükségleteinek hatása alatt fejlődött ki. Ebben az időben többen foglalkoztak azzal, hogy a kereskedelmi forgalomban levő, nagyon eltérő összetételű szóda és hamuszir értékének meghatározására gyors és megbízható módszert dolgozzanak ki. Welter és Descroizilles szellemes, tapasztalati módszereiről már előzőekben megemlékeztünk. A gyakorlatban különösen Descroizilles módszere terjedt el, úgyannyira, hogy Franciaországban még ma is Descroizilles-fokokban veszik a gyárosok és kereskedők a hamuszirt és szódát.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> A keltőt, sőt a 3. ábrán bemutatott eszközöket együttvéve „chloromètre” névvel jelölte.

<sup>2</sup> Ezek az elnevezések ma általánosan használatosak, anélkül, hogy valaki a szavak eredeti értelmére gondolna, melyek, mint látjuk, éppen úgy nem fejezik ki az eszközök rendeltetését, mintha mi magunk adnánk nekik új elnevezéseket. A pipettát magyarul pl. *lopócská*-nak, a bürettát pedig *térfogatozó*-nak is hívhatnók.

<sup>3</sup> Hogy az egyes cseppek teljesen lecsuppenjenek, Gay-Lussac a csővecske végét viasszal vonta be. (E célra jobban megfelel a paraffin, mivel lúg használatakor nem szappanosodik el.)

<sup>4</sup> *Essai de potasses du commerce*. Ann. de chimie 39. 337–368 (1828).

<sup>5</sup> Lásd Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I.

Az alkalimetria, mint láttuk, Desroizilles kezében tapasztalati módszer volt, tudományos színvonalra és pontosságra Gay-Lussac emelte. Legelőször is megállapítja, hogy 5 g koncentrált kénsav közömbösítéséhez nem 5 g, hanem csak 4·807 g kali (potasse) szükséges<sup>1</sup> s ezért a vizsgálandó anyagból csak ennyit mér le. Bár önkényesnek tartja, hogy a normál-savat<sup>2</sup> Desroizilles szerint, azaz 5 g koncentrált kénsavat egyhuzad literre hígítva készítsük, mégis ezt fogadja el, mivel a gyakorlatban általában ez használatos. Pontosan megvizsgálja a kénsavat, s azt találja, hogy a legconcentráltabb<sup>3</sup> fajsúlya 1·8427. Alapul ezt fogadja el, nem a 66 Baumé-fokost. Száz cm<sup>3</sup>-t mér le súly, vagy e célra készült jelzett lombik segítségével térfogat szerint, melynek köbtartalma 15<sup>0</sup>-nál pontosan 54·268 cm<sup>3</sup>. Nem 50 cm<sup>3</sup>-t készít, hanem egy litert. Megjegyzi azonban, hogy ez a beállítási mód csak a chemiában kevésbé járatosak részére való; sokkal pontosabban lehet beállítani a normál-oldatot tiszta hamuszírral vagy szódával.<sup>4</sup> Indikátorul lakmust használ. Bár a közömbösítés előrehaladását még mindig „mártogatás“ (Tüpfelprobe) útján gyufaszállal és lakmuspapírral is ellenőrzi, az indikátort már a titrálandó folyadékhoz adja. Elemzéskor az anyagból nem 4·807 g-ot mér le, hanem tíz-szer annyit, mivel ezáltal kisebb lesz a mérési hiba, de az átlag is jobb lesz. Eltekintve a munka többi részletétől, még két igen érdekes dolgot találunk benne, az egyik egy sulfat-titrálás bariumchloriddal, a másik a natrium és kaliumchlorid meghatározása egymás mellett az oldáshő alapján.<sup>5</sup>

Mint az eddigiekből is látható, Gay-Lussac e műve igen nagy jelentőséggel bír a titrimetria általános fejlődésére nézve. A soron levő két mérő-eszköz, a pipetta és a buretta az előző dolgozat óta azonban nem sokat haladt. A pipetta golyó-alak helyett henger-alakot nyer (4. ábra *K*) és térfogata már nem 2·5 cm<sup>3</sup>, hanem 50 cm<sup>3</sup>. Használatánál Gay-Lussac megjegyzi, hogy az oldat lepipettázása után tulajdonképen ki kellene öblíteni, azonban nem követünk el nagy hibát, ha csak kicsepegetjük és kifűjjük.<sup>6</sup>

A buretta alakja, szerkezete változatlan maradt, csupán alkalimetriai meghatározásoknak megfelelő beosztást nyert. Míg a chlorimetriánál használt burettánál egy osztályzat, mint láttuk, 2·5 cm<sup>3</sup> volt, addig az alkalimetria céljaira szolgáló 0·5 cm<sup>3</sup>-ekre volt beosztva. Így azután 100 osztályzat, azaz fok, 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-nek, tehát Gay-Lussac szerint 4·807 g K<sub>2</sub>O-nak felelt meg. Miután a megvizsgálandó anyagból ennyit mértek le, minden fok (0·5 cm<sup>3</sup>) egy százaléknak felelt meg. A buretta minden tizedik foka volt

<sup>1</sup> A mai atomsúlyok, illetőleg egyenértéksúlyok szerint, természetesen ez sem pontos.

<sup>2</sup> Ebben az értekezésben fordul elő először ez a kifejezés, bár még nem a mai értelemben.

<sup>3</sup> Ma tudjuk, hogy a kénsav legmagasabb fajsúlya  $1\cdot8415 \left(\frac{15^0}{40}\right)$ , ami csak 97·35 százaléknak felel meg, s hogy a kénsav-concentratio további emelkedésével a fajsúly csökken. — Ezek alapján a fajsúly szerint készült mérő-sav csakugyan kevésbé ad pontosabb értékeket, mintha K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-al vagy Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-al állítjuk be, ahogy azt Gay-Lussac is megjegyzi.

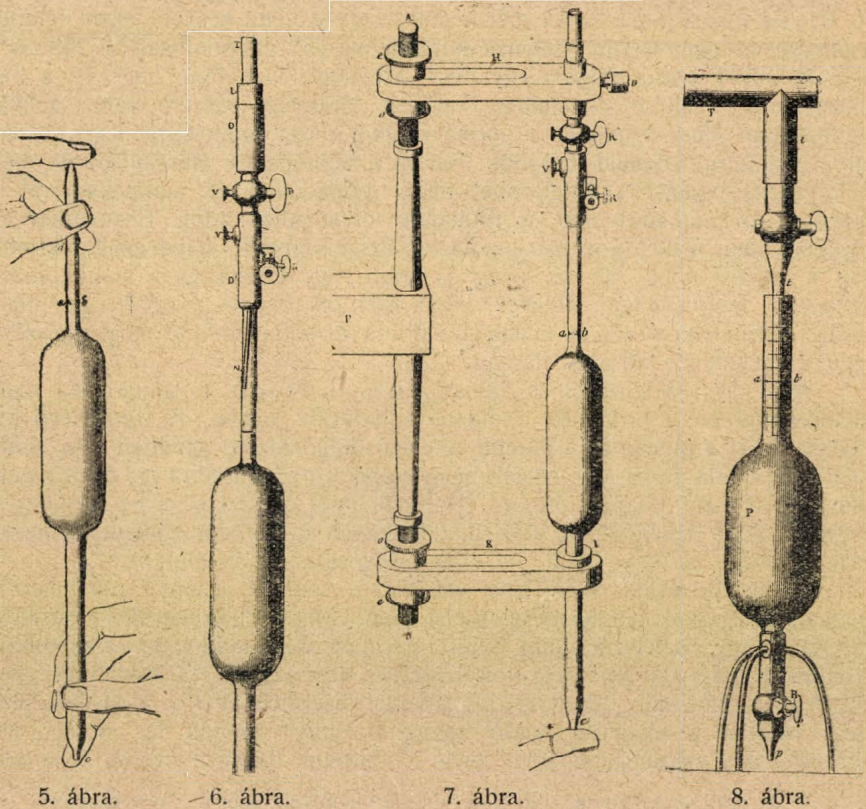
<sup>4</sup> i. h. 340. oldal.

<sup>5</sup> Erre a célra szolgál a 4-ik ábrán az *R* edény az *S* hőmérővel. 200 cm<sup>3</sup> vízben 50 g sókeveréket old. Miután 50 g tiszta só 1·9 fokkal hűti le az oldószert, 50 g KCl pedig 11·4 fokkal s a közbeeső hőfokoknak megfelelő összetételt tapasztalatilag állapította meg, egy táblázat segítségével gyorsan és gyakorlati célokra elég pontosan határozhatta meg a két só mennyiségét egymás mellett.

<sup>6</sup> i. h. 346. oldal.

számozva (azaz  $5 \text{ cm}^3$ ) s mivel, mint a 4. ábrán *H* alatt látható, nyolc ilyen szám volt rajta, a buretta térfogata mintegy  $40 \text{ cm}^3$  volt. Egy foknál ( $0.5 \text{ cm}^3$ ) kisebb részeket úgy mértek vele, hogy meghatározták, hány cseppek felel meg. Ez természetesen bürettánként változott, mert a cseppek nagysága a kiöntő átmérőjétől függ.

A titrimetria, mint látjuk, nem volt még általános módszer, annyira, hogy az egyes meghatározásoknak külön-külön nevet adtak: „chlorimetria“, „alcalimetria“; de a mérő-oldatok sem valamely általános rendszer szerint



5. ábra.

6. ábra.

7. ábra.

8. ábra.

készültek, hanem mindig az illető speciális célnak megfelelő koncentrációra állították be, sőt, mint láttuk, magának a bürettának a beosztása sem volt állandó, hanem úgyszólván minden titrálással meghatározott anyaghoz, külön névvel ellátott, speciális buretta volt használatban.

Gay-Lussac harmadik titrimetriai mesterműve<sup>1</sup> a térfogatos elemzés általános fejlődésére nézve az első kettőnél is nagyobb fontossággal bír. Ebben a munkában a titrimetria már olyan exact alakban jelenik meg, hogy az itt megadott ezüstmeghatározási módszert mind a mai napig

<sup>1</sup> Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide. Paris, 1832. — E munkát Liebig fordította németre 1833-ban „Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren“. Vieweg, Braunschweig. A jelen tanulmány során tett hivatkozások erre a német kiadásra vonatkoznak.

ügyszólván változatlanul használják, s mint a legpontosabb erre szolgáló eljárást ismerik.<sup>1</sup>

E módszerrel a titrimetria nemcsak egy pontos eljárással lett gazdagabb, hanem a térfogatoss elemzés egy új ága, a lecsapási módszer érte el teljes kialakulását.<sup>2</sup> Ha e munka tartalmát behatóan akarnók ismertetni, messze eltérnénk tárgyunktól, pedig praecisitásánál fogva oly szép, hogy érdemes volna bővebben foglalkozni vele.

Az ezüst meghatározása úgy történt, hogy salétromsavas közegben addig adott hozzá NaCl-oldatot, amíg csapadék többé nem keletkezett. — Amilyen egyszerűen hangzik ez, olyan

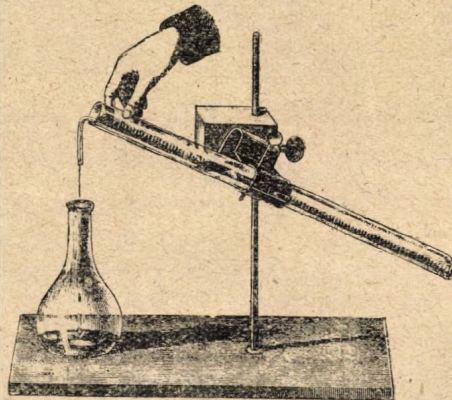
kivitel, különösen ha tömeg-elemzésről s olyan pontosságról van szó, melyet az ezüst-elemzéseknél megkívánnak. Az összes fölmerülő akadályokat Gay-Lussac bámulatos energiával és elmésséggel leküzdötte s módszerét a legapróbb részletekig kidolgozta. Könyvében részletesen megismerteti az összes fogásokat, készülékeket és 49 képben

ügyszólván az egész laboratórium berendezését bemutatja.

Kétféle eljárással dolgozott és pedig, ha nagyon pontos munkát akart végezni, akkor a mérőoldatot súly szerint, ha pedig csak mindennapi meghatározásról volt szó, térfogat szerint mérte. Gay-Lussac a súlymérés előnyeit tel-



9. ábra.



10. ábra.

jesen felismerte, s ezzel elvi szempontból ismét visszatért oda, ahova a titrimetria kezdetben volt s ahova akkor természetes fejlődése folytán jutott, tekintve, hogy a súlyszerinti elemzésből fejlődött ki. A különbség a cél-tudatosságban s természetesen a kivitel pontosságában volt. Térfogat szerint kevésbé szívesen mérte a normál-oldatot, azonban belátta a térfogatoss büretta időbeli előnyét s tömegelemzésre ezt ajánlotta.

<sup>1</sup> A módszert azóta természetesen többször átanulmányozták s ma az e közben tapasztaltakat is felhasználják. Az eszközölt javítások azonban egészen lényegtelenek. Legbehatóbban a hollandus G. J. Mulder foglalkozott vele „Essayer Methode van het Silver“. Utrecht, 1857. Németre Grimm fordította le 1859-ben „Die Silberprobiermethode“, Leipzig, J. J. Weber.

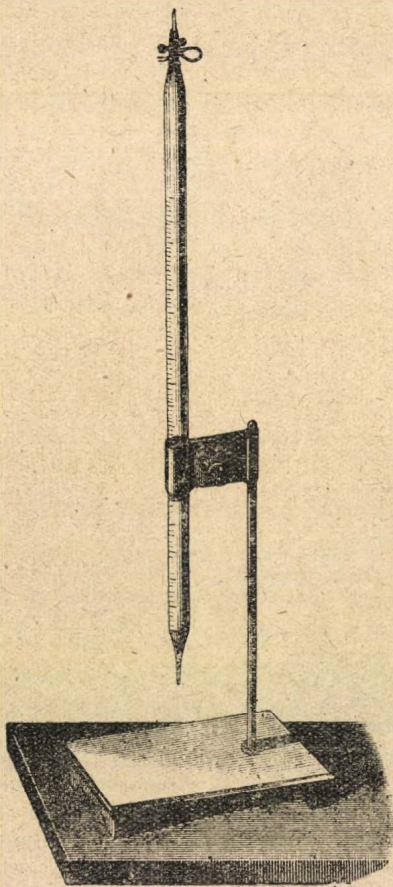
<sup>2</sup> Nem ez volt t. i. a legelső lecsapási módszer; a párisi „Poudres et Salpêtres“ „administrateur-général“-jai már 1800-ban használtak ilyen eljárást a kereskedésbeli hamuszír H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tartalmának meghatározására. E célra a Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ot, majd a Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ot ajánlották. Ann. de chimie 41, 113. Ez a methodus később feledésbe merült, úgy hogy 1828-ban, mint fennebb említettük, Gay-Lussac újból fölfedezte, ki azonban a sulfatot BaCl<sub>2</sub>-al csapta ki.

A módszert tárgyaló munka különösen a benne leírt készülékek miatt érdekes. A készülékeknek úgyszólván már egészen modern alakjuk van s a mi fő, pontosság tekintetében a mai követelményeknek is teljesen megfelelnek. Mint fennebb említettük, Gay-Lussac 49 képen ismerteti e célra szerkesztett készülékeit, mivel azonban ezeknek részletes ismertetése a titrimetria mai eszközeinek kialakulása szempontjából nem fontos, csak azokat a momentumokat fogjuk kiragadni, melyek ezek tökéletesedését előidéztek.

A pipetta ismét tovább jutott egy lépéssel; alsó szára megnyúzott s ezáltal teljesen azt az alakot vette föl, amelyet ma is használunk. Az alsó szár meghosszabbításának azt volt a célja, hogy szűknyakú edényekből is lehessen vele folyadékot kivenni. Mint az 5. ábrán látható, felül két jelzés volt rajta. A felső  $d$  vonalig kellett felszívni, azután, hogy gyorsan ki ne folyjék, alul és felül befogni, majd az  $a-b$  vonalra beállítani. A pipetta mindkét vége ki volt kissé húzva, hogy jobban lehessen beállítani.

Miután tömegmunkáról volt szó s elemzés közben sokszor kellett  $100\text{ cm}^3$  oldatot lemérni, Gay-Lussac egy automatikus pipettát is szerkesztett. 6. és 7. ábra. Ennek alakja ugyanolyan volt, mint az előbb leírt rendes pipettáé, csupán felül egy ezüstből<sup>1</sup> készült kettős csap  $R-R$  kötötte össze a mérő-oldat-tartánnyal. A pipetta megtöltése úgy történt, hogy alul befogták 7. ábra, s felül a két csapot kinyitották, a felső segélyével az oldat egy vékony csövön — 6. ábra  $N$  — át lecsorgott, az alsón a levegő távozott el.

A súlyszerinti eljárásnál kétféle bürettát használt, az egyiknek ugyanaz volt az alakja mint a már ismert térfogatossal, a másik egy egyszerű



11. ábra.

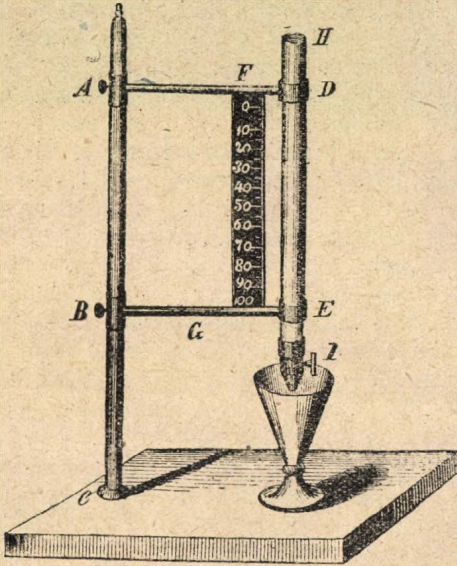
pipettából állt, — 8. ábra — melynek a rendesnél rövidebb alsó szárán egy ezüstcsap  $a$  volt. Az egészet egy háromláb segélyével helyezték a mérlegre. A  $T$  csövön át lehetett megtölteni. Száz gramm oldat térfogata a hőmérséklet szerint változott. Rendszeren az  $a-b$  vonalra állították be, a többi a rendestől eltérő hőmérsékletnek felelt meg. Ez volt tehát az első csapos büretta, ha súlybüretta volt is.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Abban az időben még üvegcsapokat nem készítettek, leginkább ezüstcsapokat és összekötő darabokat használtak. Ezeket már Lavoisier alkalmazta.

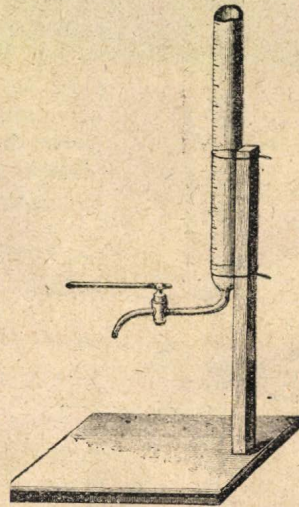
<sup>2</sup> Eddig Ure bürettáját (1844) tartották az első csapos bürettának. L. később.

Gay-Lussac eredeti bürettája nem változott semmit. Érdekes, hogy azt a fatalpat amelyet mindnyájan ismerünk, Gay-Lussac nem használta, ezt Mohr találta ki.<sup>1</sup> Ugyancsak Mohr látta el felül egy fúvócsővel — 9. ábra — és szerkesztett hozzá egy a kiöntést megkönnyítő állványt — 10. ábra —, melyre a büretta ingaszerűen volt felfüggesztve. A védőtalp kivételével azonban e javítások a gyakorlatban nem váltak be s így ismét eltűntek.

A büretta további fejlődését követve, ismét egy classikus munkát kell fellapoznunk és pedig Du Pasquier kénhydrogen meghatározását,<sup>2</sup> mellyel a jodometria alapját vetette meg. Fresenius elvi szempontból lényegtelen



12. ábra.



13. ábra.

javításával ezt a módszert ma is ismerjük és használjuk; a jod oxydáló hatásán alapszik.

Az eszközök, jobban mondva a büretta fejlődése szempontjából azért fontos, mivel ez az első *kifolyó*<sup>3</sup> büretta, ha Gay-Lussac fennebb leirt csapos súlybürettáját nem számítjuk. Du Pasquier ábrát nem közöl, azonban „sulfhydromètre“-jét a következő szavakkal írja le: „Cet instrument est un tube gradué qui laisse passer la teinture d'iode par une extrémité effilée ou se trouve une ouverture capillaire; l'autre extrémité est fermé par un bouchon. Le tube étant plein de teinture jusqu'à 0°, si l'on vient à enlever le bouchon, le liquide s'écoule goutte à goutte.“ Ami magyarul röviden annyit jelent, hogy egy csap nélküli, alul hajszálcsővé kihúzott, be-

<sup>1</sup> Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethode. Leipzig, 1855. Vieweg, 14. oldal.

<sup>2</sup> Ann. de chimie [2] 73, 310, (1840). Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses, l'iode réactif de l'acide sulfhydrique; sulfhydromètre par M. Alphonse Du Pasquier.

<sup>3</sup> Az előzőket ezekkel szemben *kiöntők*nek nevezzük.

osztott, felül dugóval ellátott csövet használt bürettának, melyből a folyadék a saját súlyánál fogva lassan kicsepegett. — A csepegés gyorsaságát a hajszálcső bősége és a folyadék oszlop magassága szabályozta. A dugó a kifolyás megszüntetésére, a büretta elzárására szolgált. Az előzőkkel szemben csak annyi előnye volt, a cseppentés automatikus volt.

Innen már csak egy lépés volt a csapos bürettáig; csak a levegő betódulását és elzárását végző dugót kellett egy könnyebben kezelhető és finomabb árnyalatokat megengedő szerkezettel, egy csappal kicserélni. Az első csapos bürettát Ure, a mai értelemben vett normál-oldatok és a titrimetrikus rendszer feltalálója szerkesztette (1844). Ez a csap a fentiek értelmében természetesen nem alul volt, ott ahol a legegyszerűbb lett volna, hanem felül, ahol nem nagy haszna volt, mivel a folyadék fölött álló levegő fölmelegedésével a büretta tartalma alul kifolyt. — Az ember a legegyszerűbb dolgot legutoljára találja meg.



14. ábra.

— A készülék ábráját nem tudjuk bemutatni, mert Ure könyvét<sup>1</sup> nem sikerült megszereznünk, ellenben bemutatunk egy hasonló szerkezetet, — 11. ábra — melyet később Mohr<sup>2</sup> újra feltalált a permanganat-oldatok részére. Ennek használhatósága az előzőével természetesen egyenlő volt.

Az alul-csapos bürettát Henry-nek, a kaliumnak perchlorat alakjában való meghatározásáról szóló munkájában<sup>3</sup> találjuk először leírva. Ez a büretta még mindig fémcsapos. Érdekes, hogy a büretta beosztása itt egy külön álló deszkán van, jó távol a csőtől — lásd a 12. ábrát — ami ugyan eredeti célját, t. i. a takarékossgot híven szolgálja, azonban annál kevésbé a pontosságot. A takarékossg abban állt, hogy ha eltört, olcsóbb volt egy beosztatlan új csövet tenni a skála mellé, mint egy újat beosztatni. Ez a büretta tehát csak a csap elfelyezése tekintetében jelentett haladást, a beosztás elhelyezése szempontjából azonban visszaesést hozott.

Az első üvegcsapos bürettát Mohr titrimetriájában találjuk meg. Ez még ugyan nem olyan csinos, mint a mai csapos büretták, azonban abban az időben az üvegtechnika még gyermekkorát élte. Mohr részletesen le is írja, hogyan kell készíteni. A 13. ábrán látható csap hosszú fogantyúja arra szolgált, hogy a kifolyást finoman lehessen szabályozni.

Mohr a kaucsukcsövek forgalombajöttével egy igen ügyes és ma is használatos szorítócsapot<sup>4</sup> készített (14. ábra) mely a büretták végén alkalmazva is kitűnően beválk, főleg normál-lúgok esetében, amikor az üvegcsapok beragadnának. A 6. ábrán bemutatott felsőcsapos bürettán is ilyen csap van, tekintettel, hogy a permanganat a gummi hatására elbomlik.

<sup>1</sup> Supplement to A. Ure's Dictionary of arts, manufactures and mines. London, 1844; 1. Beckurts: Massanalyse 1041.

<sup>2</sup> Titrimethode, 1855. 28. oldal.

<sup>3</sup> Journ. Pharm. et Chim. [3], 6, 301, (1846.)

<sup>4</sup> Lehrb. d. anal. Titrimethode, 3. oldal. — Liebig's Annalen 86. 129. (1853.)



Csak mint különlegességet mutatjuk be Kersting<sup>1</sup> bürettáját (15. ábra). Ez egy kiöntő büretta. Egyenes csőből áll, mely a végén tompaszög alakban gömbszerűvé szélesedik. Kiöntéskor a folyadék először ebbe a kiszélesedő részbe ömlik s csak azután a titráló lombikba. Cseppenként aligha lehetett belőle kiönteni; el is tűnt a gyakorlatból csakhamar.

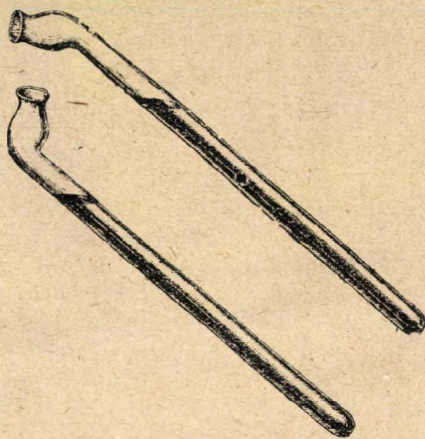
Ma leginkább csak kétféle bürettát használunk: az üveg- és a szorítócsaposat, bár Guy-Lussac bürettájának még mindig vannak hívei. A ma használatos eszközök ismertetése nem lehet e dolgozat feladata. Ezek mint láttuk a régiak egyenes leszármazói, de különben is minden kézikönyvben megtalálhatók. Így most még csak a mérő-henger és a jelzett lombik rövid történetére térünk reá.

A mérő-henger már Welter eljárásánál használatos volt, hol, mint láttuk, egy jel volt rajta, s a pipettával együtt a büretta szerepét töltötte be (lásd az 1. ábrát). Gay-Lussac chlorimetriás eljárásánál (3. ábra K) már egy apró beosztású mérőhengert találunk, azonban a mérő-henger a jelzett lombik feladatát is betöltötte, úgyennél az eljárásnál, mint Gay-Lussac alkalimetriai módszerénél, amikor is egy jel volt rajta (3. ábra G, 4. ábra I) és a vizsgálandó oldat készítésére szolgált. Mai alakját csak a hetvenes évek folyamán nyerte.

Az első jelzett lombikot Descroizilles írja le egy 1809-ben megjelent cikkében.<sup>2</sup> A minta előkészítését tárgyalván, jegyzetben a következőket mondja:

„Cette manipulation peut être rendue plus aisée, au moyen d'un carafon contenant un peu plus de 2 décilitres, et marqué d'un trait de diamant, ou de pierre à fusil, à l'endroit précis de son col où s'arrête

la ligne de niveau de cette double mesure. Ce sera alors dans ce carafon qu'on délayera la soude, avec 1 décilitre et demi d'eau bouillante. On aura, de cette manière, la facilité d'agiter le mélange, par la simple secousse du carafon. Lorsqu' ensuite la liqueur sera refroidie, on y versera de l'eau froide, jusqu'à la ligne sur le col du vase. Celui-ci étant bouché un instant, par l'application exacte de la paume de la main, ou le renversera, en agitant, pendant quelques secondes, pour opérer un mélange complet; il ne s'agira plus que de le laisser se déposer, pour en soutirer, à clair, le décilitre destiné à la saturation par l'alcalimètre. Ces carafons ainsi jaugés, facilitent et abrègent beaucoup l'opération: ils sont bien plus commodes que les verres de table. Il sera utile d'en avoir un nombre suffisant pour tous les échantillons d'alcali qu'on voudra essayer dans une séance.“<sup>3</sup> — Ez a lom-



15. ábra.

<sup>1</sup> Annal. d. Pharmacie 87, 33.

<sup>2</sup> Sur les alcalis de commerce. Ann. de chimie 72, 319.

<sup>3</sup> E művelet megkönnyíthető egy 2 deciliternél valamivel nagyobb palackocska segítségével, mely a nyakán gyémánttal vagy kovakővel pontosan azon a helyen van megjelölve, ameddig a kettős mérték folyadék felszíne ér. A szódát tehát ebben a palackocskában keverjük el másfél deciliter forró vízzel. Ilyen módon az elegy fel-

bik mindenestre pontosabb volt, mint az előbbi értekezésben ajánlott ón-  
űrmérték.<sup>1</sup>

Mint fennebb említettük, Gay-Lussac az alkalimetriáról szóló dol-  
gozatában használt egy 54 cm<sup>3</sup>-es és egy egyliteres jelzett lombikot, azonban  
a vizsgálandó oldatot mindig egy egyvonalos mérő-hengerben készítette.

Tárgyalásunk folyamán azt láttuk, hogy a térfogatossá elemzés mérő-  
eszközei egykorúak magával a titrimetriával; az elsőket maguk az úttörők,  
Descroizilles és Welter eszelték ki, a továbbfejlesztés, melyet a  
fokozódó igények siettetek s melyet a fejlődő technika nyújtotta anyagok  
tettek lehetővé, főleg a titrimetria tudományos megalapozójának, Gay-  
Lussac-nak az érdeme,<sup>2</sup> de hozzájárult az eszközök szerkezetének tökéle-  
tesítéséhez a titrimetria minden kiválóbb művelője, többek között Mohr is,  
kinek igen sok gyakorlati fogást, javítást s egy szép kézikönyvet köszönhetünk.<sup>3</sup>

Az elmondottakban csupán arra akartunk rámutatni, hogy az analitikai  
eszközök tökéletesedése nem pusztán érdekes történeti különlegesség, hanem  
éppen olyan nagy hatással volt e tudományág kifejlődésére, mint a haladás  
többi tényezője.

### Bibliographia.

**Schleicher Aladár.** A metallografia alapfogalmai. A bányászati és kohászati  
egyesület kiadványa. Budapest, 1918.

**Vidor Pál.** Vezérfonal technikai kémiai vizsgálatokhoz. Kunstädter Márk  
kiadása. Budapest, 1919.

**Lembert, M. E.** Ueber die verschiedenen Atomgewichte des gewöhnlichen  
und des radioaktiv entstandenen Bleies. Karlsruhe, 1915, 8<sup>o</sup>, 55 oldal.  
1.80 M.

**Chamberlain, J. S.** Organic Agricultural Chemistry (Chemistry of Plants  
and Animals). New-York, 1916, 8<sup>o</sup>, 319 oldal.

**Röhmann, F.** Ueber künstliche Ernährung u. Vitamine. Berlin, 1916,  
nagy 8<sup>o</sup>. 7 M.

**Siegfried, M.** Ueber partielle Eiweisshydrolyse. Berlin, 1916, nagy 8<sup>o</sup>. 67 oldal.  
3.40 M.

kavarása könnyebb, elég az edényt egyszerűen rázogatni. Ha a folyadék kihűlt, az  
edény nyakán levő vonalig hideg vizet öntünk bele. Ezután óvatosan bedugjuk a  
tenyerünkkel és felfordítjuk, majd néhány másodpercig rázogatjuk, hogy a keverék  
egyenletes legyen. Ennek befejeztével félre állítjuk, hogy leülledjen és megtisztuljon  
és lehűzhassunk belőle egy deciért az alkalimetriai telítés céljaira. Ezek a kimért  
palackocskák nagyon megkönnyítik és megrövidítik a munkát: sokkal kényelmeseb-  
bek, mint az ivópoharak. Nagyon célszerű, ha annyit tartunk belőle, ahány mintát  
akarunk megvizsgálni egy-egy alkalomkor.

<sup>1</sup> Lásd a 150. oldalon.

<sup>2</sup> Mohr nem hiába írja róla a következőket: „Dieses Verfahren (Fällungs-  
analyse) rührt dann auch wieder von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater  
der Maassanalyse her, und ist von ihm in einer solchen Ausarbeitung und Vollendung  
mitgetheilt worden, dass es bis jetzt, trotz der tausendfälligen Anwendung aller Orte,  
noch nicht gelungen ist, dem Verfahren die kleinste Veränderung, geschweige denn  
Verbesserung hinzufügen.“ — Lehrb. d. anal. Titirmethode, I. Aufl., II. 37. (1855).  
— V. Aufl., 373. (1877).

<sup>3</sup> Téves az a hit, mintha az első kézikönyvet a térfogatossá elemzésről Mohr  
írta volna, ez H. Schwarz munkája: „Praktische Anleitung zu Maassanalysen.“  
Braunschweig, 1850.

- Löw, O. Zur chemischen Physiologie des Kalks bei Mensch und Tier. München, 1916, nagy 8<sup>o</sup>, 79 oldal. 2.50 M.
- Lorentz, H. M. The Theory of Electrons and its Applications of the Phenomena of Light and radiant Heat. 2. edition. Leipzig, 8<sup>o</sup>, III és 343 oldal. 9 M.
- Biltz, H. Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 5. Aufl. Leipzig, 1916, nagy 8<sup>o</sup>, III és 64 oldal. 2.80 M.
- Cederberg, J. W. Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten von homogenen und heterogenen Gasreaktionen. Berlin, 1916, nagy 8<sup>o</sup>, VI és 109 oldal. 6 M.
- Goerens, P. Einführung in die Metallographie. 2. Aufl. Halle, 1916, nagy 8<sup>o</sup>. 16 M.
- Küster, F. W. u. Thiel, A. Lehrb. der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie. Bd. I. (Stöchiometrie u. chemische Mechanik.) 8<sup>o</sup>, 747 oldal. 18 M.
- Pawel, J. Lösung u. osmotischer Druck. Berlin, 1916, 8<sup>o</sup>. 1.50 M.
- Washburn, E. W. Principles of Physical chemistry from the standpoint of modern Atomistic and Thermodynamics. New-York, 1915, 8<sup>o</sup>, 445 oldal.
- Trautz, Max. Praktische Einführung in die allgemeine Chemie. Leipzig, 1917, 8<sup>o</sup>, XII. és 375 oldal.
- Auerbach, Felix. Ernst-Abbe. Sein Leben u. Wirken. Leipzig, 1918. 18 M.
- Kohlschütter, Volkmar. Die Erscheinungsformen der Materie; Vorlesungen über Kolloidchemie. Leipzig, 1917, 8<sup>o</sup>, X és 355 oldal. 8 M.
- Hoffmann, M. K. Lexikon d. anorgan. Verbindungen. Bd. I. Leipzig, 1917. 8 M.
- Kaufmann, H. Allgemeine u. physikalische Chemie. Samml. Göschen. Leipzig, 1917.
- Uhland's techn. Verlag. Künstliche Trocknung und die Trockner landwirtsch. u. techn.-industrielle Erzeugnisse. Leipzig, 1918, 181 oldal. 3 M.
- Bauer, Rudolf. Die Reduktion u. Hydrierung organ. Verbindungen. Leipzig, 1918. 24 M.
- Ost, H. Lehrbuch d. chem. Technologie. 9. Aufl. Leipzig, 1918.
- Henrich, Ferdinand. Theorien d. organ. Chemie. 3. Aufl. Braunschweig, 1918.
- Günther, Adolf. Der Wein. Leipzig, 1918. 16 M.
- Muspratt's Encyclopädische Chemie. XI. Bd. Das Wasser. Braunschweig, 1918. VI és 638 oldal.
- Willstätter, R. u. Stol A. Untersuchung über d. Assimilation d. Kohlensäure. Berlin, 1918. 36 M.
- Woodman, A. G. Food Analysis. Typical methods and the interpretation of results. New-York, 1916, 8<sup>o</sup>, 510 oldal.
- Clayton, S. A. L. Milk and its hygienic Relations. New-York, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Freundlich, E. Die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie. Berlin, 1916, 8<sup>o</sup>. 2.40 M.
- Glikin, W. Methodik der Stoffwechselanalyse. Leipzig, 1916, 8<sup>o</sup>, XI és 407 oldal. 10 M.
- Held, D. Versuche u. Gedanken über die konservierende Wirkung der Benzoesäure. München, 1915, 8<sup>o</sup>, 50 oldal. 2 M.
- Johnson, H. H. and Huntley, L. G. Principles of Oil and Gas Production. London, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Edwards, C. A. Physico-chemical Properties of Steel. London, 1916, 8<sup>o</sup>.

- Dubsky, J. V.** Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. Leipzig, 1917, 8<sup>o</sup>, 48 oldal. 2.40 M.
- Eversheim, P.** Angewandte Elektrizitätslehre. Berlin, 1916, nagy 8<sup>o</sup>, VII és 214 oldal. 8 M.
- Fabris, G.** Olii e Grassi vegetali, animali e minerali. Milano, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Guichard, M.** Conférences de Chimie Minérale faites à la Sorbonne Méteaux. Paris, 1916, nagy 8<sup>o</sup>.
- Henning, H.** Der Geruch. Leipzig, 1916, nagy 8<sup>o</sup>, VIII és 533 old. 15 M.
- Kobert, R.** Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Teil I. Stuttgart, 1916, 8<sup>o</sup>, XI és 159 oldal. 7.60 M.
- Szendrei, Michael.** Englands weltwirtschaftliche Hegemonie. Dresden u. Leipzig, 1917, 120 oldal. 2.50 M.
- Hanneke, P.** Das Arbeiten mit Gaslicht- und Bromsilberpapieren. Halle, 1918, 104 oldal.
- Gibson, Ch.** Was ist Elektrizität? Deutsche Bearbeitung von H. 23. Aufl. Stuttgart, 1918, 101 oldal. 1.25 M.
- Schwarz, J.** Geschichte der Apotheken und des Apothekenwesens in Wien von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. Wien, 1917.
- Schmidt, A.** Die Cölner Apotheken. Von den ältesten Zeiten bis zum Ende der reichstädtischen Verfassung. Bonn, 1918. 7 M.
- Herz, W.** Moderne Probleme d. allgem. Chemie. Stuttgart, 1918. 3.60 M.
- Holleman, A. F.** Lehrbuch d. anorgan. Chemie. Leipzig, 1918. ca. 15 M.
- Zschimmer, E.** Philosophie d. Technik. Berlin, 1917. 0.50 M.
- Meyer, Richard.** Victor Meyer. Leben und Wirken eines deutschen Chemikers. Leipzig, 1917. 20 M.
- Pöschl, Viktor.** Grundzüge d. wissenschaftlichen Drogenkunde und organischen Rohstofflehre nebst dem Entwurf einer Ersatzmittelkunde. Berlin, 1917. 8.50 M.
- Schroeder, H.** Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation und ihre Grundlagen. Jena, 1917. 4.50 M.
- Scheffer, W.** Die Grundlagen der Photographie. Berlin, 1917. 4.30 M.
- Planck, Max.** Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig, 1917. 10 M.
- Martin, Geoffrey and others,** Industrial Gases. Including the liquefaction of Gases and the manufacture of Hydrogen etc. London, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Mitchell, C. A. and Hepworth, T. C.** Inks, their Composition and Manufacture. 2. edition. London, 1916, 8<sup>o</sup>, 272 oldal.
- Thorpe, E.** Henry Enfield Roscoe, Biographical sketch. London, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Walton, E.** Manuel for the Essence Industry. London, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Bacon, R. F. and Hamor, W. A.** The American Petroleum Industry. 2 volumes. New-York, 1916, 8<sup>o</sup>.
- Barbier, H. et Paris, J.** La Chimie photographie. Paris, 1916.
- Benke, A.** Die Erzeugung künstlicher Düngemittel mit Luftstickstoff. Wien, 1917, 8<sup>o</sup>, 240 oldal. 4 M.
- Ebert, H.** Lehrbuch der Physik. Band I. Mechanik u. Wärmelehre. 2. Auflage. Leipzig, 1917, nagy 8<sup>o</sup>, XX és 662 oldal. 14 M.
- Franke, E.** Kakao, Tee und Gewürze. Wien, 1917, 8<sup>o</sup>, 352 oldal. 4 M.
- Gattermann, L.** Die Praxis des organ. Chemikers. 13. Aufl. Leipzig, 1917. 12 M.

## Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

### *Az előadások rendje.*

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

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat Incze György-nél a szakosztály jegyzőjénél (Budapest, Attila-utca 27. sz., II. em. 7) kell bejelenteni. Ugyanoda kérjük beküldeni a *Chemiai Folyóirat*nak szánt dolgozatok félhasábosan írt kéziratait is. Bővebbet l. a boríték második oldalán.

## Mondanivalók.

**1. A Magyar Chemiai Folyóirat** 25. évfolyamának 8—12. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző megbetegedése folytán elmaradt Buchböck Gusztáv *Physikai-chemiai mérőmódszerek* című munkája; hátralékos néhány ívét elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai részben még kaphatók évfolyamonként 8 koronáért, beleértve a mellékleteket is, amelyek a következők: a harmadik évfolyamhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia“, a negyedikhez, Nuri csán „Utmutatás a chemiai kísérletezésben“,

a hetedikhez és nyolcadikhoz Wartha Vince „Chemiai technológia. I. rész“, a kilencedik és tizedikhez Sigmund Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítás“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi chemiai analízis módszerei“, a tizenhetedik és tizennyolcadikhoz Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei“, a tizenkilencedikhez és huszadikhoz Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, a huszonharmadikhoz Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám).

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 20 korona, Budapesten 24 korona, amely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **Akik nem lehetnek rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 24 koronáért kapják.** — A Pótfüzet díja 6 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 24 kor., nem tagoknak 30 kor. — A Chemiai Folyóirat évi előfizető díja tagoknak és előfizetőknek 8 kor., nem tagoknak 12 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja tagoknak és előfizetőknek 7 kor., nem tagoknak 10 kor. — **Alapítványok: örökítő tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 500 kor., vidékitől 400 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 1000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 600 korona, az Állattani Közleményekre 100 korona, a Botanikai Közleményekre 100 korona, a Magyar Chemiai Folyóíratra 200 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeteit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

AZ 1918—1919. ÉVI MELLÉKLET

BALLÓ REZSŐ

**ÁSVÁNY-CHEMIA**

CIMŰ KÖNYVE LESZ

