

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR  
VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLVI. ÉVFOLYAM 1940.

BUDAPEST

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

1940

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

---

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLVI. évfolyam 1940.

## TARTALOM.

	Oldal
Bácskai Gizella: Szalicilaldimin-réz belsőkomplexek fényelnyeléséről	125
Bitskei József: A kloridion Volhard-féle és gravimetriás meghatározásáról	98
— Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chloridions	102
— Egy új rázógépről	102
— Über eine neue Rührmaschine	103
Boldizsár Imre: lásd Schulek Elemér.	
Gärtner Károly: A dohány fermentálása	20
— Das Fermentieren des Tabaks	31
Hertelendi László: Az ólom ólom(4)oxid alakjában való meghatározásáról	161
— On the electrolytic determination of lead as lead dioxide	178
Jelentés a szakosztály üléseiről	64, 180
Könyvismertetés	123
Mauthner Nándor: A primulaverozid, az orvosi kankalin (Primula officinalis) glukoizidja acetylszármazékának szintézise	136
— Die Synthese des Acetylderivats des Primulaverosids, des Glucosids, des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis)	138
— A 3-methylpyrogallolaldehyd szintézise	139
— Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds	141
Náray-Szabó István: Reakcióegyensúlyok kiszámítása termikus adatokból	32
— Berechnung von Reaktionsgleichgewichten aus thermischen Grössen	40
— A hidrogéntúlfeszültség keletkezése	40
— Die Entstehung der Wasserstoffüberspannung	50
Nyúl Gyula: Magyar ásványolajok vizsgálata	50
— Untersuchung ungarischer Erdöle	63
— Study on Hungarian Crude Oils	63
Plank Jenő és Urmánczy Antal: A thállium korróziója	113
— Die Korrosion des Thalliums	122
Pócza Jenő: Az ezüstklorát $\text{AgClO}_3$ szerkezete	141
— Die Struktur des Silberchlorats $\text{AgClO}_3$	155
Rózsa Pál: lásd Schulek Elemér.	

	Oldal
Sarudi (Stetina) Imre: Ásványi alkotórészek meghatározásáról növényi anyagokban és élelmiszerekben	104
— Adatok a krómnak ólomkromát alakjában való meghatározásához	110
Schulek Elemér és Boldizsár Imre: A csapadék szárításának kérdése a súlyanalízisben	65
Schulek Elemér és Rózsa Pál: Új eljárás a p-benzochinon mérésére és a chinhydron mennyiségi vizsgálatára	155
Szarvas Pál: Az optikai forgatóképesség W. Kuhn-féle elméletéről	1
— Über die Theorie des optischen Drehungsvermögens von Werner Kuhn	20
Urmánczy Antal: Aluminium-ötvözetek korrózióvizsgálata	179
— lásd Plank Jenő.	
Vavrinecz Gábor: A szaccharóz kristálytani vizsgálata	83
— Kristallografische Untersuchung der Saccharose	97

4125

340  
1940

104

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR  
VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1940. JANUÁR—MÁJUS

XLVI. ÉVFOLYAM. 1—5. FÜZET

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

1940

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Szarvas Pál</i> : Az optikai forgatóképesség W. Kuhn-féle elméletéről . . .	1
— Über die Theorie des optischen Drehungsvermögens von Werner Kuhn . . . . .	20
<i>Gärtner Károly</i> : A dohány fermentálása . . . . .	20
— Das Fermentieren des Tabaks . . . . .	31
<i>Náray-Szabó István</i> : Reakcióegyensúlyok kiszámítása termikus adatokból	32
— Berechnung von Reaktionsgleichgewichten aus thermischen Größen . . . . .	40
— A hidrogéntúlfeszültség keletkezése . . . . .	40
— Die Entstehung der Wasserstoffüberspannung . . . . .	50
<i>Nyul Gyula</i> : Magyar ásványolajok vizsgálata . . . . .	50
— Untersuchung ungarischer Erdöle . . . . .	63
— Study on Hungarian Crude Oils . . . . .	63
Jelentés a szakosztály 309., 310. és 311. üléséről . . . . .	64



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVI. KÖTET.

1940. JANUÁR—MÁJUS

1—5. FÜZET.

## Az optikai forgatóképesség W. Kuhn-féle elméletéről.<sup>1</sup>

Szarvas Pál-tól.

(Dolgozat a kir. m. Pázmány Péter Tud.-egyetem Általános Kémiai Intézetéből.)

Érk. 1940. III. 11.

*Arago*<sup>2</sup> 1811-ben számolt be az „Institut“-ben arról a „sajátságos módosulásról, melyet a fénysugár bizonyos testeken való áthaladásakor szenved“. — Az azóta eltelt több mint ötnegyed évszázad alatt a kísérleti tényeknek, a forgatóképességre vonatkozó adatoknak óriási halmaza gyűlt össze. — A fizikai elméleti értelmezés alapjait *Fresnel*<sup>3</sup> már 1825-ben helyesen vetette meg, felismervén, hogy az optikai forgatóképesség tulajdonképpen cirkuláris kettőtörés. Kémiai szempontból pedig az optikailag aktív vegyületek szerkezetének felderítése *Pasteur* úttörő munkássága után *van't Hoff* és *Le Bel* megállapításai révén többé-kevésbé lezártnak volt tekinthető.

A XX. század elején azután a fizika hatalmas föllendülése természetesen az optikai aktivitás elméletének továbbfejlődésében is megnyilvánult. *M. Born*<sup>4</sup> és *C. V. Oseen*<sup>5</sup> fizikai forgatóképesség-elméletei szolgáltatták a kiindulási alapot *W. Kuhn* forgatóképesség-elméletéhez, melyet legtalálóbban talán úgy jellemezhetünk, hogy exakt fizikai alapon álló, mindamelletts szemléletes és molekula-elméleti szempontból a kísérleti tények útvesztőjében határozott irányt mutató és rendet teremtő elmélet. Ennek lényegét szeretném összefoglalólag ismertetni, a matematikai levezetéseknek főleg a gondolatmenetére helyezve a súlyt, s a részleteket mellőzve, rövidség kedvéért csak annyit adva, amennyi a megértéshez elkerülhetetlenül szükséges.

Meg kell még jegyezni, hogy a legújabb időkben fizikai elméleti téren — főleg amerikai szerzőktől<sup>6</sup> — több dolgozat jelent meg, melyekben a szerzők tisztán kvantummechanikai alapon állva, meglehetősen szembefordulnak a Born—Kuhn-féle elmélettel. A *Condon—Altar—Eyring*-féle elmélet azonban a fejlődésnek jelen-

<sup>1</sup> Összefoglaló ismertetés főleg *W. Kuhn* és munkatársainak dolgozatai alapján. Szerző előadta a kir. m. Pázmány Péter Tudományegyetem Általános Kémiai Intézetének fizikai-kémiai kollokviumán, 1939. dec. 4-én és 18-án.

<sup>2</sup> L. pl. *Arago*: Ann. d. Physik 40. 145. (1812).

<sup>3</sup> *Fresnel*: Ann. chim. phys. [1] 28. 147. (1825).

<sup>4</sup> *M. Born*: Phys. Z. 16. 251. (1915), Ann. d. Phys. 55. 177. (1918).

<sup>5</sup> *C. W. Oseen*: Ann. d. Phys. 48. 1. (1915).

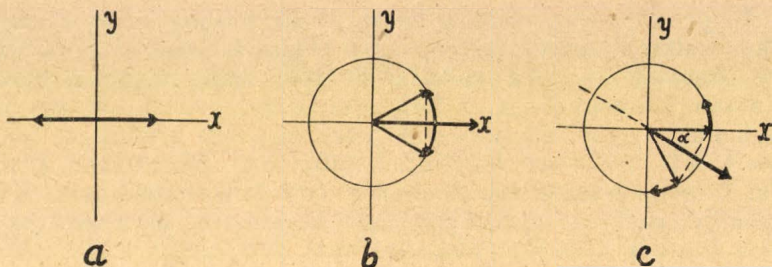
<sup>6</sup> L. pl. *E. U. Condon—W. Altar—H. Eyring*: J. chem. Phys. 5. 753. (1937). — *E. U. Condon*: Rev. mod. Phys. 9. 432. (1937) stb.

leg még kezdeti stádiumában aligha állja ki a szigorú kritikát<sup>7</sup> s így erre ezen ismertetés keretében nem fogok kitérni.

### A fontosabb kísérleti tények és értelmezésük.

Ismerkedjünk meg röviden a fontosabb kísérleti tényekkel, valamint elméleti értelmezésükkel, melyekre a W. Kuhn-féle elmélet megértéséhez szükségünk lesz.

Az optikai aktivitás jelensége — mint ismeretes — abban áll, hogy síkban poláros fényt bocsájtva valamely optikailag aktív anyagon át, az abból kilépő fény ugyancsak síkban poláros, de a polarizáció síkja a belépő sugáréhoz képest bizonyos szöggel elfordult. Miután ez a jelenség oldatokon, sőt gázokon, ill. gőzállapotban is észlelhető, nyilvánvaló, hogy molekulasajátság is lehet, s nem csak — mint némely szilárd testben — a kristályszerkezet következménye.



1. ábra.

A síkban poláros fény, mint két ellentétesen körben poláros fény szuperpozíciója.

Mint említettük, *Fresnel*<sup>8</sup> szerint az optikai forgatóképesség fénytörési jelenség és pedig nem más, mint *cirkuláris kettőtörés*. A síkban polározott fénysugár ugyanis két ellentétesen körben poláros fénysugár szuperpozíciójaként fogható fel. Ezt könnyen beláthatjuk a következő egyszerű megfontolással. Síkban poláros fény esetében — ismeretesen — a fénysugár mentén valamely pontban pl. az elektromos erőter irányát megtartja s csak nagyságban és előjelben ingadozik. (1. ábra, *a*.) Körben poláros félynél ellenben az elektromos erőter vektora abszolút értékét nem változtatja, csak irányát. Evvel mintegy kört ír le. A körülfutás iránya szerint jobbra-ill. balra-cirkuláris fényről beszélhetünk. (1. ábra, *b*.) A fenti koordináta-rendszerben tehát az elektromos erőter komponensei:

$$\begin{aligned} E_x^j &= E_o \cdot \cos 2\pi\nu t & \text{ill.} & E_y^j = -E_o \sin 2\pi\nu t \\ E_x^b &= E_o \cdot \cos 2\pi\nu t & & E_y^b = E_o \sin 2\pi\nu t \end{aligned} \quad (1)$$

Láthatjuk, hogy geometriai addíció útján tényleg síkban poláros fényt kapunk. A függőleges komponensek minden időpillanatban éppen megsemmisítik egymást:

<sup>7</sup> L. pl. W. Kuhn: Naturwiss. 26. 309. old. jegyzet (1938).



$$\begin{aligned} E_x &= E_x^j + E_x^b = 2 E_o \cos 2\pi vt \\ E_y &= E_y^j + E_y^b = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Ha már most cirkulárisan kettőtörő anyaggal van dolgunk, és jobbra- ill. balra-cirkuláris fényre  $n_j$  ill.  $n_b$  lesznek a törésmutatók, akkor a két sugár sebességét  $c/n_j$ , ill.  $c/n_b$  adja.  $l$  hosszúságú út megtétele után a nagyobb törésmutatójú, tehát kisebb sebességű sugár késése a másikhoz képest lesz:

$$\delta t = \frac{l}{c} n_b - \frac{l}{c} n_j$$

Ha  $\nu$  az alkalmazott fény frekvenciája, akkor a fáziskülönbség a két sugár közt:

$$\tau = 2\pi \delta t \nu = 2\pi \frac{l}{c} \nu (n_b - n_j)$$

vagy a hullámhosszat  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  behelyettesítve:

$$\tau = 2\pi \frac{l}{\lambda} (n_b - n_j)$$

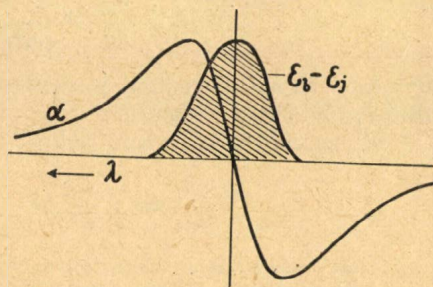
Mint látható (1. ábra,  $c$ ) az eredő sugár ismét síkban poláros, de a polarizáció síkja elfordult és pedig a fáziskülönbség felével. A forgatás tehát:

$$\alpha = \frac{\tau}{2} = \pi \frac{l}{\lambda} (n_b - n_j) \quad (3)$$

A forgatás jobbra történik, ha a jobbra cirkuláris fény a gyorsabb, tehát kisebb törésmutatójú és fordítva. Ha számértékeket helyettesítünk a képletbe, látható, hogy erősen forgató anyagoknál is  $n_b$  és  $n_j$  csak igen kis mértékben, mintegy milliomodrészre különböznek. Pl.  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  és  $100^0$  fajlagos forgatóképesség esetén  $n_b - n_j = 2,8 \cdot 10^{-6}$ .

Fontos tény volt a *forgatóképességi diszperzió* felfedezése, vagyis annak felismerése, hogy a forgatóképesség az alkalmazott fény hullámhosszának függvénye. Ezt már *Biot* felismerte és pedig, mint megállapította, a rövidebb hullámhosszak felé haladva a forgatóképesség a legtöbb anyagnál nő.

Újabb lényeges lépést jelentett a *Cotton-effektus* felfedezése. *Cotton*<sup>8</sup> 1896-ban réz- és króm-tartrát lúgos oldatain azt észlelte, hogy ezek forgatóképessége mint a hullámhossz függvénye sajátos menetet mutat. A forgatóképességi diszperziós görbének minimuma és maximuma van. (L. a 2. ábrát.) Ez a jelenség, mint látni fogjuk, nagy szerepet játszik *W. Kuhn* forgatóképesség-elméletében.



2. ábra.  
A Cotton-effektus.

Ugyancsak *Cotton*<sup>8</sup> állapította meg, hogy az említett anyagok abszorpciós sávjaiban a jobb- és balracirkuláris fényre az extinkciókoefficiensek nem egyenlő nagyok, azaz:  $\varepsilon_j \neq \varepsilon_b$ . Ezt a jelenséget *cirkuláris dikroizmusnak* nevezzük. Az  $\varepsilon_b - \varepsilon_j$  különbség lehet pozitív vagy negatív és ugyanazon anyag különböző abszorpciós sávjaiban is nemcsak nagyság, hanem előjel szerint is különböző. Optikai antipódáknál éppúgy, mint a forgatás, a cirkulárdikroizmus is a megfelelő abszorpciós sávokban egyenlő nagy, de ellentétes előjelű.

Mint láttuk, a cirkuláris kettőtörés a síkban poláros fény polarizáció-síkjának elforgatását okozza. Előbbi gondolatmenetünkben azonban hallgatólag feltételeztük, hogy a jobbra- és balracirkuláris fény nem abszorbeálódik az illető anyagban különbözőképpen. Az eredmény is tehát erre az esetre vonatkozik. Ha azonban nemcsak a törésmutatók, hanem az abszorpciókoefficiensek is különbözőnek egymástól, akkor az anyagon való áthaladás után az egyik sugár intenzitása kisebb lesz, mint a másiké. Ebben az esetben az  $y$  komponensek (1. (1) és (2) egyenlet) sem tudják egymást megsemmisíteni: az eredmény elliptikusan poláros fény lesz. Ez a tény szolgáltat módszert is a cirkulárdikroizmus mérésére, ennek részleteibe azonban most nem bocsájtkozhatunk.

Hogy a forgatóképességi diszperzió anomáliája és a cirkulárdikroizmus közt szoros és okozati összefüggés van, ezt kvalitatíve már maga *Cotton* is felismerte. Nevezetesen azt találta, hogy az extinkciókoefficiensek különbségét a hullámhossz függvényeként felrajzolva a nyert görbe maximuma összeesik a forgatóképességi anomália középpontjával. (L. 2. ábra.)

Később *Natanson*<sup>9</sup> azt a szabályt állapította meg meg, hogy ha valamely abszorpciós sávban  $\varepsilon_b - \varepsilon_j$  pozitív, akkor a sávnak nagyobb hullámhosszak felé eső oldalán jobbraforgatás észlelhető a másik oldalhoz képest. Más szavakkal ez úgy is kifejezhető, hogy ez az abszorpciós sáv a nagyobb hullámhosszak felé eső oldalán jobbra forgató komponenssel járul a forgatáshoz. Ezek a megállapítások a Kuhn-féle elméletben is lényeges szerepet játszanak.

*Drude*<sup>10</sup> azután kvantitatív összefüggést állapított meg a cirkulárdikroizmus és a cirkuláris kettőtörés, tehát egyben az optikai forgatóképesség között is. Szerinte a forgatóképesség a következőképpen függ a  $\nu$  frekvenciától:

$$\alpha = \pi \frac{\nu_0^2}{c^2} \nu^2 \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} D \quad (4)$$

ahol  $\nu_0$  a sajátfrekvencia,  $\nu'$  csillapodási konstans,  $D$  pedig az anyagi minőségtől függő állandó.

A cirkulárdikroizmus pedig:

$$\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_j}{4} = \pi \frac{\nu_0^2}{c^2} \nu^2 \frac{\nu \nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} D \quad (5)$$

<sup>8</sup> *A. Cotton*: Ann. chim. phys. 8. 347. (1896).

<sup>9</sup> *L. Natanson*: Anz. Akad. Wiss. Krakau (1908) 764, (1909) 25. Journ. Phys. Radium [4] 8. 321. (1909).

<sup>10</sup> *P. Drude*: Lehrb. d. Optik 2. kiad. (1906).

## A M. Born—W. Kuhn-féle elmélet.

1915-ben *M. Born*<sup>4</sup> és *C. W. Oseen*<sup>5</sup> egymástól függetlenül, egyidejűleg tették közzé azonos alapelvekből kiinduló és hasonló gondolatmenetet mutató elméleteiket. Ez a két elmélet az első, mely molekulaelméleti szempontból és fizikailag exakt módon tárgyalja a forgatás jelenségét. A közös két alapgondolat, melyből kiindulnak:

1. Ha a fénynek a molekulára való hatását tárgyaljuk, a molekula méreteit nem szabad elhanyagolnunk a fényhullámhosszhoz képest, másszóval tekintetbe kell vennünk, hogy a molekula egyes rezgő részecskéit a fénysugár különböző fázissal gerjeszti.

2. A molekulában különböző helyeken lokalizálva képzelt rezonátorok egymással kölcsönhatásban állnak.

*W. Kuhn elmélete*<sup>11</sup> lényegileg a Born-féle elmülethez simul. A különbség főleg abban található, hogy szemléletesebbé teszi Kuhn a tárgyalásmódot egy egyszerűsített optikailag aktív molekulamodell segítségével s jobban kihangsúlyozza, hogy a valamely hullámhossznál észlelhető forgatás egy összeg, mely az egyes abszorpciós sávok járulékaiból tevődik össze. Bevezeti továbbá az anizotrópiafaktor fogalmát, mely éppen ezen járulékok nagyságának meghatározásában fontos szerepet játszik. Gondolatmenetét a következőkben foglaljuk össze.

A *Lorentz-féle*<sup>12</sup> elmélet szerint minden molekula, melyet fénysugár ér, szekundér hullámot bocsájt ki magából. A primér hullám és az összes molekulákból származó szekundérhullámok szuperpozíciója szolgáltatja az eredő fényhullámot. A számítás szerint — melyet itt nem részletezünk — az eredő hullám a primérhez képest eltolódik.

A fáziseltolódás  $\delta = \frac{Ne^2}{mc} \frac{\nu}{\nu_0^2 - \nu^2}$  ahol  $\nu$  a primér fény,  $\nu_0$  pedig a rezonátor frekvenciája,  $e$  a rezonátor töltése,  $m$  a tömege,  $c$  a fénysebesség,  $N$  az 1 cm<sup>3</sup>-ben lévő molekulák száma. — A hullámkésés:

$\frac{\delta}{2\pi}$ . Ha a vákuumban  $\frac{1}{\lambda_\nu}$  hullám esik 1 cm-re, akkor az anyagban a

hullámszám lesz:  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\nu} + \frac{\delta}{2\pi}$ . A törésmutató nem más mint:  $n = \frac{\lambda_\nu}{\lambda}$  azaz:

$$n = 1 + \frac{\lambda_\nu \cdot \delta}{2\pi} = 1 + \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (6)$$

vagy a csillapodást is tekintetbe véve kapjuk a közönséges fénytörés Drude-féle egyenletét:

$$n - 1 = \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \cdot \nu'^2} \quad (7)$$

Hasonló kifejezés vezethető le az abszorpcióra is.

<sup>11</sup> L. pl. *K. Freudenberg*: Stereochemie (1933) I. rész, 8. fejezet.

<sup>12</sup> *H. A. Lorentz*: Wied. Ann. 9. 641. (1880). Theory of electrons. Leipzig (1916).

Ha tényleges molekulák refrakcióját vizsgáljuk, akkor nemcsak egyetlen abszorpciós sávval,  $\nu_0$ -sajátfrekvenciával lesz dolgunk, hanem nagyobb számú  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$  sajátfrekvencia fog fellépni. Az egy meghatározott  $\nu_i$  frekvenciájú abszorpciós sáv által a diszperzióhoz szolgáltatott járulékot vizsgálva, azt találjuk, hogy nem felel meg kvantitatíve a fenti egyenletnek csak akkor, ha ezt egy „ $f_i$ ” faktor-

ral megszorozzuk. Mivel az effektus  $\frac{e^2}{m}$ -el arányos, úgy lehet kép-

zelni, hogy minden molekula a  $\nu_i$  frekvenciájú abszorpciós sávra valamilyen  $e_i$  töltéssel és  $m_i$  tömeggel szerepel az egyetlen elektron töl-

tését és tömegét jelentő  $e$  és  $m$  helyett oly módon, hogy:  $\frac{e_i^2}{m_i} = f_i \frac{e^2}{m}$ .

Úgy is mondhatjuk, hogy  $f$  azon diszperziós elektronok száma, melyek minden egyes molekulában az illető abszorpciós sávot létrehozó rezgésben szerepet játszanak. Ezen  $f$  értékek abszorpciós mérésekből meghatározhatók. Ha az összes abszorpciós sávok  $f$  értékeit összegezzük, az egész molekulában előforduló elektronok számát kell kapnunk. (Természetesen a röntgen-frekvenciákat is tekintetbe véve.)

### A legegyszerűbb optikailag aktív molekulamodell.

A forgatóképesség létrejöttének megértéséhez már most csak azt kell kimutatnunk, hogy valamely molekula jobbra ill. balra-cirkuláris fényre különböző erősséggel rezonál. Ezt célszerűen úgy érhetjük el, hogy szemügyre vesszük a legegyszerűbb elképzelhető optikailag aktív rezonátor modelljét.<sup>13</sup> Hogy ezt megértsük, gondoljuk meg, mit jelent a kettőtörés? Azt, hogy a molekula orientációja szerint, tehát különböző irányokban különböző erősséggel rezonál. Más szóval a molekula rezgési (szórási) momentumának valamilyen kiválasztott iránya van. Optikailag aktív a molekula azonban csak akkor lesz, ha ez a rezgési momentum *legalább két, egymástól bizonyos távolságra lévő helyen gondolható lokalizálva s az egyes komponensek nem esnek egy síkba!* (L. a 3. ábrát.)

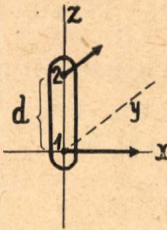
Erről a modellről igen könnyű szemléletesen is kimutatni, hogy jobbra- és balra-cirkuláris fényvel szemben különbözőképpen viselkedik, azaz optikailag aktív. — Az (1) egyenletek megadják a körben poláros fény vektorának értékét és irányát arra az esetre is, ha  $t = 0$  időpillanatban a harmadik koordinátától,  $z$ -től való függését vizsgáljuk. A függvényt jobbra ill. balra-cirkuláris fény esetén jobb-ill. balmenetű térbeli spirálissal ábrázolhatjuk.<sup>14</sup> (L. a 4. ábrát.) Ha modellünk  $d$  távolsága pl.  $= \frac{\lambda}{4}$  és a szóródási momentum 1-ben a  $+x$ , 2-ben pedig a  $+y$  tengely irányába mutat, akkor rögtön látható, hogy modellünkön jobbra- és balra-cirkuláris fény különböző munkát végez, egyik esetben mindkét komponens  $+$ , másikban pedig egyik  $+$ , másik  $-$  lévén. Tehát jobbra, ill. balra-cirkuláris fényre

<sup>13</sup> W. Kuhn: Z. phys. Chem. (B) 4. 18. (1929).

<sup>14</sup> W. Kuhn: Freudenberg: Stereochemie (1933) 349. old.

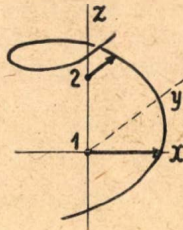
a modell *különböző erősséggel* fog reagálni. Általában  $\nu \neq \nu_0$  esetén a két sugár terjedési sebessége különböző lesz, azaz forgatóképesség lép fel.  $\nu = \nu_0$ , azaz rezonancia esetén pedig az abszorpcióképesség is különböző lesz, tehát cirkulárdikroizmust észlelünk.

Modellünkben már most egy  $e_1$  töltésű,  $m_1$  tömegű és egy  $e_2$  töltésű és  $m_2$  tömegű részecskét felvéve, felírhatók mindkét részecske szabad rezgésére a mozgásegyenletek, melyekből azonban még nem következik optikai aktivitás. Ha azonban feltesszük, hogy a részecskék *egymással kapcsolatban állnak*, akkor ennek az a következménye, hogy az 1. rezonátor nem maradhat tartósan nyugalomban, ha a 2. rezgésben van és viszont. Vagyis egymás rezgését kölcsönösen kismértékben átvéve befolyásolják egymást. Ha ezt a befolyásolást kvantitatív kiszámítjuk, azt találjuk, hogy *a kapott komponensek váltakozó előjelűek*.



3. ábra.

A legegyszerűbb optikailag aktív molekulamodell.



4. ábra.

Jobbra, illetve balra-cirkuláris fény hatása a modellre.

Modellünkre nézve — éppúgy, mint általánosságban — ugyancsak kiszámíthatjuk a primér és a szekundér hullámból keletkező eredő hullám komponenseit, ebből a törésmutatókat jobbra- és balra-cirkuláris fényre, ennek ismeretében pedig a forgatást. A forgatás:

$$\alpha = \frac{2\pi}{c^2} N d \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \gamma \nu^2 \left[ \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2} - \frac{1}{\nu_2^2 - \nu^2} \right] \quad (8)$$

ahol

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{k_{12}}{\frac{k_2}{m_2} - \frac{k_1}{m_1}}$$

( $k_{12}$  a részecskék közti csatolást jellemzi.)

Az egyenletből láthatjuk, hogy a forgatás két komponensből additive tevődik össze, melyek a két abszorpciós sávtól származnak. Ez általában bármilyen  $\nu$  frekvenciájú (tehát az abszorpciós sávoktól  $\nu_1$  és  $\nu_2$ -től távoleső rezgésszámú) beeső fényre vonatkozik. Általában tehát kimondható, hogy *a látható hullámhossztartományban észlelhető forgatás az ultrabolyában fekvő abszorpciós sávok által szolgáltatott váltakozó előjelű komponensekből tevődik össze*.

Felületesen szemlélve az eddigieket azt gondolhatná valaki, hogy már egy kétatomos molekula is lehetne optikailag aktív, hiszen

modellünk is csak két részecskéből állt. Nem szabad azonban megfedelkednünk arról, hogy a két részecske rezgésiránya kikötésünk szerint nem esett egy síkba, hanem az  $x$  és  $y$  tengely irányába. Hogy ezt fizikailag érthetővé tegyük, természetesen egy-egy újabb részecskét kell felvennünk az  $x$  és  $y$  tengelyek mentén. Könnyen látható azonban, hogy ezáltal éppen a van't Hoff-féle tetraéderhez jutunk. (A centrum jelenléte nem feltétlenül szükséges.)

### Az anizotrópiafaktor.

Nézzük hogyan alakul át fenti formulánk, ha a beeső fény rezgésszáma  $\nu$  megegyezik az egyik sajátfrekvenciával pl.  $\nu_1$ -el, azaz éppen az egyik abszorpciós sávon belül vizsgáljuk a forgatást. Az egyik tag nevezője akkor 0-val lenne egyenlő, ami azt jelentené, hogy a kényszerített rezgő mozgás amplitudója  $\infty$ -é válnék. Ez az eset a valóságban általában nem következik be. Surlódási erők lépnek fel, s ha formulánkat ennek megfelelően helyesbítjük, a forgatásra a Drude formulának teljesen megfelelő kifejezést kapjuk:

$$\alpha_{(\nu_1)} = \frac{2\pi}{c^2} N d \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \gamma \nu^2 \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} \quad (9)$$

A cirkulárdikroizmus pedig a  $\nu_1$  rezgés tartományában:

$$(\varepsilon_b - \varepsilon_j)_{\nu_1} = \frac{N}{c} \frac{8\pi d}{\lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \gamma \frac{\nu^2 \nu'}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} \quad (10)$$

Közönséges fény abszorpcióját a következő kifejezés adja:

$$(\varepsilon)_{\nu_1} = \frac{N}{c} \left[ \frac{e_1^2}{m_1} + \frac{e_2^2 \gamma^2}{m_2} \right] \frac{\nu^2 \nu'}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} \quad (11)$$

(10)-et osztva (11)-el megkapjuk, hogy a cirkulárdikroizmus hányadrészét teszi ki az abszorpciónak:

$$\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_j}{\varepsilon} = \frac{8\pi d}{\lambda} \frac{\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \gamma}{\frac{e_1^2}{m_1} + \frac{e_2^2 \gamma^2}{m_2}} = (g)_{\nu_1} \quad (12)$$

Látható, hogy a rezonanciafaktor kiesik s így ezen mennyiség értéke az abszorpciós sávon belül gyakorlatilag állandónak vehető. Természetesen kismértékben azért változik, hiszen  $\frac{1}{\lambda}$ -val arányos.

Ezt a mennyiséget nevezi *Kuhn anizotrópia-faktornak*.<sup>15</sup> Az anizotrópia-faktor azért fontos, mert ez az a mennyiség, amellyel egy abszorpciós sávnak a közönséges fénytöréshez való járulékát meg kell szoroznunk, ha ezen sávnak a cirkuláris kettőtöréshez

<sup>15</sup> Az elnevezés helyességére vonatkozó vitát lásd: *T. M. Lowry—H. Hudson*: Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **232**. 117. (1933) és *W. Kuhn—H. Biller*: Z. phys. Chem. (B) **29**. 9. (1935).

való járulékát akarjuk számítani. Ezen faktor értéke tehát az illető molekula forgatóképességére jellemző konstans. Kézenfekvő tehát azon kérdés felvetése, hogy mi ennek a faktornak a modellszerű jelentése?

A fenti egyenlet alapján látható, hogy az anizotrópia-faktor értéke maximális lesz, ha  $\frac{dg}{dy} = 0$ . Ennek értelme pedig, mint az az egyes szóródási momentum-komponenseket kiszámítva kiderül, hogy  $g_{\max}$ -ot akkor érjük el, ha a két részecske közti kapcsolóerő nagy s így az 1. és 2. pontban lokalizálva gondolt szóródási momentum-komponensek egymással egyenlők. Ha ez a feltétel teljesül, akkor  $d = \frac{\lambda}{4}$  esetére — igen szemléletesen — az következik, hogy modellünk csak jobbra-cirkuláris fényre reagál, a balra-cirkuláris fény által a rendszeren végzett munka pedig állandóan  $= 0$ . (Megjegyzendő, hogy modellünk összes lehetséges orientációját figyelembe véve a fenti anizotrópiafaktor  $\frac{1}{2}$ -ét kapjuk.)

A formulából látható, hogy az anizotrópiafaktor méréséből — egyéb tényezőket ismerve — a  $d$  távolságra nézve következtethetünk. Az anizotrópiafaktor számértékét mérés útján (ellipticitás) meghatározhatjuk, elméleti kiszámítása azonban a kölcsönhatási tényezők részletes ismeretét követelné s így egyelőre nem lehetséges.

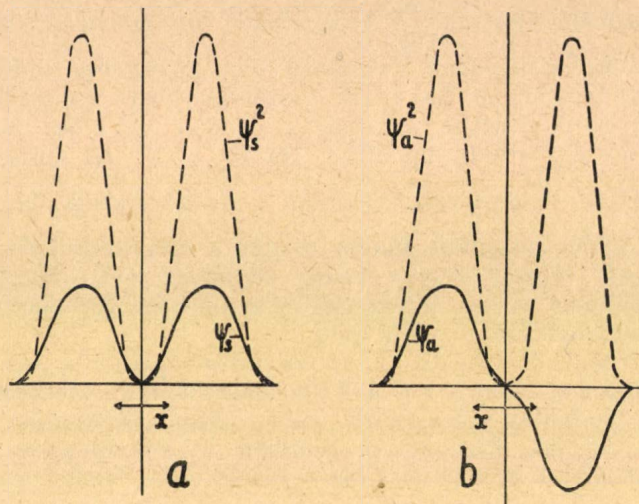
### A kvantummechanika alkalmazásának egy érdekes eredményéről.

A kvantummechanikai tárgyalásmód és eredmények legnagyobb-részt jól fődik az elmondottakat, egy dologban azonban érdekesen térnek el a klasszikus tárgyalásmódtól.<sup>16</sup>

Ha egy négy részecskéből álló molekulát tekintünk, akkor 3 részecskén át mindig fektethetünk egy síkot s a negyedik részecske általában ettől a síktól jobbra ill. balra helyezkedhetik el, ami a két tükrökép-konfigurációnak — optikai antipódának — felel meg. Mindkét módosulatot egyenlő nagy energia jellemzi. Ilyen ú. n. „degenerálás” esetén a kvantummechanika szerint a negyedik pontnak a síktól való tömegeloszlására két megoldás lehetséges: egy szimmetrikus és egy antiszimmetrikus. (L. az 5. ábrát.) —  $\psi$  tehát az a függvény, melynek négyzete a tömegsűrűséget adja, vagyis azt a valószínűséget fejezi ki, hogy a részecskét az illető helyen találjuk. Az abszcissza ( $x$ ) a síktól való távolságot jelenti. A két megoldás  $\psi_s = f_s(x) \cos 2\pi \nu_s t$  és  $\psi_a = f_a(x) \cos 2\pi \nu_a t$ . Az ezeknek megfelelő sajátfrekvenciák  $\nu_s$  és  $\nu_a$  csak igen kevésé különböznek egymástól. A tényleges molekulát már most úgy kell elképzelnünk, hogy ebben a  $\psi_s$  és a  $\psi_a$  sajátrezgések szuperponálódnak s a tényleges tömegeloszlást kapjuk, ha a  $\psi_s$  és  $\psi_a$  összegét emeljük négyzetre. Láthatjuk (5. ábra), hogy mindkét függvény négyzete önmagában olyan tömegeloszlást szolgáltat, mely a tükrösíkra szimmetrikus, tehát egyenlő annak valószínűsége, hogy a negyedik részecskét a sík jobb-

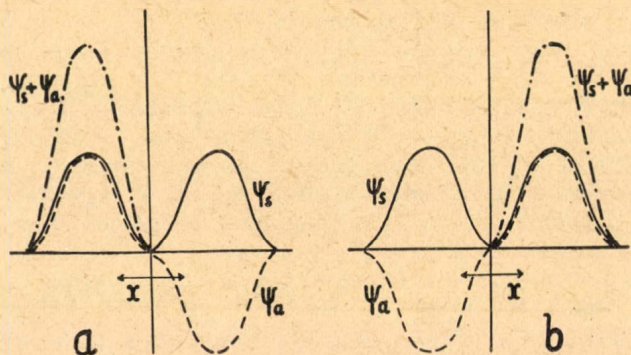
<sup>16</sup> F. Hund: Z. f. Phys. 43. 805. (1927), K. Freudenberg: Stereochemie 390 old. (1933).

vagy baloldalán találjuk. Ha azonban a két sajátfüggvény szuperponálódik, akkor a fáziskülönbségtől függően előfordulhat, hogy a sík egyik oldalán a két függvény összege eltűnik, ami annak felel meg, hogy az egyik, ill. a másik tükörkép valósult meg. (L. a 6. ábrát.) Mivel azonban a két sajátfrekvencia kismértékben különbözik



5. ábra.

A 4-ik tömegpont elhelyezkedésének valószínűsége szimmetrikus és antiszimmetrikus saját függvény esetén.



6. ábra.

A két sajátfüggvény szuperpozíciója  $\pi$ -vel különböző fáziseltolódás esetén.

egymástól, a fáziskülönbség az időben változik, vagyis, ha egyetlen optikailag aktív molekulát meg tudnánk figyelni, azt kellene észlelnünk, hogy ez az időben konfigurációját változtatja.

Ez kísérletileg természetesen egyelőre megvalósíthatatlan, azonban közelfekvő a gondolat, hogy a racemizációs folyamatok ilyenféle változásokat jelentenek. Természetesen mivel az egyes molekulák nem



állnak egymással fáziseltolódás szempontjából exakt összefüggésben, csak azt figyelhetjük meg, hogy valamelyik konfigurációból kiindulva bizonyos idő múlva az egymással ellentétes konfigurációjú molekulák gyakorisága azonos lesz.

### A W. Kuhn-féle elmélet alkalmazása kémiai problémákra.

1. *Régi szabályszerűségek.* A kémikust az ismertetett fizikai megfontolások elsősorban annyiban érdeklik, amennyiben azokat saját céljaira fel tudja használni. Nézzük tehát mennyiben és milyen módon szolgálhatunk kémiai célokat a forgatóképességi vizsgálatokkal.

A vegyületek azonosságának, vagy tisztaságának megállapítására régen használatos a forgatóképesség észlelése. Ugyszintén jó szolgálatokat tesz egyes folyamatok reakciósebességének mérésénél (nádcukor-inverzió, stb.). Ezenkívül azonban fontos szerepet játszhatnak a forgatóképességi vizsgálatok *molekulaszerkezeti problémák kutatásánál*, sőt néha az egyetlen használható módszert képezik. A szerkezeti kérdéseknek különösen egy csoportjára alkalmazható az optikai aktivitás mérése sikeresen, ú. m. *konfiguráció-meghatározásra*.

A feladat e téren két csoportba osztható: a) *relatív* és b) *abszolút konfiguráció meghatározásra*. A forgatóképességmérést relatív konfiguráció megállapítására már igen sok esetben sikerrel alkalmazták, míg az abszolút konfiguráció nagy valószínűséggel való meghatározása — éppen W. Kuhn és munkatársai kutatásainak kapcsán, elsősorban forgatóképességi diszperzió-mérések segítségével — csak a legújabb időkben vált lehetségessé.

A forgatóképességi vizsgálatoknak szerkezetkutatásra való alkalmazása egyszerű, de többnyire kevésbé exakt szabályokon, törvényszerűségeken alapul, melyeknek érvényességi köre is korlátozott. Alkalmazásuknál tehát *K. Freudenberg* szavaival élve: „*épp oly fontos a kritika, mellyel alkalmazhatóságukat megítéljük, mint maga a szabály.*“

Az egyik legrégebb ilyen szabályszerűség a *van't Hoff-féle superpozíció elve*.<sup>17</sup> Észertint a több aktív centrummal bíró vegyület forgatóképessége additív módon tevődik össze az egyes centrumok forgatóképességéből, amely az illető centrum konfigurációjának megfelelőleg pozitív és negatív lehet. A kísérleti eredmények szerint ez az elv sok esetben használhatónak bizonyult, azonban sok esetben nem.

Hasonló empirikus szabályokat állítottak fel *Tschugaeff*<sup>18</sup> és *Guye*.<sup>19</sup> Az előbbi szerint Cotton-effektust csak több aszimmetriás centrummal bíró vegyületek mutatnának; Guye pedig a forgatóképesség és az aktív centrumhoz kötött szubsztituensek gyöksúlyja között sejtett közvetlen összefüggést. Ezek a szabályok azonban szintén nem bizonyultak általános érvényűeknek. Az eltérések oka nyilvánvaló lesz, ha megfontoljuk, hogy — mint láttuk — a valamely hullámhossznál észlelhető forgatóképesség az *egyes abszorpciós*

<sup>17</sup> *van't Hoff*: Die Lagerung der Atome im Raume. 1. kiad. 37. old. (1877).

<sup>18</sup> L. pl. *L. Tschugaeff*: Ber. 44. 2023. (1911.)

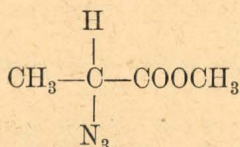
<sup>19</sup> *Ph. A. Guye*: C. r. 110. 714. (1890.)

sávok által szolgáltatott komponensekből tevődik össze. Ab ovo helytelen tehát az egyes centrumok forgatóképességéről beszélni.

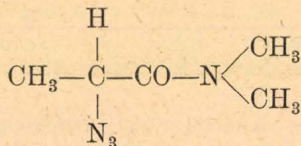
2. A *Freudenberg—Kuhn-féle szabályok*. Ha a forgatóképesség és a kémiai szerkezet közti összefüggést keressük, akkor a kérdést először csak részletekben szabad feltennünk. Elsősorban tisztázandó, hogy a molekula többi részei valamely szubsztituens egy bizonyos abszorpciós sávján milyen természetű és milyen nagy anizotrópiát okoznak. Ha ezt a molekula valamennyi tekintetbe jövő abszorpciós sávjára ismerjük, akkor az egyes sávok forgatási járulékaiból azután egyszerű összegezés útján kapjuk az egész molekula forgatását. Természetesen legegyszerűbb a helyzet, ha csak egy sávot kell első közelítésben figyelembe vennünk.

Ismert, analóg szerkezetű vegyületek vizsgálatánál — mindig csak egy-egy atomcsoportot változtatva — sok ilyen *kromofor csoport* ú. n. „*forgatási járulékát*“ határozták meg W. Kuhn és munkatársai. Eközben több szabályt állapítottak meg, melyeket azután már ismeretlen szerkezetű, ill. konfigurációjú vegyületek szerkezetének ill. konfigurációjának meghatározására értékesíthettek. A megállapított és kellő óvatossággal általánosan alkalmazható szabályszerűségek közül az ú. n. „*szomszéd-szabály*“, az „*eltolódási szabály*“, valamint a *szuperpozíció távolsági- és szomszéd-szabálya* a legfontosabbak. Mindenekelőtt ezeket és néhány példán való alkalmazásukat fogjuk W. Kuhnék eljárásának ismertetése kapcsán megvilágítani.

Mint tudjuk, egy abszorpciós sáv a molekulában meghatározott atomok, vagy atomcsoportok rezgésének felel meg. Pl. a következő vegyületek abszorpciós spektrumában: etilazid:  $C_2H_5-N_3$ , azidoetil-alkohol:  $HO-CH_2-CH_2-N_3$ , azido-propionsav-metilészter:

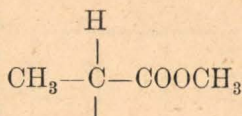


és azido-propionsav-dimetilamid:



valamennyiben szerepel egy 2800 Å körüli abszorpciós sáv.<sup>20</sup> Ez, mint könnyű megállapítani az  $N_3$ -csoporttól származik. Ezen vegyületek közül az első kettő nem forgat, míg az utóbbi kettő igen. Láthatjuk tehát, hogy az abszorpciós sáv magában véve még nem okoz forgatást. *Az optikai aktivitás megjelenik azonban, ha az  $N_3$ -csoporttal kapcsolódó gyök aszimmetrikus.* Így is mondhatjuk: pl. az etilgyök nem képes az  $N_3$ -csoport rezgését anizotróppá tenni, viszont a

<sup>20</sup> W. Kuhn—E. Braun: Z. phys. Chem. (B) 8. 282. (1930.)



gyök már igen. A forgatóképesség tehát azáltal jön létre, hogy az eredetileg egyes kromofór csoportokhoz kötött rezgések a molekulában szereplő többi atomcsoportra is átterjednek. Ez a „szomszédi kölcsönhatás“ szabja meg a vegyület optikai viselkedését. Ennek ismerete tehát igen fontos, ha egy vegyület optikai viselkedését akarjuk megítélni, viszont fordítva, az optikai viselkedésből a kölcsönhatás mikéntjére s így az illető vegyület felépítésére, konfigurációjára következtethetünk vissza.

Ezért ezt a kérdést Kuhn részletes kísérleti vizsgálatnak vetette alá s a talált törvényszerűségeket az ú. n. *szomszéd-szabályban* foglalta össze. Eszerint: „*Ha egy bizonyos abszorpciós sáv optikailag aktív magatartását figyeljük, megállapítható, hogy a vegyületen kicsiny kémiai változást létesítve, az abszorpciós sáv optikailag aktív viselkedése annál nagyobb változást szenved, minél nagyobb és minél közelebb történt az illető sávot létrehozó kromofór csoporthoz a kémiai beavatkozás.*“ Legerősebb lesz tehát természetesen a változás, ha magát a kromofór csoportot változtatjuk meg.

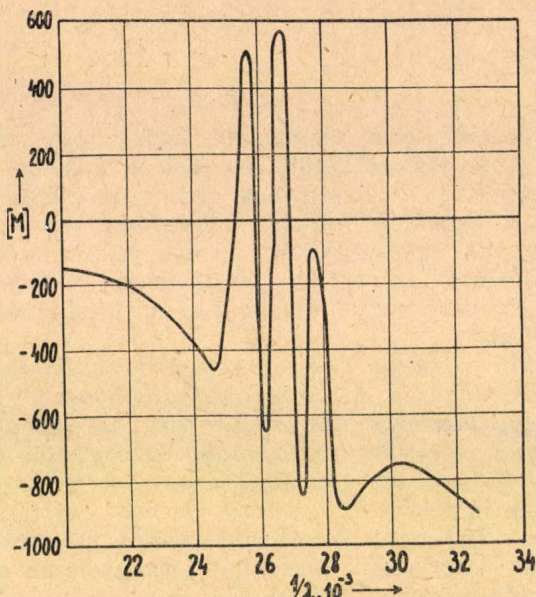
A gyakorlati haszna a szomszéd-szabálynak, hogy segítségével (kellő óvatos alkalmazás mellett) konfiguráció-összehasonlítást végezhetünk olyan esetekben is, amikor ez kémiai úton nem lehetséges. A szomszéd-szabály egész fogalmazási módjából következik, hogy nem teljesen exakt, hanem — mint egyéb forgatóképességi szabályok esetében is — inkább csak kvalitatív szabályszerűségről van szó. A definícióban olyan kifejezések szerepelnek, mint „*kicsiny*“ kémiai változás, „*kisebb*“ és „*nagyobb*“ távolság a kromofór csoporttól. Mindezek alapján világos, hogy érvényességi köre korlátozott.

Evvvel kapcsolatban két kérdés merül fel. 1. Az érvényességi kör pontosabb megállapítása céljából tisztáznunk kell, mely változások tekinthetők „kis“ ill. „nagy“ változásoknak. 2. Mi történik, ha a szomszéd-szabály érvényességi körét átlépjük, azaz oly nagy kémiai változást hozunk létre a vegyületben, hogy a kromofór csoporttól való távolság ellenére, annak optikailag aktív magatartása megváltozik? Vajon teljes zűrzavar áll-e be ekkor, vagy egy újabb szabályszerűség veszi-e át a szomszéd-szabály szerepét?

Ezekre a kérdésekre természetesen csak kísérleti tények alapján lehet feleletet várni. W. Kuhn és munkatársai már eddig is szép számmal gyűjtöttek adatokat e problémákhoz s eközben sok érdekes megfigyelést tettek. Eljárásukat egy példával szeretném megvilágítani.

W. Kuhn és H. Biller<sup>21</sup> többek között összehasonlították a metil-fenil-carbinol-nitrit, a metil-ciklohexil- és a metil-n-hexil-carbinol-nitrit abszorpcióját és forgatóképességi diszperzióját. Ezeknek az anyagoknak a forgatóképességei 4000 és 3500 Å között, tehát a közeli ultraibolyában, az —O—N=O csoport abszorpciós tartományá-

<sup>21</sup> W. Kuhn—H. Biller: Z. phys. Chem. (B) 29. 1. (1935.)



7. ábra.

A metilfenilcarbinolnitrit forgatóképességi diszperziója.

A szomszéd-szabályt, mint távolsági szabályt vizsgálva az adódott, hogy különösen a *gyenge abszorpciós sávok* érzékenyek már kis kémiai változások iránt is. Ez érthető, ha meggondoljuk, hogy az ilyen gyenge abszorpciós sávok úgy foghatók fel, mint tiltott frekvenciák, melyek ideális esetben fel sem lépnének s csak valamilyen külső befolyás következményei. Ha tehát a külső zavaró körülmények a legesekélyebb mértékben megváltoznak, akkor természetesen ezek a gyenge sávok is változást szenvednek.

Mivel ezek a gyenge sávok igen érzékenyek forgatóképességi szempontból, ezeknél következhetik be legkönnyebben a *szomszéd-szabály áttörése* is. Egy aránylag erősebb kémiai beavatkozásnál pl. az egész gyenge abszorpciós sáv, mely eddig a látható hullámhossztartományban a forgatóképességért elsősorban felelős volt, egyszerre teljesen eltűnhetik. Mint kiderült ilyenkor sem áll be zűrzavar,<sup>22</sup> hanem egy másik abszorpciós sáv fogja átvenni a forgatóképesség feletti uralmat s természetesen ennek tulajdonságaitól függ, hogy mennyiben fog az új vegyület optikai aktivitás szempontjából az előzőtől eltérni.

Szép példát nyújtanak a szomszéd-szabály igazolására a szekundér alifás alkoholok is.<sup>23</sup> Ezek általános konfigurációképlete így írható. (L. a 8. ábrát.)  $R_1$  és  $R_2$  alkil gyökök. Forgatóképességükre (D-vonalnál) érvényes a következő szabály: jobbra forgatnak, ha  $R_1$

ban, ilyen különös menetet mutatnak. (L. a 7. ábrán a metil-fenilcarbinol-nitrit görbáját.) Ugyancsak hasonló görbéket ad a másik két vegyület is. Tehát a forgatóképességi diszperzióban nem következik be lényeges változás, ha a fenilgyök helyébe ciklohexil-, vagy n.-hexil-gyököt helyettesítünk. Ez az eset tehát a *szomszéd-szabály érvényességét bizonyítja*: a molekulának a kromofór csoporttól távolosó részén való kémiai beavatkozás „kis” változásként fogható fel, ami jelen esetben igen érdekes és nem okvetlenül várt eredmény, tekintve, hogy a fenilből a hexilbe való átmenet az egész kémiai jellegét megváltoztatja a vegyületnek.

<sup>22</sup> W. Kuhn—H. Biller: Z. phys. Chem. (B) 29. 34. (1935.)

<sup>23</sup> K. Freudenberg: Stereochemie. 406. old.

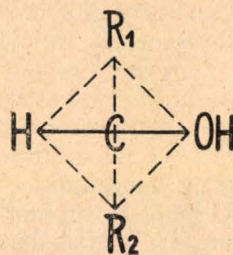
kisebb  $R_2$ -nél.<sup>24</sup> Ezekben a vegyületekben az OH-csoportnak van a láthatóhoz legközelebb fekvő abszorpciós sávja. A H és az alkilgyökök csak a távoli ultraibolyában abszorbeálnak. Így tehát várható, hogy a látható hullámhossztartományban a forgatóképesség az OH-sáv anizotrópiájától fog függni. Ezt pedig a szomszédok sorrendje ( $R_1$ , H,  $R_2$ ) szabja meg. E szabályt ismerve, valamely még ismeretlen konfigurációjú, e csoportba sorolható vegyület relatív konfigurációját egyszerűen a forgatóképesség mérése alapján eldönthetjük. Ugyanezen konfigurációjú vegyületeknél azonban, ha  $R_2$  helyébe kromofór csoportot, pl. kettős kötést, vagy CN-gyököt tartalmazó szubsztituens helyettesítünk, s a kromofór csoport közel van az OH-hoz, a forgatás előjele már megfordulhat. Ez tehát már „nagy” kémiai változás. Ha ellenben megfelelő távolságban van a kettős kötés az OH-tól, akkor az illető szubsztituens teljesen úgy viselkedik, mintha telített, alkil gyökkel volna dolgunk.

Komplikálódnak a viszonyok azonban akkor, ha a vegyületben két kromofór csoport fordul elő kb. egyenlő távolságra az aktív centrumtól. Ebben az esetben analóg felépítésű anyagokon, analóg kémiai változások által okozott forgatóképesség-eltolódásról a *Freudenbergtől-Kuhn-féle eltolódási szabály* nyújt felvilágosítást. Ezt általánosságban így fejezhetjük ki: *a forgatóképesség eltolódása, analóg szerkezetű vegyületek analóg származékainál irány és közelítő nagyság szerint azonos.*<sup>25</sup> — E szabályt ugyancsak felhasználhatjuk konfigurációmegállapításra.

A harmadik szabály, t. i. *az optikai szuperpozíció távolsági és szomszéd-szabálya*<sup>26</sup> tulajdonképpen van't Hoff gondolatát öltözteti használható alakba. Az elmondottak alapján azt hiszem minden további nélkül érthető: „*Ha valamely szubsztituens, mely maga is aktív centrum, konfigurációváltozás következik be, ez úgy fogható fel, mint kémiai változás s így erre nézve ugyanúgy érvényesek a távolsági és szomszéd-szabályok.*”

### Az abszolút konfiguráció meghatározása.

A W. Kuhn-féle elmélet, kémiai elméleti szempontból legfontosabb eredményét az *abszolút konfiguráció* nagy valószínűséggel való meghatározásával érte el. Maga a probléma tulajdonképpen 1848 óta áll fenn. Ekkor mondotta ki ugyanis először *Pasteur*, hogy az optikailag aktív vegyületek mindig legalább két konfigurációban, optikai antipódában lépnek fel, melyek egymásnak tükörképei. Hogy azonban melyik konfiguráció felel meg ténylegesen a jobbra és melyik



8. ábra.

A szekundér alkoholok konfigurációképlete.

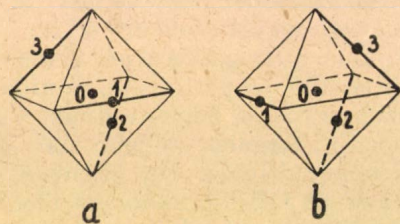
<sup>24</sup> L. pl. *P. A. Levene—H. L. Haller*: több dolgozat a Journ. of biol. Chem. 1927—29. évfolyamaiban.

<sup>25</sup> *W. Kuhn—É. Braun*: Z. phys. Chem. (B) 8. 305. (1930), 1. továbbá *W. Kuhn—K. Freudenberg—I. Wolf*: Ber. 63. 2367. (1930.)

<sup>26</sup> *K. Freudenberg—W. Kuhn*: Ber. 64. 703. (1931.)

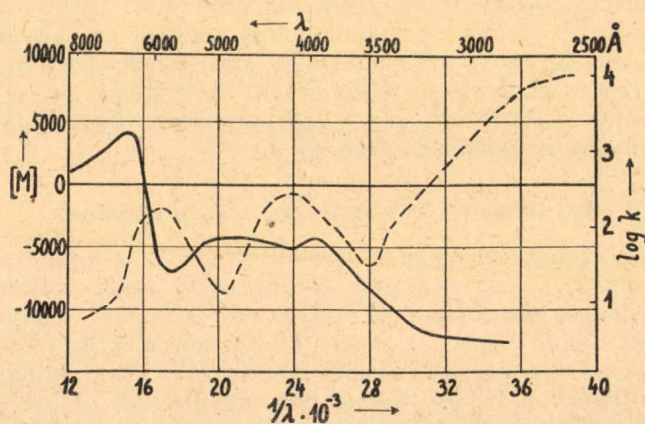
a balraforgató módosulatnak, ez eldöntetlen maradt. Ez az abszolút konfiguráció tulajdonképpeni problémája. Megmondani, hogy pl. a két tejsav képlet közül melyik felel meg ténylegesen a jobbar és melyik a balraforgató módosulatnak.

Természetesen valamennyi aktív vegyületnél ugyanezen kérdés vetődik fel, tekintet nélkül arra, hogy az illető vegyület organikus, vagy anorganikus, tartalmaz-e aszimmetriás szénatomot vagy sem? Különösen egyszerűek a viszonyok egy anorganikus komplex-vegyületnél: a trikáliumkobaltioxalátnál  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ . Épp ezért erre nézve állapították meg *W. Kuhn* és *Bein Károly*<sup>27</sup> először az abszolút konfigurációt meglehetősen valószínű modellszerű feltevések alapján. A trikáliumkobaltioxalát szerkezete ismeretes. A két optikai antipódát a következőképpen ábrázolhatjuk. (L. a 9. ábrát.) A rajzban O jelenti az oktaéder centrumában lévő Co-atomot, a 3 oxálsavmaradékot 1, 2, 3-al jelöltük. Hogy az abszolút konfiguráció kérdésében — legalább is bizonyos valószínűséggel — dönthessünk, vizsgáljuk meg ennek a vegyületnek abszorpcióját és forgatóképességi diszperzióját. Mint a 10. ábrán láthatjuk, a vegyületnek két abszorpciós sávja van a látható hullámhossztartományban, 6000 és 4200 Å körül. A forgatóképességi diszperziós görbe ennek megfelelőleg — különösen az első sáv tartományában — tipikus Cotton-effektust mutat. 8000 Å körül a forgatóképesség kis pozitív érték, rövidebb hullámhosszak felé haladva egy ideig nő, kb. 6400 Å-nél maximumot



9. ábra.

A trikáliumkobaltioxalát két optikai antipódája.



10. ábra.

A trikáliumkobaltioxalát forgatóképességi diszperziója (kihúzott görbe) és abszorpciója (szaggatott görbe).

<sup>27</sup> *W. Kuhn—K. Bein*: Z. anorg. u. allg. Chem. **216**. 321. (1934), *W. Kuhn—K. Bein*: Z. phys. Chem. (B) **24**. 335. (1934).

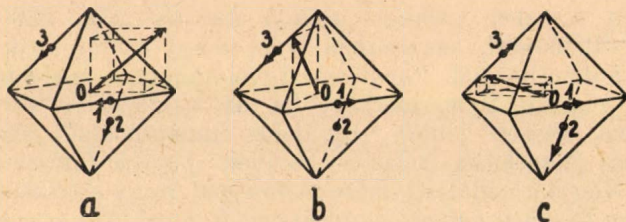
ér el, majd hirtelen csökken, erősen negatív lesz, 5800 Å körül minimuma (ill. negatív maximuma) van, majd ezután csak lassabban változik a hullámhosszal. Fordítsuk figyelmünket a görbe 5000—8000 Å közé eső részére. Ilyen esetben, ha az abszorpciós sáv nagyobb hullámhosszú részén jobbra, rövidebb hullámhosszú részén pedig balrafordítás jelentkezik (relative) röviden: *pozitív Cotton-effektusról* beszélünk. Vegyük tehát egyelőre tudomásul, hogy a trikáliumkobaltioxalát *sárga fényben balrafordító antipódájának legnagyobb hullámhosszu abszorpciós sávja pozitív Cotton-effektust szolgáltat.*

Az abszolút konfiguráció meghatározására irányuló gondolatmenetünk már most a következő lesz. Vizsgáljuk meg két modellünket. Ha ezek egyikéről sikerül kimutatni, hogy a 6000 Å körüli abszorpciós sávban pozitív Cotton-effektust szolgáltat, akkor igen valószínű, hogy ez fog megfelelni a sárga fényben balrafordító módosulatnak.

A 6000 Å-nél fekvő abszorpciós sáv hordozója — mint az egyéb hasonló összetételű vegyületek abszorpciós spektrumával való összehasonlításból kitűnik, a centrális helyzetű Co-atom. Tekintve, hogy ezen magában valamilyen kiváltságos irányt megkülönböztetni nem tudunk, ezt izotróp kötött elektromos rezonátornak gondolhatjuk, mely a 6000 Å-nek megfelelő frekvenciával rezgéseket képes végezni. Az oktaéder élein helyetfoglaló oxálsavmolekulákat azonban már nem tekinthetjük izotrópnak. Ezeknél, mint azt sok tapasztalat bizonyítja, a két szénatomot összekötő egyenes iránya, kitüntetett irányt jelent, melyben a molekula polározhatósága különösen nagy. Ezt az anizotrópiát kissé túlozva, az oxálsavmolekulákat az oktaéderélek irányában rezgő lineáris rezonátoroknak gondolhatjuk. Ezek frekvenciái messze az ultraibolyában fekszenek.

Az optikai aktivitás létrejöttéért már most — mint tudjuk — a részecskék közötti kölcsönhatás felelős. Erre a kölcsönhatásra nézve a következő képet alkothatjuk magunknak. A molekula egyik részének, pl. a centrális Co-atomnak a szomszéd részecskék polarizálhatósága folytán azokban elektromos momentumot indukálnak. Ezek az indukált momentumok természetesen egymásra és az indukáló részecskére is vissza fognak hatni. A részecskék polarizálhatósága az *indukáló frekvencia függvénye* nagyság és irány szerint. A legnagyobb lesz a polározhatóság természetesen rezonancia esetén, azaz, ha az indukáló frekvencia a rezonátor frekvenciájával megegyezik.

Ezek az egyszerű feltevések teljesen meghatározzák a részecskék közötti kölcsönhatást. A rezgési kép meghatározása tisztán matematikai feladat, mely több-kevesebb nehézséggel, de elvégezhető. Ennek eredménye a 6500—6000 Å-ig terjedő hullámsávban a következő 3 rezgési kép. (L. a 11. ábrát.) Ezek közül a) a hosszabb, b) és c) pedig a közepes és rövid hullámhossznak felel meg. Ezekből a rezgési képekből lényegileg hasonló meg gondolással, mint egyszerű, két részecskéből álló modellünkre tettük, megállapítható, hogy *pozitív Cotton-effektust szolgáltatnak*, mind gyenge, mind erős kölcsönhatás esetén. (A részletes számítás bizony meglehetősen nagy és fáradságos munkát igényel. Lásd: *W. Kuhn—K. Bein loc. cit.*)



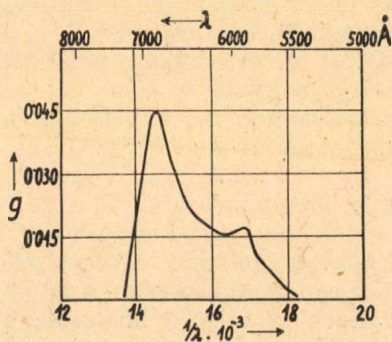
11. ábra.

A rezgési képek a 6500–6000 Å hullámhossztartományban.

Ebből azonban az elmondottak alapján az következik, hogy a részecskék fenti konfigurációja (9. ábra, a.) a sárga fényben balrafordító módosulatnak felel meg, amely kijelentés egyértelmű a trikáliumkobaltioxalát abszolút konfigurációjának megállapításával.

Érdekes kísérleti megerősítést adja ennek az eredménynek több körülmény. Így pl. a középső Co-atomot Cr-, Ir-, vagy Rh-al helyettesítve, a sztrichninsók oldékonysága, továbbá a kristályizomorfia alapján megállapítható, hogy melyek az  $l\text{-K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -nak megfelelő konfigurációjú vegyületek. S ezek valamennyien a legnagyobb hullámhosszú abszorpciós sávjukban szintén pozitív Cotton-effektust szolgáltatnak. Ugyancsak így van a megfelelő trietiléndiamin vegyületeknél. Tehát az első abszorpciós sáv Cotton-effektusa nagymértékben érzéketlen az egyes atomok, vagy atomcsoportok speciális tulajdonságai iránt.

Ez az abszorpciós sáv, mint látható, két típusát szolgáltatja a rezgésalakoknak, a hullámhossz szerint, s így várható, hogy az abszorpciós sávnak ez a kettéoszlása, mely egyébként a közönséges abszorpcióban egyáltalán nem vehető észre, az optikai aktivitást illetőleg is megnyilvánul. Hogy ez tényleg így van, jól látható, ha az anizotrópiafaktort, mint a hullámhossz függvényét tüntetjük fel. (L. a 12. ábrát.) Egyéb bizonyíték a feltevések helyességére pl. a



12. ábra.

A trikáliumkobaltioxalát anizotrópiafaktora mint a hullámhossz függvénye.

3 fogású szimmetriatengely létezése is,<sup>28</sup> mellyel egyéb lehetséges rezgésalakok nem bírnak. Így tehát tényleg nagy valószínűséggel állíthatjuk, hogy a fent megállapított abszolút konfiguráció fedi a valóságot.

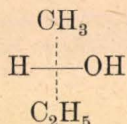
Égészen hasonló megfontolások tehetőek organikus vegyületek, pl. a metil-etilkarbinol<sup>29</sup> esetében. Itt az OH-csoport abszorpciós sávjának Cotton-effektusából következtethetünk a konfigurációra. Különbőség az előzőkkel szemben, hogy itt az OH-csoport rezgése már nem

<sup>28</sup> W. Kuhn: Naturwiss. 26. 295. (1938.)

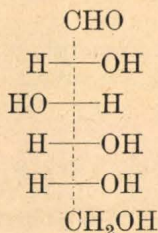
<sup>29</sup> W. Kuhn: Naturwiss. 26. 305. (1938.)



tekinthető izotrópna, mint a Co-atomé, hanem irányított. Igen valószínű, hogy a rezgésirány a C—O—H atomok síkjában fekszik. A C-atom, a CH<sub>3</sub> és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gyökök rezgései egymás kölcsönhatása folytán szintén anizotróppá válnak. Az OH-csoport és a többi csoportok kölcsönhatása folytán alakul ki az optikai aktivitás. Mivel a látható hullámhossztartományban pozitív Cotton-effektus észlelhető, így a láthatóban jobbraforgató módosulatnak a következő képlet felel meg:



E vegyület konfigurációjának megállapításával természetesen egész sereg más vegyület abszolút konfigurációja is tisztázódik, t. i. azoké, melyeknek relatív konfigurációja a metil-etilkarbinoléhoz megállapítható. Ezek közé tartozik többek közt a d-glukóze is, valamint a többi cukrok. A d-glukóze konfigurációja eszerint így irandó:



Tehát *Emil Fischer*<sup>30</sup> az ismeretes önkényes megállapodás alkalmával érdekes módon éppen a helyes konfigurációt választotta.

Amint láthatjuk, az abszolút konfiguráció meghatározásánál a tulajdonképpeni problémát az egyes abszorpciós sávhoz tartozó rezgésalakok megállapítása jelenti. Különösen megbízható lesz az eredmény, ha csak egyetlen abszorpciós sávhoz tartozó rezgésalakokat kell megállapítanunk. Ennél az eljárásnál különös figyelemmel kell lennünk természetesen arra, hogy az illető rezgés mennyiben tekinthető anizotrópna és milyen irányban történik, mert éppen *ettől fog függni a Cotton-effektus előjele*. Itt kell tehát megfelelő óvatossággal eljárunk és tekintetbe venni az esetleg szerepet játszó vegyértékszögeket stb. Ezután meg kell állapítanunk, hogy *mily módon terjed át a rezgés a szomszéd részekre*. Különösen ezek polarizálhatóságának irányai fontosak. Ha ezek kisebb kémiai változásokkal szemben kevésbé érzékenyek, annál biztosabbak lehetünk az eredmény helyessége felől s annál bátrabban idealizálhatunk, egyszerűsíthetünk rajtuk. Ilyenféle kutatások alapján fejlődtek ki az említett szabályok, mint a szomszéd-szabály stb.

A vegyületek forgatóképességi diszperziójának vizsgálata — különösen, mint láttuk, a közeli ultraibolyában — értékes segédeszköz a molekulaszervezet kutatásánál. Különösen alkalmas szerkezet-

<sup>30</sup> *E. Fischer*: Ber. 24. 2683. (1891.)

beli finomságok felderítésére s olyan esetekben, amikor fontos, hogy kémiai beavatkozás nélkül is tudjuk vizsgálni az illető vegyületet. Reménnyel kecsegtet a módszer tehát a fehérje-szerkezetkutatás terén is. Intézetünkben egy legújabban beszerzett W. Kuhn-féle ultraibolya polariméter segítségével éppen ez irányban is indulnak meg vizsgálatok.

### Über die Theorie des optischen Drehungsvermögens von Werner Kuhn.

Zusammenfassende Darstellung über das Wesen und die Entwicklung der Theorie des optischen Drehungsvermögens, hauptsächlich nach Originalarbeiten von W. Kuhn u. Mitarbeitern.

Paul Szarvas.

## A dohány fermentálása.

### Különféle fermentálási eljárások bírálata.\*

Gärtner Károly-tól.

Érk. 1940. III. 14.

A dohány néven ismert növényi eredetű anyagot az érett dohány zöld leveleiből fonnyasztással, szárítással és végül érleltetéssel — fermentálással — alakítjuk át, hogy dohánygyártmányok előállítására alkalmas anyagot nyerjünk.

Ezen előkészítő műveletek során a dohánylevél a dohányszárítól függően megsárgul, megbarnul, vizet veszít és a sejteiben végbemenő kémiai átalakulások következtében összetételében is megváltozik.

Amilyen különbség mutatkozik a zöld és már kiérlelt — fermentált — dohányok külszíne és anyagi összetétele között, épp oly nagymértvű különbség adódik a levelek égetésekor keletkezett füst között is. Míg a zöld dohány kellemetlen ízű és szagú, falomra emlékeztető, csipős, köhöggető füstöt ad, addig a fermentált dohányok, természetesen a dohány fajtától függően, több-kevesebb illat és zamatanyaggal telített füstöt szolgáltatnak.

A dohány minősége és értéke nagy mértékben az előkészítő eljárások lefolyásán múlik. A tapasztalat ugyanis azt mutatja, hogy a fermentálás alatt jó minőségű zöld dohányszárból lehet jó, silányabb vagy éppenséggel rossz minőségű dohányszárat készíteni.

Amióta a dohányszárat élvezeti szer előállítására használják, azóta annak fermentálását is végzik. A fermentálást évszázadok alatt szerzett gyakorlati tapasztalatok alapján végezték és végzik részben még ma is. Azzal a kérdéssel, hogy milyen kémiai változások történnek a dohányszárítól és mi idézi azokat elő, csak az újabb időben kezdtek foglalkozni. A kutatómunka itt is meghozta gyümölcsét és így ma már nemcsak azt tudjuk, hogy a dohányszárítól milyen kémiai változások mennek végbe, hanem tudjuk azt is, hogy mi idézi azokat elő. A következő feladat e felismerések után az érleltetési folyamatnak a kutatás eredményeinek felhasználásával való okszerű elvégzése volt.

\* Közlemény a m. kir. dohányszárítól központi vegyészeti laboratóriumtól.

A fermentálás legrégibb módja közönséges hőmérsékleten az ú. n. asztagokban való kezelés. Ennél az eljárásnál a már fonnyasztott, megszáritott és 25—30 levelenként csomókba kötött dohány a fajtól, nedvességi és egészségi állapottól függően, kisebb vagy nagyobb szabályosan rakott halmokba, szegletes oszlopokba, ú. n. asztagokba kerül és így lehetővé válik, hogy a dohány a külső viszonyoktól függetlenül felmelegedjék. Az asztagok nagyságától és a dohány nedvességtartalmától függően az asztag hőmérséklete gyorsabban vagy lassabban emelkedik. A hőmérsékleti határok meg lehetőségesen nagyok és a dohányfajta szerint különbözők. A hazai ú. n. kerti, vagy könnyű dohányok 35—38 C°, a nagylevelűek, mint a debreceni, tiszai, szegedi dohányok 45—48 C°, a legközönségesebb kapadohányok pedig 55 C° körüli hőmérsékleten fermentálódnak. A hőmérséklet mérésére a gyakorlatban ú. n. könyökhőmérők szolgálnak.

Az asztagokba kerülő dohányok nagy tömege miatt azonban lehetetlen az egész dohánymennyiséget állandóan ellenőrizni, lehetetlen tehát a dohányok teljesen egyenletes melegedését elérni. Ez gyakorlatilag annyit jelent, hogy az asztagok egyes helyein a megkívántnál magasabb hőmérsékletű góccok keletkeznek, minőségi romlás következik be, és esetleg még penészképződés is. Ez ellen az egyetlen védekezési lehetőség az asztagokat egyöntetű minőségű és legalább közel egyenlő víztartalmú anyagokból rakni. Ezen két feltételnek a betartása gyakorlatilag majdnem lehetetlen. Mégis alkalmazni kell ezt az eljárást ott, ahol egyrészt a raktározási, másrészt az éghajlati viszonyok nem teszik lehetővé más módszer alkalmazását. Azáltal ugyanis, hogy a dohányt asztagokba rakjuk, megóvjuk a külső viszonyok hátrányos behatásától, elősegítjük és lehetővé tesszük, hogy az fűtetlen raktárakban is, sőt még fagy mellett is, felmelegedhessék.

Az éghajlati viszonyoknak a dohány termesztési és előkészítő folyamataira való befolyása már régen ismeretes és a gyakorlat iparkodott is a természetadta lehetőségeket kihasználni. Így alakultak ki a keleti dohánytermelő államokban, ahol úgy a hőmérsékleti- mint a páráviszonyok nagyon eltérőek a mi viszonyainktól, különleges érleltetési módszerek. Ezek lényegükben abban térnek el az asztagban való fermentálástól, hogy a fermentálás folyamatát a külső hőmérséklettel megegyező alacsony hőmérsékleten végzik. Ezzel a módszerrel természetesen csak az ott meghonosodott és ott termelt dohányok fermentálhatók.

A keleti dohányok általában apró levelűek, finom szövetűek, zamatos és illatanyagokban gazdagok. Ezek fermentálásánál a termesztési viszonyoknak meg nem felelő magasabb hőmérséklet olyan anyagi átalakulást okozhat, amely minőségi értékcsökkenést és színben való sötétedést eredményez.

A keleten fekvő dohánytermelő országoktól eltekintve, általában mindenütt az asztagban való fermentálást alkalmazták, mert csak olyan dohányfajokat tudtak termelni, amelyek fermentálásához az illető országban uralkodó külső hőmérsékletnél magasabb hőmérsékletre van szükség. Az asztagban való fermentálás alatt pedig elte-

kintve attól, hogy a folyamat 3—4 hónapot vesz igénybe, még a legnagyobb gondosság mellett is gyakran minőségcsökkenés, sőt penészedés, továbbá színben való sötétedés áll elő.

A világháború utáni években a világos dohányból készült cigaretták és cigarettadohányok kereslete nagyon megnövekedett. Ez az irányzat arra készítette a gyárosokat, hogy minél nagyobb mennyiségben dolgozhassanak fel világos dohányt.

A világos dohányok előállítására kettős irányban indultak meg a kísérletek, éspedig a világos színek mesterséges és természetes úton való elérésére.

Mesterséges úton világos dohányt a sötét dohányoknak hidrogénperoxiddal és kéndioxiddal való kezelése, vagy pedig a dohányok festése útján iparkodtak előállítani. Számos ilyen eljárás látott napvilágot, de gyakorlatilag egy sem vált be, mert, bár egyik-másik igen tetszetős és szép világos anyagot szolgáltatott, a dohány jellegét mindegyik megváltoztatta.

A másik irányzat a dohánymag és -tövek megfelelő kiválasztásával igyekezett a kérdést megoldani. Az így elért eredményt azonban lerontotta a szárítás, de különösen a fermentálás alatt bekövetkező barnulás.

Amikor a fermentálás kérdésével tudományosan kezdtek foglalkozni, nemcsak a dohánylevél sejtjeiben végbemenő változásokat állapították meg, hanem azt is igyekeztek tisztázni, hogy a változásokat mi idézi elő.

Az előkészítő eljárások során a dohány összetételében mélyreható átalakulások mennek végbe, amelyek a dohány fonnásztásánál kezdődnek, szárításánál folytatódnak s végül fermentálásnál fejeződnek be. A legnagyobb mérvű átalakulások a fermentálásnál következnek be.

E mélyreható kémiai változások okát kutatva sokáig a baktériumokat tartották a fermentálás előidézőinek; később<sup>1</sup> a sejt oxidáló fermentumaiban vélték megtalálni az okát, de a fermentálásnak igazi magyarázatát csak Smirnow<sup>2</sup> adta 1927-ben. A kérdés tanulmányozását a legkülönbélebb fajtájú dohányokon végezte és megállapította, hogy a fermentálás a levél sejt-enzimjeinek a működésére vezethető vissza. Kísérletileg igazolta, hogy a dohány fermentálása oly alacsony nedvességtartalom mellett is lefolytatható, ahol baktérium-tevékenység el sem gondolható. Szerinte a dohány fermentálódása autolízises folyamat, a sejt önerjedése, a sejt anyagának elbontódása. Ez a lebontódás kísérleti tapasztalatai szerint csiraölő anyagok jelenlétében, pl. kloroformmal vagy toluollal telített térben is végbe megy. Ezzel a megállapításával döntő bizonyítékát adta annak, hogy a dohány fermentálódásakor a baktériumoknak szerepük nincs.

Még Smirnow felismerése előtt voltak egyes kutatók, akik a zöld és szárított, de fermentálatlan dohányban fellelhető sejt-enzimeknek kisebb-nagyobb jelentőséget tulajdonítottak. Loew<sup>3</sup> a dohány-

<sup>1</sup> Prjanischnikov: Spezieller Pflanzenbau.

<sup>2</sup> Smirnow: Die Erforschung des Fermentationsprozesses der hellen Tabake 1927.

<sup>3</sup> Zentralbl. f. Bakteriologie 1901. 7. kötet, 1. és 19. oldal.

levél sejtjeiben az oxidáz, peroxidáz és kataláz enzimeket mutatta ki. Hasonló eredményre jutott *Behrens* is.<sup>4</sup>

*Fodor* és *Reifenberg*<sup>5</sup> *Smirnow* kutatásának eredményei alapján foglalkoztak a sejt-enzimeknek a fonnyasztás és szárítás alatti működésével és megállapították, hogy hirtelen szárított dohányban az enzim hatásosabban marad meg, míg a fokozatosan szárítottban jórészt elpusztul.

A fermentálás fontosságát és lényegét legjobban a folyamat alatt a dohány összetételében beálló változásokból lehet megismerni. A továbbiakban ezért röviden összefoglalva ismertetem a fermentálás közben lejátszódó kémiai átalakulásokat.

Az összes cukorféleségek mennyiségében nagymérvű csökkenés áll be, míg a nádcukor az invertáz igen aktív hatására teljesen elbomlik. Legnagyobb csökkenés a monószoknál állapítható meg.

A szárítás folyamata alatt megindult keményítő és dextrin bomlás a fermentálás alatt folytatódik, csupán a bomlás sebessége lesz lassúbb. Mindkét polisaccharid oldható cukorrá alakul s mint ilyen részben tovább bomlik, illetve átalakul. A fermentálás befejeztével a keményítő és a cukor a dohány fajtától és a kezelés módjától függő szintet ér el.

A gyakorlat általában azt mutatja, hogy minél magasabb valamely dohányfajta cukortartalma, annál jobb minőségű. Ez a megállapítás az előbbieken mondottakkal ellentétben áll. Ez az ellentét azonban csak látszólagos. Ha ugyanis két különféle fajtájú dohányban a szénhidrát-bomlás folyamatát mennyiségileg követjük a szárítás és fermentálás folyamata alatt, azt kell megállapítanunk, hogy bár mindkét dohányban szénhidrátlebontás következett be, a jobb minőségű, amely kezdeti állapotában is több szénhidrátot tartalmazott, a fermentálás befejezte után magasabb szénhidrát-nívót fog feltüntetni. A bomlás folyamata a jobb minőségű dohánynál magasabb szénhidrát-nívónál áll meg. Valószínűleg a jobb minőségű anyagokban a szénhidrátokon kívül több más tápanyag áll rendelkezésre, úgy hogy a szénhidrátokat jobban kímélheti, nem kell őket annyira lebontani, mint az egyéb tápanyagokban szegényebb, tehát gyengébb minőségű dohánnyoknak.

Az érlelési folyamat befejeztével a dohány keményítő- és cukortartalmában megfordulás áll be. Míg a zöld dohány keményítőben gazdag és cukorban szegény, addig a helyesen kifermentált dohány keményítőben igen szegény, sőt helyes kezelés esetén a keményítő teljes hiányát mutatja, cukortartalma pedig megnövekedik.

A cellulóz és ligninnek a fermentálás folyamata alatti változásáról igen kevés ismeretünk van még. A cellulózra vonatkozólag két ellentétes nézet áll fenn. *Vickery* és *Pucher*<sup>6</sup> szerint ugyanis a nyersrost tartalom úgy a szárítás, mint a fermentálás folyamata alatt változatlan marad, míg *Schmuck* szerint a fermentálás alatt a cellulóztartalomban relatív emelkedés áll be.

<sup>4</sup> Ugyanott.

<sup>5</sup> Brückner: Die Biochemie des Tabaks 1936. 25. o.

<sup>6</sup> Chem. Zentralbl. 1931. II. 1645.

Nagymérvű változást találunk a nitrogéntartalmú vegyületek csoportjában. Az ammónia kivételével valamennyi nitrogéntartalmú vegyület csökkenést mutat. A fehérjék bomlása a fermentálás alatt kisebb mérvű, mert ez a folyamat a szárítás alatt majdnem teljesen befejeződik. Tetemes csökkenés áll azonban elő az amidnitrogének csoportjában.

A szárítás folyamata alatt megindult oxidatív nikotinbomlás a fermentálás alatt a még megmaradt enzimek hatására folytatódik. A fermentek segítségével való oxidatív nikotinbomlás tényét igazolja az a megállapítás, hogy oxigénázban és peroxidázban gazdag dohányoknál tetemes nikotincsökkenés áll be az érlelés alatt, míg az említett enzimekben szegény dohányoknál a nikotincsökkenés alig számottevő.

Az eddig tárgyalt nitrogéntartalmú vegyületekkel ellentétben állandó emelkedést mutat az érlelés alatt az ammóniatartalom. Az ammónia, mint a fehérjebomlás szervetlen lebontási terméke, a dohány karakterét a lúgos irányba tolja el, tehát minőségileg lerontja az anyagot. Ezt a minőségi romlást egyenlítik ki, illetve ellensúlyozzák a szerves savaknak átalakulásai. Ezek is, éppen úgy mint a szénhidrátok és nitrogéntartalmú anyagok, a fermentálás folyamata alatt összetételbeli változást szenvednek. Egyrészt enzimes oxidáció, másrészt dekarboxidáció útján alacsony szénláncú savakká alakulnak át. Különösen három savnak, az alma-, citrom- és oxalsavnak a lebontódása és a hangyasav mennyiségi növekedése befolyásolja lényegesen az anyag minőségét. Az alma-, citrom- és oxalsav az érlelés folyamata alatt igen erős bomlást szenved, míg az egybázisú és kis molekulájú hangyasav nagymértékű növekedést mutat.

Ez a mennyiség-növekedés egyenlíti ki a fermentálás alatti ammónianövekedést és akadályozza meg a dohányok minőségi romlását. Ebben a kiegyenlítésben, amely végeredményben a káros fehérjék lebontását a dohány minőségének romlása nélkül, sőt helyesen irányított fermentálás mellett a dohány minőségi javulásával teszi lehetővé, van a fermentálás tulajdonképeni lényege és értelme.

A dohány festőanyagai a fermentálás alatt lényegesen már nem változnak; ezek átalakulása a fonnyasztás és szárítás periódusában majdnem teljesen befejeződik. Ebben a két folyamatban alakul át a dohány zöld színe sárgává, barnává, vagy vöröses-barnává. A fermentálás alatt csupán egy színben való sötétedés állhat elő a fenolok oxidációja következtében.

Az illó olajok összetételében is fontos változásokat találunk. Régebben az a felfogás uralkodott, hogy a dohányok jellegzetes aromája a fermentációs folyamat alatt a gyanták, illó olajok és egyes szénhidrogének lassú oxidációja következtében alakul ki. Újabb vizsgálatok<sup>7</sup> azonban kimutatták, hogy a fermentációs folyamat alatt az illó olajok összetételében olyan változások mennek végbe, amelyek a telítettség megszüntetésére irányulnak. De megváltoznak az olajok egyéb jellemzői is, mint a sav-, észter- és elszappanosítási-szám.

<sup>7</sup> Schmuck; Chemie des Tabaké und des Rohtabaks, Krasnodar 1930.

Ezen számok változása azt mutatja, hogy a fermentációs folyamat az észterképződésnek kedvez. Az autooxidáció alapján bekövetkező észterképződés és polimerizáció egyik legfontosabb folyamata az előkészítő eljárásoknak, amely azonban nagy mértékben a dohánylevél érettségi fokától is függ.

A dohánygyanták változására vonatkozó vizsgálatok rendkívül hiányosak. Ezzel a kérdéssel csak kevesen foglalkoztak, de ezek vizsgálati eredményei sem egybehangzóak. *Kolenew*<sup>8</sup> szerint a fermentálás alatt a gyanta komplexumában általában csökkenés áll be, míg *Kissling*<sup>9</sup> azt állítja, hogy csak igen kis mérvű változásról lehet szó. Ennél a kérdésnél is nagy szerepet játszik a dohánylevél érettségi foka.

Ugyancsak hiányosak az ismeretek az ásványi anyagok változásáról is. Ennek oka részben az, hogy az ásványi anyagcsere mechanizmusának ismerete nagyon hézagos, részben pedig, hogy az ásványi anyagokkal lekötött molekulák különválasztására szolgáló eljárások hiányzanak.

Az organikus savak és a növény által felvett ásványi anyagok anyagcsereje között fennálló szoros összefüggés valószínűvé teszi, hogy ez a szoros kötöttség a szárítás és fermentálás alatt is kifejezésre jut. Miként már említettem az oxisavak a fermentáció alatt enzimes oxidáció és dekarboxidáció következtében alacsony szénláncú savakká alakulnak át. Fel kell tételezni, hogy a hamu fémes alkotórészeinek egy része ezen újonnan képződött savakhoz kötődik és sókká alakul. A hamuban komplex vegyületek formájában jelenlévő fémek, mint a vas, fermentáció alatti változásairól eddig semmi sem ismeretes. Ugyancsak ismeretlen a szulfát és foszfát változása is. A nitrát mennyiségének növekedéséről, illetve csökkenéséről szóló vita még nem nyert befejezést. Az a feltevés, hogy a nitrátok nitráttá redukálódnak és az aminocsoporttal együttműködve a szabad nitrogénben csökkenést idéznek elő, *Smirnow*<sup>10</sup> szerint csak igen kis mértékben lehetséges, mert a nitrát-nitrogéntartalom a fermentációnál vagy csak igen keveset, de legtöbbször semmit sem csökken.

A hamu, vagyis az ásványi anyagok össz mennyiségében a fermentálás alatt az organikus anyagok csökkenése következtében relatív emelkedés áll be.

A fentiekben röviden vázolt kémiai változások, melyek a dohány érleltetése közben mennek végbe, idézik elő, hogy a zöld dohánylevél élvezeti cikk előállítására alkalmas anyaggá lesz. E kémiai átalakulásokat enzimek okozzák, melyek a dohánylevél fokozatos száradásakor jórészt elpusztulnak, gyorsított szárításkor azonban kevésbé szenvednek és így hatásosabbak maradnak.

A gyakorlat ezen felismeréseket akként iparkodott értékesíteni, hogy a dohányok gyors szikkasztásával és szárításával az enzimek pusztulását a minimumra csökkentse. Megindultak tehát a dohány mesterséges szárítására és gyors fermentálására irányuló kísérletek, melyek azután azokhoz az eljárásokhoz vezettek, amelyek segítségé-

<sup>8</sup> A. M. Kolenew: Arbeiten d. Staatsins. f. Tabakkunde. Ber. Nr. 17.

<sup>9</sup> R. Kissling: Chem. Ztg. 1902. 26. 672. oldal.

<sup>10</sup> A. J. Smirnow: Über die Kenntnis der Tabakfermentation, Krasnodar 1927.

vel egyrészt meg tudjuk őrizni a dohányok színét, másrészt pedig, különösen a nagylevelű dohányoknál tetemes minőségi javulást is elérhetünk. A minőségi javuláson és színrögzítésen kívül előnye ezen eljárásoknak az is, hogy az előkészítő munkálatok idejét lényegesen lecsökkentik, tehát úgy az anyag, mint a költségek kiméltése szempontjából nagy haladást mutatnak.

Úgy a mesterséges szárítás, mint a gyors fermentálás kérdésével nálunk már a világháború előtti években is foglalkoztak, gyakorlati megvalósításra azonban akkor nem került sor.

A gyors fermentálás gyakorlati alkalmazását először a fűtött és mesterségesen párasított raktárakban kíséreltük meg. Már ez az eljárás is, összehasonlítva a közönséges hőmérsékleten asztagban való fermentálással úgy minőség, mint szín tekintetében, de különösen a penészképződés megakadályozása tekintetében igen nagy javulást eredményezett, eltekintve attól, hogy a folyamat 21—42 nap alatt befejeződött, az asztagban való fermentálás 3—4 hónapjával szemben.

A fermentálási folyamat tökéletesítése terén a következő lépés a gépi rendszerrel való (redrying) fermentálás.

A gépi rendszer, amelynek feladata olyan állapotot teremteni, amely a dohány enzimeit a legnagyobb aktivitásra készíti, lényegében 3 főrészből áll, 40—60 m hosszúságú klíma berendezés.

A rudakra felültetett dohánycsomókat végtelen lánc viszi a berendezés különböző hőmérsékletű és nedvességtartalmú kamráin keresztül, és pedig először a szárító, majd a hűtő és végül a nedvesítő kamrákon át. A szárító kamrákban a dohány emelkedő hőmérséklet mellett egyenletesen kiszárad, a hűtő kamrákban hirtelen lehül, majd végül a nedvesítő kamrákban azt a megkívánt nedvességtartalmat veszi fel, ami szükséges ahhoz, hogy az előző folyamatok alatt teljesen kiszáradt dohány eredeti rugalmasságát visszaszerezze s az összetörés veszélye nélkül elcsomagolható legyen.

Végül a gépből kikerülő meleg és megfelelő nedvességű anyagot hidraulikus sajtóval nagy nyomással bálakba préselik. Ezzel a tulajdonképeni gépi kezelés, amely a dohány fajtától és állapotától függően 50—74 percig tart, be is fejeződik. Ezután a bálakba préselt dohány lehetőleg szobahőmérsékletű raktárakba kerül, ahol a gépi kezeléssel megindított fermentálási folyamat befejeződik.

A folyamat megindulását és előrehaladását a bálak hőmérsékletének változása jelzi, ami egészen pontos képet ad a gépi kezelés helyes, vagy helytelen voltáról. — Helyes kezelés esetén a dohány hőmérséklete a raktározás első 48 órájában 2—4<sup>o</sup>-ot is kitevő hőmérsékletemelkedést mutat, azután egyenletes lehűlés következik, és kb. 14—21 nap alatt éri el a dohány a raktár hőfokát. Ha a gépi kezelés a dohányfajnak nem megfelelően történt, akkor vagy elmarad a hőmérsékletemelkedés és a dohány idő előtt hül le a raktár hőfokára, amikor is a dohány a gépi kezelés alatt tönkrement és további folyamatok képzésére alkalmatlan, holt anyaggá lett, vagy pedig már az első 48 órában igen nagy hőmérsékletemelkedést mutat. Az ilyen túl erősen dolgozó anyagot az erjedési folyamat hevességének csökkentése végett szellőztetni kell, ellenkező esetben a folyamat sebességével járó hőmérsékletemelkedés az anyag nagy részét elégeti.



Közvetlenül a gépi kezelés után a dohány sem külsőleg, sem összetételében semminemű változást nem mutat. Az autolízises folyamat a bálaba préselt anyagban indul meg és két, időben is jól elkülöníthető, részben megy végbe. A gépi kezeléstől számított 3 hét után az anyag úgy összetételében, mint szöveti szerkezetben megváltozik. Illata édeskés lesz, anyaga pedig hajlékony, könnyen és jól dolgozható.

Ez az édeskés kellemes illat, amely általában jellemzője a gyorsított eljárásokkal kezelt dohányoknak, a csúcspontját tulajdonképpen a kezelés után 5—6 hónap múlva éri el, amidőn az anyag az ú. n. utóerjedésén is keresztül ment már.

Ha összehasonlítjuk az asztagban való fermentálás munkáját a gyorsított fermentálás munkájával megállapíthatjuk, hogy míg a közönséges hőmérsékleten való asztagfermentálás 3—4 hónapig tartó anyagkezelést igényel, addig a fűtött és párasított raktárban 21—42 nap alatt, a gépi rendszerrel való fermentálásnál pedig mindössze legfeljebb 1 1/2 óra alatt fejeződik be a manuális munka, mert a további műveletek csupán raktározásból és a raktározás alatti megfigyelésből és hőfokellenőrzésből állanak. Míg az asztagban való fermentálás ideje alatt a dohányt többször szellőztetés végett át kell rakni, addig a gyorsított fermentálásnál ez a munka teljesen elmarad, illetve csak helytelen kezelésnél következik be.

Ha pedig a különféle eljárások szerint fermentált anyagokat hasonlítjuk össze, már az anyagok külső színéből megállapítható, hogy míg a közönséges hőmérsékleten asztagban fermentált dohány a fenolok oxidációja következtében sötétebb színű lett, addig a fűtött és mesterségesen párasított raktárakban, de különösen gépi rendszeren fermentált dohány megtartotta eredeti színét, tehát az eredetileg is világos dohány világos maradt. De nemcsak színbeli eltérés mutatkozik a különböző módon fermentált dohányoknál, hanem az összetételben is erős eltérések vannak. E különbségeknek különböző fajú hazai dohányok érleltetésénél való megismerése céljából „Debreceni” és „Középfinom kerti” dohányokat vizsgáltam. Mind két fajtából 5—5 termelőtől származó dohányt külön-külön jól összekevertem, mindegyiket 3—3 részre osztottam és belőlük egyenlő mennyiségeket különféle fermentálási eljárásoknak vettem alá. A különféleképpen fermentált dohányok kémiai összetételét az I—VI. alatti táblázatok tüntetik fel száraz anyagra átszámítva. A vizsgálati módszereket egy régebbi munkámban<sup>11</sup> már ismertettem.

A táblázatokból megállapítható, hogy az egyes fermentálási eljárások úgy a „Debreceni”, mint a „Középfinom kerti” dohány összetételében különböző mérvű változásokat idéznek elő.

Ha figyelemmel kísérjük a minőséget rontó és javító alkotórészek változását, meg kell állapítani, hogy a fűtött és mesterségesen párasított raktárban, de különösen a gépi rendszeren fermentált dohányoknál összehasonlítva az asztagban fermentáltakkal a minőséget rontó alkotórészek, mint ammónia, fehérje, összes nitrogén és hamutartalom csökkenést, míg a minőséget javítók, mint a cukrok, polifenol és gyantatartalom emelkedést mutatnak.

<sup>11</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 45. 19. oldal. (1939.)

## I. táblázat.

Asztagban fermentált „*Debreceni*“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	1·85 0/0	2·47 0/0	2 04 0/0	1·54 0/0	1·78 0/0
Ammónia	0·74	0·96	0·85	0·69	0·77
Fehérjenitrogén	1·76	2·32	2·07	1·70	1·84
Fehérje	11·00	14·50	12·94	10·63	11·50
Összes nitrogén	2·96	3·96	3·46	2·91	3·05
Összes red. anyag inverzió nélkül	0·92	0·64	0·87	1·08	0·72
Összes red. anyag inverzió után	1·02	0·79	0·98	1·27	0·98
Monosaccharid	0·14	0·03	0·07	0·24	0·10
Disaccharid	0·16	0·09	0·04	0·16	0·17
Összes cukor	0·30	0·12	0·11	0·40	0·27
Polifenol	0·88	0·76	0·91	1·03	0·88
Rezén-gyanta	3·17	2·96	3·26	3·58	3·42
Oxálsav	2·46	2·34	2·70	2·20	2·74
Citromsav	1·96	2·16	2·44	1·98	2·16
Almasav	5·47	5·20	4·98	5·34	4·99
Hamu	24·56	28·52	25·18	21·83	23·54
p <sub>H</sub> érték	6·02	6·39	6·24	5·98	6·12

## II. táblázat.

Fűtött és mesterségesen párástott raktárban fermentált „*Debreceni*“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	2·04 0/0	2·36 0/0	1·86 0/0	1·80 0/0	1·58 0/0
Ammónia	0·42	0·54	0·50	0·38	0·48
Fehérjenitrogén	1·46	1·76	1·60	1·24	1·32
Fehérje	9·13	11·00	9·95	7·75	8·25
Összes nitrogén	2·54	2·96	2·64	2·20	2·08
Összes red. anyag inverzió nélkül	1·87	0·94	1·43	2·04	1·68
Összes red. anyag inverzió után	2·39	1·24	1·74	2·56	2·19
Monosaccharid	0·83	0·36	0·72	0·86	0·43
Disaccharid	0·42	0·19	0·24	0·38	0·37
Összes cukor	1·25	0·55	0·96	1·24	0·80
Polifenol	1·56	0·88	1·02	1·70	1·76
Rezén-gyanta	5·42	5·18	5·63	6·03	5·89
Oxálsav	2·90	2·24	2·34	2·70	2·41
Citromsav	2·02	1·85	2·01	1·92	1·98
Almasav	5·28	6·02	5·94	5·86	5·23
Hamu	21·34	24·65	20·18	19·63	19·85
p <sub>H</sub> érték	5·82	6·03	5·89	5·62	5·94

## III. táblázat.

Gépi rendszeren (redrying) fermentált „Debreceni“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	1·69 0/0	2·07 0/0	2·10 0/0	1·39 0/0	1·50 0/0
Ammónia	0·26	0·28	0·23	0·18	0·11
Fehérjenitrogén	1·17	1·12	1·08	0·84	0·89
Fehérje	7·31	7·00	6·75	5·25	5·56
Összes nitrogén	1·91	2·08	1·84	1·59	1·47
Összes red. anyag inverzió nélkül	2·74	1·58	1·63	3·05	2·97
Összes red. anyag inverzió után	2·98	1·74	1·80	3·62	3·48
Monosaccharid	0·87	0·48	0·79	1·03	1·24
Disaccharid	0·63	0·26	0·38	0·48	0·46
Összes cukor	1·50	0·74	1·17	1·51	1·70
Polifenol	2·11	1·26	1·01	1·59	2·24
Rezén-gyanta	5·87	5·36	5·58	6·07	5·98
Oxálsav	2·87	2·34	2·56	2·81	2·54
Citromsav	1·98	2·38	2·27	1·79	2·08
Almasav	5·63	5·89	6·05	5·87	6·18
Hamu	20·96	24·08	19·73	18·17	19·07
pH érték	5·79	6·05	5·84	5·83	5·76

## IV. táblázat.

Asztagban fermentált „Középfinom kerti“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	1·87 0/0	1·23 0/0	0·96 0/0	0·87 0/0	1·76 0/0
Ammónia	0·48	0·42	0·34	0·36	0·59
Fehérjenitrogén	1·37	1·29	1·33	1·17	1·48
Fehérje	8·56	8·06	8·31	7·31	9·25
Összes nitrogén	2·34	2·04	2·98	1·83	2·54
Összes red. anyag inverzió nélkül	1·98	2·09	3·74	3·85	1·53
Összes red. anyag inverzió után	2·32	2·89	4·02	4·18	2·21
Monosaccharid	0·35	0·39	0·63	0·54	0·29
Disaccharid	0·86	1·03	1·39	1·73	0·69
Összes cukor	1·21	1·42	2·02	2·27	0·98
Polifenol	1·97	2·50	3·39	3·64	1·92
Rezén-gyanta	3·84	6·17	6·80	7·01	5·38
Oxálsav	1·03	1·34	1·48	1·37	1·12
Citromsav	2·07	1·96	2·18	1·74	1·97
Almasav	7·85	8·26	8·92	7·94	6·99
Hamu	20·81	17·74	18·15	18·90	21·32
pH érték	6·18	6·02	5·84	5·72	6·03

## V. táblázat.

Fűtött és mesterségesen párasított raktárban fermentált „Középfinom kerti“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	1·94 %	1·38 %	1·02 %	0·74 %	1·43 %
Ammónia	0·27	0·30	0·15	0·19	0·31
Fehérjenitrogén	1·18	1·07	1·09	0·97	1·21
Fehérje	7·37	6·69	6·81	6·06	7·56
Összes nitrogén	2·01	1·83	1·70	1·48	1·92
Összes red. anyag inverzió nélkül	3·19	3·44	4·27	4·76	2·96
Összes red. anyag inverzió után	4·27	4·38	5·39	6·44	4·17
Monosaccharid	2·18	2·74	3·58	3·01	1·38
Disaccharid	0·61	0·43	0·54	1·04	1·17
Összes cukor	2·79	3·17	4·12	4·05	2·45
Polifenol	2·09	1·64	1·81	3·43	2·79
Rezén-gyanta	6·75	6·92	7·28	7·16	6·80
Oxálsav	1·54	1·76	1·43	1·72	1·30
Citromsav	2·16	1·98	1·74	2·01	1·88
Almasav	8·03	7·52	7·93	7·63	7·15
Hamu	20·54	17·64	18·54	17·72	21·08
pH érték	6·01	5·93	5·80	5·64	5·97

## VI. táblázat.

Gépi rendszeren (redrying) fermentált „Középfinom kerti“ dohány.

Alkatrészek	I.	II.	III.	IV.	V.
	s z á m ú m i n t a				
Nikotin	1·69 %	1·54 %	1·24 %	0·65 %	1·92 %
Ammónia	0·15	0·11	0·09	0·07	0·20
Fehérjenitrogén	0·98	0·89	0·86	0·73	0·92
Fehérje	6·13	5·56	5·38	4·56	5·75
Összes nitrogén	1·72	1·68	1·41	1·36	1·73
Összes red. anyag inverzió nélkül	6·18	6·94	7·12	8·07	6·52
Összes red. anyag inverzió után	8·27	8·03	8·48	9·73	7·96
Monosaccharid	3·74	2·96	2·79	3·47	3·24
Disaccharid	1·26	2·25	2·98	2·39	1·43
Összes cukor	5·00	5·21	5·77	5·86	4·67
Polifenol	4·53	5·07	5·69	6·26	4·72
Rezén-gyanta	6·98	7·35	7·50	8·47	7·10
Oxálsav	1·93	2·03	2·07	2·37	1·73
Citromsav	1·87	2·17	2·03	2·14	2·33
Almasav	7·82	8·34	8·15	6·27	7·43
Hamu	18·70	17·80	17·15	17·30	19·92
pH érték	6·00	6·02	5·74	5·54	5·89

VII. táblázat.

A „Debreceni dohány“ minőségi tényezői.

Fermentálás módja	Erősség <sup>1</sup>					Enyheség <sup>2</sup>					Zamat <sup>3</sup>					Relatív minősítési szám <sup>4</sup>					Kiegyenlítettség <sup>5</sup>					Valóságos minősítési szám <sup>6</sup>				
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
Asztagban	6·57	8·75	7·57	6·15	6·67	0·57	0·11	0·28	1·09	0·43	4·05	3·72	4·17	4·61	4·30	8·11	13·29	16·75	19·62	18·55	11·69	22·38	17·01	10·79	13·81	0·69	0·59	0·98	1·81	1·34
Fűtött és mesterségesen párasított raktárban	6·04	7·08	6·10	5·24	4·98	3·89	1·46	3·57	4·38	2·17	6·98	6·06	6·65	7·73	7·65	30·41	21·86	28·41	34·76	32·03	5·56	9·42	5·97	4·33	5·07	5·47	2·32	4·76	8·03	6·32
Gépi rendszeren (redrying)	4·77	5·27	5·02	3·82	3·86	4·14	1·99	4·00	5·67	6·50	7·98	6·62	6·59	7·66	8·22	34·99	24·99	30·25	38·84	39·00	3·93	6·12	4·74	2·87	2·62	8·90	4·08	6·38	13·53	14·89

VIII. táblázat.

A „Középfinom kerti dohány“ minőségi tényezői.

Fermentálás módja	Erősség <sup>1</sup>					Enyheség <sup>2</sup>					Zamat <sup>3</sup>					Relatív minősítési szám <sup>4</sup>					Kiegyenlítettség <sup>5</sup>					Valóságos minősítési szám <sup>6</sup>				
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
Asztagban	5·58	4·56	5·27	3·87	5·78	1·68	2·20	3·47	2·86	1·36	5·81	8·67	10·19	10·65	7·30	20·76	34·35	39·12	41·55	24·82	7·45	4·20	3·86	2·86	6·67	2·78	8·18	10·13	14·53	3·72
Fűtött és mesterségesen párasított raktárban	5·13	4·28	3·81	3·19	4·56	10·61	15·53	19·31	16·99	6·87	8·84	8·56	9·09	10·59	9·59	37·12	43·78	47·17	50·14	36·64	2·64	1·78	1·34	1·16	2·77	14·06	24·60	35·20	43·22	13·23
Gépi rendszeren (redrying)	4·39	4·11	3·51	2·74	4·57	20·00	16·63	16·26	20·05	16·26	11·51	13·42	13·19	14·73	11·82	55·49	61·16	63·48	74·20	51·33	1·36	1·36	1·19	0·80	1·63	40·80	44·97	53·34	59·36	31·49

1. Erősség = nikotin % + fehérje N % + összes N %
2. Enyheség =  $\frac{\text{oldható szénhidrát \%}}{\text{hamu \%}} \times 100$
3. Zamat = rezén % + polifenol %
4. Relatív minősítési szám =  $\frac{\text{oldható szénhidrát \%} + \text{rezén \%} + \text{polifenol \%} + \text{oxálsav \%}}{\text{nikotin \%} + \text{fehérje N \%} + \text{összes N \%} + \text{hamu \%} + \text{citromsav \%} + \text{pH érték}} \times 100$
5. Kiegyenlítettség =  $\frac{\text{erősség}}{\text{enyheség} + \text{zamat}} \times 10$
6. Valóságos minősítési szám  
 ha kiegyenlítettség > 1 = relatív minősítési szám  $\times \frac{1}{\text{kiegyenlítettség}}$   
 ha kiegyenlítettség < 1 = relatív minősítési szám  $\times \text{kiegyenlítettség}$



A minőséget rontó nikotin és citronsav, valamint a minőséget javító oxálsav változásában törvényszerűség nem állapítható meg.

Miként a dohányminősítés kérdésével foglalkozó régebbi közleményemben<sup>12</sup> már részletesen kifejtettem, a pontos minősítésnél nem elegendő csupán a minőséget rontó és javító alkotórészek változását meghatározni, hanem a dohányok mindazon jellemzőit külön-külön is meg kell állapítani, amelyek a füst ízének kialakulásában részt vesznek. Így meg kell határozni a dohányfüst erősségét, enyheségét, illetve ennek ellentétét: csipősségét és zamatát létrehozó tényezőket, valamint ezen említett tényezők alapján a dohány kiegyenlítettségét.

A dohányok minőségét javító és rontó tényezőkből számított ú. n. relatív minősítési szám és a kiegyenlítettségi tényezőnek, illetve ennek reciprok értékének szorzata szolgáltatja végül az ú. n. valószínű minősítési számot, amely a dohány minőségének tényleges kifejezője, ahol az összes, a füst ízét és illatát befolyásoló alkotórészek, illetve tényezők számításba vettek.

Az említett tényezőket VII. és VIII. táblázat tünteti fel.

A táblázat adataiból látható, hogy a különféle fermentálási eljárások a dohány minőségét lényegesen befolyásolják. Valamennyi mintánál a legkisebb erősség, legnagyobb enyheség és zamat, legnagyobb mérvű kiegyenlítettség a gépi rendszeren fermentált dohányoknál állapítható meg. Természetesen ennek megfelelően ezen dohányok valószínű minősítési száma is a legnagyobb.

Bár már az asztagban és a fűtött és mesterségesen párástított raktárban fermentált dohányok minősége között is igen nagy különbség mutatkozik, amely az ú. n. nagylevelű dohányoknál, amilyen a „Debreceni“ fajta is, majdnem megközelíti a gépi rendszeren való fermentálással elérhető eredményt, mégis még ennél a fajtánál is a gépi rendszer alkalmazását kell előtérbe helyezni, mert úgy időben, mint az anyag kimelésében igen nagy megtakarítást jelent, a világos szín megőrzését pedig biztosítja.

A kémiai alapon való minősítés eredménye teljesen fedi a szívási kísérletek alapján megállapított minőségi sorrendet. Míg a szívási kísérlettel azonban a minőségi különbségeket számszerűleg nem tudjuk kifejezésre juttatni, azaz nem tudjuk megmondani, hogy egyik dohány mennyivel jobb, vagy rosszabb a másiknál, addig az általam magyar dohányokra először alkalmazott és objektív kémiai vizsgálatokon nyugvó minősítési számok ezt is kifejezik és egyúttal függetlenek is a szívási kísérletet végzők szubjektivitásától, illetőleg ezek testi vagy lelki állapotától. — A kémiai alapon végzett minősítés tehát különösen kisebb mértékű minőségi különbségek esetén, illetőleg kétes esetekben határozott útmutatást ad.

### Das Fermentieren des Tabaks.

#### Die Beurteilung verschiedener Fermentierungsverfahren.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kön. ung. Tabakregie. Budapest.)

Eingang wird die Wichtigkeit der Tabakfermentierung und die dabei stattfindende Änderung in der chemischen Zusammensetzung des Tabaks

<sup>12</sup> Magyar Kémiai Folyóirat 45. 19. o. (1939.)

besprochen. In der Folge wird über Versuche berichtet deren Ziel, die verschiedenen Ergebnisse der derzeit in Ungarn üblichen Fermentationsverfahren zu beurteilen war.

Zu diesem Zwecke wurden mit „Debrecener“ und „Mittelfeinem-Garten“-Tabake Versuche durchgeführt. Von jeder Gattung wurden 5—5 von verschieden Plänzern stammende grössere Proben in 3 gleiche Teile geteilt, nach den obenerwähnten Fermentierungsverfahren fermentiert und nachher die einzelnen Muster einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Die chemische Analyse ergab, dass die nach verschiedenen Arten fermentierten Tabake stoffbaulich eine recht verschiedene Zusammensetzung zeigen. Berücksichtigend die Änderung der qualitätsfördernden und-hemmenden Bestandteile wurde festgelegt, dass der Redrying-fermentierte Tabak im Vergleich zu dem im Stock, ja sogar im geheizten Lager fermentierten eine Verbesserung erfahren hat.

Die gleichzeitig durchgeführte empirische Qualitätsbestimmung, die sich auf die Prüfung der Farbtönung, der Glimmfähigkeit und der geschmacklichen, und geruchlichen Eigenschaften des Rauches erstreckte, haben auch die Tabake der Redryingfermentierung und der in geheizten Lagern fermentierten dem Stocktabak weit überlegen befunden. Der im geheizten Raum und redryingfermentierte Tabak ist süsslich, wohlriechend. Dieser Geruch kommt auch im Rauch zur Geltung.

Da es aber bei einer genauen Klassifizierung nur die Änderungen der qualitätsbeeinflussenden Bestandteile zu bestimmen nicht genügt, wurden auf Grund der chemischen Analyse auch die Qualitätsfaktoren, wie Stärke, Milde, Aromatizität, Harmonizität, sowie Rauchqualität bestimmt. Der Vergleich dieser Faktoren lässt die Qualitätsverschiedenheit der in verschiedener Art fermentierten Tabake ganz klar erkennen. Es können die Unterschiede in Zahlen ausgedrückt und daher eine ganz bestimmte Qualitätsreihenfolge aufgestellt werden. Der grosse Vorteil der Klassifizierung mittels Qualitätsfaktoren gegenüber den Rauchproben liegt darin, dass diese Art der Beurteilung von dem Zustand der Raucher unabhängig, daher ganz objektiv ist.

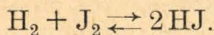
Dr. K. Gärtner.

## Reakcióegyensúlyok kiszámítása termikus adatokból.

Náray-Szabó István-tól.

Érk. 1940. III. 19.

Nemcsak a tudományos kémiában, hanem annak alkalmazásaiban, így a kémiai nagyiparban is rendkívül fontos szerepe van a *megfordítható reakcióknak*, amelyek mindkét irányban mérhető sebességgel mennek végbe. Részletesen tanulmányozott ilyen reakció pl. a hidrogénjodid képződése, illetőleg bomlása:



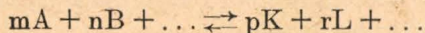
Tiszta hidrogénjodidgáz az alsó nyíl irányában végbemenő reakció szerint önként szétesik hidrogénné és jódgőzzé; viszont ezek elegyéből a felső nyíl irányában végbemenő reakció értelmében hidrogénjodid képződik. Egyik reakció sem megy teljesen végbe, az egyensúlyban — mely akkor áll be, ha az időegységben képződő és széteső hidrogénjodid mennyisége azonos — jelen van hidrogén, jódgőz és hidrogénjodid is.

Megfordítható reakciókkal tehát csak egyensúlyi állapotot lehet elérni, tökéletes átalakulást azonban nem. *Mai felfogásunk szerint minden reakció megfordítható*; bizonyos reakciók egyensúlya azonban igen erősen eltolódik az egyik irányba, pl. a képződés irányába. Így tehát vízgőz közönséges hőfokon is disszociál hidrogénné és oxi-



génre, csakhogy ez a szétesés oly csekély mértékű, hogy kísérletileg ki sem mutatható.

Az egyensúlyi állapotra jellemző az egyensúlyi állandó, mely kifejezhető koncentrációkkal, nyomásokkal vagy móltörttekkel. A koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó,  $K_c$ , általában valamely



reakcióra

$$K_c = \frac{[\text{K}]^p \cdot [\text{L}]^r \dots}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \dots} \quad (1)$$

ahol a szögletes zárójelbe tett mennyiségek az illető anyag egyensúlyi koncentrációját jelentik. Fenti példára alkalmazva  $[\text{HJ}]^2/[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2] = K_c$ .

Kimutatható, hogy  $K_c$  egyenlő a két, ellenkező irányban lefolyó reakció sebességeinek hányadosával. A definíció szerint  $K_c$  természetesen független a koncentrációktól, függvénye azonban a hőfoknak és a nyomásnak.

Használják a  $K_c$  egyensúlyi állandón kívül még a nyomásokra vonatkoztatott  $K_p$  és a móltörttekre\* vonatkoztatott  $K_x$  egyensúlyi állandókat is, amelyeknél az (1) képletben a koncentráció helyébe az illető anyag nyomása, illetőleg móltörtje kerül.

Az iparban számos megfordítható reakciót hasznosíthatunk; ezeknél természetesen arra törekszünk, hogy az előállítandó anyag minél nagyobb kitermeléssel keletkezzék. Végeredményben a gazdasági szempont a döntő, mert lehetséges, hogy valamely vegyület gyártása gazdaságosabb akkor, ha kisebb koncentrációban állítjuk elő, de nagyobb reakciósebességgel. Általában mégis az a törekvés, hogy az egyensúlyi elegyben minél nagyobb koncentrációjú legyen az előállítandó vegyület.

Megfordítható reakciók lehetnek *homogének*; ezek egyetlen fázisban mennek végbe, határfelület tehát nem lép fel a reagáló anyagok közt. Ilyenek a homogén gázreakciók és a folyékony fázisban végbemenő homogén reakciók. Vannak ezenkívül megfordítható *heterogén* reakciók is, amelyek a különböző fázisokat elválasztó határfelületeken folynak le. Ezeknek az egyensúlyoknak a részletesebb tárgyalása a termodinamika feladata. Különös tekintettel kell lennünk a hőmérséklet és a nyomás hatására.

Valamely reakciót fenntartó törekvés, műszóval *affinitás*, szorosán összefügg a reakció maximális hasznosítható munkájával, melyet *szabad energiának* nevezünk. Minthogy a megfordítható reakciónál két, ellentétes reakció megy végbe egyidejűleg, mindkét reakció szabad energiája szerepet játszik. *Berthelot* a múlt században azt hitte, hogy az affinitás mértéke a reakciónál felszabaduló összes energia, tehát szerinte az affinitás azonos a reakcióhővel. Ez a felfogás azonban tévesnek bizonyult, mert hőémésztő (endoterm) reakciók is végbemehetnek maguktól, ha eközben a rendszer szabad energiája csökken. Bizonyos galvánelemeknél igazolta ezt *Bugarszky István*; az ilyen

\* Móltört valamely anyag móljainak száma egy elegyben, törve az elegy összes móljainak számával. Pl. a HJ-képződésnél, ha stöchiometriai elegyről van szó, a H<sub>2</sub> móltörtje a kiindulási elegyénél 1/2, a reakció haladásával csökken.

elemek természetesen az első főtétel megsértése nélkül, a környezet hőjének rovására termelik az elektromos energiát. *Gibbs* és később *Helmholtz* mutattak rá az affinitás és a szabad energia csökkenésének szoros összefüggésére. Ha egy rendszer szabad energiája nulla, akkor a rendszer egyensúlyban van. Már *van't Hoff* bebizonyította, hogy magától csak olyan reakció folyik le, melynél a szabad energia csökken, tehát külső munkavégzés történik.

A különböző egyensúlyi állandók közt fennáll a következő összefüggés:

$$K_c = K_p(RT)^{\sum m} = K_x \left( \frac{RT}{p} \right)^{\sum m} \quad (2)$$

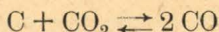
ahol  $\sum m = (-m - n \dots + p + r + \dots)$ ,  $R$  a gázállandó és  $T$  az abszolút hőfok.

Az egyensúlyi állandó segítségével kiszámíthatjuk a reakció affinitását tetszőleges koncentrációk (vagy nyomások, vagy móltörtek) esetére. Az affinitás természetesen függ a koncentrációktól stb., hiszen pl. egyensúlyi koncentrációk elérésénél megszűnik a reakció, tehát ebben az esetben az affinitás egyenlő zérussal. Jelöljük a szabad energiát  $A$ -vel, akkor  $c_K$  stb. a  $K$  anyag aktuális koncentrációja és

$$A = RT \left( \ln \frac{c_K^p \cdot c_L^r \cdot \dots}{c_A^m \cdot c_B^n \cdot \dots} - \ln K_c \right) \quad (3)$$

Ebből a képletből következik, hogy ha minden anyag egységnyi koncentrációban van jelen, akkor  $A = -RT \ln K_c$ , ha pedig  $c_A = [A]$ ,  $c_B = [B]$  stb., vagyis az anyagok egyensúlyi koncentrációban vannak jelen, akkor  $A = 0$ .

Ha a reakcióban tiszta, szilárd anyag is résztvesz, ennek a gőznyomása adott hőfokon állandó lévén, koncentrációja nem szerepel az egyensúlyi állandóban, csak a gáznyomások, ill. koncentrációk, pl.



folyamatban, míg szilárd szén van jelen,  $K_c = [CO]^2/[CO_2]$ .

Mint hogy a szabad energia kiszámítása (3) egyenletünk szerint az egyensúlyi állandóból történik, ismerni kell az egyensúlyi állandót, mint a hőfok függvényét. Az egyensúlyi állandónak a hőfokkal való változását megadja *van't Hoff* egyenlete, azonban abszolút értékét nem. Így tehát, ha nem akarunk igen fáradságos kísérleti meghatározásokat végezni, akkor továbbmenő feltevésre van szükségünk, hogy a szabad energiát kiszámíthassuk. Ezt a feltevést a *Nernst-Planck-tétel* foglalja magában, melyet a német irodalomban harmadik főtételnek is neveznek. A tétel számunkra legcélszerűbb fogalmazása szerint tiszta, szilárd anyagok entrópiája az abszolút nulla fokon eltűnik, tehát értéke 0. Az entrópia ugyanis a részecskék rendezettségével nő; a maximális rendezettség pedig az abszolút nulla fokon áll be a szilárd testek kristályrácsában. Amorf anyagokra és szilárd oldatokra a tétel nem érvényes.

A tétel legnagyobb fontossága abban van, hogy módot ad tiszta anyagok entrópiájának abszolút értékben való meghatározására. Ezt legegyszerűbben úgy végezhetjük, hogy mérjük a kérdéses elem vagy

vegyület fajhőjét, mint a hőfok függvényét, le egészen az abszolút nulla fok közeléig. Ha felrajzoljuk az állandó nyomáson vett  $c_p$  fajhőjét mint  $T$  vagy  $\ln T$  függvényét, akkor a görbe és az abszcissa közti terület kimérésével meghatározható az illető anyag entrópiája cal/g egységekben. (Gyakorlatilag nem is szükséges  $10 K^0$  alá menni, ámbar ez ma már lehetséges, bár csak néhány erre felszerelt intézetben;  $10 K^0$  alatt azonban a fajhő alig különbözik a nullától, az abszolút nulla fokon pedig a *Nernst-Planck*-tétel értelmében értéke nulla.)

Ily módon végzett mérések alapján készült az 1. táblázat, melyet *H. Ulich* nyomán közlünk. A táblázat tartalmazza a tiszta szilárd anyagok  $s_{298}$  entrópiáját  $25 C^0 = 298 K^0$ -on, továbbá ugyanezen a hőfokon és állandó 1 atm. nyomáson mért képződéshőket ( $H_{298}$ ), melyek természetesen megkülönböztetendők az állandó térfogaton mért  $Q_v$  képződéshőktől. Elemek képződéshőjét nullának tekinthetjük, viszont iónok képződéshője nem nulla. A jelenleg használatos előjel-megállapodás szerint a felvett hő (illetőleg munka) pozitív, a leadott negatív. Hőfejlődéssel képződő vegyületek képződéshőjét tehát a táblázat negatív, hőemésztő vegyületeket pedig pozitív előjellel közli.

A szabad energia függvényének a definíciója állandó térfogaton

$$A = (U_1 - U_2) - TS = Q_v - TS \quad (4a)$$

ahol  $U$  a belső energia,  $S$  az entrópia,  $Q_v$  az állandó térfogaton fel szabaduló reakcióhő (képződéshő). Állandó nyomáson hasonlóképpen

$$A = (H_1 - H_2) - TS = Q_p - TS = H_{298} - TS \quad (4b)$$

$H$  a *Gibbs*-féle hőfüggvény,  $U + pv$ .

Differenciáljuk ezt az egyenletet  $T$  szerint

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dQ_p}{dT} - T \cdot \frac{dS}{dT} - S.$$

A *Kirchhoff*-tétel szerint azonban  $\frac{dQ_p}{dT} = \sum n'_i c'_{p_i} - \sum n_i c_{p_i}$ , ahol  $c_p$  a reagáló,  $c'_p$  a képződött anyagok mólhői,  $n$ , illetőleg  $n'$  a mólszámok. Ebből minthogy  $dS = dQ/T$ ,

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\sum n_i c'_{p_i} - \sum n_i c_{p_i}}{T} \quad (4c)$$

amit az előzőbe helyettesítve

$$\frac{dA}{dT} = -S \quad (5a)$$

Ennek az egyenletnek az integrálásával tehát megkapjuk a szabad energia értékét, mint a hőfok függvényét. Az integrálás elvégzésének a lehetősége attól függ, hogy az entrópia miként változik a hőfokkal. Minthogy pedig az entrópia a fajhőből vezethető le, végeredményben a fajhőnek a hőmérséklettel való változása dönti el a kémiai reakciók lefolyását. A szabad energia kiszámítása termikus adatokból akkor fontos gyakorlatilag, ha ily módon egyszerűen jutunk hozzá olyan eredményhez, melyet kísérleti úton csak igen hosszú és fáradságos munkával kaphatnánk meg. Ha azonban a számítások is nagyon

bonyolultak vagy nem elég pontos eredményt adnak, akkor gyakorlati hasznuk csekély.

Igen jó eljárást ad meg *H. Ulich* „Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie“ c. könyvében (Dresden-Leipzig, 1938). Gondolatmenete a következő: Az (5a) egyenlet integrálása végett első közelítésben feltehetjük, hogy a hőkapacitás a számításnál szereplő hőfokhatárok közt állandó marad a reakció előtt és a reakció után. Ebben az esetben  $S = \text{const} = S_{298} = \sum_{i, 298} S_{i, 298}$  és

$$\int_{298}^T dA = - \int_{298}^T S dT = - S_{298} \int_{298}^T dT = - S_{298} (T - 298) = A_T - A_{298} \quad (5b)$$

Mint hogy pedig a 298 absz. fokra és 1 atm. nyomásra vonatkozó reakcióhőt ismerjük, a (4b) egyenlet alapján pedig

$$H_{298} = A_{298} + 298 \cdot S_{298},$$

az előzővel egybevetve

$$A_T = A_{298} - S_{298} (T - 298) = H_{298} - T \cdot S_{298} \quad (6)$$

Igy tehát a reakcióhő és az entrópia 25 C<sup>0</sup>-ra vonatkoztatott értékéből tetszőleges hőfokra meg lehetne kapni a szabad energiát, azonban ez a közelítés nagyon kezdetleges, mert a reakció által a hőkapacitás mindig megváltozik.

Lényegesen jobb közelítést kapunk, ha feltesszük, hogy a hőkapacitásnak a reakció által előidézett megváltozása konstans, tehát független a hőfoktól. Eszerint (4c) egyenletünkben  $dS/dT = \text{const.} = \frac{\sum n'_i c'_{p_i} - \sum n_i c_{p_i}}{T}$ . Nevezzük ezen tört számlálóját *a*-nak, akkor mivel

$$a = \text{const}$$

$$dS = a \frac{dT}{T}$$

és

$$S_T - S_{298} = a \int_{298}^T \frac{dT}{T} = a \cdot \ln \frac{T}{298}$$

ezt behelyettesítve (5b)-be és integrálva

$$A_T - A_{298} = - \int_{298}^T (S_{298} + a \cdot \ln \frac{T}{298}) dT$$

$$A_T = A_{298} - S_{298} (T - 298) - aT \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

vagy (6) felhasználásával

$$A_T = H_{298} - T S_{298} - aT \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (7a)$$

A zárójelben foglalt függvény pontos értéke könnyebb kezelhetőség végett táblázatba foglalva megtalálható *Ulich* könyvében (95. oldal). Látható a táblázatból, hogy a korrekció értéke néhány száz C<sup>0</sup>-ig csekély, azonban a hőfokkal mindinkább emelkedik. Ha megelégszünk

csékélyebb, 1—2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os pontossággal, akkor egészen 1600 absz. fokig használható az

$$A_T = H_{298} - TS_{298} - aT(0.0007 T - 0.2) \quad (7b)$$

képlet is.

Sokkal jobb egyezést kapunk azonban *Ulich* szerint, ha a (7a) képlettel részletekben számítjuk ki  $A_T$  oly módon, hogy 500 K<sup>0</sup> alatt  $a = \sum n C_p$  értékét a közönséges hőfoknak megfelelő adatokból összegezzük, 500 és 1000 K<sup>0</sup> közt  $a$  300 és 600 K<sup>0</sup> érvényes értékeinek középértékét, 1000 és 2000 K<sup>0</sup> közt ezen középérték és a 600 és 1200 K<sup>0</sup> közti középértékeinek közepét vesszük. Ez az eljárás sokkal egyszerűbb és kevesebb számolási munkával jár, mintha  $a$  értékét a hőfok valamely komplikált függvényeként fejeznők ki. Lehetséges pl. a reakcióhőket mint hőfüggvények összegét felfogni és  $H = \sum n_i h_i$  összeggel kifejezni, melynek kiszámítása — tekintettel arra, hogy a hőfüggvény differenciálhányadosa a hőfok szerint nem más, mint a fajhő  $c_p$  —

$$h_T = h_0 + \int_0^T c_p dT$$

egyenlet alapján történhet. Hasonlóképen az entrópia

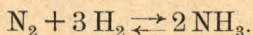
$$S = \sum n_i s_i = \sum n_i \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

és ezekből

$$A_T = H_T - TS = H_0 + \sum n_i (h_0 + \int_0^T c_p dT) - T \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

A zárójeles függvény bizonyos jól ismert anyagokra meg van határozva, azonban legtöbb esetben nem ismeretes. Ilyenkor tesz különösen jó szolgálatot *Ulich* eljárása, melyet alább egy fontos példán mutatunk be.

A szintétikus ammóniagyártás reakcióképlete



Táblázatunk szerint a reakcióhő  $H_{298} = -22100$  cal, a reagáló, ill. képződött anyagok entrópiái (az egyenlet baloldalát —, jobboldalát + előjellel véve számításba)  $S_{298} = -45.69 - 3.31.23 + 2.45.91 = -47.66$  cal/fok. A szereplő gázok mólhői a következők:

T(K <sup>0</sup> )	C <sub>p</sub> : H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
300	6.90	6.96	8.6
600	7.01	7.20	10.5
900	7.14	7.68	12.4

A mólhők összegei (az egyenlet baloldalán ugyancsak — és jobboldalán + jellel számolva) 300 K<sup>0</sup>-nál —10.46, 600 K<sup>0</sup>-nál —7.3 és 900 K<sup>0</sup>-nál —4.5; interpoláció útján tehát 500 és 1000 K<sup>0</sup> közt a fentiek szerint  $\frac{1}{2}(-10.5 - 7.3) = -8.9$  értéket használunk. A (7a) képletben szereplő mennyiségek tehát ismeretesek; ennek alapján pl. 298 K<sup>0</sup>-ra  $A_{298} = -22100 + 298.47.66 - 10.5.298.0 = -800$  cal.

1. Táblázat. Elemek és vegyületek képződéshő ( $H_{298}$ ) és entrópiái ( $S_{298}$ )  
mólónként 298 absz. fokon és 1 atm. nyomáson.

Vegyjel	$H_{298}$ kcal	$S_{298}$ cal/fok	Vegyjel	$H_{298}$ kcal	$S_{298}$ cal/fok
H	+ 51'80	27'41	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 330'1	35'0
H <sub>2</sub>	0	31'23	NaHCO <sub>3</sub>	- 226'4	24'4
O	+ 58'65	38'06	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 269'9	32'5
O <sub>2</sub>	0	49'02	K	0	15'2
OH	+ 9'4	43'90	KCl	- 104'2	19'75
H <sub>2</sub> O (g)	- 57'812	45'13	KBr	- 94'1	22'6
H <sub>2</sub> O (f)	- 68'313	16'8	KJ	- 79'7	24'1
N	+ 85'15	36'62	Mg	0	7'76
N <sub>2</sub>	0	45'79	MgO	- 146'1	6'4
NH <sub>3</sub>	- 11'05	45'91	Mg(OH) <sub>2</sub>	- 222'3	15'09
N <sub>2</sub> O	+ 19'5	52'58	MgSiO <sub>3</sub>	- 347'5	15'4
NO	+ 21'57	50'34	MgCO <sub>3</sub>	- 266'5	15'7
NO <sub>2</sub>	+ 8'03	-	Ca	0	9'95
F <sub>2</sub>	0	48'04	CaO	- 151'7	9'5
HF	- 64'20	41'52	CaF <sub>2</sub>	- 290'2	16'4
Cl	+ 28'9	39'47	CaS	- 113'4	13'5
Cl <sub>2</sub>	0	53'31	CaSO <sub>3</sub>	- 340'7	25'6
HCl (g)	- 21'89	44'66	CaSiO <sub>3</sub> (wollastonit)	- 383'0	19'6
Br	+ 27'06	41'81	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 983'0	57'6
Br <sub>2</sub> (g)	- 7'65	58'63	CaCO <sub>3</sub>	- 289'5	22'2
Br <sub>2</sub> (f)	0	18'4	Ba	0	-
HBr (g)	- 8'65	47'48	BaO	- 126'1	16'8
J	+ 18'15	43'19	BaSO <sub>4</sub>	- 349'4	31'51
J <sub>2</sub> (g)	+ 14'91	62'29	BaCO <sub>3</sub>	- 290'0	26'75
J <sub>2</sub> (f)	0	14'0	Zn	0	9'95
HJ (g)	+ 5'95	49'36	ZnO	- 83'3	10'44
S (rombos)	0	7'62	ZnS	- 41'5	13'8
H <sub>2</sub> S	- 4'80	49'15	Cd	0	12'3
SO <sub>2</sub>	- 70'92	59'40	CdO	- 62'2	13'1
SO <sub>3</sub> (g)	- 93'90	63'8	Hg	0	18'5
C (grafit)	0	1'40	HgO (sárga)	- 21'62	17'5
C (gyémánt)	+ 0'22	0'59	HgCl	- 30'88	23'5
CH <sub>4</sub>	- 18'0	44'46	HgBr	- 24'36	26'4
CH <sub>3</sub> OH (g)	- 48'3	56'0	Al	0	6'75
CH <sub>3</sub> OH (f)	- 57'2	30'3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 393'3	12'5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+ 53'9	48'08	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (cianit)	- 641'2	20'7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+ 10'0	52'47	Pb	0	15'5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	- 20'7	54'85	PbO (sárga)	- 52'4	16'9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (f)	- 66'7	38'4	PbO <sub>2</sub>	- 65'0	18'3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+ 17'6	65'1	PbCl <sub>2</sub>	- 85'7	32'6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (f)	+ 13'2	43'3	PbSO <sub>4</sub>	- 219'0	38'8
CO	- 26'56	47'28	Mn	0	7'3
CO <sub>2</sub>	- 94'22	51'08	MnO	- 96'5	14'4
CH <sub>3</sub> COOH	- 100'0	38'0	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 345'0	35'5
HCN (g)	+ 30'7	48'24	Fe	0	6'6
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	+ 72'8	57'8	FeO	- 64'25	14'0
Si	0	4'35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 195'2	21'5
SiO <sub>2</sub> (kvarc)	- 208'3	10'06	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 266'5	35'0
P (fehér)	0	10'55	FeS	- 22'9	16'1
P <sub>4</sub> (g)	+ 13'13	66'88	FeS <sub>2</sub>	- 35'5	15'6
PH <sub>3</sub>	- 2'3	50'5	Fe <sub>3</sub> C	+ 2'5	23'9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 360'0	-	Cu	0	7'97
Li	0	6'70	Cu <sub>2</sub> O	- 41'0	21'4
Na	0	12'2	CuO	- 37'5	10'4
NaOH (sz)	- 102'0	13'8	Ag	0	10'2
NaNO <sub>3</sub>	- 111'7	27'87	Ag <sub>2</sub> O	- 6'95	29'7
NaF	- 136'0	12'4	AgCl	- 30'3	23'0
NaCl	- 98'33	17'3	AgBr	- 23'7	25'6
NaBr	- 86'7	20'1	AgJ	- 14'4	27'6
NaJ	- 69'3	22'5			

A (7a) képlet harmadik tagjában előforduló zárójeles kifejezés értéke 298 K<sup>0</sup>-on 0, magasabb hőfokon azonban már lényeges korrekciót jelent; pl.  $A_{673} = -22100 + 673 \cdot 47 \cdot 66 + 8 \cdot 9 \cdot 673 \cdot 0 \cdot 260 = +11520$  cal. Minthogy az entrópiákat 1 atm-ra adtuk meg és a nyomást atmoszférákban mérjük, ebben az esetben  $K_p = K_x$  és  $\ln K_p = -A/RT$ . Tíztes alapú logaritmusokra áttérve  $\log K_p = -A/2 \cdot 303 \cdot R \cdot T = -A/4 \cdot 573 \cdot T$ . Néhány gyakorlatilag fontos hőfokra a  $K_p$  értékei hasonló módon kiszámítva a következők:

	T(K <sup>0</sup> )	298	673	723	773	873
	t(C <sup>0</sup> )	25	400	500	450	600
$A_{szám.}$ kcal		-8.00	+11.52	+14.28	+17.06	+22.74
$\log K_p$ szám.		+5.91	-3.74	-4.31	-4.83	-5.69
$\log K_p$ mért		—	-3.74	-4.33	-4.83	-5.67

Számított értékeink egyezése az igen nagy munka árán kísérletileg meghatározott értékekkel tehát teljesnek mondható. Közönséges hőfokon persze nem lehet az egyensúlyi állandót kísérletileg meghatározni, mert a reakciósebesség mérhetetlenül csekély és az egyensúly nem áll be (akárcsak a durranógáz esetében).

Az egyensúlyi állandó ismeretével kiszámíthatók a különböző nyomásokhoz tartozó egyensúlyi ammónia-koncentrációk. Minthogy a legnagyobb kihasználást akkor érjük el, ha a reakcióképletnek megfelelő stöchiometriás elegyet alkalmazzuk, az iparban is mindig ilyent használnak. Ha a jelenlevő 1 mól nitrogénből  $y$  mól alakult át, akkor  $2y$  NH<sub>3</sub> képződött és  $3y$  H<sub>2</sub> fogyott el, marad tehát  $(1-y)$  mól N<sub>2</sub>,  $3(1-y)$  mól H<sub>2</sub> és  $2y$  mól NH<sub>3</sub>, amiből  $\Sigma n = 4 - 2y$ . A megfelelő móltörttek a következők:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{2y}{4-2y}, \quad x_{\text{N}_2} = \frac{1-y}{4-2y}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3(1-y)}{4-2y}$$

$K_p$  azonban (2) egyenletünk szerint ( $\Sigma n$  jelen esetben 2 lévén)

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{1}{p^2} \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{p^2} \frac{4y^2(4-2y)^2}{27(1-y)^4}$$

Ha  $y$  sokkal kisebb, mint 1, akkor fenti kifejezés egyszerűsödik:

$$k_p = \frac{1}{p^2} \frac{64}{27} y^2 = 2 \cdot 37 \frac{y^2}{p^2}$$

Pl. 400 C<sup>0</sup>-ra  $\log K_p = -3.74$  és  $K_p = 1.82 \cdot 10^{-4}$ , tehát ha  $p = 1$  atm,  $y = \sqrt{(1.82/2 \cdot 37) \cdot 10^{-4}} = 0.877 \cdot 10^{-2}$ , miből  $x_{\text{NH}_3} = 0.0044$ . Az alábbi összeállításban az iparban használatos hőfokokra és különböző nyomásokra ki van számítva az egyensúlyi ammóniakoncentráció móltörtékben. A számítás természetesen a teljes képlettel történt, mert az egyszerűsítés csak igen kis ammóniakoncentrációnál (1% alatt) jogosult. Látjuk, hogy az egyensúlyi ammóniakoncentráció annál nagyobb, minél alacsonyabb a hőfok és minél nagyobb a nyomás.

t(C°)	log K <sub>p</sub>	x <sub>NH<sub>3</sub></sub>				
		1 atm.	30 atm.	100 atm.	300 atm.	600 atm.
400	-3.74	0.0044	0.106	0.248	0.429	0.546
450	-4.33	0.0022	0.059	0.159	0.315	0.431
500	-4.83	0.0012	0.035	0.101	0.225	0.334
600	-5.67	0.0005	0.014	0.043	0.113	0.188

Mint hogy a reakciósebesség alacsonyabb hőfokon kicsi, rendszerint 500 C° körül szokták az eljárást végezni, vasoxid-aluminiumoxid katalizátor segítségével, mely néhány tized % káliumot is tartalmaz. Az eredeti *Haber-Bosch*-eljárásnál, mely még ma is a legelterjedtebb, mintegy 200 atm. nyomás alatt dolgoznak; egyszerű átvezetésnél 6—8% ammónia áll elő, melyet az elegyből eltávolítanak úgy, hogy vízben abszorbeáltatják nyomás alatt, az elhasznált nitrogént és hidrogént pótolva, a gázokat állandó körfolyamatban tartják. *Claude* egészen 1000 atmoszféráig terjedő nyomást használ, miáltal a kihasználás nő, viszont apparatív nehézségek lépnek fel. Megjegyzendő, hogy a fenti számítás az ideális gáztörvény alapján történt, mely azonban nagy nyomásoknál már nem érvényes. Ennek következtében a kísérleti eredmények nagy nyomáson még valamivel jobbák a fenti táblázatban számítottaknál. Így pl. 600 atm. és 400 C° esetén a számított 0.546 helyett 0.652-t találtak.

Hasonló módon végezhetünk számításokat más reakciókra is, köztük olyanokra, melyeket kísérletileg még nem is vizsgáltak meg. Ép ebben van *Ulich* eljárásának nagy előnye, mert ily módon jó közelítéssel meghatározhatjuk az egyensúlyokat aránylag egyszerű számítás útján.

#### Berechnung von Reaktionsgleichgewichten aus thermischen Größen.

Die Bestimmung der absoluten Entropiewerte ermöglicht eine rechnerische Erfassung von Reaktionsgleichgewichten. Das vereinfachte Verfahren von *Ulich* wird besprochen und an der Hand der Ammoniaksynthese erläutert.

Stefan v. Náray-Szabó.

### A hidrogéntúlfeszültség keletkezése.

*Náray-Szabó István-tól.*

Érk. 1940. IV. 24.

Ha platinából (vagy palládiumból, iridiumból, stb.) készült elektród hidrogénnel és egyidejűleg elektrolittal is érintkezik, akkor tudvalevőleg beáll rajta a hidrogén megfordítható potenciálja. Zavaró hatásokat, pl. mérgek nyomait és minden, az elektród felületét érintő befolyást természetesen el kell kerülni.

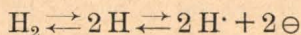
*Nernst* szerint a hidrogénelektrod potenciálja

$$\varepsilon_H = -\frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_H}{c_H} \right)^2 \quad (1)$$

\* Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1940. évi április hó 2-án tartott 310. ülésén.



ahol  $P_H$  a H-atomok oldódási tenziója, a  $c_H$  a H-ionok koncentrációja, R a gázállandó, T az abszolút hőfok és F a Faraday-féle állandó, 96494 coulomb. Az áramot a



folyamat szolgáltatja, tehát

$$P_H = k \cdot P_{H_2}^{1/2};$$

ezt az (1) egyenletbe helyettesítve, tizes alapú logaritmusokra átérve és

$$0.0001 \cdot T \cdot \log k \frac{P_{H_2}}{c_H^2} = \varepsilon_0 = 0$$

értéket tulajdonítva a potenciálnak 1 atm. hidrogénnyomásnál és  $c_H = 1$  esetén, kapjuk, hogy

$$\varepsilon_H = -0.0001 \cdot T \cdot \log \frac{P_{H_2}}{c_H^2} \quad (1 a)$$

Újabb felfogás szerint a hidrogénionkoncentráció helyett az aktivitást használjuk, miáltal formálisan semmi sem változik. A hidrogénelektrod potenciálja tehát növekedő hidrogénnyomással és csökkenő H-ionkoncentrációval negatívabbá válik.

Polarizáljunk már most platinaelektrodot katódosan; ekkor a megfordítható hidrogénpotenciál elérésekor még nem fejlődik rajta hidrogén. Áram áthaladásához egy bizonyos  $\eta$  potenciáltöbbletre van szükség az ugyanazon oldatba merülő megfordítható hidrogénelektroddal szemben, amelyet túlfeszültségnek nevezünk és amelyet először Pirani és Caspari vizsgáltak.

Ez a túlfeszültség minden olyan folyamatnál fontos szerepet játszik, amelynél elektrolites hidrogénfejlődés megy végbe. Ezek közül csak a technikai vízelektrolízist és az alkáliloklidelektrolízist említjük. Fémfelületek korróziója lokális elemek hatása következtében ugyancsak ezen lokális elemek katódjain fellépő túlfeszültségtől függ, mely a feloldódás sebességét döntően befolyásolja.<sup>1</sup>

Mielőtt a túlfeszültség keletkezését megbeszélhetnők, ismernünk kell a kísérleti eredményeket. Sajnos azonban még az újabb irodalomban is nagyon sok, helytelen kísérleti technika miatt használhatatlan munkát találunk. A szennyezések kiküszöbölésének nem eléggé hatásos módszerein kívül különösen régebben az ú. n. kommutátoros eljárás volt használatos, mely metodikailag teljesen hibás, mert ennél az elektrodpotenciált az áram megszakítása *után* mérték. Oszcillográfós felvételek azonban egészen világosan mutatják, hogy az áram megszakítása után meredeken, mintegy exponenciálisan esik a katódpotenciál. Már 0.001 mp-en belül mintegy 100 mV-ot tesz ki ez az esés, anélkül azonban, hogy bizonyos idő múlva meghatározott végső értéket érne el. Ezért a túlfeszültséget az áram áthaladása alatt közvetlenül kell mérni. Ilymódon ugyan némi feszültségesés keletkezhet a katód felszíne és a normálelektrod kapillárisa közt az elektrolizáló

<sup>1</sup> Náray-Szabó: Math. Természettud. Ért. 55 (1937) 672.

áram folytán, ez azonban gondos munkával elhanyagolható csekélyre csökkenthető, különösen kis áramsűrűségeknél. Csak nagyobb áramsűrűségeknél válik ez a hiba észrevehetővé, ekkor azonban más, fontosabb hibaforrások is lépnek fel, főleg az aktív felület nagyságának bizonytalansága a változó buborékképződés következtében.

További, igen kellemetlen hibákat okoznak az elektrolitban oldott oxigén egészen minimális nyomai. Ezáltal a katód egészen ellenőrizhetetlen mértékben depolarizálódik és különösen kis áramsűrűségeknél egészen bizonytalanra válik a mérés. Oxigénnyomok és más depolarizáló anyagok tehát a leggondosabban eltávolítandók, ami sok munkánál sajnos nem történt meg. A mérést oxigénmentes atmoszférában, legcélszerűbben hidrogénben kell végezni. Mérgező anyagokon kívül kolloidokat és egyáltalában mindenféle idegen anyagokat távol kell tartani.

Minthogy eddig még igen kevés olyan mérést végeztek, amelyek a fenti feltételeknek megfeleltek volna, magam fogtam hozzá ilyenekhez. A kísérleti berendezést és eljárást előzőleg megjelent munkáimban<sup>1,2</sup> már leírtam. Mielőtt azonban az eredményeket közléném, a túlfeszültség elméletét kell röviden ismertetnem.

A zavaró hatások kiküszöbölésének kétségtelen nehézsége folytán pontatlan és nem reprodukálható mérések régebbi szerzőket az ú. n. minimális túlfeszültség létezésének vitatására indították, mely akkor volna mérhető, amikor a hidrogénbuborékok képződése ép megkezdődik (vagy ép abbamarad). Ennek a minimális túlfeszültségnek a definíciója azonban több okból nem szabatos és amint ma már tudjuk, minimális túlfeszültségről egyáltalában nem lehet beszélni, mert ilyen nem létezik. Kitűnik ez már *Tafel*<sup>3</sup> alapvető munkájából is (1905), azonban téves kísérleti eredmények következtében mégis fenntartották egyes szerzők. Ha pl. a „Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. VIII.: *Kremann—Müller*, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse u. Polarisation“ köteteit átnézzük, akkor különböző szerzőktől a legellentmondóbb adatokat kapjuk erre a „minimális túlfeszültségre“. *Baars*<sup>4</sup> bebizonyította, hogy igen kis túlfeszültségeknél, amelyek a „minimális túlfeszültséget“ még egyáltalában nem érik el, szintén fejlődik hidrogén és a leválás *Faraday* törvényének engedelmeskedik.

*Tafel*<sup>3</sup> szerint a megfordítható potenciáltól bizonyos távolságban a túlfeszültség logaritmikusan változik az áramsűrűséggel:

$$\eta = a + b \cdot \log I/q \quad (2)$$

ahol  $a$  és  $b$  a katód anyaga által meghatározott állandók,  $I$  az áramerősség és  $q$  a katód felülete. A képletből látjuk, hogy igen kis áramsűrűségnél a túlfeszültségnek negatív végtelen nagy értékhez kellene közelednie, ami természetesen nem igaz és a képlet csak kb. 30 mV-nál nagyobb túlfeszültségekre érvényes.

<sup>2</sup> *Náray-Szabó*: Z. phys. Chem. A 178 (1937) 355.

<sup>3</sup> *Tafel*: Z. phys. Chem. 50 (1905) 641.

<sup>4</sup> *Baars*: Ber. Marburg Ak. 63 (1936).

Az (1) egyenletből látható, hogy a katódpotenciál növekvő H-atomkoncentrációval negatívabbá válik, (1 a) szerint pedig a  $H_2$ -gáznyomás négyzetgyökének logaritmusával arányos, amint ezt kisebb nyomásokra kísérletileg be is bizonyították. Nagyobb nyomásoknál az eredmények még nincsenek eléggé tisztázva. A  $H^+$ -ionkoncentráció csökkenése ugyancsak negatívabbá teszi a katódpotenciált. Egyensúlyi potenciálnál tehát nem mehet végbe elektrolízis, mert a hidrogén leválása a  $P_H$  növekedését és  $c_{H^+}$  ill. az  $m.f_{H^+}$  aktivitás csökkenését idézi elő. Ez magyarázza az ú. n. koncentrációs polarizációt. Világos azonban, hogy a túlfeszültséget egyedül a koncentrációs polarizációval nem lehet megmagyarázni, mert pl. a  $H^+$ -ionaktivitásnak egy milliomodára való csökkenése — ami már el sem érhető — csak mintegy 360 mV-tal tenné negatívabbá a katódpotenciált, holott 1 voltos, sőt nagyobb túlfeszültségek is felléphetnek. *Nernst* felfogása szerint tehát a H-atomkoncentrációnak kell az elektród felületén növekedni valami okból. A koncentrációs polarizációra eső részt azonban gyakorlatilag nem lehet elválasztani és ezért mindig a szorosabb értelemben vett túlfeszültséghez számítjuk hozzá.

A túlfeszültség különböző elméletei abban különböznek, hogy különféle mechanizmusokkal magyarázzák a H-atomoknak az elektród-felületen való felhalmozódását. Hogy ez a felhalmozódás megtörténhessék, ahhoz a hidrogénleválás valamely részfolyamatának késleltetése szükséges.

1. *Tafel*<sup>5</sup> a hidrogénatomok molekulákká való egyesülésének sebességét tekinti. Az időegységben a katód felületegységén  $I/q \cdot F$ -fel arányos mennyiségű H-atom válik le; ezek koncentrációjának csökkenése ugyanazon idő alatt  $-dP_H/dt$  viszont  $2H \rightleftharpoons H_2$  egyenlet folytán  $P_H$  négyzetével arányos. Egyensúly esetén a másodpercenként levált és egyesült H-atomok mennyisége azonos:

$$\frac{I}{q \cdot F} = -\frac{dP_H}{dt} = k \cdot P_H^2 \quad \text{vagy} \quad \ln P_H = \frac{1}{2} \ln \frac{I}{q \cdot F} + \text{const.}$$

Áram áthaladásánál tudvalevőleg  $\eta$ -val negatívabb a katódpotenciál, mint elektrolízis nélkül; ha (1)-be  $\ln P_H$  fenti értékét helyettesítjük, akkor valóban negatívabb potenciált kapunk:

$$\varepsilon = \varepsilon_H + \eta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{c_{H^+}} = -\frac{RT}{2F} \ln I/q + \text{const.}'$$

$$\eta = -2.3 \frac{RT}{2F} \log I/q + \text{const}$$

Összehasonlítva (2)-vel látjuk, hogy *Tafel* elméletének értelmében a hidrogénatomok rekombinációjának véges sebessége folytán az elektródpotenciál valóban az áramsűrűség logaritmusával arányosan növekedik; a  $b$  állandó értékére azonban  $2.3 \cdot RT/2F = 0.0001 T = = 0.0298 V$  (25 C<sup>o</sup>-on) adódik. Ezzel szemben kísérletileg rendszerint sokkal nagyobb  $b$ -értékeket találunk, 0.110—0.120 V körül; ölmon és tantálon még többet. Az  $a$  és  $b$  állandók a katód anyagától függ-

<sup>5</sup> *Tafel*: loc. cit.

nek, amit ez az elmélet nem magyaráz meg; bár igen figyelemreméltó, azonban nem kielégítő.

2. A túlfeszültség lehetőleg minden jelenségének megmagyarázására *Erdey-Grúz* és *Volmer*<sup>6</sup> állítottak fel részletes elméletet. Ezek a szerzők a H-ion kisülését (ill. dehidratálását) tartják sebességmeghatározónak. Nagy jelentőséget tulajdonítanak egy általuk kimutatott ténynek, hogy t. i. az elektrolizáló áram bekapcsolásánál a katódpotenciál az idővel — tehát állandó áramsűrűség esetén a töltéssel — arányosan nő, nem pedig lógaritmikusan, amint ez a *Nernst*-képlet alapján várható volna. Egymásután következő be- és kikapcsolásoknál a katódpotenciál oszcillográfikus felvételével ezt kétségtelenül be lehet bizonyítani. Felteszik tehát, hogy a protonok áram áthaladásánál először belépnek a katódikus kettősrétegbe, melynek kapacitása állandó, a feszültsége tehát a töltéssel arányosan nő. A protonok kisüléséhez ill. dehidratálásához azonban U aktiválási energiára van szükség, melyet a katódon az elektromos tér  $a\varepsilon F$  értékkel csökkent; itt  $a$  arányossági tényező, mely egynél kisebb. Ez a folyamat megfordítható; a H-atomok oldatbamenése ép úgy történik, csak más W aktiválási energiával és más  $\beta$  arányossági tényezővel; az elektromos tér itt természetesen ellenkező értelemben hat.

Egyensúlyban a másodpercenként kisülő H-ionok száma

$$N_H = K_1 c_{H^+} e^{-\frac{U - a\varepsilon F}{RT}} = k_1 c_{H^+} e^{\frac{a\varepsilon F}{RT}} \quad (3 a)$$

egyenlő a másodpercenként oldatba menő H-atomok számával:

$$N_H = K_2 c_{H^+} e^{-\frac{W + \beta\varepsilon F}{RT}} = k_2 c_{H^+} e^{\frac{\beta\varepsilon F}{RT}} \quad (3)$$

amiből

$$(a + \beta) = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}}{c_{H^+}} + \text{const} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_H}{c_{H^+}} \quad (4)$$

Feltehető, hogy a H-ionok koncentrációja az oldatban arányos a kettős rétegben való koncentrációjukkal; ekkor azonban (4) egyenlővé lesz (1)-gyel, ha  $(a + \beta) = 1$ . *Erdey-Grúz* és *Volmer* először felteszik, hogy  $a = \beta = 1/2$  (később elejtik ezt a feltevést). — A megfordítható hidrogénpotenciálnál az áramsűrűség 0

$$I/qF = k_1 c_{H^+} e^{\frac{a\varepsilon F}{RT}} - k_2 c_{H^+} e^{-\frac{\beta\varepsilon F}{RT}} = k_1' c_{H^+} e^{\frac{aF}{RT}} - k_2' c_{H^+} e^{-\frac{\beta F}{RT}} = 0.$$

Túlfeszültség fellépésénél  $\varepsilon$  helyett  $\varepsilon + \eta$  kerül a kitevőbe és a konstansok megváltoznak

$$I/q = k_1'' c_{H^+} e^{\frac{a\eta F}{RT}} - k_2'' c_{H^+} e^{-\frac{\beta\eta F}{RT}}$$

<sup>6</sup> *Erdey-Grúz* u. *Volmer*, Z. phys. Chem. A 150 (1930) 203.

Ha a túlfeszültség nagyobb, mint kb. 0.030 V, akkor a második tag elhanyagolható és állandó  $c_H$  esetén

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{\frac{1}{2}F} \ln I/q = \text{const} - 2.3 \frac{2RT}{F} \log I/q$$

ami egyezik *Tafel* egyenletével, azonban

$$b = 2.3 \frac{2RT}{F} = 0.116 \text{ V (20 C}^{\circ}\text{on).}$$

Sok kísérletben csakugyan ezt az értéket figyelték meg; kiderült azonban, hogy kisebb  $b$ -értékek is előfordulnak. Azonban  $a$  nem szükségszerűleg azonos  $\beta$ -val, csak  $a + \beta = 1$ . Ha  $a$  1-től 0-ig változhat, akkor  $b$  0.058-tól tetszőlegesen nagy értékig nőhet.

Megjegyezzük még, hogy kis túlfeszültségnél a *Tafel*-egyenlet természetesen már nem érvényes; erre az esetre ebből az elméletből a túlfeszültségnek és az áramsűrűségnek lineáris összefüggését lehet levezetni, aminőt kísérletileg is találtak. Végül pedig az elmélet megadja a túlfeszültségnek az áram megszakításánál észlelt exponenciális csökkenését.

*Erdey-Grúz* és *Volmer* elmélete tehát kielégítően magyarázza a túlfeszültség fő tényeit, bizonyos körülmények értelmezése azonban hiányzik. Ilyen az  $a$  és  $b$  állandók függése a katód anyagától, a túlfeszültség lassú és hosszantartó emelkedése platinafémeken, hiányzása platinázott (fekete) és „aktivált“ elektródokon stb.

3. Nagyon fontos lépést tett a túlfeszültség magyarázatában, de az elektrolízis szempontjából általában is *Gurney*.<sup>7</sup> A kvantummechanikának a fémes állapot lényegére vonatkozó szemléletét és kisebb energiájú részecskéknek „potenciálhegyeken“ való áthaladását alkalmazta a kisülés folyamatára. Ennek az elméletnek az a magja, hogy az elektronok fémes rácsban bizonyos energiaállapotokat ill. energiasávokat foglalnak el, amelyekből csak energiafelvétellel mehetnek át nagyobb energiájú állapotokba. A felületből való kilépéshez klasszikus felfogás szerint a kilépési munkára van szükség, melyet „aktiválási energiának“ lehet tekinteni. Ez klasszikusan egyszerűen a rácsban levő elektron és a szabad elektron energiájának különbségével volna egyenlő, tehát ennek megfelelő magasságú energiahegyet kellene átlépni. A kvantummechanika szerint azonban az elektron ezt a potenciálhegyet bizonyos valószínűséggel akkor is átlépheti, ha az energiája kisebb, mint a klasszikusan szükséges mennyiség, feltéve, hogy elért végső állapota kisebb energiájú, mint a fémbe. Ugyanez történik azonban a proton kisülésénél. Az elektron kilépésének és ezzel kisülésének valószínűsége igen nagy volna, ha a protont nem kellene dehidratálni, amihez néhány elektronvolt energia szükséges. Egyrésről a fém elektronjainak, másrésről az oldat  $\text{OH}_3^+$  ionjainak eloszlása a hőmérséklettől függ és lesznek a fémbe olyan elektronok, amelyeknek  $E$  energiája nagyobb, mint az  $E_0$  neutralizációs potenciál. ( $E_0$  egyenlő az ionizációs energiából levonva a hidratációs energiát.) Az  $\text{OH}_3^+$  ionoknak az a része, melyek hidratációs energiája kisebb,

<sup>7</sup> *Gurney*: Proc. Roy. Soc. A 134 (1931) 137.

mint az átlagos érték, könnyebben neutralizálódik. Ezen résznek, valamint az elektron átlépési valószínűségének kiszámítása kiadják a *Tafel*-egyenletet. Az egész levezetés azonban irreverzibilis esetre vonatkozik, mert az ionképződés a szükséges nagy energia miatt igen valószínűtlen volna. *Gurney* eredeti elmélete tehát még nem teljes.

Már most vannak még bizonyos kísérleti tények, amelyeket a leírt elméletek nem tudnak megmagyarázni. Ilyenek a platinakorommal bevont, vagy váltakozó anódikus és katódikus kezelés által „aktivált” elektródokon észlelhető jelenségek. Ezekben ugyanis rendkívül csekély túlfeszültséget észleltek, mely nem emelkedik lineárisan az áramsűrűség logaritmusával, hanem felülről konkáv görbét ad. Amint *Knorr*<sup>8</sup> és munkatársai kimutatták, ebben az esetben a túlfeszültség nem az elektródolyammattól származik, hanem a molekuláris hidrogénnek az elektrólitban való diffúziósebessége irányadó. Maga a leválás túlfeszültség nélkül történik, épúgy, amint ez platina-korom esetére már előzőleg ismeretes volt, de alig vették figyelembe.

Az irodalmi adatok átvizsgálásánál feltűnt nekem, hogy alig találhatók táblázatokba foglalt kísérleti adatok, hanem legfőjebb a *b*-értékek vannak megadva vagy pedig grafikonos ábrázolások, amelyek pontosságát nehezen lehet becsülni. Hogy megbízható adatokat kapjak, saját kísérleteket végeztem. Először higanykatóddal dolgoztam, mert ez a fém, amint *Brummer E.*-vel évekkal ezelőtt kimutattam,<sup>9</sup> anódikus tisztítás által könnyen állítható elő igen tiszta állapotban. Sejteni lehetett ugyanis, hogy különböző kutatók sok munkájánál a katódfelület tisztasága nem volt meg kellő mértékben.

A katód és az elektrolit tisztaságának leggondosabb megőrzése és oxigénnyomok elűzése által hidrogénatmoszférában sikerült kielégítőleg reprodukálható értékeket kapni a túlfeszültségre  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> áramsűrűségeknél, először higanyon,<sup>10</sup> azután ezüstön, rézen és sima platinán sósavban és kénsavban.<sup>11</sup> A túlfeszültség azonban erősen függ egy eddig még tekintetbe nem vett tényezőtől, még pedig a katód előzetes polarizációjának mikéntjétől. Reprodukálható értékeket csak akkor kapunk, ha a katódon előzőleg néhány óra hosszat kis áramsűrűséggel hidrogént választottunk le. Ez eltávolítja a katódfelületen adszorbeált oxigént, másrészt telíti azt hidrogénnel, ami döntő a túlfeszültség szempontjából.

*Tafel* egyenletét kísérleteim általában igazolták; a mért túlfeszültségek eltérése a számítottaktól néhány mV-on belül maradt (l. az eredeti munkákban<sup>10, 11</sup>). Egyúttal tudomásom szerint először sikerült reprodukálhatólag mérni az egyenlet *a*-értékeit. Ezzel szemben a *b*-értékek ugyan egy kísérlet alatt és ennek közvetlen megisméltésénél állandók, azonban csekély, de biztosan megállapítható különbséget találunk az emelkedő és a csökkenő áramsűrűségek irányában. Ha friss katóddal ismétljük meg a kísérletet, akkor a

<sup>8</sup> *Kandler, Knorr u. Schwitzer*: Z. phys. Chem. A **181** (1937) 281.

<sup>9</sup> *Brummer* és *Náray-Szabó*: Z. Elektrochem. **31** (1925) 95. M. Chem. Folyóirat **31** (1935) 1.

<sup>10</sup> *Náray-Szabó*: Math. Természettud. Ért. **55** (1937) 672.

<sup>11</sup> *Náray-Szabó*: Z. phys. Chem. A **181** (1938) 367. A mért és számított túlfeszültségek táblázatával.

$b$ -érték a kísérleti hibánál nagyobb mértékben is eltérhet az előzőtől. Mindezek az értékek sokszor lényegesen kisebbek, mint 0.116 V; látjuk tehát, hogy *Erdey-Grúz* és *Volmer* eredeti feltételezése, amely szerint  $a = \beta = \frac{1}{2}$  és  $b = 0.116$ , nem állja meg a helyét. Későbbi felfogásuk szerint  $b$  alsó határa 0.058, ami észleléseimmel meglehetősen egyezik (l. alább).

Kiderült kísérleteimből az, amit eddig szintén nem mutattak ki, hogy a túlfeszültség és főleg annak abszolút értéke, tehát az  $a$  állandó igen erősen függ az elektrolittól. Kísérleteimben talált  $a$  és  $b$ -értékek az 1. táblázatban vannak összefoglalva néhány, más kutatóktól származó értékkel. Mindezek hidrogénnel telített katódokra vonatkoznak; az áramsűrűséget  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> egységekben kell mérni.

Mint hogy a túlfeszültség a felülettől és különösen az adszorbeált idegen anyagoktól függő jelenség, idegen anyagok hozzáadásával végzett kísérleteim egészen más eredményt adtak, mint a tiszta felületeken. Mérgek, pl. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nyomai rendkívül nagy mértékben növelik Hg-on a túlfeszültséget (ellentétben *Volmer* és *Wick*<sup>12</sup> adataival, akik csökkenést véltek kimutatni). Ezzel szemben Pt nyomai mit sem változtatnak a Hg-on fellépő túlfeszültségen.

### 1. táblázat.

A *Tafel*-egyenlet állandói (mind negatív előjelűek).

K a t ó d	$a$	$b$ (fölfelé)	$b$ (lefelé)
Hg 2 n HCl-ban	0.682— 0.714	0.064—0.080	0.066—0.090
Hg 2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ban	1.044	0.055—0.072	0.064—0.082
Ag 2 n HCl-ban	0.218	0.098—0.116	0.100—0.114
Ag 2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ban	0.145	0.093	0.110
Cu 2 n HCl-ban	0.792	0.093	0.110
Cu 2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ban	0.190	0.096	0.107
Pt (H <sub>2</sub> -vel telítve) 2 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ban	0.127	0.099	0.125
Pt 0.02 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -ban <sup>13</sup>	0.57	0.100	—
Pt n KOH-ban <sup>14</sup>	0.28	0.109	—

Egészen sajtáságos viselkedést mutatnak a platina és más platinafémek. Ha új, elektrolízishez még nem használt platinalemezt katódnak kapcsolunk, akkor kis katódikus áramsűrűségnél (még buborékképződés nélkül) erősen *pozitív* katódpotenciál mutatkozik; egy kísérletnél 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban +0.172 V. A kísérlet folyamán azután

<sup>12</sup> *Volmer* u. *Wick*: Z. phys. Chem. A 172 (1935) 429.

<sup>13</sup> *W. J. Müller* u. *Konopicky*, Z. Elektrochem. 34 (1928) 848.

<sup>14</sup> *Masing* u. *Laue*: Z. phys. Chem. A 178 (1936) 1.

nagyobb mértékben nő (negatív értékek felé) a katódpotenciál, mint a *Tafel*-egyenletnek megfelelne. Ha a kísérletet megismételjük ugyanazzal a katóddal, akkor sokkal negatívabb katódpotenciálokat kapunk és hosszabb elektrolízis után a katódpotenciál mindig negatívabb lesz, míg a katód hidrogénnel telítődik. Ettől kezdve érvényes a *Tafel*-egyenlet és az *a*- és *b*-állandók a kísérlet megismétlésénél reprodukálhatók. Világosan látható tehát a túlfeszültségnek a hidrogéntelítéssel való szoros összefüggése, amiről az eddigi elméletek semmit sem mondanak. A *b*-érték tekintetében más kutatókkal jó egyezést találtam, *a* erősen változik az elektrolittal (l. a táblázatot).

A Pt-katód viselkedését *Butler*<sup>15</sup> kvantummechanikai megfontolásai alapján tárgyaltam. *Butler* ugyanis rámutatott arra, hogy ha az atomos hidrogénnek az adszorpciós hője a katódfémen jelentékeny (kb. 50 kcal), akkor a protonok áthaladása az adszorpciós helyekre könnyebben történik, tehát kisebb túlfeszültséggel, mint szabad atomos hidrogén képződése *Gurney* folyamata szerint. Adszorbeált hidrogén tehát lényegesen kevésbé negatív potenciállal választható le, mint a megfordítható hidrogénpotenciál. *Coehn* és *Dannenberg*<sup>16</sup> palládiumon már +0,26 V katódpotenciálnál észlelték hidrogénbuborékok képződését.

*Gurney* szerint annak a feltétele, hogy az elektródról az oldat  $\text{OH}_3^+$ -ionjaira elektronok menjenek át,

$$\Phi + e\epsilon + R < I - L$$

ahol  $\Phi$  a termikus elektronkilépési munka,  $e$  az elektron töltése,  $R$  a tasztító potenciál a H-atom és a  $\text{H}_2\text{O}$ -molekula közt,  $I$  az ionizációs potenciál és  $L$  a proton hidratációs energiája. Ha  $A$  adszorpciós energia is szerepel, akkor

$$\Phi + e\epsilon + R - A < I - L$$

kell, hogy legyen, miáltal az adszorbeált (atomos) hidrogén képződése nagymértékben könnyebb lesz ( $\epsilon$  kisebb lehet).

Az adszorbeált hidrogén deszorbeálható és az ilymódon történő hidrogénfejlődés sebességét a tökéletesen telített felületről való deszorpció sebessége szabja meg.<sup>17</sup> Platinafémekből készült katódokon, különösen akkor, ha valódi felületük igen nagy, mint a Pt (ill. Pd-stb.)-korommal bevont, vagy „aktiválás” által fellazított elektródoké, még meglehetősen nagy áramsűrűségeknél is gátlás nélkül folyik az adszorpció és deszorpció (pl. 2mA/cm<sup>2</sup>, *Kandler*, *Knorr* és *Schwitzer*,<sup>8</sup> 302. o.). A molekuláris hidrogénnek az elektrolitban való korlátozott diffúziósebessége folytán keletkező csekély túlfeszültség nem engedelmeskedik *Tafel* egyenletének, hanem egy a szerzők által levezetett képlettel adható meg.

E két különböző mechanizmus (kisülés és adszorpció) segítségével megérthető a túlfeszültségnek platinán észlelt hosszantartó emelkedése is, mert a Pt mindig több hidrogént adszorbeál, melyet azután az áram megszakításakor újra lead. Az adszorbeált mennyiség

<sup>15</sup> *Butler* : Proc. Roy. Soc. A 157 (1936) 423 ; Z. Elektrochem. 44 (1938) 55.

<sup>16</sup> *Coehn* u. *Dannenberg* : Z. phys. Chem. 38 (1901) 609.

<sup>17</sup> *Butler*, loc. cit.



arányos a túlfeszültséggel. Minél több H-atom van azonban a felületen adszorbeálva, annál kevesebb adszorbeálható még és a további leválás már a kisülési mechanizmus szerint megy végbe. Azt, hogy ez az átmenet fokozatosan és nem hirtelen történik, azáltal is magyarázhatjuk, hogy az adszorbeált H-atomok kilépési munkája erősen csökken, mert a platinán protonokká ionizálódnak; ez a fenti egyenlőtlenségek értelmében a túlfeszültség emelkedését vonja maga után. E magyarázat folytán az „aktív helyek“ feltételezése, melyek az elektrolízis előrehaladtával megmérgeződnének, fölöslegessé válik.

A nem aktív fémek csak kis hidrogénmennyiségeket tudnak adszorbeálni és a kezdeti szakaszban való viselkedésük még nincs eléggé tanulmányozva. Igen kis áramsűrűségeknél azonban ezek is hasonló módon viselkedhetnének, mint az aktív platinafémek.

Amint bebizonyítottam, az *a* állandó nemcsak a katódfémtől, hanem a felületének minőségétől (már a legcsekélyebb szennyezésnyomok is nagyon jelentékeny hatásúak), továbbá az elektrolit összetételétől is függ. A katódfelület minősége ugyanis a kilépési munkát, az elektrolit összetétele pedig a hidratációs energiát határozza meg; mindkettőnek döntő szerepe van. A túlfeszültség csak tökéletesen tiszta katódokon reprodukálható és ilyeneken is csak akkor, ha már telítve vannak hidrogénnel, mert az átmeneti állapotok instabilitásuk miatt nem tanulmányozhatók.

Platina és palládium (általában platinafémek) katalitikus hatása erősen felülmúlja más fémekét. Utánuk a vascsoport fémek következnek, amelyek szintén a periodusos rendszer 8. csoportjába tartoznak. A hatásosság sorrendje különböző katalíziseknél nagymértékben egyezik:

$D_2-H_2O$  kicserélődés (Hirota és Horiuti):<sup>18</sup>

Pt > Ni > Fe > Cu > Au > Ag > Hg

$2H=H_2$  egyesülés (Bonhöffer):<sup>19</sup>

Pt > Pd > W > Fe > Cr > Ag > Cu > Pb

Zn galvanikus feloldódása (Straumanis):<sup>20</sup>

Pt > Ni > Cu > Co > Au > Ag > Bi

Tafel-egyenlet *a* állandója (Náray-Szabó): Pt < Ag < Cu < Hg

Már most feltűnő, hogy a 8. oszlop valamennyi elemének a kívülről számított második elektronhéjban nem teljes d-cellái vannak. Az alapállapotban teljes d-cellájú palládiumatom a fémes rácsban, ahol szabad elektronoknak kell jelenlenni, természetesen szintén nem teljes. A leírt katalitikus és rokonjelenségek és a hidrogénadszorbeálás összefüggése azt a magyarázatot teszi közelfekvővé, hogy ezeknél a fémeknél a d-celláknak elektronfelvétel útján való kiegészítésére való törekvés áll fenn. A hidrogén adszorbeálódva elektronra és protonra disszociál. A proton is belefér a fémes rácsba, annak különösebb kiterjesztése nélkül; a 8. oszlop fémek (és valószínűleg a szomszédai-

<sup>18</sup> Hirota and Horiuti: Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. Japan 30 (1930) 151.

<sup>19</sup> Bonhöffer: Z. phys. Chem. 113 (1924) 199.

<sup>20</sup> Straumanis: Z. phys. Chem. 129 (1927) 380.

kon, mint Mn, Cr, stb., Mo, Re W stb.) elektrolízisnél tehát adszorbeált hidrogén válhat le és épülhet be a rácsba. Az adszorpció energiája azonban különböző, innen erednek a túlfeszültség különböző értékei is.

Ezzel szemben teljes d-cellákkal bíró fémek nem adszorbeálhatnak hidrogént és nem képezhetnek „kitöltési szerkezetű“ hidrideket. Ilyen fémeken a hidrogénleválás a kisülési mechanizmus szerint megy végbe; ezek az 1. és 2. oszlop nem aktív fémek: Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg. A rézhidrid (CuH) szerkezete ismert, ebben a Cu—Cu távolság 2·89 Å, fémes rézben csak 2·55 Å, tehát a fellazulás erős. A fémes vezetőképesség CuH-ben már el is veszett; itt atomráccsal van dolgunk. Olyan fémeken viszont, amelyek illó hidrideket képezhetnek, mint Pb, As, Sb, Bi, ez a tény nagyban befolyásolja a túlfeszültséget.

A kvantummechanikai megfontolás tehát legalább kvalitatíve a túlfeszültségnek minden jelenségét meg tudja magyarázni és a kvantitatív tárgyalás is lehetségesnek látszik, bár a számos tényező folytán nehéz.

A korrózió kutatásának szempontjából a túlfeszültség döntő fontosságát már eléggé felismerték. Szükség volna azonban további lehetőleg gondos kísérletekre, hogy különböző fémeken és különböző üzemi körülmények közt meg lehessen határozni az *a*- és *b*-értékeket.

#### Die Entstehung der Wasserstoffüberspannung.

Siehe Korrosion u. Metallschutz 16 (1940) 22.

St. v. Náray-Szabó.

## Magyar ásványolajok vizsgálata.

Dr. Nyul Gyulától.

Közlemény a Műegyetem Chemiai Technológiai Intézetéből.

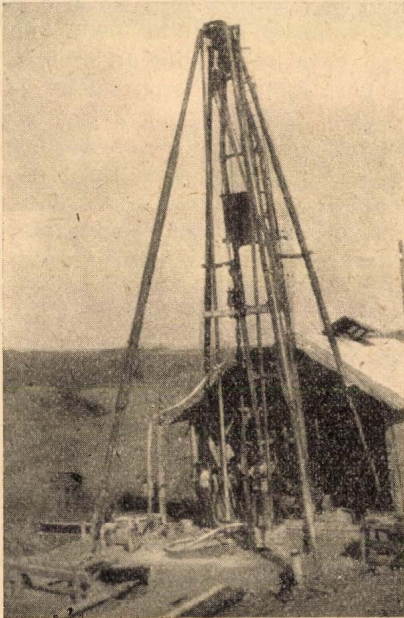
Vezető tanár: Dr. Varga József. — Szerző előadta a Természettudományi Társulat Chemiai Szakosztályának 1940. február hó 27-én tartott ülésén.

Érk. 1940. IV. 18.

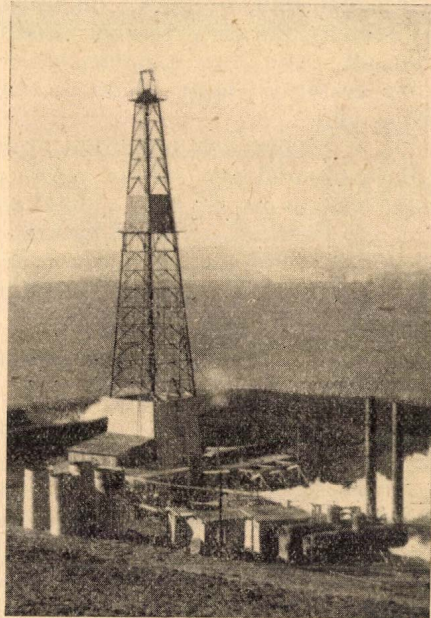
A magyarországi szénhidrogén-kutatások szempontjából az 1937-ik év döntő jelentőségű volt. Ebben az évben jártak sikerrel a mátraalji *Bükkszéken* és a zalamegyei *Lispe* környékén folytatott olajkutatások, melyek közül különösen az utóbbi ma már lényeges részét szolgáltatja a hazai olajellátásnak. Mindkét vidéken több olajtartórétég szolgáltatja az ásványolajat, érdekesnek mutatkozott tehát megvizsgálni, hogy az egyes olajtartó-rétegekből származó nyersolajminták minő eltéréseket mutatnak. Hasonlóképpen érdekes összehasonlításokra nyújtott reményt a közelmúltban visszatért kőrösmezői olajféséségek vizsgálata is, valamint a jelenlegi határokon túl eső nyitrai Egbell és muraközi Peklenica (Bányavár) olajainak vizsgálata. A megvizsgált olajminták származási körülményeit az 1. sz. táblázatban tüntettem fel.

### Általános tulajdonságok.

A vizsgálatok elsősorban az olajok legáltalánosabb tulajdonságaira terjeszkedtek ki. Meghatároztam az olajok *fajsúlyát* areométer segítségével  $15.6\text{ C}^0 = 60\text{ F}^0$  hőmérsékleten. További vizsgálati adatok: a viszkozitás  $40\text{ C}^0$ -on Vogel—Ossag viszkoziméterrel, a *kemény-aszfalt* tartalom a normál benzínben való oldhatatlanság alapján meghatározva, a *lágú-aszfalt* tartalom 2:1 éter-alkohol eleggyel kicsapva, a *kéntartalom* Grote—Krekeler szerint meghatározva és végül a *paraffintartalom* a nyersolaj  $300^0$  felett forró párlataiból 1:1 éter-alkohol eleggyel meghatározva.



32. fúrás Bükközéken.



B-10-es fúrás Budafapusztán.

A nyersolajminták előzőekben felsorolt vizsgálati adatait a 2. számú táblázat tartalmazza. Az adatokból a következő megállapítások szűrhetők le:

A *lispei* nyersolajoknál a fajsúly és viszkozitás növekszik a mélységgel, amely jelenség kétségtelenül azzal áll összefüggésben, hogy a mélyebb rétegekből származó olajok kevesebb gáz kíséretében törnek a felszínre. A kemény aszfalt, lágú aszfalt és kéntartalom aránylag kevés, utóbbi kettő a mélyebbről származó olajokban valamivel nagyobb. A kemény paraffintartalom a B<sub>3</sub> számú kút olajánál a legkisebb, ami valószínűleg szintén ennek az olajmintának nagyobb könnyű párlat tartalmával függ össze.

Jelentős eltérést mutat a földrajzilag közel eső *pekleńicai* fúrásokból származó olaj, melynek fajsúlya, viszkozitása, aszfalt és kéntartalma jóval nagyobb a lispeiéknél, paraffintartalma viszont jóval

kisebb, tehát általában nafténesebb tulajdonságú. Egyébként ez utóbbi olaj alátámasztani látszik azt a megállapítást, hogy az aszfalt és kéntartalom között bizonyos összefüggés van, mert ez az olaj legnagyobb kéntartalmával is kitűnik.

A *bükkszéki* nyersolajoknál általában minden megvizsgált adat nagyobb, mint a lispei olajmintáké. A mélység szerinti megkülönböztetés kevesebb sikerrel kecsegtet, mert töredezett geológiai szerkezetből származnak, mindössze az a feltűnő, hogy a legkisebb mélységből származó 30. számú minta jóval nagyobb fajsúlyú a többiekénél, aszfalt és paraffintartalma viszont jóval kisebb azokénál. Ebből talán arra lehetne következtetni, hogy itt egy erősen migrált olajféleséggel van dolgunk, amelyből felszínre kerülése előtt az aszfalt és kemény paraffin részben kiszűrődött, könnyű párlatai pedig elillantak. Általában a bükkszéki olaj nagy paraffintartalma arra enged következtetni, hogy határozottabban paraffinos jellegű, mint a lispei olaj.

A *kőrösmezői* olajminta egyáltalán nem hasonlít — ezen vizsgálatokat tekintve — az előzőkre, adatai általában jóval kisebbek, mint akár a lispei, akár a bükkszéki olajoké.

A Felvidék nyugati határához közel eső *egbelli* olaj sem mutat analógiát a többiekkel, nagy fajsúlya, viszkozitása és csekély paraffintartalma inkább nafténbázisú olajra vall.

### Lepárlási vizsgálat és minősítés.

A vizsgálatok második csoportja a *nyersolajminták egyes párlatainak tulajdonságait* volt hivatva megállapítani. Tekintettel arra azonban, hogy a nyersolajból, mint bonyolult összetételű szénhidrogén elegyből a különböző hőfokhatárok között lepárolható termékek mennyisége és minősége erősen függ a lepárló berendezés és módszer minden egyes részletétől, a lepárlást pontos előírások szerint különös gonddal kellett végezni, ha reprodukálható adatokat óhajtottunk nyerni. Erre a célra nagyon sok szabványosított készüléket és módszert ismer a laboratóriumi, üzemi és kereskedelmi gyakorlat. Ezek közül az ú. n. *Hempel-féle eljárást* választottam, mint amely a kívánt célnak legjobban megfelelő, aránylag nem túlságosan bonyolult berendezéssel keresztülvihető s egyben a nyersolajféleségek bizonyos fokú minősítésére is alkalmas.

Az amerikai *Bureau of Mines* által szabványerőre emelt eljárás elvileg abban áll, hogy pontosan előírt berendezésben, szabványszerű módon 300 cm<sup>3</sup> olajat párolunk le először légköri nyomás mellett. A lepárlást a 275<sup>o</sup>-ig forró párlatok távozásáig folytatjuk, 25<sup>o</sup>-onként külön-külön fogjuk fel az egyes párlatokat és ezek tulajdonságait megvizsgáljuk. A légköri nyomáson történő lepárlás befejezte után 40 mm-es vákuumban folytatjuk s a 300<sup>o</sup>-ig forró párlatokat, ugyancsak 25—25<sup>o</sup> hőmérséklet-határokon belül, külön fogjuk fel és vizsgáljuk meg.

A Hempel-féle lepárlás alapján a *Bureau of Mines olajminősítési rendszert* dolgozott ki, amely szerint bizonyos tapasztalati úton kiválasztott párlatokat, az ú. n. kulesfrakciók fajsúlyából következtet

arra, hogy a lepárolt nyersolaj-minta milyen nyersolajféleségnek felel meg. Közismert ugyanis, hogy úgyszólván az összes nyersolajokban két szénhidrogéncsoport: a paraffin és naftén szénhidrogéncsoportja játsza a legfontosabb szerepet. Ettől függően már a nyersolajkutatás legősibb multjában is *paraffin-bázisú és naftén-bázisú* (aszfalt-bázisú) nyersolajokat különböztettek meg, aszerint, hogy az illető olajban melyik szénhidrogéncsoport volt a túlnyomó. A kétféle csoport megkülönböztetése főként azon az alapon volt lehetséges, hogy az ugyanazon szénatomszámú nafténvegyületek fajsúlya és viszkozitása nagyobb, mint a paraffinoké. A fejlődés során ehhez az alapmegkülönböztetéshez egy *közbülső (intermedier)* csoport is csatlakozott, amelybe ugyancsak számos nyersolaj előfordulás volt sorolható.

A Bureau of Mines minősítése további megkülönböztetést tesz akkor, amidőn *külön vizsgálja, hogy a könnyű párlatok és a nehéz párlatok szempontjából milyen csoportba tartozik a megvizsgált olajféleség.* Ezek szerint 7 nyersolajtypust állapít meg, attól függően, hogy a Hempel-féle desztilláció légköri lepárlásának termékei, illetve a vákuum lepárlás szolgáltatva párlatok milyen tulajdonságokat mutatnak. Ezek a nyersolajféleségek a következők:

1. paraffin — paraffin
2. paraffin — intermedier
3. intermedier — paraffin
4. intermedier — intermedier
5. intermedier — naftén
6. naftén — intermedier
7. naftén — naftén

Ennek a beosztásnak különös jelentősége van a gyakorlati feldolgozás szempontjából is, mert egészen eltérő feldolgozási módszert igényelhetnek az egyes olajkategóriák.

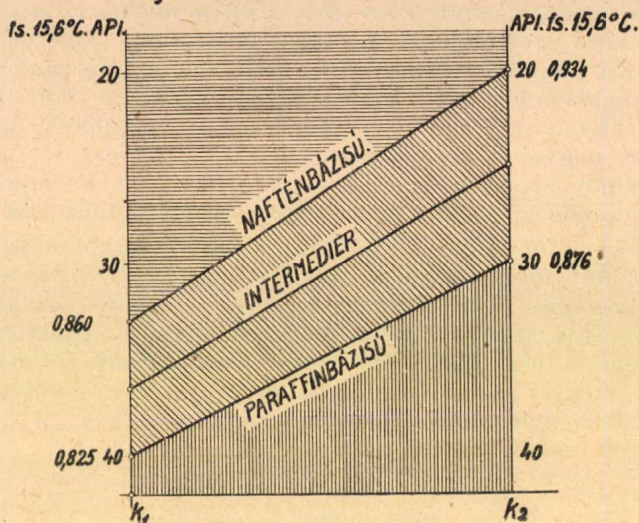
A *könnyebb párlatok* minősítésének alapjául a légköri nyomáson végzett lepárlás utolsó párlata szolgál, valószínűleg azért, mert az egyes olajféleségek a legkülönbözőbb hőfokokon kezdenek forni, egyesekből a könnyű párlatok teljesen hiányozhatnak, a gyakorlat viszont azt mutatja, hogy az utolsó párlatnak megfelelő, 250—275° között forró alkatrészeket a különböző olajféleségek úgyszólván kivétel nélkül tartalmaznak. Ez az ú. n. „*első kulcsfrakció*“ ( $K_1$ ) a minősítési rendszerben már a pusztá fajsúlyával is eldönti, hogy az illető olajat könnyű párlatok szempontjából milyen csoportba soroljuk. Ha ugyanis  $K_1$  fajsúlya kisebb, mint 0.825 (40° API)\* akkor az olaj könnyű párlatai paraffinos, ha nagyobb, mint 0.860 (33° API), akkor nafténes természetűek, a két fajsúly közé eső kulcsfrakció-fajsúlyok pedig az intermedier típusokra jellemzők.

\* API° az American Petroleum Institution által bevezetett fajsúlyjellemező, értéke kiszámítható a 60° F = 15.6° C hőmérsékleten mért relatív fajsúlyból a

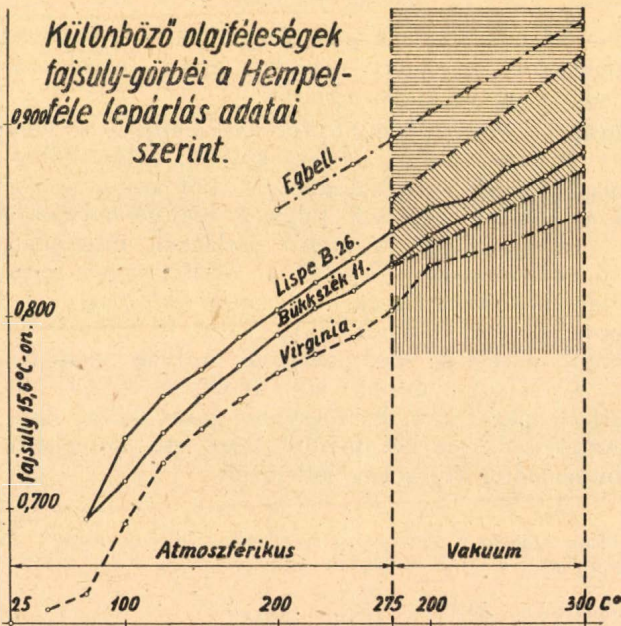
$$\text{következő képlettel: } \text{API}^\circ = \frac{140.5}{\text{D}_{15.6}} - 131.5$$

tehát a relatív fajsúllyal fordított arányban áll.

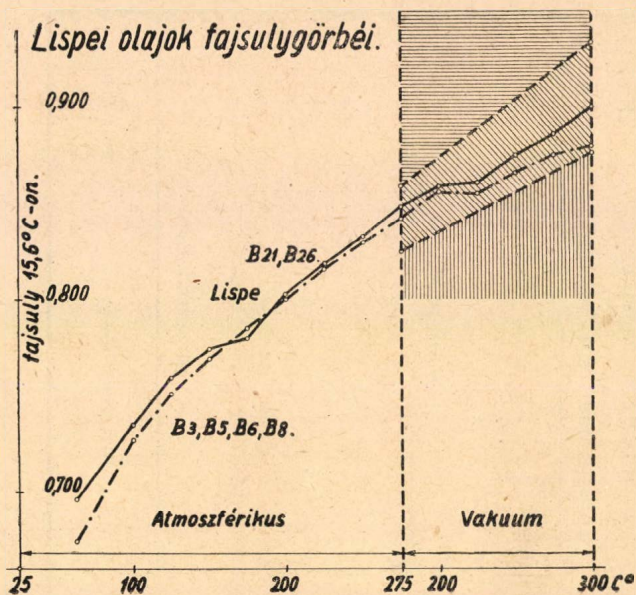
*A Bureau of Mines szerinti  
olajminősítés határértékei.*



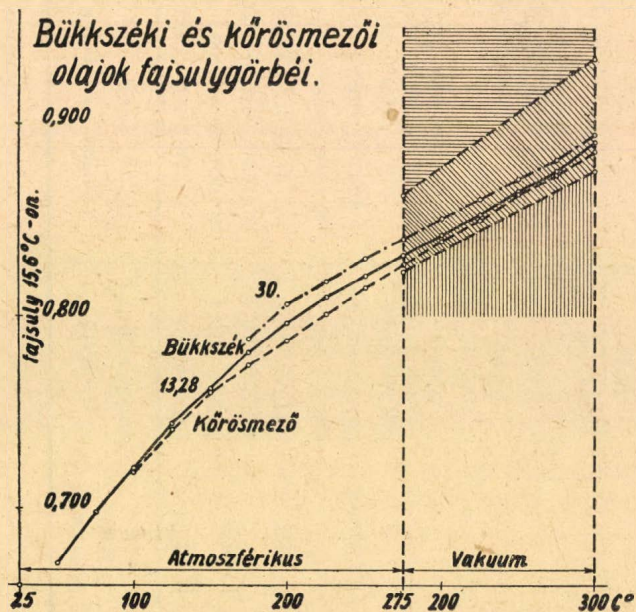
1. ábra.



2. ábra.



3. ábra.



4. ábra.

1. táblázat.

Megvizsgált olajminták.

Olajvidék	Geológiai kor	Olajminta jelzése	Olajtartó réteg neve	Mélység méterekben	Gáz : olaj térfogat-aránya
L I S P E	alsó pannon	B <sub>3</sub>	Budafa homok	1092—97	1380 : 1
		B <sub>5</sub>	} Felső-Lispe homok } Alsó-Lispe homok	1193—1204	} 220 : 1
				1226—1232	
		B <sub>6</sub>	Kerettye-homok	1171—1186	183 : 1
		B <sub>8</sub>	Felső-Lispe homok	1204—1209	75 : 1
		B <sub>21</sub>	Alsó-Lispe homok	1256—1262	kevés gáz
B <sub>26</sub>	Felső-Lispe homok	1183—1186	" "		
BÜKKSZÉK	közép oligocén	11	legalsó faunamentes	341·5	
		13	" "	413·8	
		28	alsó szint	281·4	
		30	felső szint (CO <sub>2</sub> sósvíz)	155·5	
Kőrösmező	oligocén, flis (menilitpala)	K		60—80	
Egbell	felsőmiocen (sarmata)	E		163·5	
Peklenica	alsópliocen (felső pannon)	P		54—150	



## 2. táblázat.

Az olajminták általános tulajdonságai.

Sorszám			Fajsúly 15 C <sup>o</sup> -on	Viszkozit. 40 C <sup>o</sup> -on P <sup>o</sup>	Kemény- aszfalt súly %/o	Lágyaszfalt súly %/o	Kén- tartalom súly %/o	Paraffin- tartalom Engler-Holde súly %/o
1.	Lispei nyersolajok	B <sub>3</sub>	0·810	1·1	0·04	0·2	0·10	10·3
2.		B <sub>5</sub>	0·817	1·2	0·04	0·6	0·11	16·0
3.		B <sub>6</sub>	0·818	1·2	0·03	0·7	0·10	15·0
4.		B <sub>8</sub>	0·831	1·2	0·04	1·0	0·14	15·2
5.	Bükkszéki nyersolajok	11	0·855	1·5	0·28	1·2	0·19	20·6
6.		13	0·847	1·4	0·17	2·9	0·20	19·4
7.		28	0·844	1·3	0·24	1·6	0·13	20·3
8.		30	0·867	1·5	0·17	0·4	0·13	14·3
9.	Egyéb hazai nyersolajok	Peklenica (Múraköz)	0·933	14·0	0·18	2·9	0·31	8·1
10.		Egbell (Nyitra-m.)	0·942	6·8	0·01	0·4	0·17	1·7
11.		Kőrösmező (Kárpátalja)	0·798	1·1	0·01	0·03	0·04	8·9

A nehéz párlatok tulajdonságaira a Bureau of Mines minősítése szerint a vákuum lepárlás utolsó párlatának (a 40 mm-es vákuumban 275—300 C<sup>o</sup> között forró alkatrészeknek) fajsúlya jellemző. Ha ugyanis ennek a második kulcsfrakciónak (K<sub>2</sub>) fajsúlya kisebb mint 0·876 (30<sup>o</sup> API), akkor a nehézpárlatok paraffinos, ha nagyobb, mint 0·934 = 20<sup>o</sup> API, akkor nafténes természetűnek minősülnek, a két fajsúlyhatár között foglalnak helyet az intermedier típusok. A leírt minősítés határértékeit az 1. sz. ábra tünteti fel.

A Bureau of Mines minősítés szerint tehát a nyersolajféleségek a felsorolt csoportokba oly módon sorolhatók be, ha meghatározzuk az ú. n. kulcsfrakciók fajsúlyát. A legszemléletesebben azonban úgy állapíthatjuk meg az egyes olajféleségeknek a minősítési rendszerben elfoglalt helyét, ha az egyes párlatok fajsúlyait a lepárlási hőfok-határok függvényében ábrázoljuk. Az ily módon nyert fajsúlygörbék az 1. ábrában bemutatott minősítő felületeken áthaladva, a minősítési határértékekhez való viszonylagos helyzetükből a nyersolaj tulajdonságaira is következtetni lehet.

Néhány típusos fajsúlygörbét, illetve ezeknek a minősítési rendszerben elfoglalt helyzetét ábrázolja a 2. számú ábra. A görbék közül a virginiai olaj a paraffin—paraffin bázisú, az egbelli pedig a naftén—naftén bázisú szélső típust képviseli. A csonkaország olajai az intermedier—intermedier csoportba tartoznak, közülük a bükkszéki közelebb áll a paraffinbázis határértékeihez. Az egyes hazai olajféleségek részletesebb vizsgálati adatait tartalmazza a 3. számú táblázat, illetve a 3—4. számú grafikon.

3. táblázat.

A nyersolajminták és párlataik fajsúlya. (15·6 C<sup>0</sup>-on).

		L i s p e i					B ü k k s z é k i				Kőrös- mező		
		B <sub>3</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>8</sub>	B <sub>8</sub>	B <sub>21</sub>	B <sub>26</sub>	11	13	28		30	
Nyersolaj		0·810	0·817	0·818	0·831	0·827	0·823	0·855	0·847	0·844	0·867	0·798	
Párlatok													
Atmoszférikus	— 50 C <sup>0</sup> -ig	} 0·674	} 0·675	0·651	} 0·682	} 0·657	} 0·694	—	0·670	} 0·705	—	—	
	50—75 „			0·708				0·695	0·697		—	—	
	75—100 „	0·729	0·725	0·730	0·729	0·721	0·736	0·715	0·719	—	—	0·721	
	100—125 „	0·752	0·753	0·751	0·752	0·752	0·759	0·739	0·743	0·741	—	—	0·746
	125—150 „	0·770	0·772	0·772	0·773	0·776	0·773	0·760	0·763	0·760	—	—	0·762
	150—175 „	0·784	0·788	0·788	0·790	0·789	0·790	0·775	0·782	0·778	0·788	—	0·775
	175—200 „	0·800	0·803	0·802	0·802	0·802	0·803	0·791	0·797	0·794	0·807	—	0·788
	200—225 „	0·814	0·816	0·816	0·815	0·818	0·816	0·804	0·809	0·806	0·819	—	0·802
	225—250 „	0·824	0·831	0·829	0·829	0·831	0·831	0·815	0·820	0·821	0·831	—	0·816
K <sub>1</sub> 250—275 „	0·840	0·846	0·840	0·841	0·844	0·842	0·826	0·830	0·832	0·842	—	0·829	
Vákuum	— 200 „	0·853	0·853	0·852	0·852	0·857	0·858	0·841	0·843	0·843	0·851	—	0·840
	200—225 „	0·855	0·855	0·856	0·855	0·859	0·859	0·852	0·854	0·854	0·860	—	0·852
	225—250 „	0·862	0·865	0·864	0·865	0·880	0·875	0·863	0·864	0·865	0·870	—	0·863
	250—275 „	0·873	0·875	0·873	0·872	0·887	0·886	0·874	0·875	0·876	0·880	—	0·875
	K <sub>2</sub> 275—300 „	0·881	0·885	0·883	0·880	0·894	0·900	0·885	0·887	0·887	0·891	—	0·883

## 4. táblázat.

A lepárlás végeredménye (súly %-ban).

	L i s p e i						B ü k k s z é k i				Kőrös- mezői
	B <sub>3</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>8</sub>	B <sub>21</sub>	B <sub>26</sub>	11	13	28	30	
Légköri nyomáson	60·0	55·5	54·8	51·9	59·4	64·5	33·4	37·4	39·8	27·0	73·0
40 mm vákuumban	20·2	22·9	21·9	23·8	26·4	24·2	42·0	33·5	33·8	57·7	17·9
Maradék	16·5	19·2	21·2	22·0	13·3	10·5	24·0	28·7	24·6	14·0	8·5
Veszteség	3·3	2·4	2·1	2·3	0·5	0·8	0·6	0·4	1·8	1·3	0·6
	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0

## 5. táblázat.

Nyersbenzinek összetétele.

		Lispe 21	Lispe B <sub>8</sub>	Bükkszék 13	Bükkszék 28	Kőrös- mező
Telítetlen + Aromás	szén- hidrogének térfogat %-ban	11·8	8·5	5·1	5·7	8·9
Naftén		26·9	33·8	29·4	28·5	19·7
Paraffin		61·3	57·7	65·5	65·8	71·4
		100·0	100·0	100·0	100·0	100·0

## 6. táblázat.

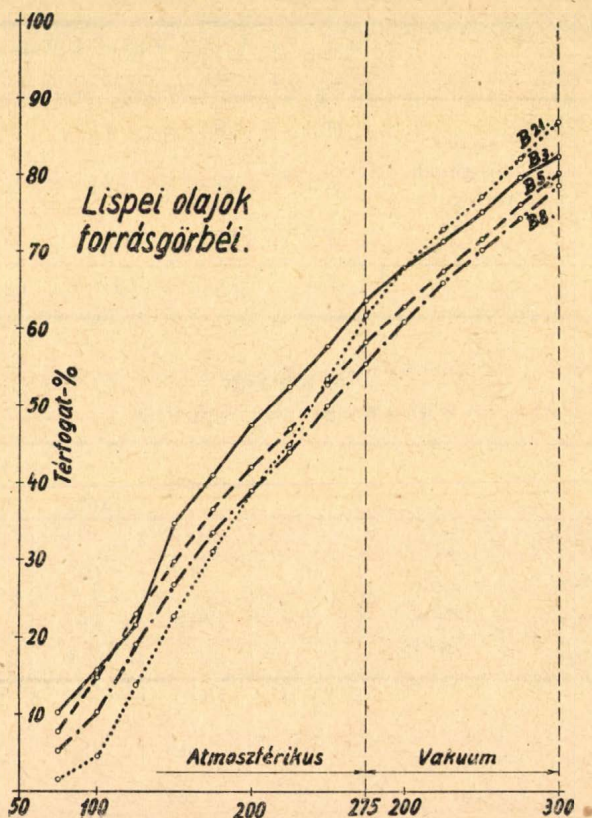
Motalkó-benzinek vizsgálata.

		Lispei	Bükkszék	R o m á n	
				paraffinos	paraffin-mentes
Telítetlen	szénhidro- gének térfogat %-ban	1·3	0·7	1·3	1·3
Aromás		10·0	7·3	10·7	12·0
Naftén		36·6	26·8	26·4	30·9
Paraffin		52·1	65·2	61·6	55·8
		100·0	100·0	100·0	100·0
Átlagos forráspont		120°	125°	128°	126°
Forrási határok		± 29°	± 26°	± 50°	± 35°
Oktánszám		59·0	52·2	53·8	57·3

A *lispei* olajmintákkal kapcsolatban a táblázat és a görbék adataiból megállapítható, hogy a kisebb mélységekből származó, illetve nagyobb mennyiségű gáz kíséretében felszínre törő olajminták valamivel paraffinosabb jellegűek, mint a nagyobb mélységből származó, illetve kevés gázt szolgáltató rétegek olajai. Ez utóbbiaknak különösen a nehéz párlatai tüntetnek fel nafténesebb jelleget.

A *bükkszéki* olajok egyes párlatainak fajsúlya általában kisebb, mint a *lispei*eké, ami azoknál paraffinosabb jellegére vall. A 11. sz. minta szolgáltatja a legkönnyebb párlatokat, a 13. és 28-as számú pedig valamivel nehezebbeket. Feltűnő a 30. számú mintának csekély könnyű párlattartalma s egyes párlatainak a többiekénél nagyobb fajsúlya, mely jelenség, az előzőekben megállapítottakkal egybevetve, az olajtartó réteg csekély mélységével, az alkalmas fedőréteg hiánya okozta elpárolgással és a migrációval hozható vonatkozásba.

A *kőrösmezői* olajminta párlatainak legkisebb fajsúlyával tűnik ki, különösen nehéz párlatai hasonlítanak fajsúly szempontjából az átlagos *bükkszéki* olajokhoz s habár ez is az intermedier — intermedier csoportba tartozik, a magyar olajok közül a legközelebb áll a paraffinbázisú kategóriákhoz.

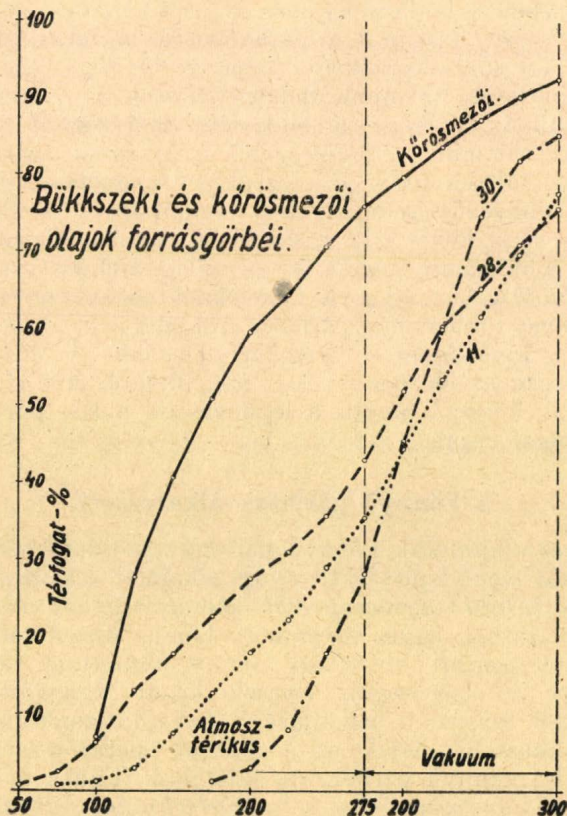


5. ábra.

### A forrásgörbék vizsgálata.

Az egyes párlatok mennyiségi viszonyaira is felvilágosítást nyújtanak az ú. n. *forrásgörbék*, amelyek az egyes párlatok térfogat-százalékban kifejezett mennyiségét a lepárlási hőfokhatárok függvényében tüntetik fel. (5—6. ábra.)

A *lispei* olajminták forrásgörbéi átlagban közel párhuzamos lefutásúak, a legfelsőbb rétegből származó  $B_3$  minta tartalmazza a legtöbb könnyű párlatot, a legnagyobb mélységből nyert  $B_{21}$  minta pedig a legkevesebbet. Egyben azonban ebben a mintában van a legtöbb nehéz párlat és a legkevesebb párlási maradék is, amely jelenség talán arra vall, hogy a rétegek valamiképen közlekednek vagy közlekedtek egymással s a könnyű párlatok a felsőbb gázdúsabb rétegekben szaporodnak fel, tehát az alsóbb rétegek olajaiban több lesz a nehéz párlatok mennyisége. A  $B_{21}$  minta aránylag kevesebb párlási maradéka — amennyiben a *lispei* vidék olajainak közös származási körülményeit tételezzük fel — talán az olajtartóréteg nagyobb porozitásának, illetve a homokréteg nagyobb szűrőhatásának tulajdonítható.



6. ábra.

A *bükkszéki* olajminták forrásgörbéi sokkal kevésbé egyenletes lefutásúak, mint a *lispei*ek, amely jelenség kétségkívül a töredezett geológiai szerkezettel, csekélyebb mélységgel, általában az olajmező kevésbé egységes geológiai elrendeződésével függ össze. A *bükkszéki* olajok általában sokkal kevesebb könnyű párlatot tartalmaznak, mint a *lispei*ek. Az egyes *bükkszéki* olajminták között forrásgörbe szempontjából is feltűnő a 30. számú minta, amely a legkevesebb könnyű párlatot, de egyben a legkevesebb maradékot is tartalmazza, amely jelenség ugyancsak a könnyű párlatok elpárolgását és a nehéz alkatrészek kiszűrődését jellemzi.

Egészen különleges lefutású forrásgörbét szolgáltat a *kőrösmezői* olajminta, mely igen sok könnyű és hasonlóképpen sok nehéz párlatot is tartalmaz. A megvizsgált összes olajminták közül a legkevesebb párlási maradékot szolgáltatotta, a legkönnyebb kezdőpárlatok pedig úgyszólván hiányoznak belőle. Ezek a tulajdonságok arra engednek következtetni, hogy az olaj földalatti vándorlása közben az aszfalt nagy része kiszűrődött belőle, a könnyű párlatok esetleg abszorpció révén feldusultak az aktív kőzetben. A legkönnyebb párlatok pedig a vándorlás, illetve felszínre kerülés közben elillantak.

Érdekes adatokat szolgáltat a *lepárlás nyersmérélege is* (4. sz. táblázat), melyben a légköri nyomáson, a 40 mm-es vákuumban lepárolt mennyiséget, valamint a maradékot és a lepárlási veszteségeket tüntetem fel súlyszázalékban kifejezve. A *lispei* olajok aránylag sok könnyű párlatot, kevesebb nehéz párlatot és maradékot tartalmaznak. Feltűnő közöttük a legkisebb mélységből származó  $B_3$  számú minta, valamint a legnagyobb mélységből származó  $B_{21}$ -es, melyek adatai teljesen fedik az előzőekben megállapítottakat. A  $B_5$ ,  $B_6$ ,  $B_8$ , közel egyező eredményeket szolgáltatott, a  $B_{26}$ -nál pedig, amely szintén igen kevés gáz kíséretében kerül a felszínre, a könnyű párlatok nagyobb mennyisége s az aránylag csekély párlási maradék feltűnő. A *bükkszéki* olajok a *lispei*eknél sokkal kevesebb könnyű párlatot és jóval több nehéz párlatot szolgáltatottak, párlási maradékuk is — a 30. sz. kivételével — átlagban nagyobb. A *kőrösmezői* olaj adatai ugyancsak az előzőekben tett megállapításokat támasztják alá, szokatlanul sok könnyű párlat, a legkevesebb nehéz párlat és párlási maradék jellemző rájuk.

### A könnyű párlatok alkatrészei.

Az egyes olajminták könnyű párlatainak tulajdonságaira vonatkozóan érdekes megállapításokra nyújt alkalmat a *könnyű párlatokat alkotó egyes szénhidrogéncsoportok* mennyiségének meghatározása. Az 5. sz. táblázatban egyes olajminták kémiai összetételének Riesenfeld és Bante szerinti vizsgálati adatait tüntetem fel. Ezekből is kitűnik, hogy a megvizsgált típusok közül legkevésbé paraffinos jellegű a *lispei*, nagyobb mennyiségű paraffin-szénhidrogént tartalmaznak a *bükkszéki* olajok és a legtöbb paraffin-szénhidrogén a *kőrösmezői* olaj könnyű párlataiban található. Ennek a megállapításnak gyakorlati következményei a *mórtotechnikai felhasználhatóságban* nyilvánulnak. A telítetlen, aromás és naftén szénhidrogének

u. i. a motorbenzinek kompressziótörését előnyösen befolyásolják, a paraffin-szénhidrogének mennyisége pedig csökkenti a kompressziótörés mértékét, az ú. n. oktánszámot. Ennek a ténynek a következményei a hazai benzinféleségek oktánszámában is megmutatkoznak. A 6. sz. táblázatban egy átlagos összetételű lispei és bükkszéki nyersolajból készített 0-748-as fajsúlyú, ú. n. motalkó-benzin adatait hasonlítom össze egy román eredetű paraffinos, illetve paraffinmentes nyersolajból készített ugyancsak 0-748 fajsúlyú benzin vonatkozó adataival. A lispei benzin ezek közül is kitűnik csekély paraffin és nagy naftén szénhidrogén tartalmával és ebből kifolyóan magasabb oktánszámával is, míg a bükkszéki benzin paraffinos jellegének megfelelően a legkisebb oktánszámot mutatja. A hazai benzinféleségekre ezeken kívül az alacsonyabb átlagos forráspont és a szűkebb forrási hőfokhatárok jellemzőek.

\* \* \*

A vizsgálatok a Műegyetem Chemiai Technológiai Tanszékén, a Széchenyi Tudományos Társaság támogatásával készültek. Hálás köszönettel tartozom *dr. Papp Simon* m. kir. bányaugyi főtanácsos és *dr. Telegdi Roth Károly* egy. tanár, min. tanácsos uraknak az olajminták szíves rendelkezésére bocsátásáért.

Kedves kötelességemnek teszek eleget, amikor *Gáspár Ernő*, *Gönczy Lajos* és *Kutsera István* vegyészmérnök uraknak a vizsgálatok elvégzésében való szíves közreműködéséért baráti köszönetemet fejezem ki.

### Untersuchung ungarischer Erdöle.

Es wurden Ölmuster aus den verschiedenen ölführenden Schichten der im Laufe des Jahres 1937 erschlossenen Erdölgebiete von *Bükkszék* und *Lispe* in Ungarn eingehend untersucht. Zum Vergleich sind anschliessend auch Rohöle aus *Körösmező* (Karpatho-Ukraine, Ungarn), *Egbell* (Slovakei) und *Peklenica* (Jugoslawien) untersucht worden.

Laut der Hempel'schen Destillationsmethode gelten die Öle von *Lispe*, *Bükkszék* und *Körösmező* im Kennzeichnungssystem des U. S. Bureau of Mines als „intermediär-intermediär-basisch“, die beiden letzteren mit paraffinischen Einstich. Währendem die Rohöle von *Peklenica* und *Egbell* als „naphtenbasisch“ zu bezeichnen sind.

### Study on Hungarian Crude Oils.

Detailed analyses of petroleum samples from the various oilbearing strata of the producing fields discovered during 1937 in *Lispe* and *Bükkszék* (Hungary) are described. Data of the crude oils of *Körösmező* (Carpatho-Ukraine, Hungary), *Egbell* (Slovakia) and *Peklenica* (Jugo-Slavia) are also included for comparison.

Interpreting the results of the concerning Hempel-distillations by the U. S. Bureau of Mines classification system, the oils of *Lispe*, *Bükkszék* and *Körösmező* proved to be of „intermediate-intermediate-base“ the last two samples showing more paraffinic characteristics. The crude oils of *Peklenica* and *Egbell* fall in the „naphtene-base“ class.

**Jelentés a Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának  
1940. évi február hó 27-én, április hó 2-án és 30-án tartott  
309., 310. és 311. üléséről.**

**309.** Az ülés megnyitása után *Nyúl Gyula* a „Magyar ásványolaj vizsgálata“ c. előadásában a magyarországi ásványolaj előfordulásokat ismertette és a hazai olajok minőségének megállapítására irányuló kutatásairól számolt be. Előadásához kiegészítő *Csűrös Zoltán* és *Papp Simon*. Ezzel az ülés véget ért.

**310.** *Széki Tibor* elnök helyett *Zemplén Géza* üdvözölte a megjelenteket és felkérte *Náray-Szabó Istvánt* „A hidrogén túlfeszültségéről“ c. előadásának megtartására. Az előadás elhangzása után *Erdey-Grúz Tibor* mutatott rá a kérdés fontosságára és az előadó érdemeire a kérdés előbbre vitelében. Ezután *Plank Jenő* számolt be legújabb munkájáról: „Koloriméteres módszer arany meghatározására“ címmel. *Schulek Elemér* hozzászólása után az ülés véget ért.

**311.** *Széki Tibor* elnök az ülést megnyitotta, azután felkérte *Imre Lajost* „Izomér atommagok kémiai elválasztása“ c. előadásának megtartására. Ennek elhangzása után az ülés vezetését *Zemplén Géza* vette át és *Széki Tibor*: „A glukose furankarbonsav származékai“ c. előadásában beszámolt ezen új vegyületek előállítási módjáról és szerkezetük felderítéséről. A kísérleteket *László Éva* közreműködésével végezte. *Müller Sándor* hozzászólása után az ülés véget ért.



## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.**

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

KÉSZÜLT A KÖNYVNYOMTATÁS FÖLTALÁLÁSÁNAK 500. ÉVÉBEN.

---

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

404

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR  
VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLVI. ÉVFOLYAM. 6—9. FÜZET  
1940. JÚNIUS—SZEPTEMBER

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

1940

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Schulek Elemér és Boldizsár Imre</i> : A csapadék szárításának kérdése a súlyanalízisben . . . . .	65
<i>Vavrinecz Gábor</i> : A szaccharóz kristálytani vizsgálata, VIII. . . . .	83
— Kristallografische Untersuchung der Saccharose, VIII. . . . .	97
<i>Bitskei József</i> : A kloridion Volhard-féle és gravimetriás meghatározásáról . . . . .	98
— Über die Vorhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chloridions . . . . .	102
— Egy új rázógépről . . . . .	102
— Über eine neue Rührmaschine . . . . .	103
<i>Sarudi (Stetina) Imre</i> : Ásványi alkotórészek meghatározásáról növényi anyagokban és élelmiszerekben . . . . .	104
— Adatok a krómnak ólomkromát alakjában való meghatározásához . . . . .	110
<i>Plank Jenő és Urmánczy Antal</i> : A thállium korróziója . . . . .	113
— Der Korrosion des Thalliums . . . . .	122
Könyvismertetések . . . . .	123

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVI. KÖTET.

1940. JÚNIUS—SZEPTEMBER

6—9. FÜZET.

## A csapadék szárításának kérdése a súlyanalízisben.

*Schulek Elemér és Boldizsár Imrétől.*

(Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézet Chemiai Osztályáról.)

Érk. 1940. IX. 24.

*D. Balarew*<sup>1</sup> a sókristályok belső adszorpciójáról szóló egyik munkájában a *Winkler-féle*<sup>2</sup> súlyanalitikai módszerekkel, illetve a csapadékok szárításának kérdésével is foglalkozik ebből a szempontból. *Balarew* úgy véli, hogy a *Winkler-féle* eljárásoknak csak annyiban van bizonyos értékük, hogy *Winkler* ezekkel az összes nem izzított csapadékok *Balarew* által korábban megállapított gel-szerkezetét újra megerősítette. A csapadékoknak a sószerkezet következtében higroszkóposaknak kell lenniök. „Ezek ugyanis kétféleképpen kötött vizet tartalmaznak, melynek a *Winkler* által előírt szárításnál csak egy része távozik el. A különböző töménységű oldatokból leváló csapadékok különböző mértékben szennyezettek és a követett szárításnak megfelelően, különböző mennyiségű vizet is tartalmaznak.“ Így magyarázza tehát *Balarew* a *Winkler* által ajánlott korrekciók értékének különbözőségét, melyek gyakran tényleg nem arányosak a csapadék súlyával. Ha tehát *Winkler* előíratai szerint akarunk dolgozni, szűkre szabott határokhoz kell magunkat tartanunk, hogy kielégítő eredményeket kapjunk. *Balarew* különösen a mérési időközök pontos betartását tartja hátrányosnak. Ez szerinte újra megerősíti azt a felfogását, hogy a csapadék súlya különösen függ a levegő nedvességétől. Mindebből *Balarew* arra a következtetésre jut, hogy a *Winkler-féle* eljárások erősen kompenzációs jellegük miatt a súlyanalízis gyakorlata és elmélete szempontjából értéktelenek.

Amikor *Winkler* súlyanalitikai tanulmányait megkezdte (1917), különösképen az a cél lebegett szeme előtt, hogy olyan pontosan kidolgozott eljárásokat adjon a gyakorlat számára, amelyeknek összehibája az előírások betartása esetén a lehető legkisebb. Ez eljárások előnye, hogy az így nyert eredmények reprodukálhatók. Figyelmét nem kerülte el, hogy a leválasztást az oldatban jelenlevő idegen anyagok gyakran zavarják. Az általa megadott különböző előiratok olyanok, hogy az idegen anyagok okozta hibák legtöbbször nagyobb fáradtság és munka nélkül kiküszöbölhetők. Különösen ügyelt arra,

<sup>1</sup> *D. Balarew*: Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallsystemen. VI. Zeitschrift f. analyt. Chemie **115**, 109 (1938).

<sup>2</sup> *Prof. Dr. L. W. Winkler*: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, 1931. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

hogy a kapott csapadékok jól szűrhetők legyenek, minthogy ez a körülmény az összes gyakorlati, súlyanalitikai eljárások legfontosabb előfeltétele. Nem szorul bizonyításra, hogy nemcsak a *Winkler*-féle, hanem általában a súlyanalitikai előíratoknak kisebb-nagyobb hibái vannak. Ezek a hibák különböző komponensekből tevődnek össze. Így a nem teljes leválás, a csapadék oldhatósága, az idegen ionok gyakran elkerülhetetlen leválása, a sok esetben előre nem látott és az eredményt pozitív, vagy negatív értelemben befolyásoló komplexek képződése és adszorpciósjelenségek — melyek mindenesetre a koncentráció viszonyoktól is függenek —, szerepe nem lebecsülendő. Véleményünk szerint itt keresendő annak az oka is, hogy a *Winkler*-féle javító számok nem mindig arányosak a csapadék súlyával. Ehhez járulnak még a módszeres hibák, melyek együttvéve *Winkler*-ben a szabványeljárások gondolatát érlelték meg. A szabványeljárás hibáját azután az általa nagy fáradsággal és gonddal meghatározott korrekcióértékek alkalmazásával kísérelte meg kiegyenlíteni. Vizsgálatai folyamán természetesen a csapadék további kezelését, az elhamvasztást, az izzítást s az exsiccatorban történő kihűlés után magát a mérést, illetve az e műveletek folyamán előálló hibákat is tanulmányoznia kellett. Az említett szempontok figyelembevételével készült súlyanalitikai eljárások igen kényelmesek és különös előnyük, hogy a csapadékokat aránylag kevés mosóvízzel és gyorsan kimoshatjuk.

A csapadékok vizsgálatánál kiderült, hogy az elhamvasztás és izzítás pl. a kalciumoxalátmonohidrátnál és a magnéziumammónium-foszfáthexahidrátnál nemcsak kényelmetlen, de hátrányos is lehet. Így, ha a kalciumot szulfát jelenlétében, mint oxalátot választjuk le, a kalciumszulfát egyidejű leválása alig akadályozható meg. Mivel azonban a  $\text{Ca}(\text{OOC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  molekulásúlya (146·10) és a  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  molekulásúlya (145·14) mindössze 0·66 %-kal tér el egymástól s az így előállott hiba alig észrevehető, nyilvánvaló, hogy a csapadékot nem izzítani (a  $\text{CaO}$  mol.-súlya 56·08) hanem 100 C°-on szárítani kell.

A magnéziumnak,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (mol.-súly 245·47) alakban, sok nátrium-ion jelenlétében történő leválasztásánál az a veszély áll fenn, hogy  $\text{MgNaPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (mol.-súly 250·43) is válik le. Mivel azonban a két molekulásúly közötti különbség csak mintegy 2 %-ot tesz ki, ha a csapadékot nem izzítjuk, a nátrium-ion egyidejű leválása alig okoz hibát. Izzítás esetén azonban a maradék  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (mol.-súly 222·68) illetve 2  $\text{MgNaPO}_4$  (2 x mol.-súly 284·67). E vegyületek magnéziumtartalma 27·84 %-ban tér el egymástól. Ez a körülmény az izzítással szemben kétségtelenül a szárítás mellett szól, különösen, ha számításba vesszük az elhamvasztás és az izzítás nehézségeit, éppen a  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  esetében.

De az említett példától eltekintve vannak még további jól bevált súlyanalitikai eljárások (higanymeghatározás  $\text{HgS}$  alakban, stb.) melyeknél a csapadék kiizzítása nem lehetséges, sőt a magasabb hőmérsékleten való szárítás is veszteséget okozhat. Mindent összevetve azt lehet mondani, hogy a klasszikus módszerek felülvizsgálása nemcsak helyénvaló, de kívánatos is volt.

A régi súlyanalitikai eljárásokat követve, a kiizzított csapadékot klórkalcium-exsiccatorban hagyták kihűlni. Az exsiccatorból a tégelyt

közvetlenül a mérlegre tették és mérték. Már *F. Emich*<sup>3</sup> és *F. Pregl*<sup>4</sup> előírták ismert analitikai munkáikban, hogy az edényeket, stb. tisztítás és megtörlés után, mérés előtt 15—20 percig a mérlegszekrény közelében kell hagyni, hogy normál állapotba kerüljenek. *Winkler* egy lépéssel tovább ment, amikor előírta, hogy pontos munkánál a tégelyt meghatározott hőmérsékletről mérőedénybe kell helyezni és csak a meghatározott idő letelte után szabad mérni, midőn a tégely és a mérőedényke már normál állapotba jutott. Mérés előtt természetesen a mérőedénykét egy pillanatra kinyitjuk és azonnal zárjuk, hogy a légnyomás kiegyenlítődjék. Ezt a műveletet gyorsan tanácsos végezni, különösen akkor, ha a mérésre kerülő anyag — a mi esetünkben a kehelytölcser és a csapadék — higroszkópos. Kézenfekvő, hogy — ha a pontos munkára súlyt helyezünk — a mérőedénykét és a tégelyt, vagy a szűrőt „üresen“ és „tele“, ugyanolyan kezelésnek kell alávetnünk.

*Winkler* gondolatmenetében tehát pl. a  $\text{NaHCO}_3$  szódatartalmát a következőképen határozzuk meg. Kis platinatégelyt gyenge vöröszízáson kiizzítunk, 1—2 percre mintegy  $130\text{ C}^\circ$  hőmérsékletű szárítószekrénybe helyezük, majd befedett mérőedénykében félórára a mérlegszekrény közelébe tesszük és csak azután mérjük. Közvetlenül a mérés előtt a mérőedénykét egy pillanatra kinyitjuk, majd ismét azonnal befedjük. Most bemérjük a  $\text{NaHCO}_3$ -t. A  $\text{NaHCO}_3$  tartalmú tégelyt először jól kiszárítjuk, majd 1—2 órán át mintegy  $300\text{ C}^\circ$ -on tartjuk. Végül a tégelyt —  $130\text{ C}^\circ$ -ra való lehűtés után — a mérőedénykébe helyezük, lefedve félórára a mérlegszekrény közelébe tesszük és ez idő letelte után mérjük. Természetesen a mérőedénykét most is ki kell nyitni, majd azonnal befedni. A mérőedénykét, tégelyt, stb. nem kezel, hanem mindig tiszta fogóval, vagy csipesszel fogjuk meg.

A mérés most leírt, körültekintő módját különösen kezdőknek ajánljuk, főképen akkor, ha higroszkópos anyagot kell mérniök. *Winkler* egyébként úgy vélekedett, hogy az exsiccator a kémikus éppen akkor kénytelen nélkülözni, amikor arra leginkább szüksége volna. Mérés előtt, csak a lehülési idő pontos betartása látszik kissé túlzottnak. Ennek azonban az a magyarázata, hogy egy rendszernek (a mi esetünkben a mérőedényke és tégely) — ha felmelegszik — hosszabb időre van szüksége ahhoz, hogy ismét normálállapotba kerüljön, különösen, ha a rendszer egyik része — a tégely — melegen volt a mérőedénykébe téve. A melegkicszerélődés ugyanis különösen ilyen esetben, nehéz. Ha a várakozási időt 3—4 órában szabjuk meg, annak pontos betartása még higroszkópos-anyag esetében sem feltétlenül szükséges. Félórás várakozási időnél pedig, 1—10 perces eltolódás szintén nem okoz a vizsgálandó anyag súlyában észrevehető különbséget.\*

<sup>3</sup> *Friedrich Emich*: Lehrbuch der Mikrochemie. München. Verlag von I. F. Bergmann 1926.

<sup>4</sup> *Fritz Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse. Vierte Auflage. Bearbeitet von Dr. Hubert Roth. Berlin. Verlag Julius Springer 1935.

\* A mérlegszekrénybe helyezett,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Silikagel stb. tartalmú edényekre — melyeket némely helyen még mindig alkalmaznak — semmi szükség sincs.

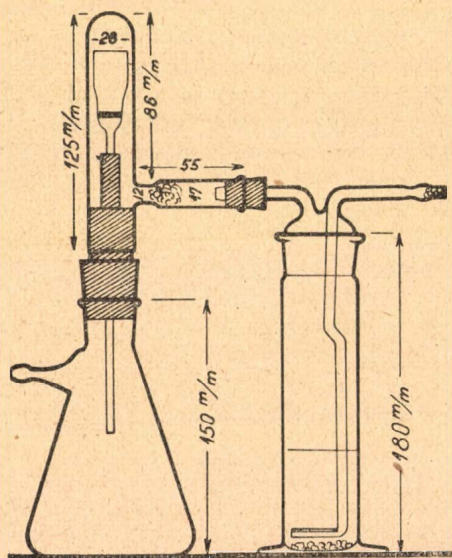
A *Winkler*-féle súlyanalízisben ismeretes a szárításnak egy másik formája is, amelynél az alkohollal, vagy éterrel leöblített csapadékon — megfelelő készülékben — állandó nedvességű levegő-áramot szívhatunk keresztül. A levegőáram szárítására, helyesebben állandó nedvességtartalmának biztosítására egy  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -al töltött torony szolgál. A szivatósi idő tartamának azonosnak kell lennie, ha a készülékben elhelyezett kehelytölcsér üres, vagy pedig már csapadék van benne. A szárítási idő eltolódása ugyanis — tekintve, hogy a szűrőanyag erősen higroszkópos vatta —, itt már tényleg jelentékeny hibát okozhat.

Végül a korrekciós számok alkalmazásáról is meg kell még röviden emlékeznünk. Általános szabályként fogadhatjuk el, hogy a korrekciós számok alkalmazása csak akkor helyénvaló, ha azok nagysága meghaladja az egyes meghatározások közötti eltérések maximális értékét. Ez azt jelenti, hogy pl. 0,3 mgr-ot kitevő korrekciót nem észszerű alkalmazni akkor, ha csupán egy meghatározásról van szó; különösen ha meggondoljuk, hogy a súlyanalízisben, a párhuzamosan végzett meghatározások közötti eltérés nem egyszer 0,5–1,0 mgr-ot is kitesz. Korrigáljuk azonban a csapadék súlyát akkor, ha ez több parallel meghatározás középértéke, s így a valószínű hiba kisebb mint az alkalmazandó korrekció.

E meggondolások után tisztázni kellett a kérdést, hogy van-e különbség a magasabb (100–130 C°) vagy a szobahőmérsékleten szárított csapadék súlya között, továbbá, hogy a szárítási időtartama mennyiben van befolyással a csapadék súlyára. Végeredményben tehát a gyakorló analitikus szempontjából tettük vizsgálat tárgyává az Intézetünkben leggyakrabban használatos súlyanalitikai eljárásokat. Vizsgálataink folyamán *Winkler* előíratait követtük, amennyiben általa kidolgozott eljárásokról volt szó, az egyöntetűség kedvéért azonban a továbbiakban röviden a csapadék előállításának módját is közöljük.

Mivel a vattaszűrő — mint már említettük — erősen higroszkóposnak bizonyult, kísérleteinknél a mellékelt ábrán feltüntetett s a *Winkler*-féle kehelytölcsérhez teljesen hasonló alakú, G 3 jelzésű üvegszűrőket használtuk. A szűrőtölcsérhez tartozó mérőedényke alul kissé kiszélesedő, miáltal kevésbé törékeny, mert nem dől fel könnyen.

A  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -al töltött toronyt G 2 jelzésű üvegszűrővel ellátott jénai gázmosópalack pótolja. A gázmosópalackban telített kalciumkloridhexahidrát-oldat van, melybe néhány kristály szilárd  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t is teszünk.



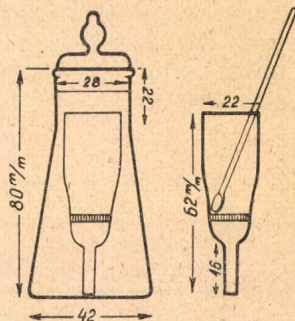


E készülék\* előnye, hogy melegebb nyári napokon is használható, amikor a klórkálciumtorony, a  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  megolvadása következtében esetleg használhatatlanná válik. A mellékelt ábra az egész készüléket használatra kész összeállításban mutatja és különösebb magyarázatot nem igényel.\*\*

Célszerű, ha a szűrőtölcsért s a hozzátartozó mérőedénykét ugyanazzal a számmal látjuk el. Amennyiben több szűrőtölcsérünk és mérőedénykénk van, azok súlyát a mérőedénykébe helyezett néhány üvegyöngy segítségével úgy is beállíthatjuk, hogy az egyes összetartozó szűrőtölcsérek és mérőedénykéik együttes súlya, közelítőleg azonos legyen. (Pl. 35 g és néhány cg.) Ebben az esetben a csapadék mérésénél csak a g tört részeit kell használnunk. A kísérleteinknél használt szűrők és edénykéik súlya sorra a következő volt: I. 35·04..., II. 35·02..., III. 35·03... g.\*\*\*

Az üvegszűrők megfelelő kezelés mellett igen állandóak. Ugyanazzal a szűrőtölcsérral számos meghatározás végezhető el anélkül, hogy súlya 0·1—0·2 mg-nál többet csökkenne. E körülmény fontossága különösen akkor nyilvánvaló, ha meggondoljuk, hogy a szűrőtölcséreket tisztítás céljából gyakran forró savakkal, sőt lúggal is kell kezelünk.

Első kísérleteinkben az üvegszűrők tulajdonságait vizsgáltuk. 10 %-os sósavat szívattunk át rajtuk, majd hideg és forró vízzel kloridmentestre mostuk ki azokat. Utána a szűrőtölcsért tiszta ruhával megtörölve  $3 \times 2—3 \text{ cm}^3$  KOH-ról ledesztillált alkohollal mostuk s a fent említett készülékben 15 percig élénk levegőáramot szívattunk át rajta. A száraz szűrőtölcsért tiszta mérőedénykébe téve, súlyát 5—10 perc várakozási idő után 0·1 mg pontossággal meghatároztuk. Így eljárva a rendszer súlya 2—3 óra után is változatlan maradt. A rövid (5—10 perc) várakozási idő betartása szükséges, mert a szűrőtölcsér kézzel történő megfogása a szívópalackról való levételnél elkerülhetetlen, ami természetesen a normál állapot megváltozásával jár. Most a szűrőt 2 órán át  $130 \text{ C}^0$ -on szárítottuk, majd a mérőedénykébe téve,  $\frac{1}{2}$  óra várakozási idő után mértük. Súlya, gyakorlati értelemben véve, nem változott. Annak eldöntése végett, hogy maga a szűrőlemez higroszkópos-e vagy sem, ugyanazon a szűrőtölcséren nedves levegőt szívattunk át élénk áramban. Ebben az esetben a szárítókészülék gázmosópalackjába, kalciumklorid-oldat helyett vizet



\* Készíti Huber Sándor üvegtechnikus, Budapest.

\*\* Ha a telített  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldat a gázmosópalackban megszilárdul, szétzedés előtt állítsuk azt meleg vízbe, nehogy eltörjön. Erősebb, kellemetlen habképződés (pl. ha alkoholnyomok jutnak a mosópalackba stb.) a  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldat kifőzésével némely esetben egy-két csepp híg sósav hozzáadásával megszüntethető. Ha a habzás oka az üvegszűrő tömörsége, úgy a szűrő szemcséit corrodálnunk kell. E célból a szűrőt mintegy 20 %-os fluorhidrogénsavat szívattunk át több ízben. Ez eljárással túltömött üvegszűrőinket magunk is megjavíthatjuk.

\*\*\* Remélhető, hogy ha a most leírt dolgozási mód elterjed a normál-köszörlétek mintájára normálsúlyú mérőtölcsérek és mérőedénykéik forgalomba kerülnek.

tettünk. (Várakozási idő, a mérés előtt, 10 perc.) Az I. számú táblázatban közölt méréseinkből kitűnik, hogy a szűrőtölcsér súlya még 2 óráig tartó, vízgőzzel telített levegővel való szívatás után sem változott lényegesen. Tehát azt nem higroszkóposnak kell tekintenünk.

I. táblázat.

A szárítás		A szűrőtölcsér és a mérőedényke együttesen mért súlya		
időtartama perc	módja	1.	2.	3.
15	CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	35·0489 g	35·0269 g	35·0390 „
120	130 C°	35·0490 „	35·0269 „	35·0390 „
15	nedves levegő	35·0490 „	35·0270 „	35·0392 „
120	„ „	35·0490 „	35·0272 „	35·0391 „

Miután így az üvegszűrőben megtaláltuk a célnak megfelelő, nem higroszkópos szűrőanyagot, hasonló kísérleteket végeztünk — a továbbiakban megadott előiratok szerint — frissen előállított BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, AgCl, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, HgS csapadékokkal is. Az eredményeket a II—XXIV. számú táblázatokban állítottuk össze.

A vizsgálatokból levonható következtetések az egyes kísérletcsoportok végén találhatók. Ezek természetesen a közölt csapadék-mennyiségekre vonatkoznak, amelyeknek nagyságát a nálunk folyó gyakorlati munkának megfelelően szabtuk meg. Itt kell megemlítenünk, hogy az alkohollal kimosott csapadékoknak nedves levegővel történt szívatásánál a szűrőtölcsér külső falán mindig harmat csapódott le, melyet néhány perc szívatás után letörültünk. A táblázatokban feltüntetett szárítási időtartam a szűrőtölcsér letörésétől számít. Egyébként a nedves levegővel való szívatás előtt, a már egyszer kiszáritott csapadékot kevés vízzel újra átnedvesítettük, majd jól leszívatva alkohollal kezeltük.

**Kísérletek BaSO<sub>4</sub>-al.** A csapadék leválasztása Winkler előirata szerint, a következőképpen történik:\*

A 100 cm<sup>3</sup>, 0·01—0·10 g kénsavat tartalmazó semleges oldathoz 200 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 1 g NH<sub>4</sub>Cl-t és 1 cm<sup>3</sup> nHCl-t adunk. A folyadékot — miután a forrás egyenletessé tétele végett egy kb. 20 mm<sup>2</sup> nagyságú nikkellemezét dobtunk bele — felforraljuk.

Forrás közben, Winkler-féle lecsapó bürettából, cseppenként 10 cm<sup>3</sup> 5%-os BaCl<sub>2</sub>-oldattal elegyítjük az oldatot és azt még 2—3 percig lassu forrásban tartjuk, majd óraüveggel lefedve félretesszük. Kb. 12 óra múlva (szükség esetén kihűlés után) a BaSO<sub>4</sub>-ból álló csapadékot kis tollseprű segítségével, az előre kiszáritott és megmért

\* Organikus vegyületek, gyógyszeres keverékek stb. kéntartalmának meghatározásánál a vizsgálati anyagot el kell roncsolni. Erre vonatkozólag lásd: *E. Schulek u. L. Szlatinay*: Über die Bestimmung des Arsens und des gesamten und des abdestillierbaren Schwefels usw. Arch. d. Pharm. 275, 271 (1937), *E. Schulek u. O. Clauder*: Bedeutung und Bestimmung des Schwefels von verschiedenen Bindungsformen usw. Pharm. Zh. 78, 658 (1937).

szűrőtölcsérrre gyűjtjük. A szűrőtölcsért a szívópalackra 2—3 cm hosszúságú, megfelelő vákuumcsővel erősítjük rá. Célszerű, ha a csapadékos oldatnak először a tisztáját szívátjuk át a szűrőn. A csapadékos oldat után kis részletekben 25 cm<sup>3</sup> hideg, majd ugyanannyi forró vízzel mossuk és jól leszívátjuk. Ezután a szűrőtölcsér belső falát is lemosva mintegy 5 cm<sup>3</sup> KOH-ról ledesztillált alkohollal fedjük be a csapadékos oldatot, az egyik végén kissé lelapított üvegpálcával gondosan felkeverjük, végül az alkoholt leszívátjuk. A csapadék alkohollal való gondos kimosása igen fontos, mert ennek elhanyagolása esetén, az nehezebben szárítható, iszapos tömeggé áll össze. Eppen ezért az utóbbi műveletet még 2—3-szor megismételjük. Végül az üvegpálcát is lemosva, a szívópalackot összekapcsoljuk a telített CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O oldatot tartalmazó gázmosópalackkal s a csapadékon 15 percig élénk levegőáramot szívátunk keresztül. — Itt jegyezzük meg, hogy a szívás megszakítását sohase végezzük a vákuumcsőnek a szívópalackról való egyszerű lerántásával. A hirtelen beállott nyomáskülönbség okozta ellentétes levegőáram ugyanis a csapadékos oldatot (különösen CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O és MgNH<sub>4</sub>·PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O esetében) a szűrőtölcsérből kifújhatja. Célszerű ezért, ha a szívópalack és a vákuumberendezés közé csapot iktatunk. — A csapadék súlyállandóságának elérésére 15 perc szívátás teljesen elegendő. Ez a súly gyakorlatilag akkor sem változott, ha a csapadékos oldatot még 2 órán át 130 C<sup>o</sup>-on szárítottuk. (II. sz. táblázat.) Ebben a kísérletsorozatban egyébként (11. és 12. sz. kísérlet) ugyanazon szűrőn — anélkül, hogy az első csapadékos oldatot eltávolítottuk volna — két csapadékos oldatot is szűrtünk egymásra.

II. Táblázat.

BaSO<sub>4</sub>-meghatározások.

Sorszám	A csapadék súlya. A szárítás módja.		Δ	
	15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>	g	%
1.	0·0981 g	0·0981 g	—	—
2.	0·1021 „	0·1021 „	—	—
3.	0·1037 „	0·1037 „	—	—
4.	0·1156 „	0·1154 „	—0·0002	—0·17
5.	0·1165 „	0·1165 „	—	—
6.	0·1167 „	0·1165 „	—0·0002	—0·17
7.	0·1171 „	0·1170 „	—0·0001	—0·09
8.	0·1175 „	0·1174 „	—0·0001	—0·09
9.	0·2082 „	0·2082 „	—	—
10.	0·2772 „	0·2772 „	—	—
11.	0·2927 „	0·2924 „	—0·0003	—0·10
12.	0·5848 „	0·5844 „	—0·0004	—0·07

Annak eldöntésére, hogy a fentiek szerint előállított BaSO<sub>4</sub>-csapadék higroszkópos-e vagy sem, egyik kísérletünkben (III. sz. táblázat) ismert súlyú csapadékos oldatot kevés vízzel átnedvesítve, alkohollal kezeltünk. Ezután háromszor 15 percig, sőt egy kísérletben (IV. sz. táblázat) 3 órán át nedves levegőt szívátunk át rajta. Az így kezelt

csapadékot végül még 2 órán át 130 C<sup>0</sup>-on szárítottuk. Gyakorlatilag súlyváltozás nem volt megállapítható. Így a közölt eljárás jól alkalmazhatónak bizonyult. Itt kell megemlíteni, hogy a megadott eljárás szerint előállított BaSO<sub>4</sub>-csapadék súlya korrigálásra szorul s a *Winkler* által közölt 1·006 korrekciós szorzószámot feltétlenül alkalmaznunk kell. Ezzel szemben, ha tiszta — idegen ionoktól mentes! — kénsavat választunk le BaCl<sub>2</sub>-oldattal, a csapadék súlyát nem kell korrigálnunk.

## III. táblázat.

BaSO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya.			A szárítás módja.	
nedves levegő			15' — CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> — 130 C <sup>0</sup>
15'	további 15'	további 15'		
0·2982 g	0·2983 g	0·2982 g	0·2983 g	0·2983 g

## IV. táblázat.

BaSO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya.		A szárítás módja.	
15' — CaCl <sub>2</sub>	nedves levegő		2 <sup>h</sup> — 130 C <sup>0</sup>
	15'	további 15'	
0·3234 g	0·3234 g	0·3234 g	0·3234 g

Gyakorlati szempontból fontos, hogy a BaSO<sub>4</sub> meghatározás után hogyan tisztítsuk ki a szűrőtölcsért. Mindenekelőtt vízzel amennyire lehet kimossuk, majd a szívópalackra erősítve, 3—4-szer 2—3 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat szívattunk át rajta. Ezután forró desztillált vízzel mossuk, amíg a mosóvíz SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-reakciót már nem ad. Az egész művelet 5—10 perc időt vesz igénybe. A még nedves szűrőt ezután alkohollal öblítjük, majd 15 percig élénken szívattuk. Ezzel a szűrőtölcsér ismét használatra kész állapotban van.

**Kísérletek AgCl-al.** A csapadék előállítása *Winkler* előirata szerint történik.

A 0·01—0·40 g Cl<sup>-</sup>-tartalmú s 5 cm<sup>3</sup> n. HNO<sub>3</sub>-al megsavanyított 100 cm<sup>3</sup> folyadékhoz 200 cm<sup>3</sup>-es pohárban, hidegen, csekély fölöslegben 5% AgNO<sub>3</sub> oldatot adunk. A csapékos oldatot 1 órára sötét helyre tesszük, majd forrásig melegítjük. Az AgCl-csapadékot 12 óra múlva visszük a szűrőre, miután az oldat tisztáját már leszűrtük. A csomókba összeálló csapadékot a mosóvíz első részletében, kis tollseprű segítségével jól szétkeverjük s így visszük a szűrőre. Mosófolyadéknak 50 cm<sup>3</sup>, 2—3 csepp tömény HNO<sub>3</sub>-al savanyított, majd 50 cm<sup>3</sup>, 1 cm<sup>3</sup> jégcettel savanyított vizet használunk. A jól leszívott csapadékot a BaSO<sub>4</sub>-nál leírt módon alkohollal öblítve szárítjuk. Mint az V., VI. és VII. számú táblázatokból kitűnik, az AgCl-csapadék is már 15 perc szárítás után súlyállandó. A csapadék súlya gyakorlatilag akkor sem változik, ha 3 órán át nedves levegőt szívattunk át rajta. Ha a csapadék súlya meghaladja a 0·5 g-ot, a szárítás (a levegőárammal való átszívás) idejét 1/2 órára növeljük.

V. táblázat.

AgCl-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.			$\Delta$	
15' —CaCl <sub>2</sub>	további 15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>	g	%
0·0393 g	0·0393 g	0·0393 g	—	—
0·2582 „	0·2583 „	0·2582 „	—0·0001	—0·04
—	1·0360 „	1·0354 „	—0·0006	—0·06

VI. táblázat.

AgCl-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.				
nedves levegő			15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>
15'	további 15'	további 15'		
0·2664 g	0·2658 g	0·2658 g	0·2658 g	0·2658 g

VII. táblázat.

AgCl-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.				
15' —CaCl <sub>2</sub>	nedves levegő		2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>	
	15'	további 15'		
0·2658 g	0·2660 g	0·2660 g	0·2658 g	

Az AgCl tartalmú szűrőtölcsért a következőképpen tisztítjuk ki. A lehetőség szerint vízzel kimossuk, azután a szívópalackra erősítve 3-szor 3—5 cm<sup>3</sup> forró, mintegy 50 %-os HNO<sub>3</sub>-at, végül forró vizet szívatunk át rajta az Ag-reakció eltűnéséig. További eljárás ugyanaz, mint ahogyan a BaSO<sub>4</sub>-nál leírtuk.

**Kísérletek MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O-al.** A kísérleteinkhez használt MgH<sub>4</sub>NPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O csapadékot foszforsav, illetve magnézium meghatározások kapcsán *Winkler* eljárásai szerint választottuk le.

**A foszforsav leválasztása MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O alakjában.** A 200 cm<sup>3</sup>-es pohárban levő 100 cm<sup>3</sup>, mintegy 0·1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalmú oldatban 2·5 g NH<sub>4</sub>Cl-ot oldunk. A 80—90 C<sup>o</sup>-ra felmelegített folyadékhoz először 10 cm<sup>3</sup> 10 %-os NH<sub>3</sub>-oldatot, majd állandó keverés közben kb. 0·5 cm<sup>3</sup> magnéziumsó-oldatot (10 g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O és 5 g NH<sub>4</sub>Cl, 100 cm<sup>3</sup>-re) csurgatunk. A kezdetben pelyhes csapadék rövid idő alatt kristályossá válik. Most vékony sugárban további 9·5 cm<sup>3</sup> magnéziumsó-oldatot elegyítünk a csapadékos folyadékhoz. A kristályos csapadékot 24 óra múlva, előre megszáritott és megmért szűrőre gyűjtjük. A mosófolyadék 50 cm<sup>3</sup> 1 %-os NH<sub>3</sub>-oldat. Miután a csapadékot jól leszívatta, alkohollal leöblítettük, azt a BaSO<sub>4</sub>-nál leírt módon szárítjuk és mérjük.

Ha szerves vegyületek, vagy gyógyszeres keverékek foszfortartalmát akarjuk meghatározni, a vizsgálati anyagot előzőleg el kell roncsolni. Ezt legkönnyebben tömény H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és foszforsavmentes, tömény H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keverékével végezhetjük el, *Schulek* és *Villecz* szerint. (Nagyobb mennyiségű — 5—10 g — szénhidrát elroncsolásánál elő-

szőr mintegy 100 cm<sup>3</sup> 20%-os HNO<sub>3</sub>-al oxidáljuk az anyagot, 2 literes lombikban. Ha a reakció lezajlott, a roncsolást 300 cm<sup>3</sup>-es Kjeldahl-lombikban, kb. 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-al és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-al fejezzük be.) Mivel a foszforsav meghatározását a sok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zavarja, azért annak legnagyobb részét el kell távolítani. Ezt célszerűen platinacsészében végezhetjük el óvatos melegítéssel és fűvátással. A Kjeldahl-lombikban való tartós hevítést kerüljük, mert a foszforsavnak az üveganyagba való behatolása jelentékeny hibát okozhat. (*G. Vastagh.*) A foszforsav elpárolgása, vagy a tömény H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-el való hevítésnél pirofoszforsav képződése — mint azt többen állítják — nem állapítható meg. (*G. Vastagh.*) Harmadosztályú fémek (Fe, Mn stb.) jelenlétében, ami gyógyszerkészítmények vizsgálatánál gyakori eset (Syr. hypophosphorus Ph. Hung. IV.) molibdén lecsapást is közbe kell iktatnunk. Ehhez a következő reagensek szükségesek: Ammóniummolibdát oldat (tapasztalataink szerint célszerű mindig használatkor készíteni), 3·5%-os ammóniumnitrátoldat és 25%-os salétromsav. A leválasztáshoz szükséges mennyiségek *Winkler* szerint a következők:

g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 50 cm <sup>3</sup> -ben	Ammónium- molibdát g	Használatkor kevés H <sub>3</sub> N segítségével oldva cm <sup>3</sup> vízben	Ammóniumnitrát oldat cm <sup>3</sup>	Salétrom- sav cm <sup>3</sup>
0·12	6	50	50	20
0·06	3	50	40	15
0·03	1·5	50	30	10
0·01	0·75	10	20	10
0·001	0·30	10	15	5

A kb. 50 cm<sup>3</sup> oldathoz hozzáadjuk az előírt mennyiségű ammóniumnitrát oldatot és salétromsavat, forrásig melegítjük és vékony sugárban hozzáengedjük az ugyancsak forró ammóniummolibdát oldatot. A sárga csapadékot a folyadék teljes kihűlése után, papírszűrőre gyűjtjük, majd 1% ammóniummolibdátot és 1% salétromsavat tartalmazó vízzel mossuk. A csapadékot ezután 15 cm<sup>3</sup> 10%-os NH<sub>3</sub>-ban oldjuk, a szűrőpapírt s a poharat pedig 100 cm<sup>3</sup> 2·5%-os ammóniumklorid-oldattal mossuk le. Végül a forró oldatból 10 cm<sup>3</sup> magnéziumsó-oldattal választjuk le a foszforsavat, mint azt már fent leírtuk. Sok vas jelenlétében a molibdén leválasztásnál vas is kerül a csapadékba, azonban *Winkler* szerint egy második leválasztással vasmentes csapadékhoz juthatunk. (A csapadékot 10 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>N-al és vízzel 50 cm<sup>3</sup>-re oldjuk, a folyadékot felforraljuk és 20 cm<sup>3</sup> 25%-os hideg salétromsav hozzáadásával ismét leválasztjuk.)

**A magnézium leválasztása MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O alakjában.** A 100 cm<sup>3</sup> legfeljebb 0·05 g magnéziumot tartalmazó oldatot, miután 3 g ammóniumkloridot oldottunk benne, 200 cm<sup>3</sup>-es pohárban forrásig melegítjük. A 80–90 C° hőmérsékletű folyadékhoz 10 cm<sup>3</sup> 10%-os H<sub>3</sub>N-t, majd állandó keverés közben, vékony sugárban 10 cm<sup>3</sup> 10%-os dinátriumhidrofoszfát- (vagy ammóniumfoszfát-) oldatot csurgatunk. A kezdetben pelyhes, de rövid idő alatt kristályossá váló csapadékot ugyanúgy dolgozzuk fel, mint azt már fent leírtuk. A MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O csapadékkal végzet kísérleteink eredményét a VIII., IX., X. és XI. számú táblázatokban foglaltuk össze.

VIII. táblázat.  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ -meghatározások.

Sorszám	A csapadék súlya. A szárítás módja.		$\Delta$	
	15' — $CaCl_2$	további 2 <sup>h</sup> — $CaCl_2$	g	%
1.	0·1065 g	0·1065 g	—	—
2.	0·1078 „	0·1078 „	—	—
3.	0·1680 „	0·1679 „	—0·0001	—0·06
4.	0·1877 „	0·1877 „	—	—
5.	0·1886 „	0·1886 „	—	—
6.	0·2298 „	0·2296 „	—0·0002	—0·09
7.	0·4876 „	0·4877* „	+0·0001	+0·02

\* További 8 órás szárítás után a csapadék súlya 0·4880 g volt.

IX. táblázat.  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ -meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.			
nedves levegő			15' — $CaCl_2$
15'	további 15'	további 15'	
0·2629 g	0·2628 g	0·2627 g	0·2627 g

X. táblázat.  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ -meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.		
15' — $CaCl_2$	nedves levegő	
	15'	további 15'
0·2629 g	0·2629 g	0·2629 g

XI. táblázat.  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ -meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.				
15' — $CaCl_2$	laboratóriumi levegő ( $CaCl_2$ nélkül)		cc. $H_2SO_4$ -el szárított levegő	
	15'	további 15'	15'	további 3 <sup>h</sup>
0·2627 g	0·2627 g	0·2629 g	0·2625 g	0·2531 g

Amint a vizsgálat eredményeiből kitűnik, a magnéziumammóniumfoszfáthexahidrát-csapadék már 15 perces szivítás után súlyállandó. (VIII. táblázat.) A csapadék súlya nem változik akkor sem, ha 3 órán át nedves levegőt szivatunk át rajta. (IX. és X. táblázat.) Tömény kénsavval szárított levegőárammal történő huzamosabb szivításkor azonban a kristályos csapadék elmállik és súlyában jelentékeny csökkenés áll be. (XI. táblázat.)

A közölt eljárás különös előnye, hogy ebben az esetben is 2—3 magnézium-, vagy foszfátmeghatározás végezhető el ugyanazzal a szűrőtölcsérrrel, anélkül, hogy az előző csapadékot a szűrőről eltávolítottuk volna. Tisztítás céljából a szűrőtölcséret vízzel kimossuk, majd

$3 \times 5 \text{ cm}^3$  10%-os sósavat szívattunk át rajta. Ezután forró vízzel klordimentesre mossuk és alkohollal szárítjuk. (Lásd:  $\text{BaSO}_4$ ).

**Kísérletek  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -al.** A kalcium leválasztása szintén *Winkler* előírata szerint történik.

A  $100 \text{ cm}^3$  legfeljebb  $0.10 \text{ g}$  kalciumot tartalmazó semleges (metilvörös) oldatot  $3 \text{ g}$  ammóniumklorid és  $10 \text{ cm}^3$  n. ecetsav hozzáadása után  $200 \text{ cm}^3$ -es pohárban felforraltjuk. A folyadékhoz forrás közben (ne feledjünk el nikkellemezkét hozzátenni!) lecsapóbürettából, cseppenként  $10 \text{ cm}^3$  10%-os káliumoxalát- vagy  $20 \text{ cm}^3$  2.5%-os ammóniumoxalát-oldatot folytatunk s a csapadékos folyadékot 2–3 percig lassú forrásban tartjuk, majd óraüveggel lefedve félretesszük. 12 óra múlva (szükség esetén már kihűlés után) a  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ból álló csapadékot szűrőtölcsérrre visszük,  $50 \text{ cm}^3$  hideg vízzel mossuk, majd alkohollal s a  $\text{BaSO}_4$ -nál leírt módon szárítjuk és mérjük.

Ha a kalcium mint laktát, glukonát, laevulinát vagy laktobionát stb. van jelen, a leválasztás közvetlenül, tehát előzetes roncsolás nélkül elvégezhető. Nem zavar a foszfát és szulfát jelenléte sem. E körülménynek a mi esetünkben azért van jelentősége, mert ilyenformán különböző gyógyszerkeverékek kalcium-tartalma elhamvasztás, vagy salétromsavval, illetve perhidrol-kénsavval történt roncsolás nélkül az említett alkatrészek jelenlétében is meghatározható. Egy szűrőtölcséren jelen esetben is 2–3 csapadék mérhető. A szűrőt éppen úgy, de forró sósavval tisztítjuk, mint a magnéziumammóniumfoszfát esetében.

A  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -al végzett kísérleteket a XII–XIV. számú táblázatokban foglaltuk össze. Amint látjuk, a csapadék  $200 \text{ mg}$ -ig a közölt eljárás szerint 15 perc alatt kiszárítható. A  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gyakorlati értelemben véve nem higroszkópos. (XIII. és XIV. számú táblázat.) Ezzel szemben, ha csekély mértékben is, de huzamosabb szárításnál már  $100 \text{ C}^\circ$ -on elmálik.

XII. táblázat.

Calcium-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.			$\Delta$	
$\text{CaCl}_2$		$3^h - 100 \text{ C}^\circ$	g	%
15'	további 15'			
0.0339 g	0.0339 g	0.0337 g	—0.0002	—0.59
0.0660 „	0.0660 „	0.0659 „	—0.0001	—0.15
0.0997 „	0.0998 „	0.0995 „	—0.0002	—0.20
0.1986 „	0.1985 „	0.1983 „	—0.0003	—0.15
—	0.3990 „	0.3986 „	—0.0004	—0.10

XIII. táblázat.

Calcium-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.				
nedves levegő			$15' - \text{CaCl}_2$	$3^h - 100 \text{ C}^\circ$
15'	további 15'	további 15'		
0.2220 g	0.2183 g	0.2183 g	0.2183 g	0.2181 g



## XIV. táblázat.

## Calcium-meghatározások.

A csapadék súlya.		A szárítás módja.	
15' —CaCl <sub>2</sub>	nedves levegő		3 <sup>h</sup> —100 C <sup>o</sup>
	15'	további 3 <sup>h</sup>	
0·2180 g	0·2181 g	0·2183 g	0·2177 g

Itt kell megemlíteni, hogy, ha magnézium van jelen, az a kalcium leválasztása után, a mosóvízzel egyesített és felforralt szüredék-ből, 15 cm<sup>3</sup> 10%-os ammóniaoldat hozzáadása után — mint már leírtuk — szintén leválasztható.

**Kísérletek ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-al.** A ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-ból álló csapadék leválasztása *Winkler* előírása szerint a következőképen történik:

A 200-as főzőpohárba mért 100 cm<sup>3</sup> legfeljebb 0·10 g Zn-t tartalmazó és metilvörösrre éppen savanyú oldatban 2 g ammóniumkloridot oldunk. A forrásig melegített folyadékhoz állandó keverés közben, vékony sugárban 10 cm<sup>3</sup> 20%-os ammóniumfoszfát oldatot csurgatunk. A kezdetben pelyhekben leváló csapadék hamarosan kristályossá válik. 12 óra múlva (sürgős esetben kihülés után) a ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-ból álló csapadékot megfelelően előkészített szűrőre gyűjtjük, 50 cm<sup>3</sup> ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-al telített vízzel mossuk és a BaSO<sub>4</sub>-nál leírt módon szárítjuk.\* Mint a kísérletek mutatják, a csapadék már 15 perces, telített CaCl<sub>2</sub>-oldaton átvezetett levegőárammal történt szívatas után súlyállandó. A ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> nem higroszkópos és 130 C<sup>o</sup>-on is állandó súlyú.

## XV. táblázat.

ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.		Δ	
15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>	g	%
0·0517 g	0·0517 g	—	—
0·1041 „	0·1043 „	+0·0002	+0·19
0·2082 „	0·2082 „	—	—
0·3114 „	0·3114 „	—	—

## XVI. táblázat.

ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya.		A szárítás módja.		
nedves levegő			15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>
15'	további 15'	további 15'		
0·2569 g	0·2536 g	0·2535 g	0·2535 g	0·2534 g

\* Gyógyszerkészítmények vizsgálatánál, ha cinkoxid-tartalmú kenőcsök Zn-tartalmát akarjuk meghatározni, a vizsgálati anyagot porcellán tégelyben óvatosan elhamvasztjuk, a maradékot kiizzítjuk és mérjük. Amennyiben az izzítási maradékot tovább óhajtjuk vizsgálni, úgy azt kevés híg (5%-os) sósavban oldjuk, majd feleslegben 10%-os ammóniával elegyítjük. A megsűrűt oldatot sósavval éppen megsavanyítjuk és a Zn-t 20%-os ammóniumfoszfát-oldattal leválasztjuk. A cinkoxid-tartalmú hintőporokat 5%-os sósavval vonjuk ki, az oldatot leszűrjük, majd főlös ammóniával való elegyítés után ismét szűrjük. A sósavval éppen megsavanyított oldatban a Zn-t — a már ismert módon — ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> alakjában határozzuk meg.

## XVII. táblázat.

ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya.		A szárítás módja.	
15' —CaCl <sub>2</sub>	nedves levegő		2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>
	15'	további 3 <sup>h</sup>	
0.2537 g	0.2537 g	0.2537 g	0.2534 g

Ugyanazon a szűrőtölcséren itt is 2—3 Zn-meghatározás végezhető el egymás után, feltéve, hogy a csapadékok összsúlya 0.5 g-nál nem több. A szűrőtölcsér tisztítása a CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-nál közölt módon történik.

**Vizsgálatok PbSO<sub>4</sub>-al.** Az ólomszulfátot *Winkler* szerint a következőképpen választjuk le:

A mintegy 100 cm<sup>3</sup> oldatot, melynek ólomtartalma a 0.5 g-t ne haladja meg, 200 cm<sup>3</sup>-es pohárban 1 cm<sup>3</sup> n. salétromsavval meg-savanyítjuk és forrásig melegítjük. Most vékony sugárban és állandó keverés közben, 10 cm<sup>3</sup> 10%-os ammóniumszulfát-oldattal elegyítjük. 12 óra múlva (szükség esetén már kihűlés után) a leválasztott ólomszulfátot szűrőre gyűjtjük és 50 cm<sup>3</sup> ólomszulfáttal telített vízzel, vagy ugyanannyi 50%-os alkohollal mossuk. A 96%-os alkohollal is mosott csapadékot végül a BaSO<sub>4</sub>-nál közölt módon szárítjuk és mérjük.

Ólomtapasz, vagy ólomkenőcs esetében a kis papírdarabkára lemért kb. 0.5 g-nyi vizsgálati anyagot 100 cm<sup>3</sup>-es Kjeldahl-lombikban 4—5-ször 5 cm<sup>3</sup> 50%-os salétromsavval kb. 2 cm<sup>3</sup>-re befőzzük. Forralásnál, a kellemetlen lökdösés elkerülése végett egy üvegyöngyöt teszünk a lombikba. Ezután a reakciós keverékhez 2 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat és 5 cm<sup>3</sup> foszforsavmentes 30%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oldatot csurgatunk. A heves reakció lezajlása után a lombik tartalmát a kénsavgőzök megjelenéséig hevítjük. Ha a reakciós folyadék barna, úgy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oldat kis részleteivel (kb. 2 cm<sup>3</sup>) megismételjük a lefőzést s ezt addig folytatjuk, míg a kénsav a savgőzök megjelenése után is víztiszta marad. Most a lehűtött lombik tartalmát 200 cm<sup>3</sup>-es pohárba öntjük, az ólomszulfátot néhányszor kevés (2 cm<sup>3</sup>) vízzel átöblítjük s a csapadékos folyadékot kb. 100 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük. 12 óra múlva a csapadékot — mint már említettük — szűrőre gyűjtjük, szárítjuk és mérjük. Ólomecetnél a 200 cm<sup>3</sup>-es pohárba mért folyadékot 2 cm<sup>3</sup> tömény kénsavval melegítjük vízfürdőn, míg az ecetsav szaga már nem érezhető, vagy szabad lángon a kénsavgőzök megjelenéséig melegítjük, majd kb. 100 cm<sup>3</sup> vízzel feltöltjük. A továbbiakban a fentiek szerint járunk el.

Az ólomszulfáttal végzett vizsgálatok eredményei a XVIII—XX. sz. táblázatokban találhatók. Amint ezekből látjuk, az ólomszulfát-csapadék, a már ismert módon, 15 perc alatt kiszáritehető. A csapadék súlya nem változik akkor sem, ha 3 órán át nedves levegőt szívattunk át rajta, vagy 2 órán át 130 C<sup>o</sup>-on szárítjuk.

XVIII. táblázat.

PbSO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.		A	
15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>	g	%
0.1011 g	0.1013 g	+0.0002	+0.19
0.2704 „	0.2704 „	—	--
0.3040 „	0.3040 „	—	—
0.5176 „	0.5178 „	+0.0002	+0.04

XIX. táblázat.

PbSO<sub>4</sub>-meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.				
nedves levegő			15' —CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>
15'	további 15'	további 15'		
0.1549 g	0.1549 g	0.1549 g	0.1550 g	0.1550 g

XX. táblázat.

PbSO<sub>4</sub> meghatározások.

A csapadék súlya. A szárítás módja.			
15' CaCl <sub>2</sub>	nedves levegő		2 <sup>h</sup> —130 C <sup>o</sup>
	15'	további 3 <sup>h</sup>	
0.2450 g	0.2451 g	0.2452 g	0.2451 g

Az ólom-szulfát-tartalmú szűrőtölcsért éppen úgy tisztítjuk, mint a kalcium-meghatározásnál már leírtuk.

**Vizsgálatok Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-al.** A legfeljebb 0.20 g Bi-t tartalmazó oldathoz 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban annyi 10%-os ammónia-oldatot csepegtetünk, hogy megzavarosodjék, majd annyi 10%-os sósavat, hogy éppen feltisztuljon. Az így előkészített oldatot 5 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavval megsavanyítjuk, mintegy 50 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük és 1 g ammóniumkloridot oldunk benne. Ezután a folyadékot forrásig melegítjük és kihúzott üvegcső segítségével, kihülésig kénhidrogént vezetünk át rajta. Célszerű, ha a gáz-átvezetés idejére a lombikot fekete kendővel letakarjuk, vagy pedig az egész műveletet átfűrt tetejű papírdobozban végezzük el. A gázbevezetés megszüntetése után a lombikot dugóval jól elzárjuk és 12 órára sötét helyre tesszük. Ennek letelte után először a folyadék tisztáját öntjük a szűrőtölcsérré s csak azután a felkevert csapadékot. Ritkán bár, de előfordul, hogy a csapadékból nyomok átmennek a szűrőn, ezért jó, ha a szűrlet első tiszta részletét a szívópalackból már előre kiöntjük, így a zavaros részletet megegyeszer a szűrőre vihetjük. A csapadék összegyűjtésére tollseprőt használunk legtöbbször felesleges. A Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ből álló csapadékot 5 cm<sup>3</sup>-es részletekben, 50 cm<sup>3</sup> forró vízzel mossuk. Itt előnyös, ha a csapadékot közben kis üvegpálcika segítségével jól felkeverjük; a szűrés így lényegesen meggyorsul. A jól leszívott csapadékot most két ízben 5 cm<sup>3</sup> alkohollal mossuk, majd 10 percig élénken szívatjuk. Ezután 5 cm<sup>3</sup> frissen desztillált széndiszulfidot

öntünk a tölcésérbe, a csapadékot jól felkeverjük s a  $\text{CS}_2$ -t szívás nélkül, szükség esetén gyengén megszáritva lecsepegni hagyjuk. Ezt még egyszer megismételjük. Most 10 percig élénk levegőáramot szívunk át a csapadékon. — A továbbiakban a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -csapadékot is ugyanúgy mossuk alkohollal stb., mint azt a  $\text{BaSO}_4$ -nál leírtuk. Az itt közölt eljárás alkalmas a bizmútnak cink mellett való meghatározására is.

A  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -al végzett kísérletek a XXI. és XXII. számú táblázatban találhatók.

XXI. táblázat.

 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -meghatározások.

Sorszám	A csapadék súlya. A szárítás módja.		$\Delta$	
	15' — $\text{CaCl}_2$	2 <sup>h</sup> — 130 C°	g	%
1.	0·0534 g	0·0540 g	+0·0006	+1·12
2.	0·1078 „	0·1091 „	+0·0013	+1·21
3.	0·1099 „	0·1103 „	+0·0004	+0·36
4.	0·1620 „	0·1638 „	+0·0018	+1·11
5.	0·1631 „	0·1644 „	+0·0013	+0·80
6.	0·1670 „	0·1672 „	+0·0002	+0·12
7.	0·2843 „	0·2851 „	+0·0008	+0·28

XXII. táblázat.

 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -meghatározások.

Sorszám	A csapadék súlya.				A szárítás módja.		
	40' nedves levegő	$\text{CaCl}_2$			130 C°		
		20'	további 15'	további 30'	1 <sup>h</sup>	további 2 <sup>h</sup>	további 3 <sup>h</sup>
1.	0·1209 g	0·1079 g	0·1079 g	0·1079 g	—	0·1095 g	0·1103 g
2.	—	0·1631 „	—	—	0·1644 g	0·1664 „	0·1672 „

A vizsgálati eredmények mutatják, hogy a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  15—20 percen belül, a közölt eljárással könnyen kiszárítható. Nedves levegővel szemben azonban érzékenynek látszik, mivel adszorpció útján vizet képes megkötni. 130 C°-on történő huzamosabb szárításnál a csapadék súlya növekszik. Ezt a jelenséget a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  könnyen oxidálható volta magyarázza. Valószínűleg ezzel függ össze, hogy a XXII. sz. táblázatban az 1. sz. csapadéknál 0·9 mg, a 2-nál 1·5 mg súlygyarapodás áll elő. Mind e vizsgálatokból végeredményben azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -csapadék alkoholos mosása után csak klórcalcium oldaton átvezetett levegőárammal szárítható.

Egy szűrőtölcséren csak egy  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -meghatározást végezhetünk el. Tisztításnál a vízzel kiöblített szűrőtölcsért kis (25 cm<sup>3</sup>-es) pohárkába állítjuk és kb. 5 cm<sup>3</sup>, mintegy 3% szabad brómot tartalmazó, 20%-os sósavat öntünk bele. Ha a brómsósav a szűrőn átcepegett, azt a szívópalackra helyezük és forróvízzel kloridmentesre mossuk. A szűrőtölcsérnek e kezelés után még gyakran kellemetlen szaga van. (Kénbromid?) Ebben az esetben még kevés 10%-os nátronlúggal szívhatjuk át, majd vízzel alkálimentesre mossuk.

**Vizsgálatok HgS-al.** A higany leválasztása célszerűen a következőképpen végezhető:

A vizsgálati anyagot, melynek higanytartalma 0.20 g-nál lehetőleg nem több, 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba mérjük. Feloldás után, ha szükséges, 10%-os ammóniával semlegesítjük, majd 10—25 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavval megsavanyítva, vízzel mintegy 50 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük, végül 1 g ammóniumkloridot oldunk fel a folyadékban. A lombik tartalmát azután forrásig melegítjük és H<sub>2</sub>S bevezetésével a higanyt, mint szulfidot leválasztjuk. A továbbiakban úgy járunk el, mint a Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-nál. A használt szűrőtölcsér tisztítása is ugyanúgy történik, mint a Bi-meghatározásnál. A XXIII. és XXIV. sz. táblázatokban összefoglalt vizsgálati eredményekből kitűnik, hogy a HgS-ből álló csapadék klórkalciummal szárított levegőárammal történő szivattal már 15 perc múlva eléri súlyállandóságát és akkor sem változik lényegesen, ha még 2 óráig 130 C<sup>o</sup>-on szárítjuk. Ha azonban a 130 C<sup>o</sup>-on való szárítás idejét további 5 órával meghosszabbítjuk, a súlycsökkenés már 0.5—0.6 mg-ot tesz ki. Nedves levegővel való átszivattal a csapadék súlya növekszik.

XXIII. táblázat.

HgS-meghatározások.

A csapadék súlya - A szárítás módja		Δ	
15' — CaCl <sub>2</sub>	2 <sup>h</sup> — 130 C <sup>o</sup>	g	%
0.0610 g	0.0611 g	+0.0001	+0.16
0.0634 „	0.0634 „	—	—
0.0637 „	0.0637 „	—	—
0.1264 „	0.1263 „	—0.0001	—0.08
0.1267 „	0.1269 „	+0.0002	+0.16
0.1282 „	0.1280 „	—0.0002	—0.16
0.1904 „	0.1903 „	—0.0001	—0.05
0.1907 „	0.1906 „	—0.0001	—0.05

XXIV. táblázat.

HgS-meghatározások.

A csapadék súlya.			A szárítás módja				
nedves levegő			CaCl <sub>2</sub>			130 C <sup>o</sup>	
20'	további 20'	további 20'	20'	további 20'	további 1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup>	további 5 <sup>h</sup>
*	0.1451 g	0.1449 g	0.1441 g	0.1441 g	—	0.1438 g	0.1435 g
*	0.2024 „	0.2180 „	0.2170 „	—	0.2170 g	0.2168 „	0.2165 „

\* A szűrőtölcsér falára harmat csapódott le, ezt letörölve folytattuk a szivattal.

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk tehát, hogy az itt közölt, nagyobb részben *Winkler* által kidolgozott eljárások szerint leválasztott BaSO<sub>4</sub>, AgCl, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> és HgS nem higroszkóposak. Ezért *D. Balarew*-nek a *Winkler*-féle súlyanalitikai eljárásokról nyilvánított lesújtó kritikáját alaptalannak

kell tekintenünk. A mérés *Winkler* által követett elve helyes és észszerű. A fent említett vegyületek, mint a súlyanalízisben frissen leválasztott csapadékok igen könnyen és rövid idő alatt kiszáríthatók, illetve állandó súlyra hozhatók, ha azokat 96%-os alkohollal való leöblítés után telített  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldaton átvezetett levegőárammal 15 percig élénken szívatjuk. Az alkoholos öblítésnek minden esetben a csapadék gondos felkeverésével kapcsolatban kell történnie. Az így szárított csapadék súlya (a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  és  $\text{HgS}$  kivételével) nedves levegővel való huzamosabb szívatás után sem változik. Az átszívatott levegőárammal szárított  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  súlya akkor sem változik, ha azokat még huzamosabb ideig  $130^\circ\text{C}$ -on, a  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t pedig  $100^\circ\text{C}$ -on tartjuk. A  $\text{HgS}$ -nak 5 órán át  $130^\circ\text{C}$ -on, illetve a  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -nak huzamosabb ideig  $100^\circ\text{C}$ -on való szárításánál észlelhető súlycsökkenése észrevehető bár, de gyakorlatilag mégis jelentéktelen. (A súlycsökkenés oka a csapadék egy részének elillanása, illetve elmálása.) A  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  súlya  $130^\circ\text{C}$ -on való huzamosabb szárításnál oxidáció következtében kissé növekszik. A  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pedig, ha hosszabb ideig száraz (tömény kénsavval szárított) levegőt szívatunk át rajta, elmálik.

Egyébként az itt-ott tapasztalt súlyváltozások nem haladják meg a mérési hibákat.

A fentiekben már leírtuk, illetve bemutattuk a súlyanalitikai szempontból legmegfelelőbb alaku és nagyságu G 3 finomságu szűrőtölcsért\*, a hozzátartozó mérőedénykével és szárító készülékkel együtt. A szárításnál, a levegőáramnak telített  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldaton való előzetes átvezetése — bár tanácsos —, de egyes esetekben — a  $\text{MgH}_4\text{N} \cdot \text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kivételével — el is hagyható. Hasonlóképpen nem okoz az sem számottevő hibát, ha a  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldat történetesen nem telített. Általában azonban mindenesetre tanácsos a csapadék súlyállandóságáról megismételt szívatás és mérés útján meggyőződni.\*\*

Mindent összevetve tehát, fejtegetéseinkből végeredményben azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ahol a csapadék szárítása át-

\* *Összefoglaló útmutatás a kehelytölcsérek tisztításához.*

A szűrőtölcsért használat után vízzel kimossuk és ruhával megtörüljük. Ezután a szivópalackra helyezve

$\text{BaSO}_4$	esetében	$3 \times 5 \text{ cm}^3$	tömény kénsavat,
$\text{AgCl}$	"	"	forró, 50%-os salétromsavat,
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	"	10%-os sósavat,
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	"	"
$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$	"	"	"
$\text{PbSO}_4$	"	"	" szívatunk át rajta.
$\text{Pb}_3\text{S}_3$	"	$5 \text{ cm}^3$ kb.	3%-os brómot tartalmazó, 20%-os sósavat
$\text{HgS}$	"	5	" " " " "

csepegtetünk át a szűrőn, szívatás nélkül.

Végül a szűrőtölcsért minden esetben forró vízzel több esetben átszívatjuk s annak tisztaságáról alkalmas reakcióval meggyőződnünk.

\*\* A legtöbb esetben valószínűleg tetszésszerű formájú G 3 jelzésű jénai üvegszűrőt is használhatunk, mérőedényke nélkül, esetleg kis üvegfedővel lefedve. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a csapadékok szűrhető volta függ a szűrőfelület nagyságától is. Éppen ezért ajánljuk kifejezetten az általunk leírt formájú szűrőtölcsérek alkalmazását.

vezetett levegőárammal lehetséges, mint a  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$  stb. esetében, ezt az eljárást, a kiizzítással szemben mindig előnyben részesítjük. A közölt eljárás ugyanígy fölöslegessé teszi a magasabb hőmérsékleten, szárítószekrényben való szárítást is. Mindenesetre megjegyezzük, hogy az elmondottak egyelőre csak a jelen értekezésben vizsgált csapadék-mennyiségekre vonatkoznak.

Az izzításos eljárás most már csak egyes mérési formákra korlátozódik, ahol az izzítás elkerülése még nem lehetséges.

## A szaccharóz kristálytani vizsgálata, VIII.\*

### Különböző eredetű ipari termékek.

Vavrinecz Gábor-tól.

Érk. 1940. IX. 14.

Némely kristályfajtának változatos alaku megjelenése igen sok kutatót foglalkoztatott, akik nagyszámú közleményben dolgozták fel a különböző helyekről származó és különböző paragenetikai körülmények között létrejött kristályokat. Így például a kén kristályalakját 69 természetes lelőhelyről 49 szerző írta le és 110 összalakzatot határozott meg<sup>2</sup>; a cerussitnak csak magyarországi előfordulásait 30 lelőhelyről 82 szerző említi és 207 kombinációt ismertet.<sup>4</sup> Hasonlóan kiterjedt irodalma van a pirit, galenit, szfalerit, rutil, anatász, brookit, kvarc, haematit, kalcit, azurit, földpát, turmalin, topáz, olivin, fluorit stb. kristályalakjának. Ezzel szemben a cukor, amely igen elterjedt gyáripar naponta több ezer vagonnyi mennyiségben állít elő s amelynek előállítása kiváltképpen kristályosítási művelet, aránylag igen csekély figyelemben részesült kristálytani szempontból. Jelen közlemény beszámításával önálló vizsgálatokat eddig nyolc szerző közölt, ezek között is majdnem a fele csak mások méréseit ismételte meg. A föld kerekiségén levő több ezer ipartelep (gyár, finomító, nádmalom, juharfőzde, stb.) a legkülönbözőbb körülmények között termeli ki a legkülönbözőbb alaku és viseletű szaccharózkristályokat. Ezeknek alaktani vizsgálata épp olyan kimeríthetetlen feladat, mint akár a pirit, kvarc vagy mézspát kristályainak tanulmányozása a föld összes lelőhelyeiről.

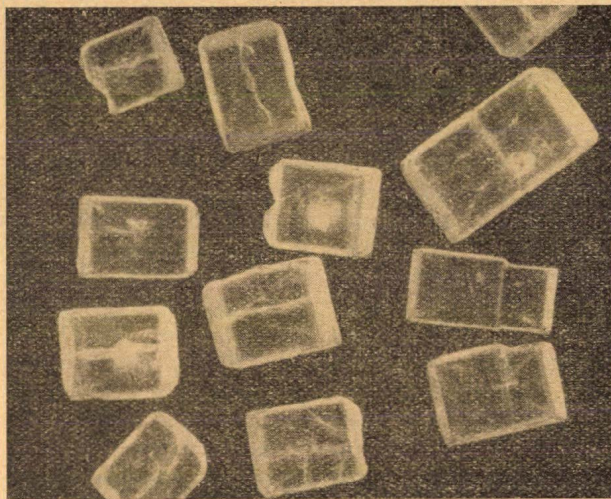
Alábbiakban 20 különböző nádcukor és 16 répacukor-minta vizsgálati eredményeit mutatom be. A kristálykészítmények statisztikai adatai az I. és II. táblázatban találhatók meg; célszerű a szöveg olvasása közben a táblázatok megfelelő rovatát a könnyebb megértés céljából figyelemmel kísérni.

\* Az előző közlemények helye: I. = M. Chem. F. **31**, 1925, 29—37 és 96, II. = no. **37**, 1931, 145—157; III. = no. **37**, 1931, 203—212; IV. = no. **39**, 1933; 40—49; V. = no. **42**, 1936, 124—138; VI. = D. Deutsche Zuckerind. **62**, 1937, 1153, **63**, 1938, 87 és 107; VII. = M. Chem. F. **43**, 1937, 176—187.

### I. Kristályok cukornádból (I. táblázat).

1. **Kristálycukor, Bulland, India.** Karbonatációs eljárással (a lémeszezése és rákövetkező szaturálás széndioxiddal) tisztított léből készült I. termék. A teljesen színtelen, tiszta szemek túlnyomó része egyszerű kristály. Ikek száma elenyészően csekély. Valamivel nagyobb számban található olyan egyszerűeknek látszó kristályok, amelyeknek közepén a III. véglappal  $c$  közel párhuzamos, homályos sáv látható (1. kép).

Az egyszerű kristályok nagy táblák. Az ikek a  $b$  tengely szerint erősen megnyúltak és az 1. típushoz (1. V. közlemény) tartoznak. Az 1. kép jobboldalán látunk három ikret ebből a készítményből. Karcusági hányadosuk (legalsó érték 0'52, átlag 0'58) a legkisebb az eddig megfigyelt cukorkristályok között. A  $d$  és  $q$  formákat az



ikreken mindig csak egy-egy lap képviseli. A harántsávós „egyszerű” kristályok emlékeztetnek a *Wulff*<sup>5,6</sup> által leírt, de mások által még nem igazolt 2. ikertörvény szerinti „iker” kristályokra. A *Wulff* által feltételezett ikertörvény szerinti ikek és a bullandi harántsávós kristályok között lényeges különbség van, mert itt a bal félprizma  $p$  alkotta élen néha beugrást találunk, amelyet  $q$  lapjai határolnak. Ez azonban a kristályok egyhajlású szfenoidos szimmetriájára vall, holott a *Wulff*-féle 2. ikertörvény a háromhajlású rendszer aszimmetriás osztályának feltételén alapszik. Ugyancsak a monoklinszimmetriának felelnek meg a többi egyszerű kristályok is, mert rajtuk  $q$  mindkét lapja rendszeresen fellép. Ezek a harántsávós kristályok tehát nem ikek, hanem, amint a nagyított fénykép tüzetes megtekintésekor kitűnik, olyan egyszerű egyedek, amelyek valami ok folytán közepükön a  $c$  lappal párhuzamosan megrepedtek, ill. megrepedeztek. Némelyik kristályon a repedés folytán hiány támadt és ennek helyén jött létre kedvező esetben a  $q$  lappal határolt beugrás, amilyent a kép közepe táján levő kristályon látunk.



A tiszta egyszerű kristályok teljes zárványmentességükkel tűnnek ki a többi kristálycukorminta közül és ezért nagyon alkalmasak többek között pontos sűrűségmeghatározásra. Piknométerben mért sűrűségük  $D_4^{20} = 1.5907$ .<sup>1</sup>

**2. Kristálycukor, Paelsakhi, India.** Karbonatációs tisztítással nyert léből; igen fényes és szépen fejlett szemek. Az egyszerű kristályok vastag táblái mindhárom tengely irányában közel egyforma méretűek. E zárványmentes szemek szintén alkalmasak pontos sűrűségmeghatározásra;  $D_4^{40} = 1.5914$ .<sup>1</sup> Említésre méltó az ikrek viszonylagos nagysága, ami a nádból származó termékeknél ritkán emelkedik 2 fölé. Az ikrek az I. típusozhoz tartoznak, mint a többi nádból származó cukorterméknél.

**3. Kristálycukor, In.-ashowrah, India.** Karbonatációs eljárással. Csupa egyszerű kristály, amelyek igen vastag táblákat képeznek; ennek következtében  $c$  és  $p'$  nagysági száma a legmagasabb értékeket mutatja. Az összes kristályon csupán egy összalakzat fordul elő, így ez az egyébként egyenetlen szemcséjű cukorminta alaktanilag nem változatos.

**4. Kristálycukor, Burhwal, India.** Szulfítációs eljárással (a megszéleszt kénezés követi) tisztított levekből. A minta többségét ikerkristályok képezik. Az ikreken és egyszerűeken ugyanazok a kristályalakok lépnek fel.

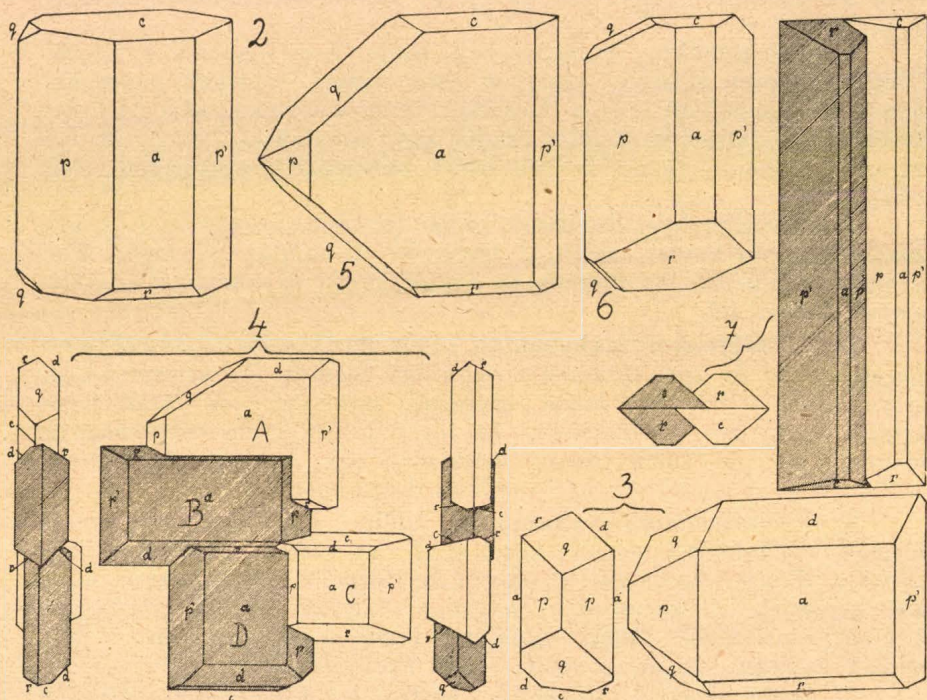
**5. Kristálycukor, Maharastas, India.** Szulfítációs eljárással nyert fényes, tiszta és igen egyenetlen nagyságú szemek. Az egyszerű kristályok minden irányban közel egyforma méretűek; az ikrek lapos táblák, amelyeken  $a$  uralkodik. Az ikrek viszonylagos súlya nagyon alacsony, amit a táblák vékony volta idéz elő. Az egyszerű kristályokon  $d$  és  $q$  néha csak egy-egy lappal szerepel.

**6. Kristálycukor, Bahampore, India.** Rendkívül aprószemű termék, szulfítációs levekből; közel egyforma számú egyszerű és ikerkristály alkotja. Az összes kristályok egyformán négyzetalakú táblákat képeznek. A keresztmetszeti hányados eszerint 1 körül mozog. Az egyszerű kristályok táblái vastagok, ezzel összefüggésben a  $cpp'$  alakok nagysági számai is magasabbak a rendesnél.

**7. „Rab“-kristály, Barrielly, India.** A „khandsari“ eljárással készült. Ez a kezdetleges, ősi gyártási mód ma már csak a kisméretű, régi nádmalmokban dívik. A cukornád kisajtolt levét „bhindi“ vagy „denla“ nevű (*Hibiscus* nembeli) növények friss hajtásainak nyálkás kivonatával és „sajji“-val (nyers szóda és glaubersó keveréke) derítik, majd ülepités után nyitott serpenyőkben besűrítik nagy túltelítettségi fokra. A szirupot „nand“-okba (agyagedény) merítik, itt szellőztetéssel gyorsan lehűtik, mire a cukor igen apró kristályokban kiválik. Teljes lehűlés után kézi pörgettyűn a szirupot elválasztják. A termék piszkos-sárgásfehér, porszerűen finomszemcséjű anyag. A szemek túlnyomó része csomós, aránylag kevés egyszerű kristály és közötté néhány iker. A kristályok felületének egyenetlenségei meg a rájukragadt még apróbb kristályok a kristályalakok meghatározását nagyon megnehezítik. Az egyszerű és ikerkristályok aránya is csak hozzávetőleg állapítható meg. Az egyszerű kristályok oszlopokhoz hason-

lók, amelyeken a prizmalapok  $pp'$  uralkodnak (2. kép), úgy hogy  $a$  néha háttérbe szorul. Feltűnő, hogy  $q$  aránylag ritkán lép fel. Az ikrek az I. típusoz tartoznak és lapos oszlopokat képeznek a  $c$  tengely szerint. Viszonylagos nagyságuk, valamint karcusági hányadosuk csak becsléssel határozható meg.

**8. Kandisz, Bilari, India.** Szintén a khandari-eljárással készült. Az eljárás csak annyiban módosul, hogy a derített és megfelelő fokra besűrített levét agyagedényekbe töltik és lassú, egyenletes lehülés céljából pamuttal szigetelik. Néhány nap múlva, mikor a lehülés teljes, a felső kristály-kérget áttörik, az anyaszirupot kiöntik és a



cukrot a napon szárítják. Ezután az edényeket széttörik s a kristályokat kiválogatják. Az eljárás kezdetlegessége rányomja bélyegét a termékre. Bár a kristályok meglehetősen színtelenek, felületük igen egyenetlen és fejlődésüket a szomszédos kristályegyedek erősen megzavarták; a lé sajátos összetétele pedig egész sajátosságos és eddig nem tapasztalt viselet létrejöttét idézi elő. A kristályok kiképződése különféle: egyszerű kristályok mellett I. típusú és rejtett (II.-x. típusú) ikrek fordulnak elő, de találunk egy négyes ikret is. A fellépő kristályalakok tízféle összalakzatot alkotnak, a termék tehát nagy formagazdagságot árul el. A nagyságbeli kifejlődés is tág határok között mozog. A kristályok felülete a rászáradt sziruptól meg a sok rá- és átnőtt kristályegyedtől egyenetlen.

Az egyszerű kristályok vastag táblák, néha erősen a *b* tengely irányában megnyúlva, néha inkább négyzetalakuak. Többnyire a bal póluson (a *b* tengely bal végén) nőttek fel. Némely egyszerű kristálynak látszó egyed táblája a *c* tengely irányában is erősebben fejlett; tüzetesebb vizsgálatnál rájövünk, hogy itt rejtett ikerrel van dolgunk. A fellépő kristályalakok közül *d* többnyire csak egy lappal lép fel, *c* egyik lapja szintén erősen visszafejlődött vagy egészen eltűnt. E két jelenség rendszerint egyszerre mutatkozik a *c* tengely két végén s az ilyen kristályok igen különös, a triklin rendszerre emlékeztető szimmetriát (azaz: aszimmetriát) mutatnak (3. kép).

Az I. típusú ikrek rendszerint a *c* tengely végével nőttek fel és ilyenkor a *b* tengely irányában erősebben megnyultak. Az ikreken kevesebb összalakzat és kevesebb kristályalak észlelhető, mint az egyszerű kristályokon. Az ikrek egyik egyedén *c* egyik lapja erősen visszafejlődött avagy teljesen hiányzik; ez a jelenség olykor mindkét egyedre kiterjed. A *c* hiányzó lapjának helyét ilyenkor az erősebben kifejlődő *d* foglalja el és ugyanazt a triklin jelleget kölcsönzi az egyednek, amit az egyszerű kristályoknál már láttunk.

A II.-sz. típusú, avagy rejtett ikrek vékonyabb, négyzetalakú táblákat képeznek, amelyeken *c* csak egy lappal lép fel s így a nagyobbik (külső) egyén itt is aszimmetriát árul el. A *c* lap szerepét ilyenkor mindig a rendesnél erősebben kifejlődött *d* pótolja. A rejtett ikrek mindig a *c* tengely végén nőttek fel.

A szaccharóz kristályai között négyes ikerről az irodalomban még nem találunk említést. A *Wulff*<sup>6</sup> által lerajzolt hármás, négyes ikrek csak az ő elképzelésében ikrek, mert ezeknek tartja a párhuzamos összenövésű egyedeket, amelyeken *q* lapjai háromszor vagy négyszer ismétlődnek. Ő a szaccharózt a triklin rendszer pedionos (aszimmetriás) osztályába sorolja, hogy a *q* formának néha csak *egy* lappal való fellépését megmagyarázhassa. De ez esetben a *q*-nak egyszerű kristályokon mindig csak egy lappal kellene megjelennie; ha két lappal van jelen, akkor már — szerinte — ikerrel állunk szemben. Tehát amit mi közönségesen egyszerű kristálynak tartunk, az, ha *q* két lappal van jelen, *Wulff* 2. ikertörvénye szerint iker.

A bilari-i négyes iker törvénye ugyanaz, mint az eddig leírt I., II. és III. típusú ikreké, csupán az összenövés helye más: az egyedek nem egymás mellett, hanem egymás fölött és részben oldalt állanak (4. kép). A négy egyén kifejlődése nem egyforma, az alul levők a felnövés és a szomszédos kristályok miatt zavart kifejlődésűek. A négy egyedben nem lépnek fel mindig ugyanazok a kristályalakok és nem mindig teljes lapszámmal. A meghatározott kristályalakok és lapjaik száma a következő:

egyed jele:	kristályalakok:							az egyed állása:
	a	c	p	p'	d	r	q	
A	2	1	2	2	1	2	1	←
B	2	1	2	2	2	2	—	→
C	2	1	2	2	2	2	—	←
D	2	1	2	2	2	2	1	→

Amint látjuk,  $c$  következetesen csak egy lappal lép fel; a fel-lépés helye A és D egyednél alul, a B és C egyednél felül van. Ezek a helymeghatározások és az „állás“ (az V. közleményben ismer-tetett jelzéssel) a középső rajzon látható beállításra vonatkozik. A for-dított állású ( $\rightarrow$ ) egyedek a rajzon árnyékolva vannak.

Az egész bilari-i kristályanyag közös tulajdonsága  $c$  és részben  $d$  lapjainak aszimmetriás megjelenése, ami ugyanúgy, mint a *Wulff* által leírt<sup>3</sup> „szokatlanul nagy utótermék“ — kristályoknál, a szaccharóz szimmetriaviszonyaiba enged mélyebb bepillantást. Erősen támogatja azt a föltevést, hogy a cukorkristályok a triklin rendszer pedionos osztályába tartoznak, a kérdés eldöntéséhez azonban még nem elegendő.

**9. Nyerscukor I. termék, Hawaii.** Fogyasztási cukor, amely nyers állapotban kerül az asztalra. Halványsárga, nem kellemetlen illatú és ízű, rendkívül aprószemű, fényes kristályok. A táblás kifej-lődésű szemek méretei minden irányban közel egyformák. Az egy-szerű és ikerkristályok nagyságbeli kifejlődése között alig van különbség. Ugyanazok az összalakzatok lépnek fel az egyszerű és ikerkristályokon egyaránt. Az I. típusú ikrek összenövésénél a prizma-lapok mély barázdát képeznek. Ez a termék erősen eltér a legtöbb nádból származó cukorkristálytól, amennyiben az egyébként jellemző  $q$  itt a kristályok háromnegyed részéről teljesen hiányzik.

**10. Nyers I. termék, Brisbane, Ausztrália.** A brisbanei cukor-intézet 1. sorszámmal jelölt mintája. Közepes nagyságú, sárga, fényes, szépen fejlett szemek, túlnyomóan egyszerű kristályok. Ezek vastag táblákat képeznek, amelyeken  $q$  többnyire erősen kifejlődött. A  $d$  forma viszonylag gyakori, jöllehet sem a VII. közleményben leírt ausztráliai I. terméken, sem az alább ismertetendő ausztráliai utó-termékeken egyáltalán nem fordul elő. Ikrek száma rendkívül csekély; a VII. közleményben leírt ausztráliai nyerscukorban is kevés iker-kristályt találtunk. Ezeken az ikreken ugyanazok a kristályalakok fordulnak elő, mint az egyszerű kristályokon; az ikrek viszonylagos súlya feltűnően nagy.

**11. Utótermék nyerscukor, Brisbane, 9. sz. minta.** Csak egy-féle összalakzat fordul elő ezeken a rendkívül apró kristályokon;  $a$ ,  $p'$  és  $q$  formák uralkodnak. A következő hét ausztráliai utóter-méktől abban tér el, hogy  $r$  teljesen hiányzik. Ennek az egyébként igen gyakori és fontos kristályalaknak hiányát bizonyosan rendkívüli összetétel okozza. A kristályokról lefolyó anyalúg (melasz) összetétele a normális nád-melaszok közül átlagosnál jelentékenyen nagyobb *redukáló cukor* és alacsonyabb hamutartalmával, valamint alacsony szerves-nemcukor-tartalmával tűnik ki.

**12. Utótermék nyerscukrok, Brisbane, sorszámuk 2—8.** Egy-mástól alig különböző készítmények. Nagyság, fellépő kristályalakok és viselet tekintetében egymáshoz rendkívül hasonlók. Mindegyiken egyedül az  $acpp'rq$  összalakzat fordul elő;  $a$  és  $q$  uralkodnak,  $p'r$  és néha  $c$  alakoknak egészen alárendelt szerep jut (5. kép). Ikrek nem fordulnak elő.

**13. Kandisz, Jáva.** Egy darab zsinórra növesztett kristály; méretei  $22 \times 34 \times 28$  mm. Szépen fejlett lapjai és élei vannak. A la-

pokon több beszáradt szirupcsepp, belsejében néhány anyalug-zárvány és hajszálrepedés, egyébként teljesen átlátszó. A *b* tengely irányában kissé megnyult kristályon *g* lapjai erősen kifejlődtek, mellettük *o* is megjelenik kicsiny lapokkal. A zömök habitus, *g* erős kifejlődése és *d* hiánya egyöntetűen arra mutat, hogy ez a kristály invertcukor-tartalmu, általában a nádra jellemző nemicukoranyagokat észrevehető mértékben tartalmazó léből készült. Tehát nem finomítvány, hanem közvetlenül nádból készült, bár — amint szintelen voltából következtethetünk — erélyes létisztítás után. Ez a kristály a nádlevekből képződő cukorkristályok tiposus alakját mutatja.

**14. Kandisz, Egyiptom, 1882. évből.** Habár e termék a följegyzések szerint finomítóból származik, a kristályok felületén megfeketedett szirupcsöppek találhatóak nagy számban, alattuk lapos vagy mély étetési gödrökkel. Ezek bizonyára úgy jöttek létre, hogy a hosszú idő alatt a kristályok néhányszor nedves levegővel érintkeztek és felületükön szirupcsöppek jöttek létre, amelyek apró szervezettek és a levegő hatására szenvedett bomlás, ill. oxidáció következtében megfeketedtek.

A minta úgynevezett laza kandisz, amelynek kristályaiban nincsen zsineg. A vastag, kissé hosszúkas kristályokon *g* forma lapjai nem olyan nagyok, mint közönséges nádlevekből származó kristályoknál, amiből arra lehet következtetni, hogy az invertcukor és a többi, nádból származó nemicukoranyagok jelenlevő mennyisége gyakorlatilag semmi volt, vagyis hogy a kristályosítás tényleg finomított léből történt. A kristályok közepes mérete *a* és *c* tengely irányában 9·5 mm, a *b* tengely irányában 16 mm.

## II. Kristályok cukorrépából (II. táblázat).

**15. Nyers utótermék, Mezőhegyes, valószínűleg 1916-ból.** Sötétbarna színű, igen vékony tűk vagy vastag oszlopocskák. A régebbi utótermék-kristályosítási eljárással, az ú. n. fényesre való befőzéssel készült: az alacsony tisztaságú (77—80% cukor a szárazanyagban) szirupokat magasfokú túltelítettségre befőzték és azután tartályokba eresztve, hetekig állni hagyták. Ezalatt a cukornak ideje volt krikristályosodni és a tartályok oldalán, alján, valamint a nagy viszkozitású tömeg belsejében is cukorkristályok váltak ki. A lassú, zavartalan kristályosodás sokszor adott alkalmat rendkívüli alakú cukorkristályok keletkezésére s ilyeneket annak idején *Wulff*<sup>6</sup> nagy számban ismertetett. A mai gyorsan-kristályosító készülékek és módszerek mellett nincs alkalom rendkívüli kristályalakok kifejlődésére és azért nincs nagy remény arra sem, hogy a *Wulff* által lerajzolt, de *soha szög mérésnek alá nem vetett*<sup>7</sup>, különleges kristálytermékek korszerű vizsgálatok tárgyává tétethessenek. Túlalakú kristályokat, amelyek a *c* tengely szerint hosszabbodtak meg, *Wulff* nem írt le, sem mások nem ismertettek eddig. A raffinóz hatására keletkező tűk a *b* tengely szerint nyúlnak meg.

A mezőhegyesi 1916-os utótermékben ritkák az egyszerű kristályok (6. kép). Ezek rövid vastag oszlopok a *c* tengely szerint. A két félprizma *p* és *p'* uralkodik, valamint a hátsó ferde véglap *r*;

I. TÁBLÁZAT.

Cukornádból származó szaccharóz-kristályok.

Kristályalak			1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.	
			I. kristály Bulland CO <sub>2</sub>		I. kristály Paelsakhi CO <sub>2</sub>		I. kristály In-ashowrah CO <sub>2</sub>		I. kristály Burhwal SO <sub>2</sub>		I. kristály Maharastas SO <sub>2</sub>		I. kristály Bahampore SO <sub>2</sub>		„Rab“ kristály Barrielly khandsari-elj.	
			egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egyszerű		egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.
Helyi gyakoriság	I. véglap	a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	III. „	c	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal félprizma	p	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Jobb „	p'	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Mellső ferde véglap	d	27	33	70	100	100	—	—	80	80	100	100	—	—	100
	Hátsó „	r	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal I. állású szfenoid	q	100	33	100	83:3	100	100	100	80	40	100	100	100	—	?
	„ mellső IV. áll. szfenoid	o	—	—	10	16:7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	„ hátsó „ „ „	w	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nagysági szám	I. véglap	a	96	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	89	100
	III. „	c	96	33	85	67	97	83	67	85	68	96	61	78	66	66
	Bal félprizma	p	88	4	67	8	94	87	14	83	13	92	19	100	33	33
	Jobb „	p'	88	50	78	56	100	87	67	83	70	100	67	100	100	100
	Mellső ferde véglap	d	17	17	32	12	60	—	—	17	8	23	30	—	—	20
	Hátsó „	r	67	50	64	48	67	47	50	65	55	58	67	56	33	33
	Bal I. állású szfenoid	q	46	4	46	25	50	33	19	32	5	67	28	39	—	?
	„ mellső IV. áll. szfenoid	o	—	—	3	1:4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	?
	„ hátsó „ „ „	w	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ísszalakzat-helyi gyakorisága	5 acpp'r		—	0:05	—	—	—	—	—	8:8	2:4	—	—	—	—	—
	acpp'q		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6 acpp'dr		—	—	—	3:3	—	—	—	8:8	4:6	—	—	—	—	—
	acpp'rq		72:77	—	24:1	—	—	31:7	68:3	8:8	—	—	—	—	90	—
	7 acpp'drq		27:15	0:03	48:1	13:2	100	—	—	62:0	4:6	48:8	51:2	—	—	—
	acpp'dro		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	acpp'rqo		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	acpp'row		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	app'drqq		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 acpp'drqqo		—	—	8:0	3:3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10?
	acpp'drow		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fajta gyakoriság	o/o	99:92	0:08	80:2	19:8	100	31:7	68:3	88:4	11:6	48:8	51:2	90	10	10	10
Átlagsúly	mg	4:30	6:83	2:02	5:14	—	0:53	0:81	0:80	1:02	0:38	0:66	—	—	—	—
Ikrek viszonylagos súlya		—	1:59	—	2:54	—	—	1:53	—	1:27	—	1:73	—	—	—	—
Karcsúsági hányados	π	0:80	0:58	0:67	0:82	—	0:94	0:93	0:88	0:87	1:01	0:95	1:2	2	2	2

Kristályalak			8.				9.		10.		11.	12.	13.	14.
			Kandisz Bilari khandsari-eljárás				Nyerscukor Hawaii		Nyers I. t. Brisbane 1. sz.		Nyers ülötermék Brisbane 9. sz.	Nyers ülötermék Brisbane 2-8. sz.	Kandisz Jáva	Kandisz Egyiptom
			egy-szerű	iker I. t.	iker II-2t.	iker 4 x	egy-szerű	iker I. t.	egy-szerű	iker I. t.	egyszerű	egyszerű	egyszerű	egyszerű
Helyi gyakoriság	I. véglap	a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	III. "	c	100	100	—	75	100	100	100	100	100	100	100	
	Bal félprizma	p	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Jobb "	p'	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Mellső ferde véglap	d	73	80	100	100	—	—	36	20	—	—	100	
	Hátsó "	r	100	100	100	100	100	100	100	100	—	100	100	
	Bal I. állású szfenoid	q	91	40	100	50	20	50	100	100	100	100	100	
	" mellső IV. áll. szfenoid	o	54	45	100	—	—	—	—	—	—	100	60	
" hátsó " " "	w	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Nagysági szám	I. véglap	a	100	100	54	100	100	100	100	100	100	67	100	
	III. "	c	97	60	—	37	73	58	82	62	42	33-50	93	
	Bal félprizma	p	87	33	54	58	80	37	88	53	33	33-67	80	
	Jobb "	p'	93	83	54	92	87	67	88	95	58	67-100	83	
	Mellső ferde véglap	d	22	67	50	42	—	—	9	12	—	—	60	
	Hátsó "	r	57	96	54	67	80	46	52	43	—	25-40	23	
	Bal I. állású szfenoid	q	55	4	17	21	10	12	68	60	67	60-100	47	
	" mellső IV. áll. szfenoid	o	25	21	21	—	—	—	—	—	—	—	17	
" hátsó " " "	w	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Összalakzat helyi gyakorisága	5 acpp'r		—	4·3	—	—	79·3	3·8	—	—	—	—	—	
	acpp'q		—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	
	6 acpp'dr		—	4·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	acpp'rq		4·3	—	—	—	18·5	3·8	63·1	0·48	100	—	—	
	7 acpp'drq		8·7	—	—	4·3	—	—	36·2	0·12	—	—	40	
	acpp'dro		—	4·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	acpp'rqo		13·1	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	
	acpp'row		4·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	app'drco		—	—	13·0	—	—	—	—	—	—	—	60	
	8 acpp'drco		21·8	8·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
acpp'drow		8·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Fajta gyakoriság	%	60·9	21·8	13·0	4·3	92·4	7·6	99·4	0·6	100	100	100	100	
Átlagsúly	mg					0·244	0·327	0·417	1·35					
Ikrek viszonylagos súlya							1·34	.	3·23					
Karcsusági hányados	π	0·60	0·78	0·93	.		1		1·02				0·59	

II. TÁBLÁZAT.

Cukorrépából származó szaccharóz-kristályok.

Kristályalakok			15.		16.	17.	18.	19.		20.		21.		22.	
			Utótermék Mezőhegyes		Szirup- vezeték- ből	Sűrülé- vezeték- ből	1931	A - kristály				B - kristály			
					Genova	Nagybcskerek.		1 9 3 6		1 9 3 6					
			egy- szerű	iker I. t.	egyszerű	egyszerű	iker II. B. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	1. főzet	2. főzet	1. főzet	2. főzet
Helyi gyakoriság	I. véglap	a	88.9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	III. "	c	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal félprizma	p	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Jobb "	p'	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Mellső ferde véglap	d	—	—	—	78	—	6.7	100	81.2	100	50	100	—	100
	Hátsó "	r	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal I. állású szfenoid	q	77.8	—	100	100	25	98.4	—	75.3	—	100	—	100	—
	Jobb I. "	q'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bal mellső IV. áll. szfenoid	o	—	—	—	44	—	—	17	5.9	—	—	—	—	—
	Jobb " " " "	o'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bal hátsó " " "	w	—	—	—	—	—	—	—	2.9	—	—	—	—	—	
Jobb " " " "	w'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Nagysági szám	I. véglap	a	44	49	100	100	67	100	100	100	100	100	100	100	100
	III. "	c	41	58	100	83	40	93	43	85	32	33	42	78	33
	Bal félprizma	p	100	47	80	89	19	85	16	72	7	50	12	83	8
	Jobb "	p'	100	72	80	94	50	85	67	72	60	75	67	83	67
	Mellső ferde véglap	d	—	—	—	27	—	13	58	17	58	17	33	—	33
	Hátsó "	r	100	53	67	63	25	60	67	67	65	79	54	83	52
	Bal I. állású szfenoid	q	30	—	40	68	2	17	—	28	—	21	—	28	—
	Jobb I. "	q'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bal mellső IV. áll. szfenoid	o	—	—	—	14	—	—	1.4	6	—	—	—	—	—
	Jobb " " " "	o'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bal hátsó " " "	w	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	
Jobb " " " "	w'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Összetétel helyi gyakorisága	5 acpp'r		0.89	96.0	—	—	75	1.4	—	2.5	—	—	—	—	—
	cpp'rq		0.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6 acpp'rq		2.66	—	100	16.7	25	64.4	—	13.6	—	19.4	—	41.3	—
	acpp'dr		—	—	—	—	—	—	11.8	18.7	14.3	—	61.2	—	58.7
	7 acpp'drq		—	—	—	38.9	—	20.0	—	45.9	—	19.4	—	—	—
	acpp'dro		—	—	—	—	—	—	2.4	—	—	—	—	—	—
	acpp'rqo		—	—	—	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 acpp'drqo		—	—	—	38.8	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—
	9 acpp'drqow		—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—
	12 acpp'drqq'oo'ww'		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fajta gyakoriság	o/o	4.0	96.0	100	100	?	85.8	14.2	85.7	14.3	38.8	61.2	41.3	58.7	
Átlagos súly	mg	0.25	0.26	—	—	—	3.45	12.25	3.56	15.60	0.53	1.01	0.68	1.86	
Ikek viszonylagos súlya		—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	



Kristályalakok			23.		24.		25.		26.		27.		28.		29.		30.
			B - kristály				Fin. krist. Pontelongo		Kísérleti kandisz Selyp		Fin. krist. Leopoldsdorf		Fin. krist.		Fin. krist.		Kandisz Genova
			1 9 3 7										Nagybecskerek				
			1. főzet		3. főzet		egy- szerű		iker		egy- szerű		iker		nagysemű		kisszemű
egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I-II. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.	egy- szerű	iker I. t.		
Helyi gyakoriság	I. véglap	a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	III. "	c	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal félprizma	p	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Jobb "	p'	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Mellső ferde véglap	d	—	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Hátsó "	r	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Bal I. állástú szfenoid	q	50	—	100	—	—	—	100	—	—	—	7	—	—	—	100
	Jobb I.	q'	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bal mellső IV. áll. szfenoid	o	—	20	—	—	—	—	100	67	—	—	—	—	—	—	100
	Jobb " " " "	o'	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
Bal hátsó " " "	w	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	
Jobb " " " "	w'	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	
Nagysági szám	I. véglap	a	93	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	III. "	c	70	37	64	39	70	42	83	33	100	33	67	42	67	33	100
	Bal félprizma	p	67	17	78	17	80	17	67	17	83	17	67	16	67	16	100
	Jobb "	p'	67	67	78	72	80	100	67	67	83	33	67	67	67	67	100
	Mellső ferde véglap	d	—	40	—	72	60	58	58	67	67	33	33	50	50	67	20
	Hátsó "	r	77	81	83	72	68	67	67	67	67	33	50	67	67	67	33
	Bal I. állástú szfenoid	q	8	—	25	—	—	—	42	—	—	—	4	—	—	—	33
	Jobb I.	q'	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bal mellső IV. áll. szfenoid	o	—	3	—	—	—	—	50	22	—	—	—	—	—	—	19
	Jobb " " " "	o'	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
Bal hátsó " " "	w	—	—	—	—	—	—	42	—	—	—	—	—	—	—	—	
Jobb " " " "	w'	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	
Üszlakzat helyi gyakorisága.	5 acpp'r		47·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	cpp'r q		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6 acpp'r q		47·4	—	74·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	acpp'r d		—	4·2	—	25·8	81·3	18·7	—	31·3	98·4	1·6	80	16	68	32	—
	7 acpp'r d r q		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—
	acpp'r d r o		—	1·0	—	—	—	—	—	62·7	—	—	—	—	—	—	—
	acpp'r q o		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8 acpp'r d r q o		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
9 acpp'r d r q o w		—	—	—	—	—	—	—	3·0	—	—	—	—	—	—	—	
12 acpp'r d r q q' o o' w w'		—	—	—	—	—	—	—	3·0	—	—	—	—	—	—	—	
Fajta gyakoriság	%	94·8	5·2	74·2	25·8	81·3	18·7	6·0	94·0	98·4	1·6	84	16	68	32	100	
Átlagos súly	mg	0·81	2·44	0·54	2·43	12·0	24·5	.	.	33	69	360	500	40	90	.	
Ikrek viszonylagos súlya		.	3·01	.	4·50	.	2·04	.	.	.	2·09	.	1·39	.	2·25	.	
Karcsusági hányados	$\pi$	0·70	1·31	0·80	1·14	0·61	1·06			0·54	0·83	0·60	0·66	0·60	1·02	.	

alárendelt szerepe van  $a$  és  $q$  formáknak. A viselet nagyon emlékeztet a VII. közleményben leírt egyiptomi cukorra, csakhogy ott  $a$  teljesen hiányzik.

A termék túlnyomó része ikerkristályokból áll (7. kép). Szokatlan kifejlődésüknél fogva igen feltűnők: rendkívül karcus vékony tűk; karcuságukra jellemző, hogy jöllehet az egyszerű kristályok hosszának 3—5-szörösét teszik ki, átlagsúlyuk alig valamivel nagyobb. A karcusági hányados 4 és 10 között váltakozik; sok látszólag kevésbé karcus tű erős nagyítás alatt törött kristálynak bizonyul. Az ikreken csak egy összalakzat jelenik meg, amely az említett egyiptomi nyerscukor ikerkristályaitól csak az  $a$  forma megjelenésében (bár ez csak egész alárendelten fejlődött ki) különbözik; ez a kristályalak néha csupán az ikrek egyik egyedén lép fel. A tűk végein  $c$  és  $r$  meglehetősen egyensúlyban vannak. Az ikervarrat mélyen beugrik. Az ikrek az I. típusoz tartoznak.

Ennek a terméknek az egyiptomi nyerscukorral való hasonlósága oly sok közös tulajdonságon alapszik, hogy önként kínálkozik a keletkezési körülmények összehasonlítása. A közös tulajdonságok: 1. a kristályok többsége iker, 2. a kifejlődés főiránya a  $c$  tengely, 3. nagy karcuság mind az egyszerű, mind az ikerkristályokon, 4. a két félprizma  $p$  és  $p'$  uralkodik  $a$  fölött, 5. az ikervarratnál mély barázda van. Ennek a nagyfokú hasonlóságnak okát nem kereshetjük a répa, ill. nád általános összetételében, mert ez nagyon távol áll egymástól s ezért a kristályalakra gyakorolt befolyás is eléggé különböző, hanem inkább valami olyan befolyásban, amely a répa, ill. nád levének összetételét bizonyos egyforma irányban változtatta meg. Ez a közös ok pedig igen nagy valószínűséggel a szikes-sós talaj. Egyiptomban a mezőgazdaság által megművelt területek jelentékeny részét ilyen talajok borítják és ugyancsak szikes-sós Mezőhegyes vidékének a talaja. Hogy ez a feltevés helyes-e, avagy véletlenek összetalálkozását látjuk-e, azt csak több hasonló esettel lehet majd eldönteni. A cukorkristályosítás végső anyalúgjának, a melasznak összetétele mindenesetre eléggé bizonyítja, hogy a talaj összetételének jelentős befolyása van a növény összetételére. Alábbiakban a répa-melász hamuja főbb alkotórészeinek mennyiségi viszonyait mutatjuk be (sok elemzés középértéke):

	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
közönséges talajokból	3	10	77 %
szikes-sós talajokból	14	20	54 %

Valószínű, hogy a szerves anyagok minősége és mennyisége is ugyanígy függ a talajból felszívott sóktól. A talaj rendkívüli összetételének ez a befolyása akkora lehet, hogy elnyomja az éghajlat és a növényfaj különbözőségének hatását a kristályalakra.

**16. Szirupvezetékéből levált kristályok, Genova, Itália.** Nagy, színtelen kristályok, részben sárga-barna szirupréteggel és zárványokkal. A kristályok mindegyikén az  $acpp'rq$  alakok találhatóak,  $q$  néha csak egy lappal fejlődött ki.

**17. Kristályok sűrűlévezetékéből, Nagybecskerek.** Fennőtt kristálycsoportok, barna és fekete foltokkal. Az egyedek szabad végei

jól fejlettek, sima lapokkal, egyenes élekkel. A sűrűlé átlagos összetétele 58·0% szárazanyag, 91·4% tisztaság, 8·3 pH. Az egyedek a bal pólussal nőttek fel. Ikerkristályok nincsenek közöttük. A kristályok a *b* tengely irányában megnyult vastag táblák az I. véglap *a* szerint. A prizmazóna lezárásánál *c* uralkodik *r* fölött. Ez a tény és a lé viszonylag alacsony koncentrációja egyaránt arra enged következtetni, hogy a kristályok hidegben keletkeztek, az üzem befejezése után a lehűlt vezetékben.

**18—24. „Piszkos kristályok“, mosadékvizekből.** Annak a kérdésnek eldöntésére, hogy mely tisztaságnál kezdődik a répa nem-cukoranyagainak hatása a kristályok alakjára és viseletére, valamint az ikrek típusára és karcsúságára, szennyezett finomítói levekből durvaszemű kristálycukrot főztem a kaposvári cukorgyárban. Ilyen levek az üzem befejezésekor szokásos takarítás, ill. általános ki- és lemosás („leédesítés“) alkalmával gyűlnek össze nagy mennyiségben és annyiszor kerülnek főzésre, a lefolyó szirupok ismételt visszavétele mellett, amíg a tisztaság arra a fokra száll alá, amelynél a szirup már az utótermékek közé vezethető. A mosadékokból készült főzetek elnevezése rendszerint azonos a tiszta levekből készített termékek nevével; jelen esetben pl. A-kristály az 1. és 2. kristályosításnak, B-kristály a 3. kristályosításnak a neve.

**18. A-kristály 1931-ből.** Ennél az első ilyen kísérletnél még csak az ikertípus megállapítása képezte a kísérlet célját, ezért az egyszerű kristályokat nem gyűjtöttem be. Az ikrek lapos hosszú oszlopok a *c* tengely szerint erősen megnyulva. Feltűnő a *d* forma hiánya. Az ikrek a II- $\beta$  típusoz tartoznak, az egyenlőtlen nagyságú egyedek egymásba hatolnak és az *a* lapon nőttek össze; ezáltal ennek a formának a lapjai részben eltűntek s ez okozza, hogy nagysági számuk kisebb a rendesnél.

**19. A-kristály, 1936, 1. főzet.** Nagyszemű, szép fényes színtelen termék; a tisztaság 97·0, pH=7·9. Az egyszerű kristályok vastag és igen széles táblák, amelyeken a finomítványokon szokásos összalakzatok lépnek fel. Az ikrek az I. típusoz tartoznak, mint a finomítványok, de az egyedek egyik végén *d*, másik végén pedig *c* uralkodik a másik felett. Az ikrek nem követik az egyszerű kristályoknak a *b* tengely irányában való erősebb kifejlődését, hanem kissé a *c* tengely irányában nyultak meg (azaz karcsúságuk egynél nagyobb, míg az egyszerűkéké rendkívül kicsiny). Az ikrek viszonylagos súlya ezzel szemben igen nagy értéket mutat.

**20. A-kristály, 1936, 2. főzet.** Kifejlődésében sok a hasonlóság az előbbihez. Tisztaság 97·2, pH=7·5. Az egyszerű kristályok túlnyomó részén ugyanazok az összalakzatok szerepelnek, mint az 1. főzetnél, bár formagazdagságuk nagyobb. Ezzel szemben az I. típusú ikrek csupán egy kombinációt mutatnak fel. A *d* és *r* formák az egyszerű kristályokon csak egy-egy lappal jelennek meg. Az iker-típus, karcsúság és súlybeli viszonyok tekintetében is nagyon közel esik egymáshoz az 1. és 2. főzet, sőt az ikrek számaránya — a legingadozóbb tulajdonság — is ugyanaz. Mindez természetes folyománya annak, hogy a két főzet ugyanabból a léből közvetlenül egymásután készült.

**21. B-kristály, 1936, 1. füzet.** Itt már sokkal szennyezettebb az anyag; e füzet tisztasága 95·4, pH-ja 7·7. Aprószemű, fényes tiszta kristályok, csekély változatossággal. Az egyszerű kristályoknál mindössze két összalakzat fordul elő, a II. típusú ikreken pedig csupán egy. Az egyszerű kristályoknál  $q$  és  $d$  néha csak egy lappal lép fel. Az ikrek viszonylagos súlya nem oly nagy, mint az A-kristályoknál, a karcsúság azonban nagyobb. Ez utóbbi körülmény és a II. típus megjelenése elárulja, hogy a nemcukoranyagok itt már észrevehető hatást gyakoroltak. Ugyanerre mutat az is, hogy  $r$  lapjai a  $c$  rovására mind az egyszerű, mind az ikerkristályokon erősebben fejlettek, amint azt a megfelelő nagysági számok elárulják.

**22. B-kristály, 1936, 2. füzet.** Tisztaság 92·8, pH = 7·9. Bár itt aránylag még több a nemcukoranyag és így azok hatásának még jobban kellene érvényesülnie, a  $c$  lapok nagysági száma az egyszerű kristályoknál jelentékenyen megnövekedett az I. füzethez képest és az ikrek is az I. típushoz tartoznak. Az ikrek nem karcsuak, hanem szélesek, tehát karcsúsági hányadosuk egynél kisebb.

**23. B-kristály, 1937, 1. füzet** (az üzem kezdetétől 51-ik). Tisztaság 90·5, pH = 7·5. Az egyszerű kristályok, mint itt általában, széles táblák. A B-kristálynál megszokott összalakzatokon kívül ennél a füzetnél még egy lapszegényebb kombináció is előfordul, amelyet  $q$  hiánya jellemez. Egyébként ez a kristályalak az egyszerű kristályokon gyakran csak egy lappal jelenik meg.

**24. B-kristály, 1937, 3. füzet** (üzem elejétől az 53-ik). Tisztaság 95·1, pH = 7·3. Az egyszerű kristályok kissé széles táblácskák, egyetlen összalakzattal, amely az összes többi B-kristály mintában is előfordul. A  $q$  formának mindig csak egy lapja jelenik meg. Az ikrek az I. és II. típushoz tartoznak; karcsúságuk igen kicsi, viszonylagos súlyuk ellenben szokatlanul nagy.

Ezeknek az adatoknak az egybevetéséből kitűnik, hogy bár némely esetben már megállapítható volt a nemcukoranyagok hatása, más esetben ugyanolyan, sőt még valamivel alacsonyabb tisztaságnál is a finomítványokra jellemző tünetek fellépését állapíthattuk meg. Tehát nem pusztán a tisztaság fokától, azaz a nemcukoranyagok bruttómenyiségétől függ a kristály alakja, összalakzata, az ikrek típusa, karcsúsága és viszonylagos súlya stb., hanem inkább a szennyeződéseknek minőségétől és kölcsönös arányától. Ez utóbbi pedig évenként (az időjárás szerint), sőt füzetenként (répa származása, érettsége, egészségi állapota stb. szerint) változik. Azonban nemcsak kémiai, hanem, mint a VI. közleményben kimutattam s újabban *Nitzsche*<sup>3</sup> is megerősíti, az üzem fizikai viszonyaitól (hőmérséklet, nyomás, keverés, stb.) és az ezeket szabályozó főzőnek a személyétől is nagymértékben függnék a kristályalaktani tulajdonságok.

**25. Kristálycukor, Pontelongo, Itália.** Fényes, lapos-táblás kristályok. Az egyszerűek erősen megnyultak a  $b$  tengely szerint, az ikrek táblái közel négyzetalakúak, de vékonyabbak, mint az egyszerűek. Az összes szemeken egy és ugyanaz a kombináció fordul elő. Említésre méltó a  $q$  forma teljes hiánya.

**26. Kísérleti kandisz, Selyp.** A kristályosításnál keletkező felső kéreg, túlnyomó részben ikerkristályokból. Az egyszerűeken sok ritka

kristályalak jelenik meg, igen lapdús összalakzatokat képezve. A gyakoribb formák közül  $d$  lapjai néha nagyon elkeskenyednek. Az I. típusú ikrek vékony és széles táblák; viszonylagos súlyuk és karcúságuk nem állapítható meg a felnövés folytán hiányzó alsó rész miatt. Az ikreken fellépő összalakzatok távolról sem olyan forma-gazdagok, mint az egyszerű kristályok.

**27. Finomított kristály, Leopoldsdorf, Alsóausztria.** A nagyszemű termék túlnyomó részét képező egyszerű kristályok vastag, a  $b$  tengely szerint igen erősen megnyúlt táblák; az I. típusú ikrek vékonyabbak, szintén a  $b$  tengely szerint kiszélesedők, holott cukor-répából származó termékek kristályai rendszerint a  $c$  tengely irányában nyúlnak meg.

**28. Nagyszemű finomított kristály, Nagybecskerek.** Gyenge fényű és egyenetlen felületű kristályok. A főzet adatai: tisztaság 97.2,  $pH = 7.5 - 8$ . Széles táblák, még az ikrek is, ami a finomított lé magasfokú tisztítására mutat. Az egész kristályanyagon csupán egy összalakzat lép fel. Az ikrek az I. típushoz tartoznak.

**29. Kiszemű finomított kristály, Nagybecskerek.** Mindenben egyezik a nagyszemű főzet anyagával, csak az ikrek mennyisége sokkal nagyobb. A töltőanyag tisztasága 96.0 volt.

**30. Kandisz, Genova, Itália.** Színtelen, aránylag kicsiny (leg-nagyobb méretük 5—17 mm) kristályokból álló kéregszerű vagy fűrtös csomók zsinogen. Az egyedek többnyire a bal póluson nőttek fel. Csupa egyszerű kristály, amelyek mindegyikén ugyanaz az összalakzat fordul elő.

#### Irodalom.

<sup>1</sup> *Náray-Szabó*, Öst. Chem. Ztg. 1940, Nr. 3/4.

<sup>2</sup> *Niggli*, Z. f. Krist. 58, 1923, 490—521.

<sup>3</sup> *Nitzsche*, D. Deutsche Zuckerind. 65, 1940, 431—448.

<sup>4</sup> *Tokody*, Math. és Term.-tud. Közlemények 35, 1926, 167—253.

<sup>5</sup> *Wulff*, Z. Vereins Rübenzuckerind. Deutsch. R. 37, 1887, 917—947.

<sup>6</sup> *Wulff*, u. o. 38, 1888, 1076.

<sup>7</sup> *Wulff*, Z. f. Krist. 14, 1888, 561.

#### Kristallografische Untersuchung der Saccharose, VIII.

Verfasser untersucht Zuckerkrystalle, welche aus Zuckerrohr und Zucker-rübe stammen. Die aus Rohr gewonnenen Produkte rühren grösstenteils aus Indien und Australien her; es zeichnet sich infolge eigenartiger Ausbildung der Kandis aus Bilari (Indien) aus, in welchem auch ein vierfacher Zwillings gefunden wurde. Die Krystalle aus Rübe stammen aus europäischen Ländern; ein Nach-produkt von Mezőhegyes (Ungarn) fällt wegen seinen nadeligen Krystallen auf, deren Ausbildung vieles mit einem bereits beschriebenen säulenförmigen ägyptischen Rohr-Rohrzucker gemein hat. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in dem Soda-Salz-Boden beider Gebiete zu suchen.

G. Vavrincez.

## A kloridion Volhard-féle és gravimetriás meghatározásáról.

*Bitskei József-től.*

A kir. m. Pázmány Péter Tudományegyetem anorganikus és analitikai intézetében készült dolgozat.

Érk. 1940. V. 6.

A híres és közismert *Volhard-féle*<sup>1</sup> kloridmeghatározási módszernek sajnálatos szépséghibája van: az indikátor rózsaszínének gyors elszíntelenedése. Szinte már több is ez, mint szépséghiba, mert általa a titrálás kissé bizonytalanná válik. E jelenség oka az, hogy az előbb keletkezett ezüstklorid kissé nagyobb mértékben oldódik, mint a később kivált ezüstrodanid.

*Drechsel*,<sup>2</sup> aki először hívta fel e hibára a figyelmet, illetőleg *Rosanoff* és *Hill*<sup>3</sup> a folyadéknak a keletkezett ezüstklorideszapadékról való leszűrését ajánlották. *Kolthoff*<sup>4</sup> szerint azonban az így nyert eredmények a mérőoldat ezüstionjainak adszorpciója miatt hibásak, de helyesbíthetők oly módon, hogy a kapott kloridtartalomból ennek 0·7 0/0-át levonjuk.

*Alefeld*<sup>5</sup> dolgozatának megjelenése után *Rothmund* és *Burgstaller*<sup>6</sup> éter, kloroform, széndiszulfid, ligroin és egyéb vízzel nem elegyedő szerves folyadék, *John R. Caldwell* és *Harvey V. Moyer*<sup>7</sup> nitrobenzol alkalmazását javasolták. A két folyadék határfelületén kiváló ezüstklorideszapadék védettnek látszik az egyéb alkatrészek hatásától és egyúttal az előbb említett adszorpciós hibától mentesítettnek. *Kolthoff*<sup>8</sup> — aki e módszert is ellenőrizte — mégis úgy találta, hogy kb. 0·6 0/0-os hiba itt is mutatkozik.

*Schoorl*<sup>9</sup> a titrálásnak kehelypohárban való kivitelét ajánlotta — nyilván az ezüstklorid- és folyadékrészecskék érintkezésének minimumra való leszorítása céljából. A titrálást vastag üvegbottal állandóan kevergetve végezzük e módszer szerint.

*Kolthoff*<sup>10</sup> ezt a módszert találta legjobbnak. Szerinte azonban a 0·7 0/0-os adszorpciós hiba csak akkor küszöbölhető ki, ha az első átmenet elérése után az elegyet vastag üvegbottal erősen megkeverjük és ezután csak a csapadék feletti folyadékot titráljuk tovább.

A legújabb időben még *M. B. Stschigol*<sup>11</sup> jutott arra az eredményre, hogy benzol, toluol és xilol alkalmazása esetében a klórezüst-csapadék védelme erősebb. Legalábbis erre mutatott az a körülmény, hogy a végpontban a színeződés nem tűnt el azonnal.

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Ch. 9, 217 (1874).

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Ch. Bd. 15, 191 (1877).

<sup>3</sup> Journ. Americ. Ch. Soc. 29, 1467 (1907).

<sup>4</sup> Die Massanalyse II. 237 (1931); Zeitschr. f. anal. Ch. 56, 568 (1917).

<sup>5</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. 48, 79 (1909).

<sup>6</sup> Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 63, 330.

<sup>7</sup> Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 7, 38 (1935).

<sup>8</sup> Lásd <sup>4</sup> alatt.

<sup>9</sup> Pharm. Weekblad 42, 233 (1905).

<sup>10</sup> Lásd <sup>4</sup> alatt.

<sup>11</sup> Zeitschr. f. anal. Ch. Bd. 91, 182 (1933).

Célomul tűztem ki, hogy a Volhard-féle kloridtitrálás módosított alakjait megvizsgálom és ezért az ismertett módszerek szerint több meghatározást végeztem. Először is azt tapasztaltam, hogy a védőréteges módszerek csak akkor szolgáltattak jó eredményt, ha az elegy a meghatározás egész tartama alatt erős mozgásban volt. A végpont azonban ez esetben is nehezen volt felismerhető.

Úgy éreztem, hogy a klórezüstcsapadék védelme nem elég erős. A védelem növelését azzal akartam elérni, hogy védőrétegnek nem tiszta oldószert, hanem oldatot alkalmaztam. Oldott anyagnak a timolt választottam — mint típusos organikus és vízben oldhatatlan anyagot — és ezt éterben, illetőleg amilalkoholban oldottam fel. (4 g-nyi timolt 100 cm<sup>3</sup> oldószertben.) Ezekből az oldatokból 10—10 cm<sup>3</sup>-nyit használtam fel egy-egy meghatározáshoz.

A meghatározást a következő módon végeztem el: 10 cm<sup>3</sup>-nyi 1/10 n. nátriumkloridoldatot Erlenmeyer-lombikba csurgattam és néhány cseppnyi hígított salétromsavval történt savanyítás után 10 cm<sup>3</sup>-nyi védőoldatot és 30—40 cm<sup>3</sup>-nyi deszt. vizet adtam hozzá. Ezután a lombikot a rázógép rázólemezére erősítettem és a rázógépet megindítottam. A folyadékot most 20—30 cm<sup>3</sup>-nyi 1/10 n. ezüst-nitrátoldat hozzácepegettetése, illetőleg 1—2 cm<sup>3</sup>-nyi ferriammónium-szulfátoldat adagolása után 1/10 n. ammóniumrodanidoldattal a rózsaszíneződés megmaradásáig titráltam. Ez esetben ugyanis hosszabb ideig megmarad a rózsaszíneződés és ezért a végpont biztosan felismerhető. Az így kapott eredmények összehasonlítása céljából Schoorl—Kolthoff módszerrel nyert eredményeket is közlök.

A kísérlet száma	Módszer	A nátriumklorid oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	1/10 n. ezüst-nitrátoldat elhasznált mennyisége cm <sup>3</sup>	A nátriumklorid talált mennyisége mg
1.	Schoorl—	10	10·06	58·81
2.	Kolthoff	10	10·06	58·81
3.	Védőoldat	10	10·06	58·81
4.	(timoléter)	10	10·06	58·81
5.	Védőoldat	10	10·06	58·81
6.	(timolamilalk.)	10	10·07	58·87

A 3—6. kísérletek eredményei tehát — amint a táblázatból kitűnik — teljesen megegyeznek az 1. és 2. eredményeivel. Hangsúlyoznom kell azonban, hogy csakis az elegynek állandó, erős rázása közben végzett meghatározások szolgáltattak jó eredményeket, egyébként valamivel kisebb értékeket kapunk.

Ez az egyébként pontos módszer kissé magamnak is körülményesnek látszott és ezért letértem erről az útról. Mint valamikor Drechsel, illetőleg Rosanoff és Hill, magam is a csapadék és folyadék elválasztásának útját választottam. Egyúttal azonban a mérőoldat ezüstionjainak adszorpcióját is meg akartam akadályozni. A gravimetriában régóta ismeretes, hogy bizonyos idegen, „közömbös“ vegyü-

letek, helyesebben ionok jelenléte a keletkezett csapadék tulajdonságaira kedvező hatással vannak. Az ilyen „közömbös“ vegyületek gyanánt leggyakrabban használtak az ammóniumsók — főleg az ammóniumklorid — voltak.

Abban a feltevésben, hogy esetleg az adszorpciós viszonyok is lényegesen megváltoztathatók, megkísértem az ammóniumnitrátnak — mint jelen esetben az ammónsók közül a legalkalmasabbnak — idegen vegyületeként való alkalmazását és pedig, amint az eredmények mutatják, sikerrel.

Az egészen pontos meghatározást célszerűen a következő módon végezzük:

A néhány cseppnyi híg salétromsavval megsavanyított és mintegy 2 g kristályos ammóniumnitráttal ellátott kloridoldathoz rázogatós közben 20—30 cm<sup>3</sup>-nyi 1/10 n ezüstnitrátoldatot csepegtetünk. A rázást még 4—5 percig folytatjuk, majd a tiszta folyadékot, valamint a két-háromszori dekantációra használt deszt. vizet is előre elkészített szűrőn átszűrjük. A folyadékhoz most 1—2 cm<sup>3</sup>-nyi ferriammóniumsulfátoldatot adunk és az ezüstnitrát feleslegét 1/10 n ammóniumrodanidoldattal visszamérjük. Hogy a kísérleti eredményeket elbírálhassam, ammóniumnitrát nélkül is végeztem meghatározásokat.

A kísérlet száma	Módszer	A 1/10 n nátriumklorid-oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	A 1/10 n ezüstnitrátoldat elhasznált mennyisége cm <sup>3</sup>	A nátriumklorid talált mennyisége mg
7.	Ammóniumnitrát nélkül	10	10·16	59·39
8.		10	10·15	59·34
9.		10	10·15	59·34
		Középérték:	<u>10·15</u>	<u>59·36</u>
10.	Ammóniumnitrát hozzáadásával	10	10·08	58·93
11.		10	10·08	58·93
12.		10	10·07	58·87
		Középérték:	<u>10·08</u>	<u>58·91</u>

A középértékek összehasonlításából azonnal megállapítható, hogy a mérőoldat ezüstionjainak adszorpcióját a kristályos ammóniumnitrát alkalmazásával sikerült megakadályozni. A pontosan 0·7 0/0-nyi eltérés legalább is erre enged következtetni.

Ezek után már csak azt akartam valami módon igazolni, hogy ebben az esetben tényleg az ezüstionok adszorpciójának megakadályozása történt.

Ebből a célból ugyanabból a nátriumkloridoldatból 10 cm<sup>3</sup>-nyit hasonlóan megsavanyítottam híg salétromsavval és hasonló mennyiségű ezüstnitrátoldattal elegyítettem állandó rázás közben. A megtisztult folyadék leöntése után a csapadékot néhányszori dekantációval addig mostam, míg híg sósavval negatív reakciót kaptam.

A hengerpohárban levő csapadékot most néhány cseppnyi



ammóniaoldatban feloldottam és ehhez az oldathoz 2 g ammónium-nitrátot adagoltam, majd ennek feloldódása után állandó rázogatós közben fölös mennyiségű híg salétromsavat csepegtettem az oldathoz. A rázogatós után megtisztult folyadékból kivett mintához néhány cseppnyi híg sósavat adtam. A reakció most pozitív volt. Ez a tény arra enged következtetni, hogy az előbb még csapadékhoz kötött ezüstionok ammóniumnitrát jelenlétében már nem tudtak oda visszakerülni. Az ammóniumnitrát akadályozó szerepe ezzel bizonyítottnak látszott.

Ellenőrzésképen ugyanennek a vizsgálatnak alávettem az ammóniumnitrát jelenlétében előállított klórezüstcsapadékot is, de annál ilyen csapadékba zárt ezüstionokat nem sikerült kimutatnom.

Az ezüstionok adszorpciójának megakadályozása — legalább is qualitativ — ilyen módon bizonyítottnak látszik.

Ez a pontos meghatározási módszer azonban a folyadékknak a csapadéktól való elválasztása nélkül is jó eredményeket szolgáltat. A kikötés csak az, hogy az egész műveletet kehelypohárban és üveg-bottal való állandó kevergetés közben végezzük egészen a titrálás végpontját jelző rózsaszíneződés eléréséig. E magától értetődő kikötésen kívül semmi különleges rendszabályra nincs szükség. A kehely-pohárban végzett meghatározások eredményei a következők:

A kísérlet száma	Módszer	A 1/10 n nátriumklorid-oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	A 1/10 n ezüst-nitrátoldat elhasznált mennyisége cm <sup>3</sup>	A nátriumklorid talált mennyisége mg
13.	Ammónium-nitrát hozzáadásával	10	10·07	58·87
14.		10	10·08	58·93

A kísérlet száma	Módszer	A 1/10 n nátriumklorid-oldat lemért mennyisége cm <sup>3</sup>	A csapadék keletkezéséig eltelt szűrési idő	A klórezüst lemért mennyisége mg	A nátriumklorid talált mennyisége mg
15.	Ammónium-nitrát nélkül	10	12 óra	145·5	59·34
16.		10	12 „	144·6	58·97
17.		10	12 „	144·8	59·06
Középérték :				145·0	59·13
18.	Ammónium-nitrát hozzáadásával	10	12 óra	144·8	59·06
19.		10	12 „	144·3	58·85
20.		10	12 „	145·0	59·13
Középérték :				144·7	59·01
21.	Ammónium-nitrát nélkül	10	5 perc	144·8	59·06
22.		10	5 „	143·5	58·53
23.	Ammónium-nitrát hozzáadásával	10	5 perc	144·2	58·80
24.		10	5 „	144·8	59·06

Az ezüstionok adszorpciójának ez a megakadályozása a kloridion súlyszerinti meghatározásakor is alkalmazható. Ugyanúgy járunk el ebben az esetben, mint az ammóniumnitrát hozzáadásával történt titrálásos meghatározás alkalmával, csak itt a szűrőre vitt csapadékot természetesen mosunk, szárítanunk kell, amint ez a kloridion meghatározásánál szokásos. A kapott eredmények összehasonlítása céljából ebben az esetben is végeztem „üres“ kísérleteket.

Az ammóniumnitrátos és „üres“ kísérletek adatai közötti különbség a gravimetriás meghatározásoknál — amint e táblázatból is látható — nem olyan feltűnő, mint a Volhard-féle titrálásoknál. A 15—17. kísérletek középértékei mindenesetre nagyobbak, mint a 18—20. kísérletekéi, de nem a várt mértékben. A 21. és 22. számú kísérletek nagy mértékben divergáló értékei arra mutatnak, hogy az ammóniumnitrát hozzáadása nélkül előállított csapadék azonnali szűrés után nem is adhat pontos eredményt, amint ez a gyakorlatban régen ismeretes volt. Ha azonban ammóniumnitrát hozzáadásával dolgozunk, úgy a csapadék 5 percnyi rázás után azonnal szűrhető, mint ez a 18—20. kísérletek adatainak a 23. és 24. adataival való összehasonlításakor kitűnik.

#### Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chloridions.

Es wurde die Volhard-sche Bestimmungsmethode des Chloridions auf zwei Arten modifiziert:

- a) Durch Anwendung einer Schutzlösung. Die zu bestimmende Chloridlösung wird mit 10 cm<sup>3</sup> der Schutzlösung (4 g Thymol in 100 cm<sup>3</sup> Aether, resp. Amylalkohol gelöst) versetzt und unter ständigen Umrühren nach Volhard titriert.
- b) Durch Verhinderung der Adsorption von Silberions, die durch Anwendung von kryst. Ammoniumnitrat erreicht wurde.

Die Methode wurde auch in der gravimetrischen Bestimmung des Chloridions verwertet.

Siehe auch Ztschr. für anal. Ch. 118, 164.

J. Bitskei.

### Egy új rázógépről.

Bitskei József-től.

Érk. 1940. V. 6.

A vízszintes síkban működő rázógépek egyáltalában nem oldották meg azt a feladatot, amely pl. valamely folyadék titrálásakor adódik: a folyadék veszteségnélküli mozgásban tartását. Főleg ezért, de általában a folyadékoknak nyílt edényben való rázásához szerkesztettem az alábbi rázógépet.

A rázógép lényege az, hogy ennek „rázólemeze“, amelyen az edény foglal helyet, nem egy, hanem két excenter egyidejű és egyirányú mozgását veszi át oly módon, hogy a rázólemezek és edénynek is minden részecskéje körpályán mozog, s így a folyadék maga szabályos, örvénylő mozgást végez.

A rázógép egyes részei az *a—d* ábrán vannak feltüntetve.

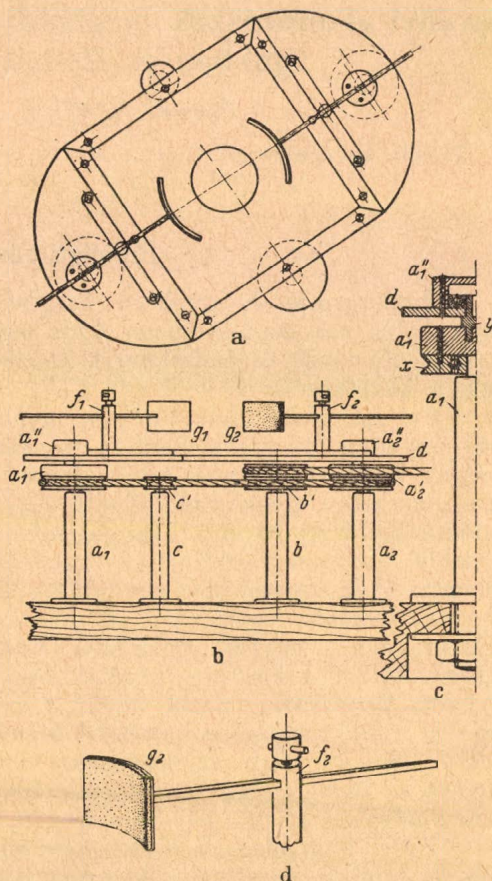
A *b* ábra a gépet oldalnézetben ábrázolja. A két tengely ( $a_1$  és  $a_2$ ) felső része egy-egy „excenter-tárcsát“ ( $a_1'$  és  $a_2'$ ) visel, melyek — amint ez a *c* ábrán jobban látható — egy alsó, szíjat hordó ( $x$ ) és egy felső, „excentertengelyt“ viselő részből állanak. A „rázólemez“ (*d*) egy részt a két összekapcsolt excenter mozgásának átvételére, másrészt pedig az edény megerősítésére szolgál. A rázólemez két végén egy-egy kör alakú nyílás van, melyek mindegyike felül egy, a rázólemezhez erősített fémkoronggal ( $a_1''$  és  $a_2''$ ) van lefedve. Ezekbe a fémkorongokba vannak az excentertengelyek ( $y$ ) felső végei erősítve.

Az  $a_1'$ ,  $a_2'$ ,  $a_1''$ ,  $a_2''$  — amint ez a *c* ábrán látható — és a *b'* tárcsába golyóscsapágyak vannak építve.

A „rázólemez“ felső részén négy egyenlő nagyságú, csavarral odaerősített fémlemez van (lásd *a* ábrát), melyek a középük helyezett tejüveglemez keretével szolgálnak. A „rázólemez“ közepén nagyobb nyílás van, melyen át a folyadék alulról megvilágítható.

Az edénynek a „rázólemezhez“ való rögzítése a szokásos módon történik, amint ez a *b* ábrán ( $f_1$ ,  $f_2$ , illetőleg  $g_1$ ,  $g_2$ ) és a *d* ábrán is látható.

A *b* tengely a *b'* szíjtárcsát viseli, amely a motor mozgását átveszi és ezt az  $a_1'$  és  $a_2'$  excentertárcsáknak rögtön átadja. A *c* tengely felső végén a *c'* szíjtárcsa van, amely csupán a szíj helyes vezetésére való.



### Über eine neue Rührmaschine.

Die horizontal bewegte Rührmaschine ermöglicht das Rühren von Flüssigkeiten in offenen Gefässen. (Siche auch Zschr. f. anal. Ch. 118. 170.)

J. Bitskei.

## Ásványi alkotórészek meghatározásáról növényi anyagokban és élelmiszerekben.

*Sarudi (Stetina) Imrétől.*

M. kir. Mezőgazdasági Vegyikísérleti és Paprikakísérleti Állomás Szeged.  
Vezető: *Szanyi István* kir. fővegyszer.

Érk. 1940. IX. 19.

### Elméleti rész.

Hamuelemlések gyakran kiegészítőrészei kimerítőbb növény- vagy élelmiszervizsgálatoknak. Azon legfontosabb ásványi alkotórészek, melyek növények és élelmiszerek szerves vizsgálatánál szóba jöhetnek, a következők:  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $Cl$ ,  $SiO_2$ . Az ásványi alkotórészek mennyiségét régebben nem az eredeti anyagra, hanem a hamura vonatkoztatva adták meg. Könnyű belátni, hogy az elemzési eredmények ily módon való kifejezésre juttatása nem nagy gyakorlati jelentőséggel bírhat. Annak a kérdésnek eldöntésénél hogy pl. egy tápanyag sok vagy kevés foszfort tartalmaz-e, a hamu foszforsavtartalmának ismerete egyedül még nem fejez ki semmit, ilyen esetben még egy pontos hamumeghatározás is végzendő, hogy az elemzés eredményét 100 rész eredeti anyagra átszámíthassuk. Más szóval: A modern élelmiszer- vagy fiziológus kémikust sokkal inkább érdekli a kérdéses eredeti anyag ásványanyagtartalma, mint a hamu összetétele. Ezzel egyúttal arra is akarok utalni, hogy a régebbi szakirodalomban található hamuelemlési eredmények a gyakorlat szempontjából értéktelenek, ha csak nem szerepel az adatok mellett az illető anyag hamutartalmának értéke is, melynek alapján a hamuelemlés adatai 100 rész eredeti anyagra átszámíthatók.

Teljes hamuelemlések elvégzése meglehetősen nehézkes és körülményes munka. Az anyag elhamvasztásánál (a vizsgálandó hamuanyag gyűjtése) az ú. n. „nyers hamut” kapjuk, mely a szerves anyagok elégetéséből származó szénsavat (mint karbonátokat), azonkívül pedig több-kevesebb el nem égett szenet, továbbá idegen ásványi anyagot, homokot tartalmaz.<sup>1</sup> Ezen idegen anyagok mennyiségét szintén meg kell határoznunk, hogy az elemzés eredményeit az ú. n. „tisza hamu”-ra azaz szénsav- szén- és homokmentes hamura átszámíthassuk s ezáltal a valódi hamuösszetételt megállapíthassuk.

Hamuelemlések további nehézségei az aniónok meghatározásánál adódnak. Mint ismeretes, az aniónok mennyiségi meghatározásánál az anyagot valamilyen bázisos anyag hozzáadása után kell elhamvasztanunk, nehogy az elégetésnél az aniónképző elemeknél veszteségünk legyen. Mivel az elemzésnél a kiindulási anyagmennyiséget (a hamumennyiséget) ismernünk kell, világos, hogy az elhamvasztandó anyaghoz adott savmegkötő anyag mennyiségét is tudnunk kell. Tegyük fel példának okáért, hogy savmegkötő-anyag gyanánt mésvizet, magnéziumacetát-, vagy szódaoldatot használtunk. Ilyen esetben az emlí-

<sup>1</sup> „Homok”-nak nevezzük a hamuelemléseknél a vizsgált anyag ásványi szennyeződését, mely rendszerint agyagos, földes anyag, savakban oldhatatlan.

tett oldatok külön térfogatában (mely egyenlő az anyaghoz adott oldattérfogattal) pontosan meg kell határozni a CaO, MgO, vagy Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tartalmát. Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy a bázisos anyag savmegkötés közben változást, súlycsökkenést szenved, miáltal a kiindulási hamumennyiség már többé-kevésbé bizonytalan. Világos, hogy a bázisos anyag súlycsökkenése oxidoknál a legkisebb, karbonátok alkalmazásának esetében pedig a legnagyobb mértékű.

Így pl.  $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$  (súlycsökkenés nincs);  $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (súlycsökkenés nincs);  $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (súlycsökkenés = a klórral egyenértékű oxigén).

Karbonátok a savak megkötésénél mindig a savval egyenértékű mennyiségű szén-savat veszítenek.

Ha ellenben az ásványi alkotórészek mennyiségét magára az eredeti anyagra vonatkoztatva kívánjuk megadni, akkor már lényegesen egyszerűbb a feladatunk; a nyershamu, szén-sav és el nem égett széntartalmának meghatározása felesleges.

A megvizsgálandó hamu mennyiségét ismernünk nem kell, mivel az elemzés eredményeit nem a hamura, hanem az eredeti anyagra vonatkoztatjuk. Az elhamvasztandó anyaghoz adott bázisos savmegkötő anyag mennyiségét és hatóanyag-tartalmát pontosan ismernünk szintén nem kell.

Mindezen felsorolt tények is amellet szólnak, hogy egyszerűben és pontosabban járunk el akkor, ha hamuelemzések helyett, az eredeti anyagban ásványi alkotórész-meghatározásokat végzünk.

Ha az összes ásványi alkotórészeket azaz, a K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl, SiO<sub>2</sub>, mennyiségét 100 rész eredeti vagy szárazanyagra vonatkoztatva meghatározzuk, akkor ez adatok alapján a legtöbb célnak megfelelő pontossággal következtethetünk magának a hamunak összetételére is. E célból a felsorolt alkotórészek 100 rész eredeti anyagra vonatkoztatott és oxidban kifejezett mennyiségeit összeadjuk. Az így nyert összeg (melyből levontuk a klórral egyenértékű oxigén és a homok mennyiségét) egyenlő az eredeti anyag „tisztá hamu“-tartalmával. Ez utóbbi érték segítségével a 100 részre való átszámítással a tiszta hamu összetétele is megállapítható. Az ily módon megállapított hamuösszetétel adatait természetesen csak egy tizedesig kiszámítva adjuk meg.

A következőkben a saját gyakorlatomban jól bevált analitikai módszereket írom le, melyek közül néhányat részletesebben ismertetek.

### Gyakorlati rész.

A bázisalkotórészek meghatározása az anyag két külön lemerendő részletében történik; egyikben az alkáliakat, a másikban a kalciumot, magnéziumot, vasat és alumíniumot határozzuk meg.

A savak: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub> és Cl meghatározását az anyag külön-külön lemért részleteiben végezzük.

Az anyag elhamvasztása lapos platina- vagy kvarccsészékben történik, melyeket legfeljebb 3–4 g anyaggal töltünk meg. A lassú elszénesezés biztosítása céljából a csészét azbesztdróthálóra helyezett agyagháromszög-re helyezük s a dróthálót kis lánggal hevítjük. A

lángot úgy szabályozzuk, hogy az anyag csak igen gyengén füstöljön. Miután az anyag nagyjából elszenesedett, közvetlenül a hevített azbesztlapra helyezük a csészét. Amint a füstképződés gyengül, a platinafedővel félig lefedett csészét tovább hevítjük a füstölgés teljes megszűnéséig. Ezután a teljesen lefedett csésze hevítését még néhány percig folytatjuk, miközben az anyag utolsó részecskéi is elszenesednek. Elszenesítés után a szenet el kell égetnünk.

A  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{SiO}_2$  meghatározására szolgáló elszenesített anyagrészelben a szén mérsékelt vörös izzáson égethető el, mivel az említett alkotórészek nem illékonyak.

Az alkáliák meghatározására szolgáló részben a szenet már nem égethetjük el vörös izzáson az alkálisók illékonyasága miatt. Ha a szén elégetése gyenge vörös izzás alatti hőmérsékleten nem sikerül, úgy járunk el, hogy az elszenesedett tömegből kb. 2 n. sósavval vízfürdőn való  $\frac{1}{4}$  órai melegítéssel oldjuk ki az alkálisókat. A szenet és az oldhatatlan részt Schleicher—Schüll-féle 589<sup>1</sup> sz. szűrőn leszűrjük és forró vízzel nagyon jól (20—30-szor) kimossuk. A szüredék ilyenkor veszteség nélkül tartalmazza az alkálifémeket.

Az aniónképző elemek meghatározásánál az elhamvasztandó lemért anyagot telített mézsvízzel vagy egy kb. n/10-szódaoldattal nedvesítjük át és vízfürdőn beszárítjuk. A jelzett oldatok mennyiségét olyképen választjuk meg, hogy a hatékony bázisos anyag mintegy  $\frac{1}{3}$  részét képezze a várható hamumennyiségnek.

A hamualkatrészek meghatározása előtt a kovasavat le kell választanunk. Tapasztalásom szerint legtökéletesebb a salétromsavval való leválasztás. (A sósavval való leválasztás néhány esetben tökéletlen volt, a szüredék csakhamar megzavarosodott.) E célból a sósavas hamuoldatot kis porcelláncsészében bepároljuk s a maradékot tömény salétromsavval átnedvesítve beszárítjuk. Miután a salétromsavval való átnedvesítést s a beszárítást még kétszer megismételtük, a szárazmaradékot kevés salétromsavval átnedvesítjük s kevés forró vízben oldjuk. Az oldhatatlan részt ( $\text{SiO}_2$ +homok) Schleicher—Schüll-féle 389<sup>2</sup> szűrőn át szűrjük s forró vízzel kimossuk. A mintegy 40—50  $\text{cm}^3$  térfogatú szüredéket bepároljuk s a maradékot a nitrátoknak kloridokká való alakítása céljából tömény sósavval háromszor szárazra pároljuk. A kb. 0.5  $\text{cm}^3$  tömény sósavval lecseppentett maradékot kevés vízben oldjuk s az esetleges maradékkovasavat leszűrjük. A salétromsavas és sósavas oldatok oldhatatlan részeit tartalmazó szűrőket egyesítve elhamvasztjuk s a maradékot izzítás után mérjük. Eredmény:  $\text{SiO}_2$  + homok.

A kovasavat 10%-os nátriumkarbonátoldattal választjuk el a homoktól. A platinatégelyben kiizzított s lemért keveréket 2 óra hosszát melegítjük vízfürdőn a szódaoldattal; miközben a kovasav oldódik, a homok ellenben nagyrészt érintetlen marad. A leszűrt homokot kiizzítjuk s mérjük. Az utóbbi mérés eredményét levonva a  $\text{SiO}_2$  + homok összegéből, megkapjuk a kovasav mennyiségét. A kovasav közvetlen uton is meghatározható, ha nátriumkarbonátos oldatából salétromsavval leválasztjuk<sup>2</sup> s mint  $\text{SiO}_2$ -t mérjük.

<sup>2</sup> Mint a  $\text{SiO}_2$  + homok együttes leválasztásánál.

Az alkáliák meghatározása részben a németországi hivatalos borvizsgálat<sup>3</sup> előírásának megfelelő módszer szerint történik. Az általam kissé egyszerűsített, lényegileg azonban ugyanazon eljárás részletei a következők:

A mintegy 0.5 cm<sup>3</sup> tömény sósavat tartalmazó hamuoldatot 250 köbcentiméteres mérőlombikba öblítjük. A lombik tartalmához ezután 3 g. alkálimentes kalciumkarbonát<sup>4</sup> izzítási maradékából készült mésztejet adunk s az oldatot a jelig töltjük fel. (A mésztej hozzáadására az összes kationok mint hidroxidok és foszfátok kicsapódnak, az alkálifémek és a kalcium kivételével. A kalciumot a mésztes leválasztás szűredékében utólag mint oxalatot választjuk le. Az oldat kalciumhidroxiddal való telítésének célja a magnéziumnak mint hidroxidnak tökéletes leválasztása. Az alkálifémek mint kloridok és hidroxidok oldatban maradnak.) A bedugaszolt lombikot ¼ óra hosszat erőteljesen rázzuk majd, gyakori rázogatózás közben 1—2 óráig állni hagyjuk. Ezután száraz, redős szűrőn szűrünk s a szűredék 200 köbcentiméterét ugyanazon de közben tisztára kimosott 250 köbcentiméteres mérőlombikba pipettázzuk. A lombik tartalmát most 1—2 csepp fenoltalein-oldat hozzáadása után n-oxálsavval színtelenre titráljuk; mire kb. 9 cm<sup>3</sup> n-oxálsav szokott elfogyni. Végül még 20 cm<sup>3</sup> n-oxálsavat adunk a lombikba s 10 0/0-os ammóniákkal gyengén meglugosítjuk az oldatot, mire az eredetileg jelen levő és a mésztej feleslegéből származó kalcium is teljesen leválik. Az oldatot a jelig töltve fel, jól összerázzuk s rövid állás után száraz redős szűrőn szűrjük. 200 cm<sup>3</sup> szűredékben (kiindulási anyagmennyiség  $\times$  0,64) történik az alkáliák tulajdonképeni meghatározása. E célból az oldatot 20 cm<sup>3</sup> tömény sósav hozzáadása után porcelláncsészében szárazra párologtatjuk. A csészét ezután aszbesztdróthálóra helyezett agyagháromszögre helyezük s a dróthálót kis lánggal melegítve elűzzük az ammóniumsókat. Ez az utóbbi művelet mintegy 2½—3 órát vesz igénybe. Az alkálilikloridokból és kevés szenes részből álló maradékot 20—30 cm<sup>3</sup> forró vízben oldjuk. A megszárt oldatot lemért platina-csészében szárazra párologtatjuk. A lefedett száraz maradékot először 100—110°-on kiszáritjuk, majd a fent leírt légfürdőn (agyagháromszög azbesztes dróthálón) óvatosan emelve a hőfokot az azbesztlap vörös izzása mellett mintegy ¼ óra hosszat hevítjük. Exszikátorban való lehűlés után lemérjük a platinacsészét. Eredmény: KCl+NaCl. A kloridok oldatában a már ismert módon határozzuk meg a káliumot mint KClO<sub>4</sub>-t; a nátriumot pedig a különbségből számítjuk ki.

A vas és alumíniumnak a kalcium és magnéziumtól való elválasztása a növényi anyagokban és élelmiszerekben mindig nagy mennyiségben jelenlevő foszforsav segítségével történik. Ha ugyanis a sósavas hamuoldatot gyengén ecetsavassá tesszük, akkor a vas és alumínium ecetsavban oldhatatlan foszfátjai leválnak, míg a kalcium és magnézium oldatban maradnak. A foszforsav a jelzett anyagokban mindig nagy feleslegben lévén a vas és alumíniumhoz képest, ez utóbbi fémek leválása mindig kvantitatív lesz. Az eljárás a következő:

<sup>3</sup> „Amtliche Anweisung zur chemische Untersuchung des Weines“.

<sup>4</sup> A Lawrence—Smith-féle szilikát-elemzéshez való Merck-féle készítmény.

A mintegy 60—70 cm<sup>3</sup> térfogatú sósavas hamuoldathoz 1 g. ammóniumkloridot és 1—2 csepp metiloranzsoldatot adva addig csepegtetünk hozzá 10%-os ammóniákat, amíg az oldat csak egészen gyengén rózsaszínű marad. 20 cm<sup>3</sup> 10%-os ammóniumacetát hozzáadása után kb. 70<sup>o</sup>-ra melegítjük az oldatot. A csapadékot 1 pernyi állás után Schleicher—Schüll-féle 589<sup>1</sup> sz. szűrőn szűrjük le, forró vízzel 1—2-szer kimossuk, majd kevés forró híg sósavban oldjuk. A sósavas oldatból néhány csepp dinátriumhidrofoszfátoldat hozzáadása után a fenti módon újra leválasztjuk a vas és aluminium foszfátjait, melyek most már tisztán válnak le.<sup>5</sup> A másodszer leválasztott és forró vízzel kimosott foszfátkeveréket a szűrőn forró híg sósavban oldjuk s az oldatot egy 200 köbcentiméteres Erlenmeyerlombikban fogjuk fel. A szűrőt forró vízzel jól kimossuk, majd a sósavas oldathoz 0,3 g citromsavat adunk. Az oldatot ammóniákkal gyengén meglugosítjuk (mikor csapadéknak képződnie nem szabad; ellenkező esetben sósavval gyengén megsavanyítjuk az oldatot s még adunk hozzá citromsavat) s kis feleslegben frissen készült ammóniumsulfiddal elegyítjük. A vas mint ferroszulfid leválik a citrátkomplexből, míg az aluminium citrát-komplex-alakjában továbbra is oldatban marad. A bedugaszolt lombikot néhány óráig állni hagyjuk, majd a ferroszulfidot Schleicher—Schüll-féle 589<sup>2</sup> szűrőn szűrjük. Mosófolyadék ammóniumsulfidtartalmú víz. Szűrés és mosás közben a szűrő óraüveggel lefedve tartandó, hogy a ferroszulfidot oxidációtól megvédjük. A csapadékot a citromsav teljes eltávolítása céljából 8—10-szer mossuk. A ferroszulfid sósavas oldatában telített brómvízzel oxidáljuk a vasat, majd amóniával leválasztva oxiddá izzítva mérjük. A ferroszulfid csapadék szüredékében az aluminiumot határozzuk meg, ezelőtt azonban a citrát-komplexet izzítással bontjuk el. Ecélből a kvarcsészében bepárolt szüredék maradékát az ammóniumsók elűzéséhez használt légfürdőben óvatosan elszenesítjük, ami kb. 2—3 órát vesz igénybe. A kihűlt maradékot kevés tömény sósavban oldjuk s a forró vízzel kissé felhígított kevés szénrézecskeket tartalmazó oldatot megsűrjük. A szüredékben ezután az aluminium leválasztásához elegendő mennyiségű ammóniumfoszfátot oldunk, a savat ammóniákkal majdnem teljesen közömbösítjük (metiloranzs) s az aluminiumfoszfát leválasztását gyengén ecetsavas közegben éppen úgy eszközöljük, mint a vas és aluminium foszfátjainak közös leválasztását. A forró vízzel kimosott csapadékot tartalmazó szűrőt elhamvasztjuk s az egészen gyengén kiizzított AlPO<sub>4</sub>-t mérjük.

A vas és aluminiumfoszfát kétszeres leválasztásának egyesített szüredékében meghatározzuk a kalciumot és magnéziumot. A mintegy 100—140 cm<sup>3</sup>-re bepárolt eredetileg gyengén ecetsavas szüredéket felforraljuk s forrás közben hideg 5%-os ammóniumoxalátoldat cseppenkénti hozzáadásával leválasztjuk a kalciumoxalátot. A csapadékot másnap jénai 1 G 4 üvegszűrőtégelyben szűrjük, néhányszor hideg vízzel, majd kevés 96%-os szesszel, utoljára pedig kevés víztelenített éterral mossuk. A 100<sup>o</sup>-on szárított csapadékot mint CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-O-t mérjük.

<sup>5</sup> A kétszeres leválasztás feltétlenül szükséges, mivel az először levált vas- és aluminiumfoszfátok kalciumot és magnéziumot zárnak magukba.



A magnéziumot az ammóniumsók elűzése után Schmitz szerint választjuk le a már ismert módon s mint  $Mg_2P_2O_7$ -t határozzuk meg.

A foszforsavat a salétromsavas hamuoldatban a szintén ismeretes Woy- vagy Wagner-eljárás szerint mint molibdenátot választjuk le s mint  $Mg_2P_2O_7$ -t mérjük.

A szulfátmeghatározás célját szolgáló hamvasztás előtt anionmegkötő anyag gyanánt nem mészvizet, hanem nátriumkarbonátoldatot használunk; mivel a nagymennyiségű kalcium hibássá tenné az eredményt. Ez oknál fogva sok kalciumot tartalmazó anyag esetében célszerű a kalciumtartalmú  $BaSO_4$  csapadékot nátriumkarbonáttal feltárni és a leszűrt, kimosott karbonátkeverék feloldása után a nátriumkarbonátos leválasztást megismételni (most másodszer már vizes oldatban nátriumkarbonáttal főzve). A feltárás és a leválasztás egyesített szüredékében határozzuk meg ilyenkor a szulfát mennyiségét. A szulfátot tartalmazó oldat  $200\text{ cm}^3$ -ében legfeljebb  $2-3\text{ cm}^3$  2 n sósav legyen. A leválasztást  $1/10$  mólos báriumkloridoldattal végezzük, melyet a nagy alkaliionkoncentráció miatt a hibák kompenzálása céljából egyszerre öntünk a forrásban levő oldathoz.

A klórt a hamu salétromsavas oldatában legcélszerűbb Volhard szerint térfogatosan meghatározni.

Ami végül az eredmények kifejezését illeti, azokat ion vagy oxid alakban szokták megadni.

Említést érdemel még az is, hogy egyes kutatók az elemzés eredményeit még milligrammegyenértékekben is kifejezik, hogy azt is lássák, hogy a vizsgált anyagban a savanyú vagy bázisos alkotórészek vannak a túlsúlyban. A milligrammegyenértékekre való átszámítást az alábbi táblázat könnyíti meg:

1 mg ásványalkatrész:	Milligrammegyenértékek száma:
K	0,02558;
Na	0,04348;
Ca	0,04990;
Mg	0,08224;
Fe	0,05372;
Al	0,11123;
$SO_4$	0,02082;
Cl	0,02820;
$PO_4$	0,03157;
$SiO_2$	0,02629;

Az átszámításnál a talált elemzési adatokat (mg-ban kifejezve) a táblázat megfelelő értékével szorozzuk.

## Adatok a krómnak ólomkromát alakjában való meghatározásához.

Sarudi (Stetina) Imrétől.

M. kir. Mezőgazdasági Vegyiskísérleti és Paprikakísérleti állomás, Szeged.  
Vezető: Szanyi István kir. fővegyszer.

Érk. 1940. VIII. 4.

E régen ismeretes, rendkívül egyszerű króm meghatározási módszer pontosságát tanulmányoztam.

Ha a hatvegyértékű króm forrásig melegített oldatához ólom-acetátoldatot csepegtetünk, sárga ólomkromát csapadék válik le, mely rövid állás után szűrhető. A szűrőtégelybe leszűrt, 110–120°-on szárított csapadékot mérjük.

Az ólomkromát molekulásúlya nagy: 323,23; — krómtartalma csak 16.09%; — az elemzésnél elkövetett hibáknak csak mintegy  $\frac{1}{6}$  része esik a krómra, ezért a módszer igen pontosnak látszik. Vizsgálataim során azonban e módszer nem bizonyult eléggé pontosnak, mert az eredmények mindig kissé nagyok voltak.

Vizsgálataimhoz Merck-féle analitikai tisztaságú káliumbichromátot használtam. A 130°-on szárított vegyület tisztaságát ellenőrzendő, annak krómtartalmát jodometriásan és  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  alakjában súly szerint is meghatároztam. Több meghatározás középértékeképpen a készítmény krómtartalmát 35.36%-nak találtam. (Számított krómtartalom: 35.36%). A készítmény egyébként a nátriumtioszulfát-oldat beállításához éppen olyan jó eredménnyel használható akár a reszublimált jód vagy a káliumbromát.

Vizsgálataimnál a krómleválasztás szokásos eljárását követtem:

A hatvegyértékű króm 100 cm<sup>3</sup> térfogatú s 2–5 cm<sup>3</sup> 2 n ecetsavval megsavanyított,<sup>1</sup> forrásig melegített oldatához folytonos keverés közben cseppenként ólomacetát-oldatot adunk, s a króm teljes leválása után  $\frac{1}{2}$  percig forraljuk az oldatot. Kb. 1 órai állás után a teljesen leülepedett csapadékot jénai 1 G 4 szűrőtégelyen szűrjük és hideg vízzel néhányszor mossuk, majd 110–120°-on való 1 órai szárítás után mint  $\text{PbCrO}_4$ -t mérjük.

A leválasztáshoz olyan ólomacetátoldatot használtam, melynek 10 cm<sup>3</sup>-e 0.1 g Cr-nak felel meg. (7.3 g kristályos ólomacetát 100 cm<sup>3</sup> vízben, melyhez a zavarosodás eltűnéséig néhány csepp jégecetet adunk.)

Eredményeimet az I., II., III. számú táblázatok mutatják. Amint már említettem, az eredmények a számítottaknál mindig nagyobbak. Érdekes azonban, hogy a pozitív hibák a meghatározott krómmennyiségeknek mindig mintegy 1%-át teszik ki. A hiba tehát

mindig közel egyformán mértékű, ami a számított  $\frac{\text{Cr}}{\text{PbCrO}_4} = 0.1609$

<sup>1</sup> Ha az oldat eredetileg savanyú, akkor 2 n Nátriumhidroxiddal gyengén meglúgosítjuk, (fenoltalein) majd 4–5 cm<sup>3</sup> 2 n ecetsavval megsavanyítjuk.

Lúgos-oldathoz 1–2 csepp fenoltaleinoldatot adunk, majd addig elegyítjük 2 n ecetsavval, míg az oldat tiszta bikromátsárga lesz, ezután még 2–5 cm<sup>3</sup> 2 n ecetsavat adunk hozzá.

faktor helyett egy tapasztalati tényező bevezetését teszi jogosulttá. Kísérleteim során a meghatározott króm és a lemért ólomkromát mennyiségeiből számított tapasztalati faktort 14 meghatározás középértéképpen 0.1593-nak találtam. (IV. táblázat.)

Mivel a gyakorlatban a kromát oldata legtöbbször sok alkálisót tartalmaz, (krómvaskő feltárása; háromvegyértékű króm oxidálása kromáttá lúgos közegben stb.) azért célszerűnek mutatkozott a módszer kipróbálása nagyobb mennyiségű kálium-, nátriumnitrát, továbbá ammóniumnitrát jelenlétében. Az V. számú táblázat adatai szerint 5% kálium-, nátrium- és ammóniumnitrát jelenléte még nem befolyásolja az eredményt, úgyszintén az ólomacetátkémszer 50%-os feleslege sem.

Hogy az elméleti faktorial kiszámított értékek a számítottnál nagyobbak, annak az az oka, hogy ólomkromát ólomacetátot zár magába. Ezt a tényt az elemzések során összegyűjtött ólomkromáton végzett ólommeghatározásaim<sup>2</sup> bizonyítják, melyekkel az ólomtartalmat 64.52 és 64.58%-nak találtam a számított 64.11% helyett.

A VI. számú táblázat néhány fontosabb tapasztalati faktort tartalmaz.

### I. számú táblázat.

A meghatározott króm mennyisége 25 cm<sup>3</sup> törzsoldatban: 0.0504 g.  
A króm mennyisége az elméleti — 0.1609 — faktorial számított ki.

	Lemért PbCrO <sub>4</sub> g	Talált Cr g	Különbség mg
1.	0.3174	0.0511	+ 0.7
2.	0.3170	0.0510	+ 0.6
3.	0.3166	0.0509	+ 0.5
4.	0.3160	0.0509	+ 0.5
5.	0.3170	0.0510	+ 0.6
Közép:	0.3168	0.0510	+ 0.6

### II. számú táblázat.

A meghatározott króm mennyisége 25 cm<sup>3</sup> törzsoldatban 0.0990 g.  
A króm mennyisége az elméleti — 0.1609 — faktorial számított ki.

	Lemért PbCrO <sub>4</sub> g	Talált Cr g	Különbség mg
1.	0.6199	0.0998	+ 0.8
2.	0.6220	0.1001	+ 1.1
3.	0.6223	0.1001	+ 1.1
4.	0.6200	0.0998	+ 0.8
5.	0.6203	0.0998	+ 0.8
6.	0.6224	0.1002	+ 1.2
Közép:	0.6212	0.1000	+ 1.0

<sup>2</sup> Az ólmot O. Brunck igen pontos módszerével határoztam meg PbS alakban. L. Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 113. Heft 11. u. 12. (1938.)

## III. számú táblázat.

A meghatározott króm mennyisége 50 cm<sup>3</sup> törzsoldatban: 0.1998 g.  
A króm mennyisége az elméleti — 0.1609 — faktorial számított ki.

	Lemért PbCrO <sub>4</sub> g	Talált Cr g	Különbség mg
1.	1.2521	0.2015	+ 1.7
2.	1.2562	0.2021	+ 2.3
3.	1.2555	0.2020	+ 2.2
4.	1.2518	0.2014	+ 1.6
5.	1.2548	0.2019	+ 2.1
Közép:	1.2541	0.2018	+ 2.0

## IV. számú táblázat.

A közölt meghatározási eljárással kapott ólomkromát krómtartalma.

15.91 ‰	15.92 ‰
15.92 ‰	15.97 ‰
15.95 ‰	15.92 ‰
15.90 ‰	15.91 ‰
15.96 ‰	15.97 ‰
15.91 ‰	15.96 ‰
15.96 ‰	15.91 ‰
Közép:	15.93 ‰

## V. számú táblázat.

Krómmeghatározások kálium-, nátrium- és ammóniumnitrát, továbbá  
a kémszerreagens nagy fölöslegének jelenlétében.

A króm mennyisége a tapasztalati — 0.1593 — faktorial számított ki.

	A felhasznált krómmennyi- ség g	Lemért PbCrO <sub>4</sub> g	Talált Cr g	Különbség mg	Jegyzet
1.	0.1026	0.6414	0.1022	- 0.4	5 g KNO <sub>3</sub>
2.	0.1026	0.6429	0.1024	- 0.2	100 cm <sup>3</sup> ol- datban.
3.	0.1026	0.6417	0.1022	- 0.4	
4.	0.1079	0.6778	0.1080	+ 0.1	5 g NaNO <sub>3</sub>
5.	0.1079	0.6794	0.1082	+ 0.3	100 cm <sup>3</sup> ol- datban.
6.	0.1079	0.6798	0.1083	+ 0.4	
7.	0.1123	0.7048	0.1123	+ 0.0	5 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
8.	0.1123	0.7052	0.1123	+ 0.0	100 cm <sup>3</sup> ol- datban.
9.	0.1123	0.7052	0.1123	+ 0.0	
10.	0.0996	0.6252	0.0996	+ 0.0	A leválasztó
11.	0.0996	0.6243	0.0995	- 0.1	kémszer fe- leslege 50 ‰
12.	0.0996	0.6237	0.0994	- 0.2	

## VI. számú táblázat.

## Tapasztalati faktorerok.

Keresett	Talált	Faktor	Log
Cr	PbCrO <sub>4</sub>	0.1593	20222
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0.2328	36700
CrO <sub>3</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0.3063	48617
CrO <sub>4</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0.3553	55063
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	0.3308	51959

A thállium korróziója.<sup>1</sup>

*Plank Jenő és Urmánczy Antal-tól.*

Érk. 1940. IX. 5.

A világszerte egyre erősebben előtérbe nyomuló nyersanyag-kérdés mindinkább fokozottabb jelentőséget kölcsönöz azoknak a vizsgálatoknak, melyek használati tárgyaink, berendezéseink épségben tartásának, élettartamuk meghosszabbításának lehetőségeit kutatják. A fémek korrózióviszonyainak tanulmányozása azok hatékonyabb korrózióvédelmét teszi lehetővé és emellett módot ad egyes fémeknek oly célokra való felhasználására, melyekre azok eddig az elégtelen korrózióvédelem miatt alkalmazhatók nem voltak.

Magyar szempontból különös jelentősége van az alumíniumra vonatkozó korrózióvizsgálatoknak. Az alumínium korróziójával számosan foglalkoztak s a vizsgálatok azt mutatják, hogy az alumínium korrózióviszonyai igen bonyolultak, nehezen áttekinthetők. Célszerűnek látszott az alumínium korróziójának behatóbb vizsgálata előtt valamely egyszerűbb korrózióviszonyokat mutató, az alumíniummal némiképen rokon fém korrózióját tanulmányozni, hogy az ennél nyert eredmények alapján az alumínium korróziójának felderítése könnyebben kivihető legyen. Az előzetes tanulmányok alapján a thállium korróziójának vizsgálatát láttam célravezetőnek. Ismeretes, hogy az alumínium korróziójánál az oxigén igen fontos szerepet játszik. A thálliummal végzett korróziós kísérletek, mint látni fogjuk, arra az eredményre vezettek, hogy a thállium a legalkalmasabb arra, hogy az oxigénnek a fémek korróziójára gyakorolt hatását megismerjük.

A thállium olomlágyságú fém. Friss ónfehér vágási felülete levegőn pillanatok alatt zöldes-pirosas árnyalatú acélkék színű lesz, majd fémfényét elveszítve tompa szürke színt vesz fel. A fém levegőn thálooxiddal vonódik be s ez nedvesség hatására thálohidroxiddá alakul. A thálohidroxid erős bázis, 25 C<sup>0</sup>-on telített vizes oldata 1.75 mol TlOH-ot tartalmaz.

<sup>1</sup> Közlemény a József Nádor Műegyetem Általános Kémiai Intézetéből. Ide vonatkozó korábbi közlemények: Urmánczy A.: M. Ch. F. **43**. 156. (1937), **44**. 21. (1938), Plank J. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Chemie **238**. 51. (1938), **241**. 158. 416. (1939), Korrosion und Metallschutz **16**. 23. (1940).

### Kísérleti berendezés és eljárás mód.

Az átkristályosítással tisztított thalloszulfátból elektrolitosan előállított<sup>2</sup> thálliumot lemezzé hengerelve, abból 26·4 cm<sup>2</sup> területű körlemezt vágunk. Reakcióedényül 600 cm<sup>3</sup>-es magas formájú jénai főzőpoharat használtunk, melyet gumidugóval zártunk le. Ennek középső furatán át egy jénai KPG-keverőt helyeztünk el. A függőleges keverőtengelyhez centrálisan ragasztottuk hozzá viasszal a thállium-korongot; a korong felső felületét és peremét viasszal fedtük. A vízszintes síkban forgó thállium-korong szolgált keverő gyanánt. A kísérleteket 25 C<sup>0</sup> hőmérsékletű vízthermosztátban végeztük. A gumidugónak egyik furata H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> gáznak, ill. levegőnek a reakcióedénybe való bevezetésére szolgált, a harmadik furatba az elbuborékolató edénykét kapcsoltuk. Ugyanez a furat szolgált a próbavételekre. Az időközönként kiemelt oldatpróbát acidimetriásan titráltuk metilvörös indikátort alkalmazva. Az egyes kísérletek közti időben a thállium-korongot desztillált vízben tartottuk el.

### A kísérleti adatok ismertetése.

Oxigéntől gondosan mentesített hidrogén- vagy nitrogéngázzal telített vízben és 0·01 mol HCl oldatban, percnként 60 fordulatszámú keverés mellett, 25 óra alatt a thállium kimutatható korróziót nem szenved. A jelenség magyarázata a thálliumon fellépő hidrogéntúlfeszültségben rejlik, mely megakadályozza a thállium vízbontó karakterének érvényre jutását.

Ezzel szemben az oxigéntartalmú vízben, vagy vizes sav-, ill. lúgoldatba merülő thállium már néhány perc alatt mérhető mértékben korrodál.

#### 1. sz. táblázat.

A thállium oldássebessége 1 atm. nyomású oxigénnel telített vízben. A keverő fordulatszáma percnként 60.

Min.	Oldószer cm <sup>3</sup>	Feloldódott Tl mg	mg Tl/cm <sup>2</sup> . min.
0	300	0·0	—
10	275	22·1	0·083
30	250	70·6	0·092
52	225	133·6	0·108
80	200	210·1	0·103
124	175	328·7	0·102
329	150	842·6	0·095
361	125	924·8	0·097

Középérték: 0·097

Az 1. sz. táblázatban közölt kísérletnél a thállium-korongot az oxigénnel telített vízbe helyezve, 10 perc múlva már mérhető változást találtunk. A percnként oldatba jutó thállium mennyisége füg-

<sup>2</sup> Vanino: Hdb. der praep. Ch. I. 396. (1913), Plank J. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Chemie **238**. 55. (1938).

getlen az oldószer térfogatától, valamint az oldat thállohydroxid tartalmától. Értékét az oldat oxigéntartalma szabja meg.

A fémek korrózió-vizsgálatánál számos esetben tapasztalták, hogy a korrózió lassan indul meg és fokozatosan gyorsul. A thálliumnál ez nem észlelhető. Az 1. sz. táblázatban közölt kísérletet megismételtük oly módon, hogy a thállium-korongot a kísérlet megindítása előtt száraz állapotban 2 órán át levegőn tartottuk. A korrózió-sebességet már az első 10 percben ugyanannak találtuk, mint az 1. sz. táblázatban közölt kísérletnél. A thállium tehát indukciós periódust nem mutat.

A 2. sz. táblázatban közölt kísérletek a keverés intenzitása és a korróziósebesség közti összefüggést mutatják.

### 2. sz. táblázat.

A thállium oldássebessége oxigénnel telített vízben, különböző intenzitású keverés esetén.

A keverő fordulatszáma percenként = N	mg Tl/cm <sup>2</sup> . min.	
	talált	számított
36	0.073	0.072
60	0.097	0.083
220	0.142	0.157
440	0.246	0.249

Az 1 cm<sup>2</sup> fémfelületről 1 perc alatt oldatba menő thállium mennyiségét (milligrammokban) jelöljük  $\varphi$ -vel. A korrózió sebessége és a keverő percenkénti fordulatszáma (N) közti összefüggést közelítően a

$$\varphi = 0.0556 + 0.000460 \cdot N \quad \dots \dots \dots 1.$$

interpolációs formulával írhatjuk le. Az eszerint számított  $\varphi$  értékek találhatóak a 2. sz. táblázat harmadik oszlopában. A korrózió-sebesség lineárisan változik a keverő fordulatszámával.

A 3. sz. táblázatban közölt kísérleteknél egyenletes gyors áramban levegőt fúvattunk át az oldószeren.

### 3. sz. táblázat.

A thállium oldássebessége levegővel telített vízben, különböző intenzitású keverés esetén.

N	mg Tl/cm <sup>2</sup> . min.	
	talált	számított
39	0.015	0.016
60	0.024	0.025
158	0.029	0.028
270	0.038	0.039
443	0.057	0.056

A keverés hatása itt a

$$\varphi' = 0.0121 + 0.000100 \cdot N \quad \dots \dots \dots 2.$$

egyenlettel írható le. A korrózió sebessége és a keverő fordulatszáma

közti összefüggés itt is lineárisnak adódik. Az egyenlet szerint számított értékek a kísérletileg találtakkal jól egyeznek.

A fentiekben ismertetett korróziós kísérleteknél a thállium bevonatmentes, fémfényű maradt.

Azt kutatván, hogy egyébként azonos viszonyok között mi az összefüggés a levegővel telített és az oxigénnel telített vízben mért korróziósebesség között, a következőket állapíthatjuk meg. Az 1. és 2. egyenletből  $\varphi/\varphi' = 4.6$ . Azaz a thállium korróziója az 1 atm. nyomású oxigénnel telített vízben 4.6-szer akkora, mint a levegővel telített vízben. Az oxigénnel telített víz literében 25 C<sup>o</sup>-on 28.3 cm<sup>3</sup>, a levegővel telített víz literében 5.78 cm<sup>3</sup> oxigén van.  $28.3/5.78 = 4.89$  lévén, megállapíthatjuk, hogy a thálliumnak vízben mérhető korróziósebessége egyenesen arányos a víz oxigéntartalmával, és oxigénmentes vízben értéke nulla.

Bonyolultabb a helyzet a híg sósavoldatok korróziós hatásának értelmezésénél. A 4. sz. táblázatban közölt első kísérletnél 0.01 mol

#### 4. sz. táblázat.

A thállium korróziósebessége 1 atm. nyomású oxigénnel telített híg sósavoldatokban.

Kezdeti		Min.	Oldószer cm <sup>3</sup>	Feloldódott Tl mg	mg Tl/cm <sup>2</sup> .min.	Oldószer reakciója
N	HCl konc.					
55	0.01 mol	0	140	0.0	—	savas
		20	130	39.2	0.074	"
		40	120	91.2	0.098	"
		60	110	134.4	0.081	"
		81	100	177.3	0.077	"
		100	90	222.3	0.089	"
		262	80	658.8	0.102	lúgos
		282	70	710.0	0.097	"
K. é.: 0.088						
60	0.05 mol	0	140	0.0	—	savas
		20	130	52.0	0.098	"
		40	120	94.5	0.080	"
		60	110	123.9	0.055	"
		80	100	142.0	0.037	"
		100	90	151.7	0.018	"
		250	80	175.7	0.006	"

HCl oldattal dolgoztunk. A korrózió sebessége ugyanakkora, mint az oxigénnel telített víznél. A kísérlet folyamán az oldószer savtartalmát az oldatba jutó thállohidroxid teljesen neutralizálta, de a korrózió változatlan egyforma sebességgel haladt tovább. A kísérlet végén a thállium-korong tiszta fémfényű volt, azonban az oldószer alján fehér TiCl szemcsék voltak láthatók.

A 4. sz. táblázatban közölt második kísérletnél a sósav kezdeti koncentrációja 0.05 mol. Itt a korrózió sebessége kezdetben ugyanakkora, mint az oxigénnel telített víznél, később azonban rohamosan csökken, 4 óra alatt a kezdeti értékének  $1/16$ -od részére esik le.



A kísérlet befejeztével az oldatban  $TlCl$  szemcsék nem voltak láthatók, a korong azonban a rátapadt  $TlCl$ -tól matt, világos palaszürke lett. Desztillált vízben forgatva a korongot 10 perc alatt visszanyerte fémfényét, a  $TlCl$  leoldódott róla.

A megismételt kísérletek ugyanily eredményre vezettek. A 4. sz. táblázatban közölt két kísérletnél tapasztaltaknak értelmezésére itt azt említjük meg, hogy a  $TlCl$  oldékonysága  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0.0164\text{ mol}$ . A  $0.05\text{ mol}$   $HCl$ -oldatban végzett korróziós próbánál a fémfelület a rajta keletkező  $TlCl$ -bevonattól passzíválódott. A korrózió mechanizmusának részletesebb leírására a későbbiekben visszatérünk.

Levegővel telített híg sósavoldatokban a korrózió sebessége nagyságrendileg ugyanakkora, mint levegővel telített tiszta vízben.

### 5. sz. táblázat.

A thállium korróziósebessége levegővel telített vízben és híg vizes sósav-oldatban.

N	Kezdeti sósavkonc.	mg $Tl/cm^2$ . min.
60	0	0.025
60	0	0.024
60	0.00823 mol	0.029
60	0.00904 mol	0.027
60	0	0.024
60	0.00456 mol	0.026

### A kísérleti eredmények értelmezése.

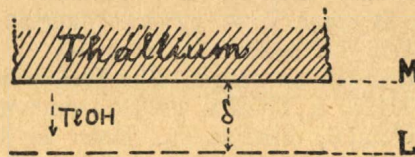
I. Az ismertett kísérleti eredmények értelmezése végett induljunk ki a nemfemes anyagok oldássebességének törvényszerűségeiből.

Valamely nemfemes, vízben korlátoltan oldódó homogén szilárd test oldássebessége a Nernst—Brunner-féle diffúziós elmélet szerint a

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{V} (1-x) \quad \dots \dots \dots 3.$$

egyenlettel írható le, hol  $x$  a  $t$  perc alatt oldatba ment szilárd anyag mennyiségét,  $l$  az oldékonyságot jelenti,  $D$  az oldott anyag diffúzió-állandója  $cm^2 \cdot min^{-1}$  egységben,  $V$  az oldat térfogata  $cm^3$ -ekben.  $\delta$  a szilárd fázissal közvetlenül érintkező, a szilárd fázishoz viszonyítva mozdatatlan vízrétegnek közepes vastagságát adja  $cm$ -ekben. (1. rajz.)

$\delta$  vastagságát a folyadék keverésének foka szabja meg.  $\delta$  vastagsága és a keverő fordulatszám közötti összefüggés a különböző rendszereknél igen változatos képet mutat.<sup>3</sup> Független a kísér-



1. rajz.

<sup>3</sup> Urmánczy: M. Ch. F. 43. 117. 129. (1937). Z. anorg. allg. Ch. 235. 363. (1938). 237. 183. (1938). Plank J. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Ch. 238. 51. (1938), 241. 158. (1939).

leti elrendezéstől, a készülék és részeinek méretezésétől, s különböző tényezők, pl. gázfejlődés befolyásolják. Adott kísérleti viszonyok között  $\delta$  jól definiált állandó értéket vesz fel.

A nemfémes szilárd anyag oldódásának mechanizmusát tehát így fogjuk fel: A szilárd anyagot a vízbe merítve a felületével szomszédos  $M$  sík (1. sz. rajz) elhanyagolható rövid időn belül telítette válik. Az oldássebességet a  $\delta$  rétegen át lejátszódó diffúzió sebessége szabja meg. A diffúzió sebessége egyenesen arányos az  $M$  és az  $L$  síkok koncentrációjának különbségével. A folyamat kezdetén az  $M$  sík koncentrációja  $l$ , az  $L$  síké  $x=0$ . A kezdeti oldássebesség tehát

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot l \quad \dots \dots \dots 4.$$

A kísérlet folyamán az  $L$  sík koncentrációja emelkedik, az oldássebesség csökken és értéke nulla, ha  $x=1$  bekövetkezik, azaz az oldat telítetté válik.

II. Az elmondottak alapján vizsgáljuk, miként értelmezhető az oxigénnel telített víznek a thálliumra gyakorolt hatása.

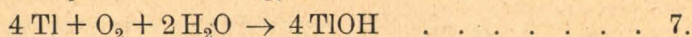
A vízbe merülő thállium felületéhez érkező oxigén ott azonnal reagál, a



folyamat révén thalloomidot képez, mely thallohidroxiddá alakulva



oldatba megy. A folyamat bruttó egyenlete:



A thallohidroxid az alkálihidroxidokhoz hasonlóan jól oldódik vízben. Telített oldata 25 C<sup>o</sup>-on 1.75 mol thallohidroxidot tartalmaz.

Avégett, hogy az oxigénnel telített vízbe merülő thállium korróziójának mechanizmusát áttekinthessük, osszuk fel a korrózió-folyamatot három periódusra. Az  $A$  periódus a thállium-korongnak a víz alá merítésétől kezdve gyakorlatilag elhanyagolható ideig tart. Az ezt követő  $B$  periódus a korrózió főperiódusát képezi, s tart addig, míg a thállium felülete thallohidroxiddal bevonódik. Az ekkor kezdődő  $C$  periódusban tulajdonképpen a TlOH oldássebességével van dolgunk, melynek értéke a  $C$  periódus végéig nullára esik le.

Az 1 atm. nyomású oxigénnel telített víz oxigéntartalma 0.001270 mol O<sub>2</sub>. A thálliumot az oxigénnel telített vízbe merítve az  $M$  sík a 7. sz. egyenlet szerint azonnal  $4 \times 0.001270 = 0.00508$  mol TlOH koncentrációt vesz fel. A TlOH az  $M$  síktól az  $L$  sík felé diffundál, az oxigén ellenkező irányban. Az oxigén diffúzióállandója 0.00123, a TlOH-é 0.00154 cm<sup>2</sup>.min<sup>-1</sup>. A TlOH tehát gyorsabban diffundál, mint az O<sub>2</sub>. Ezért az  $M$  sík TlOH koncentrációja mindaddig csökken, míg végül az  $M$  síktól annyi TlOH diffundál el az időegységben, amennyi az odaérkező oxigénnel egyenértékű. Ez az egyensúlyi állapot elhanyagolható rövid idő alatt bekövetkezik. A thállium-korong bemerítésétől eddig az időpontig tart a korrózió  $A$  periódusa.



nyomású oxigénnel telített vízé. Ennek megfelelően kisebb a korrózió sebessége is. A korrózió mechanizmusa egyébként ugyanúgy írható le, mint az oxigénnel telített víznél. Amint a kísérleti adatok tárgyalásánál láttuk, a thállium korróziójának sebessége egyenesen arányos a víz oxigéntartalmával.

IV. A thállium korróziója oxigénnel telített sósavoldatokban. A korrózió mechanizmusának kutatásánál itt szem előtt tartandó a korróziótermékeknek, a thallokloridnak csekély oldékonysága. 25 C° hőmérsékletű vízben a TlCl oldékonysága 0.0164 mol. A thalloklorid ionszorzata:

$$P_{\text{TlCl}} = 0.0164^2 = 0.000269.$$

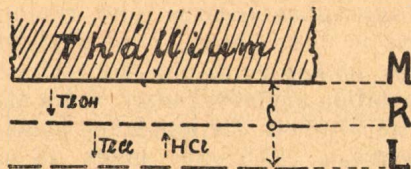
A thállium korróziójának lefolyása a sósavkoncentrációtól függ. Ha a sósavkoncentráció elég nagy, akkor a thállium felülete már a bemártás pillanatában TlCl-al vonódik be, azaz passziválódik. Ez esetben a korrózió *A* és *B* periódusa kimarad, csak a *C* periódussal van dolgunk.

Legyen az a legalacsonyabb sósavkoncentráció, mely mellett a thállium passziválódása már a bemártás pillanatában bekövetkezik,  $b_A$ . Nézzük, hogyan számítható ki  $b_A$  értéke. Amint a vízközta korrózió tárgyalásánál láttuk,  $O_2$ -vel telített vízbe merítve a thálliumot az *M* sík azonnal 0.00508 mol TlOH koncentrációt vesz fel.  $b_A$  koncentrációjú tehát az a HCl oldat, mely 0.00508 mol thallokloridnál többet nem képes oldatban tartani. Azaz

$$b_A = P_{\text{TlCl}} / 0.00508 = 0.053 \text{ mol HCl.}$$

Tehát az oxigénnel telített, 0.05 molnál töményebb HCl oldatokban a Tl-korong a bemártás pillanatában TlCl-al vonódik be. A korrózió sebessége itt a TlCl oldássebességével azonos. Ennek törvényszerűségeit e fejezet I. részében tárgyaltuk. A korrózió sebessége  $b > b_A$  esetén folytonosan csökken, míg az oldószer telítetté nem válik, s ekkor értéke nulla. (L. a 4. sz. táblázatban közölt adatokat, s az azokkal kapcsolatban elmondottakat.)

Bonyolultabb a helyzet, ha a sósavkoncentráció kisebb, mint  $b_A$ . Ebben az esetben a korrózió lefutása a következő. Híg sósavoldatokban az  $O_2$  oldékonysága ugyanaz, mint tiszta vízben. Éppen ezért az *M* síkhoz az időegységben ugyanannyi  $O_2$  molekula érkezik, mint tiszta víznél. A keletkező TlOH az *M* síktól az *L* sík felé, a HCl molekulák ellenkező irányban az *M* sík felé diffundálnak. Ezek



2. rajz.

a  $\delta$  diffúziós rétegben az *R* síkban (l. 2. rajzot) találkozáva neutralizálódnak, TlCl-ot képeznek. Az *R* síknak TlOH és HCl koncentrációja nulla. A savkoncentrációt növelve az *R* neutralizációsík az *M* síkhoz közeledik. Tekintve, hogy a korrózió sebességét a *B* periódusban az  $O_2$  fogyása

szabja meg, s ez ugyanaz mint a víznél, következik, hogy a híg HCl oldatokban a Tl korróziósebessége a *B* periódusban ugyanakora, mint tiszta vízben. A *B* periódus azonban itt 3 részből áll,

$B_1$ ,  $B_2$  és  $B_3$ -ból. A  $B_1$  periódus folyamán az oldat  $TiCl$  koncentrációja egyre növekszik. Végül bekövetkezik az az állapot, amikor az oldat  $TiCl$ -ra telítetté válik. Ekkor kezdődik a  $B_2$  periódus, melynek folyamán az  $R$  síkban keletkező  $TiCl$ , oldatban nem maradhatván, apró szemcsék alakjában kiválik és a reakció-edény aljára gyülemlik. (L. a 4. sz. táblázat első kísérletét, s az azzal kapcsolatban ott elmondottakat.) A fém felülete nem vonódik be  $TiCl$ -al, mert ennek kiválása nem az  $M$  síkban, hanem az  $R$  síkban történik. Az  $R$  síkhoz egyenletesen érkeznek a  $B_2$  periódus folyamán továbbra is  $TiOH$  és  $HCl$  molekulák, az oldat sósavtartalma csökken, egyre több  $TiCl$  szemcse jut az oldatterbe, míg végül a  $HCl$  teljes egészében  $TiCl$ -á alakul. Az  $R$  sík eközben az  $L$  síkig toódik el. Most kezdődik a  $B_3$  periódus, melynek folyamán  $TiOH$  diffundál az  $M$  siktól az  $L$  síkon át az oldatba, mely lúgossá válik. A  $B_3$  periódus kezdetétől a korrózió lefutása ugyanaz, mintha oxigénnel telített tiszta vízben mérnénk a korrózió sebességét. A  $B_3$  periódus időtartama is azonos a tiszta vízben mért korrózió  $B$  periódusának időtartamával. A korrózió sebessége a  $B_1$ ,  $B_2$  és  $B_3$  periódusban egyforma, azonos az oxigénnel telített víz  $B$  periódusának korrózió-sebességével.

V. A thállium korróziója levegővel telített sósavoldatokban. A korrózió mechanizmusa itt ugyanúgy írható le, mint az oxigénnel telített  $HCl$  oldatoknál. Mint láttuk, a sósavkoncentrációnak az a küszöbértéke, melyen felüli  $HCl$  koncentrációnál a fémfelület  $TiCl$ -al vonódik be, függ az oldat oxigéntartalmától. Itt az oldat oxigéntartalma  $0,0002578$  mol lévén, az  $M$  sík a bemártás pillanatában  $4 \times 0,0002578 = 0,001031$  mol  $TiOH$  ill.  $TiCl$  koncentrációt vesz fel. A keresett sósavkoncentráció-küszöbérték

$$b'_A = P_{TiCl} / 0,001031 = 0,262 \text{ mol HCl.}$$

Levegővel telített sósavoldatoknál tehát a thállium passzíválódása, azaz  $TiCl$ -al bevonódása csak  $0,262$  molnál nagyobb sósavkoncentráció esetén következik be. Hígabb sósavoldatoknál a korrózió sebessége ugyanaz, mint levegővel telített tiszta vízben. Az idevonatkozó kísérletek végeredményét az 5. sz. táblázatban találjuk. A vízben és a  $0,0045$ — $0,009$  mol  $HCl$  oldatokban mért korrózió-sebességi értékek nagyságrendileg jól egyeznek. Töményebb sósavoldatokban a mérések a lassú korrózió miatt igen hosszú időt vennének igénybe, ezért e mérésektől eltekinttem.

VI. A thállium korróziója kénsav-, salétromsav- és lúgoldatokban. A thalloszulfát oldékonysága a thallokloridéhoz hasonló nagyságrendű,  $25^\circ C$ -on telített oldata  $0,0108$  mol  $Ti_2SO_4$ -et tartalmaz. Ez adat birtokában a thállium korróziója kénsavoldatokban ugyanúgy leírható, mint azt a sósavoldatoknál láttuk.

Lényegesen gyorsabban korródál a thállium salétromsav oldatban. Ennek oka a thállonitrátnak viszonylag magas oldékonysága ( $0,431$  mol.) valamint az oldatban keletkező nitrózus gázok oxidáló hatása.<sup>4</sup> Ez az oka annak, hogy a salétromsav koncentrációjával arányosan növekszik a korrózió sebessége.

<sup>4</sup> Plank J. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Ch. **238**. 56. 61. (1928).

Amint láttuk, a thállium híg thallohidroxid-oldatban ugyanoly sebességgel korródál, mint tiszta vízben. Ugyanez várható híg KOH vagy NaOH oldatoknál is. Híg lúgoldatok észrevehető mértékben nem befolyásolhatják a thállium korrózióját a thallohidroxid nagy oldékonysága miatt. Töményebb lúgoldat a TIOH oldékonyságát csökkenti, s ezzel a korrózió *B* periódusát megrövidíti.

### Összefoglalás :

A thállium hidrogénnel ill. nitrogénnel telített vízben és híg vizes savoldatokban korróziót nem szenved.

Oxigéntartalmú vízben a korrózió sebessége egyenesen arányos a víz oxigéntartalmával. Indukciós periódust a thállium nem mutat. A korrózió sebessége egyenesen arányos a keverő fordulatszámával.

Sósav és kénsavoldatokban a korrózió lefolyását az oldószer oxigéntartalmán kívül a keletkező thállós oldékonysága szabja meg.

A thállium korróziójának mehanizmusa részletesen felderítettet, s az elméleti megállapítások a kísérleti eredményekkel összhangban vannak.

\* \* \*

Kísérleteink elvégzéséhez a Széchenyi Tudományos Társaság nyújtott anyagi segítséget, amiért e helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki.

---

### Die Korrosion des Thalliums.

Zur Klärung der Korrosionsverhältnisse bei Leichtmetallen wurden einstweilen Versuche mit Thallium durchgeführt, da bei diesem Metalle die Verhältnisse viel einfacher sind als z. B. beim Aluminium zu erwarten ist. (Diese Arbeit wird erscheinen in der Zeitschrift „Korrosion und Metallschutz“).

---

## Könyvismertetés.

**Prof. Dr. L. Bergmann: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik.** (2. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage) VDI-Verlag. GMBH. Berlin. 1939.

Az ultrahangok pár éve felfedezett birodalma a természettudományoknak mind nagyobb és nagyobb területét hódítja meg. A rohamos fejlődés az ultrahangokra irányítja nemcsak a fizikusok, de a kémikusok és biológusok figyelmét is. *Bergmann* ebben a könyvében a tudomány mai álláspontjának megfelelően hiánytalan képet rajzol az ultrahangokról, azok jelentőségéről s azoknak sokféle, érdekes hatásáról. Mindenekelőtt foglalkozik az ultrahangok előállításának, bizonyításának és mérésének kérdésével. Ezen — inkább szakfizikusokat érdeklő fejezet után — az ultrahangok alkalmazását ismerteti. Külön fejezetben foglalkozik a távolbalató technikában, és a hírközléssel kapcsolatban az ultrahangok szerepéről. Igen érdekesek a fizikai-kémiai, és biológiai hatásokról írt fejezetek is.

A könyvet — mondhatjuk — hiánytalan irodalmi jegyzék zárja be.

*Bergmann* könyve az ultrahangmethodikákkal foglalkozó kutatók részére nélkülözhetetlen munka.

*Dr. Koczás Gyula.*

### *Gróh Gyula: Fizikai kémia.*

Az első kötetet írták Gróh Gyula közreműködésével Erdey-Grúz Tibor, Náray-Szabó István és Schay Géza. XIV + 605 lap. A második kötetet írták Náray-Szabó István és Schay Géza. VIII + 475 lap. Kir. Magyar Egyetemi Nyomda. 1940. Ára füzve 50 P.

A magyar kémiaili szakirodalom ezzel a közelmúltban megjelent munkával jelentősen gyarapodott és nagy hiányt sikerült vele kiküszöbölni. Jelentősége különösen azzal világítható meg, hogy ezzel a tudományág művelése megnyílt azok előtt is, akik a nyugati nagy nemzetek nyelvét nem bírják. Értékes abból a szempontból is, hogy jól bevált, de kevésbé használt magyar szak kifejezésekkel ismerteti meg az olvasót s így azok is, akik idegen nyelvű irodalom tanulmányozásával sajátították el ismereteiket, a lefordított vagy rosszul képzett „szak kifejezések” helyett megfelelőeket alkalmazhatnak.

A szerzők az első kötet első felében a klasszikus fizikai-kémiát tárgyalják, tehát a termodinamika I. és II. főtételeit, a gáz-, folyékony- és szilárd halmazállapotot, az oldatok törvényeit, a fázis-szabályt, a kémiai mechanikát és a kémiai egyensúlyt. A felsorolt fejezetcímek elég világosan mutatják e rész tartalmát. A kötet második felében az elektrokémiai és határfelületi jelenségeket ismertetik a szerzők. Az elektrokémiai jelenségekről szóló rész több fejezetre tagozódik. Először az elektrolitek oldatainak állapotával foglalkozik, tehát a disszociációval, az ion-hidratációval, az ion-mozgékonyssággal és a vezetőképeséssel. A következő fejezetben a kémiai energiának elektromos energiává való átalakítását tárgyalja, vagyis a potenciál kialakulását, a normálpotenciált, elektrodfajtákat, diffúziós- és redoxpotenciált, a használatos galván-elemeket és akkumulátorokat. Az elektrolízis és polarizáció jelenségei c. fejezetben e jelenségek magyarázata után az elektrolízist, a rézfínomítást és az alumíniumgyártást ismerteti röviden. Az elektrolitek egyensúlyáról írva természetesen nem maradhatott ki a víz disszociációja, a Brønsted-féle elmélet és az indikátorok viselkedésének megokolása. A határfelületi jelenségek között tárgyalják az adszorpciót, felületi feszültséget, kapillárelektrométert, elektroforézist majd a kolloid állapotot. Egyes fejezetek végén a megismert törvények rögzítésére és gyakorlására a szerzők feladatokat sorolnak fel, de ezzel nem elégszenek meg, hanem a kötet végén a feladatok megoldását is közlik. Így módjában van az érdeklődőnek meggyőződni, hogy a feladatokat helyesen oldotta-e meg vagy sem.

A II. kötet nagyobbik része (1–371 lap) az anyag finomszerkezetéről való ismereteket tárgyalja. Kiindulva az atomok építőköveiből, ezeknek töltését, tömegét és nagyságát vezeti le, majd a de Broglie elméleti megfontolásaiából kialakult Schrödinger-féle hullámegyenletet vezeti le. A periodikus rendszer rövid ismertetése után az izotopia kutatást és eredményeit foglalja össze, leírja az atommagok felépítését, a mesterséges atomalakítást, mesterséges és természetes radio-

aktivitást. A következő fejezetben az atom elektronburkának szerkezetét ismerteti és a periodikus rendszer értelmezését adja. Itt bőven van szó a spektromokról, a hidrogén-atom szerkezetéről Bohr elgondolása és a hullámmechanikai elmélet szerint, a kvantumszámok jelentőségéről, a Pauli-féle elvről és Moseley egyenlete alapján a periodikus rendszer felépítéséről. A IV. fejezetben a kémiai kötés elméletéről szól. Kossel és Lewis ionkötés elméletei és az iondeformálódás után az atomkötést a hidrogén molekulán mutatja be és utána kifejti az atomvegyérték elméletét. A terjedelmes V. fejezetben a molekulák szerkezetével és fizikai saját-ságaival ismerteti meg az olvasót. A legegyszerűbb esetből, a kétatomos molekula-ból kiindulva, ezeknek rotációs spektrumát, a molekula-rezgéseket, Raman-effektust, a magperdületet, a vegyértékirányokat, dielektromos polarizációt, mol-refrakciót, a van der Waals-féle erőket ismerteti. A VI. fejezetben a kristályos anyag szerkezetéről szól. A fizikai krisztallográfia rövid ismertetése után a röntgen-sugár interferenciája segítségével megállapítható rácsszerkezet felderítését tárgyalja és magyarázza, majd ismerteti az ionrácsokat, atomrácsokat, fémcs rácso-kat és molekularácsokat.

A VII. fejezet az előbbiektől független és inkább az első kötet kiegészítő részének tekinthető, amennyiben a kémiai reakciók mechanizmusáról, éspedig a homogén gázreakciókról, fotokémiai reakciókról, heterogén katalízisről és oldatban végbemenő reakciókról szól. Itt kapunk képet az aktiválás elméletéről, atom-reakciókról, láncreakciókról, explóziók lefolyásáról, homogén katalízisről, foto-kémiai reakciók kinetikájáról, kémiai lumineszcenciáról, katalízis kinetikájáról, katalizátorok hatásmódjáról, oldatban végbemenő reakciók esetében az ütközési szám és aktiválás jelentőségéről a Brønsted-Bjerrum tanulmányozta sóhatásról.

E kötet végén rövid függelék után az egyes fejezeteket bővebben tárgyaló szakmunkák vannak felsorolva és végül az első és második kötetre vonatkozó betűrendes név- és tárgymutató egészíti ki a munkát.

A munka az egyetemi tankönyv terjedelmét erősen meghaladja és a fizikai kémia jelenlegi állását tökéletesen visszatükrözteti. Tanulmányozása élvezetes és nem fárasztó. Mindenütt könnyen érthető és látszik, hogy a szerzők mindig a minél könnyebb érthetőségre törekedve, mindenféle bonyolultabb magyarázatot kerültek. A tárgyalás mindenütt magas színvonalú, mégis úgy a leírások, mint a levezetések is világosak és egyszerűek. Fizikai kémiai tárgyalásoknál matematikát nélkülözni nem lehet és nagy érdeme a szerzőknek, hogy tekintettel voltak arra, hogy könyvüket nem matematikusok és fizikusok, hanem vegyészek számára írták, akik a matematikát csak mint segédtudományt művelik.

Egyes fejezetekben nagyon sok a kényszerűségből átvett idegen szakkifejezés, de ez másképpen nem is lehetséges. Nem hagyhatom azonban említés nélkül, hogy a szerzők következetesen ozmózisnyomásról írnak, holott az ozmózis jelenség okozta nyomás ozmózis nyomás. A puffer-oldat elnevezés mellett zárójelben a forgalmat tökéletesen kifejező „kiegyenlítő oldat“ elnevezést említik, de továbbra is a német szót használják. Lehetett volna fordítva is eljárni. Az elektronspin helyett alkalmazott elektronperdület jó magyar szakkifejezés és feleslegessé teszi az ugyanazt kifejező idegen szót. Miért kellett mégis magperdület helyett „mag-spint“ írni?

A kiadó is tisztában volt feladatával, amikor ennek az értékes munkának kiállításáról gondoskodott, de külön kell kiemelni a kellemes betűformát, jó szedést és szép tiszta nyomást. Remélhető, hogy e kiváló gondnal megírt és összeállított munka mindenkinek kedvelt kézikönyve lesz.

*Plank Jenő.*



## Munkatársainkhoz !

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

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

KÉSZÜLT A KÖNYVNYOMTATÁS FÖLTALÁLÁSÁNAK 500. ÉVÉBEN.

---

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

404

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

**SZÉKI TIBOR**  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

**CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR**  
**VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

**XLVI. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET**  
**1940. OKTÓBER—DECEMBER**

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

1940

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Bácskai Gizella</i> : Szalicilaldimin-réz belsőkomplexek fényelnyeléséről . . .	125
<i>Mauthner Nándor</i> : A primulaverozid, az orvosi kankalin ( <i>Primula officinalis</i> ) glukozidja acetylszármazékának szintézise . . .	136
— Die Synthese des Acetylderivats des Primulaverosids, des Glucosids, des gebräuchlichen <sup>4</sup> Himmelschlüssels ( <i>Primula officinalis</i> ) . . . . .	138
— A 3-methylpyrogallolaldehid szintézise . . . . .	139
— Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds . . . . .	141
<i>Pócza Jenő</i> : Az ezüstklorát $AgClO_3$ szerkezete . . . . .	141
— Die Struktur des Silberchlorats $AgClO_3$ . . . . .	155
<i>Schulek Elemér</i> és <i>Rózsa Pál</i> : Új eljárás a p-benzochinon mérésére és a chinhydron mennyiségi vizsgálatára . . . . .	155
<i>Hertelendi László</i> : Az ólom ólom(4)oxid alakjában való meghatározásáról . . . . .	161
— On the electrolytic determination of lead as lead dioxide . . . . .	178
<i>Urmánczy Antal</i> : Aluminium-ötvezetek korrózióvizsgálata . . . . .	179
Jelentés a szakosztály 312., 313., 314. üléséről . . . . .	180

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVI. KÖTET.

1940. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET.

## Szalicilaldimin-réz belsőkomplexek fényelnyeléséről.

Bácskai Gizellá-tól.

Érk. 1940. XI. 21.

### 1. Bevezetés.

Szalicilaldiminnek különböző fémekkel alkotott belsőkomplexeivel Pfeiffer foglalkozott behatóan. Sok bonyolult policiklusos belsőkomplexet állított elő és rendszerezte azokat.<sup>1</sup>

Szalicilaldimin komplexek fényelnyelését Tsumaki vizsgálta.<sup>2</sup> Hogy a fényelnyelés mechanizmusára vonatkozó magyarázatát ellenőrizhessem, felvettem néhány policiklusos réz belsőkomplex elnyelési színeképét. A fényelnyelés és a kémiai szerkezet közötti összefüggés értelmezéséhez azonban szükségem volt az alapvegyületek elnyelési görbéire is. Ily irányú vizsgálataim eredményeiről szeretnék a következőkben beszámolni.

### 2. Kísérleti rész.

Pfeiffer említett dolgozatai alapján elkészítettem a szalicilaldehid-réz (I), szalicilaldimin-réz (II), szalicilaldehid-etiléndiimin-réz (III), szalicilaldehid-ortofeniléndiimin-réz (IV) komplexeket. Ezenkívül a rendelkezésemre álló Schiff-bázisokból a 2-oxi-benzálanilin-réz (V), 2-oxi-benzál-2'-oxi-anilin-réz (VI), 2-oxi-benzál-3'-oxi-anilin-réz (VII), 2-oxi-benzál-4'-oxi-anilin-réz (VIII) és 2-oxi-3-metoxi-benzál-3'-nitroanilin-réz (IX) belsőkomplexet állítottam elő.

Az elnyelési görbéket szobahőmérsékleten 200 és 400  $m\mu$  között a jénai Zeiss-cég „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülékével, 460 és 700  $m\mu$  között pedig a berlini Schmidt és Haensch-cégtől való König—Martens spektrálfotométerrel vettem fel. A kísérleti berendezés és a mérésmódot illetőleg Kiss és Gerendás<sup>3</sup> dolgozataira utalok.

A mólus extinkció koefficiens értékét ( $\epsilon$ ) bizonyos ( $\lambda$ ) hullámhosszra a Beer—Lambert törvény adja meg.

$$\log I_0/I = \epsilon cd$$

ahol  $I_0$  a gyöngítetlen,  $I$  a gyöngített fény intenzitása,  $c$  az oldat mólus koncentrációja,  $d$  az oldat rétegvastagsága centiméterekben.

Oldószerül kloroformot és abs. etilalkoholt használtam. Az 1. sz. táblázatban a maximumok helyzetét  $m\mu$ -ban és a maximumok helyén a  $\log \epsilon$  értékét (zárjelben) állítottam össze. Ugyanazon vegyületnél a felső sor adatai abs. alkoholos, míg az alsók kloroformos oldatra

vonatkoznak. Az etilalkoholt Weigert<sup>4</sup> szerint tisztítottam. Oldószerül mindig friss kloroformot használtam, mert a már használnak foszgen képződés következtében erős saját abszorpciója volt. A kloroform saját abszorpciója folytán 225  $m\mu$ -tól kezdve az elnyelési színeképét nem lehetett felvenni.

A kiindulási anyagok tisztaságát elemzéssel, illetőleg olvadáspont meghatározással, a komplexek összetételét pedig a réztartalom meghatározásával ellenőriztem.

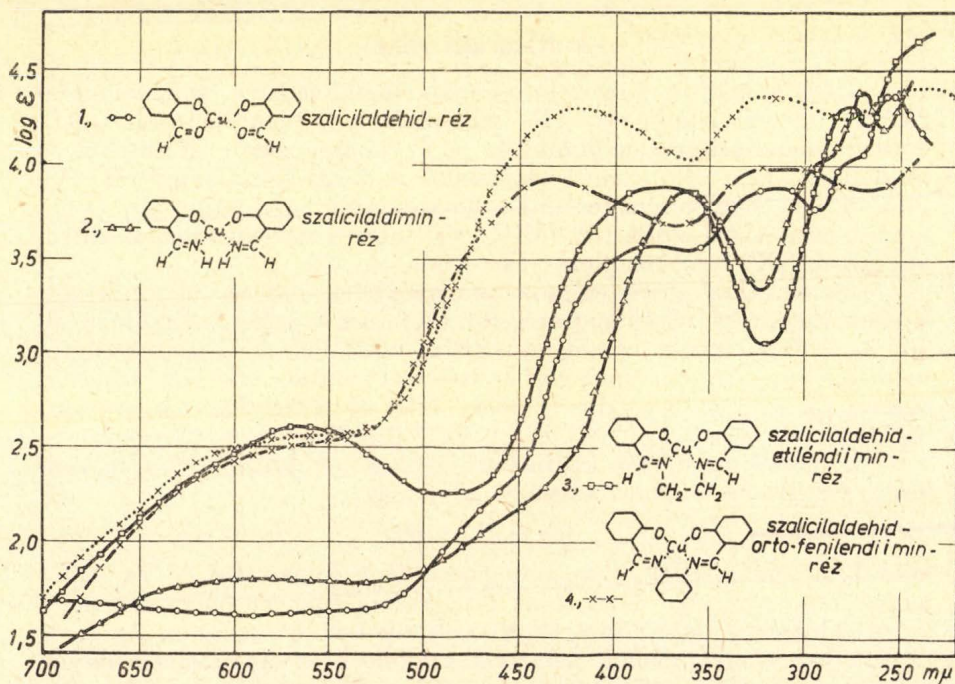
### 3. Kísérleti adatok ismertetése.

Az ábrákon a kloroformos oldat görbéi folytonos, az abs. alkoholos görbék pontozott vonallal vannak feltüntetve.

I. sz. vegyületnek 700 és 500  $m\mu$  között megközelítőleg ugyanaz az extinkciója. Két alacsonyabb széles (390 és 315·8  $m\mu$ ) és egy magasabb keskeny (275·5  $m\mu$ ) sávja van, 460 és 256·1  $m\mu$ -nál mellékmaximumok találhatók. (1. sz. ábra, 1. sz. görbe.)

II. sz. vegyületnek egy alacsony széles elmosódott (600  $m\mu$ ) és két magas sávja (360·5 és 270·5  $m\mu$ ) van, 260  $m\mu$ -nál felszálló ág, 440 és 290  $m\mu$ -nál pedig két mellékmaximum figyelhető meg. (1. sz. ábra, 2. sz. görbe.)

III. sz. vegyületnek egy alacsony széles (564·5  $m\mu$ ) továbbá egy-egy magas széles, illetve keskeny sávja (370·1 ill. 276·5  $m\mu$ ) és egy felszálló ága (270  $m\mu$ ) van. (1. sz. ábra, 3. sz. görbe.)



1. ábra.

IV. sz. vegyületnek egy széles elmosódó sávja (580  $m\mu$ ) két magas széles sávja (432.6 és 312.2  $m\mu$ ) és egy felszálló ága (260  $m\mu$ ) van. Etilalkoholos oldatban a láthatóban levő sáv kissé alacsonyabb, az ultraviola sávjai jóval magasabbak, 240  $m\mu$ -nál pedig új lapos sáv jelenik meg. (1. sz. ábra, 4. sz. görbe.)

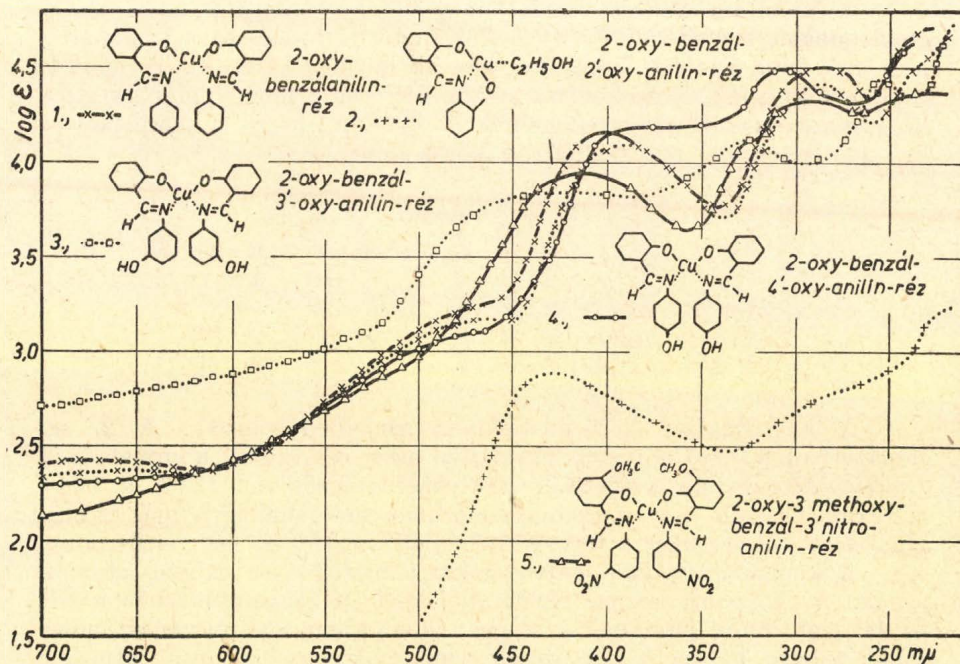
V. sz. vegyületnek 700 és 600  $m\mu$  között csaknem ugyanaz az abszorpciója. 402.5 és 285  $m\mu$ -nál két magas sávja, míg 240  $m\mu$ -nál főlzálló ága van. 480  $m\mu$ -nál mellékmaximum figyelhető meg. Etilalkoholban a két ultraviola sáv kissé alacsonyabb és a rövid hullám felé tolódik (390 és 280.9  $m\mu$  ig). (2. sz. ábra, 1. sz. görbe.)

VI. sz. vegyületnek 420  $m\mu$ -nál széles magas sávja, ezután föl-felé szálló ága van, melyen 300 és 226  $m\mu$ -nál mellékmaximumok vannak. (2. sz. ábra, 2. sz. görbe.)

VII. sz. vegyületnek etilalkoholban 700 és 520  $m\mu$  között alig emelkedik az extinkciója, 420  $m\mu$ -nál alacsonyabb széles elmosódott sávja, 324.5 és 254.5  $m\mu$ -nál két magasabb keskeny sávja, 220  $m\mu$ -nál pedig felszálló ága van. (2. sz. ábra, 3. sz. görbe.)

VIII. sz. vegyületnek 700 és 600  $m\mu$  között ugyanaz az extinkciója, 480 és 375.9  $m\mu$ -nál két széles elmosódott, 306.3  $m\mu$ -nál pedig egy széles sáv jelenik meg. 250  $m\mu$ -nál felszálló ága van a görbének. (2. sz. ábra, 4. sz. görbe.)

IX. sz. vegyületnek 700 és 500  $m\mu$  között gyengén emelkedő extinkciója, 520  $m\mu$  körül elmosódott sávja, 412.5 és 291.2  $m\mu$ -nál két széles magas sávja van. 260  $m\mu$ -nál fokozatosan felszálló ágba



2. ábra.

folytatódik a görbe. 324·5 m $\mu$ -nál mellékmaximum található. (2. sz. ábra, 5. sz. görbe.)

### 1. sz. táblázat.

Szalicilaldimin-réz belsőkomplexek.

Sorszám	1	2	a	b	3
I.	460 (2·06)	390·0 (3·59)	315·8 (3·89)	275·5 (3·39)	256·1 (4·36)
II.	600·0 (1·80)	360·5 (3·82)	440·0 (2·26)	290·0 (4·00)	270·5 (4·38)
III.	564·5 (2·61)	370·1 (3·92)			276·5 (4·30)
IV.	580·0 (2·53)	419·5 (4·28)		314·5 (4·36)	240·0 (4·38)
	580·0 (2·49)	432·6 (3·92)		312·2 (4·00)	
V.	470·5 (3·18)	390·0 (4·09)		280·9 (4·39)	240·0 (4·48)
	480·0 (3·20)	402·5 (4·19)		285·0 (4·51)	
VI.	420·0 (2·88)		300·0 (1·73)		226·0 (3·20)
VII.	420·0 (3·86)	324·5 (4·09)		254·5 (4·45)	
VIII.	480·0 (3·01)	375·9 (4·19)		306·3 (4·49)	
IX.	520·0 (2·96)	412·5 (3·96)	324·5 (4·10)	291·2 (4·35)	236·9 (4·36)

A felső sor adatai alkoholos, az alsók kloroformos oldatra vonatkoznak, zárjelben a log  $s$  értékek vannak feltüntetve.

### 4. A belsőkomplexek fényelnyelésének mechanizmusa.

Komplex vegyületek fényelnyelésében résztvesznek a központi ion és a koordinative kötött alkatrészek legkülső elektronjai, továbbá a koordinative kötő elektronok.<sup>5</sup>

A kvantum-elmélet szerint megkülönböztethetjük az  $s$  és  $p$  elektronokat. Az elsőfajú vagy  $s$ -elektronok töltéselosztása szimmetrikus, erős homeopoláris kötések hoznak létre ( $\sigma$  kötések). A másodfajú  $p$ -elektronok töltéselosztása asszimmetrikus, a homeopoláris kettős-kötéseknél ( $\pi$  kötések) szerepelnek oly módon, hogy a kettőskötést egy pár  $s$ - és egy pár  $p$ -elektron hozza létre.

### 2. sz. táblázat.

Anyag	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
Cu	2	2	6	2	6	10	1		
Cu <sup>++</sup>	2	2	6	2	6	9	—		
Erős komplex	2	2	6	2	6	8(2)	2	(6)	
Valódi komplex	2	2	6	2	6	8	2	(4)	(4)

A koordinative kötő elektronok zárjelben vannak. A 2. sz. táblázatban látható a rézion és a réz erős és valódi komplexeinek *Smith—Stoner*-féle valószínű elektronelrendeződése. Mind a négy alkatrész egyenlő erős megkötése elérhető, ha váltakozva más és más alkatrészt kötnek meg a  $3d^2$  és  $4p^6$ , illetőleg  $4p^4$  és  $4d^4$  elektronok.

A koordinative kötő elektronokat a nitrogén és oxigén atomok adják. A központi rézion elektronjai közül a fényelnyelésben a  $3d^8$  és  $4s^2$  elektronok játszanak szerepet. Oldatokban a szomszédos molekulák zavaró hatása miatt rendszerint csak egy (az első) átmenet lehetséges. A központi ion saját  $3d^8$  és  $4s^2$  elektronjainak, továbbá



a koordinative kötő  $3d^3$  és  $4p^6$  illetőleg  $4p^4$  és  $4d^2$  elektronok első átmeneteinek összesen négy sáv felelne meg. Ezek relatív helyzetétől és magasságától függ az elnyelési szinkép szerkezete. Ha egyes komplexeknél valamilyen okból egyes átmenetek energiája megváltozik, a sávok eltolódnak, egybeolvadnak, vagy fölcserélődnek. A koordinative kötő elektronok átmeneteivel együtt változik a központi ion és a megkötött gyökök, vagy ionokból álló rendszer rezgési energiája és így a koordinative kötő elektronok átmeneteiből keletkező sávoknak szerkezete lehet. Ha az első átmenet csak a kötés lazítását és nem annak megszűntét jelenti, úgy a disszociációnak külön sáv felel meg. A megvizsgált komplexeknél a koordinatív kötés nem veszi igénybe a koordinative kötött gyököknek fényelnyelésben szerepet játszó elektronjait, így ezek jellemző sávjaikat, természetesen módosulva a komplex koordinációs óvébe való beépítés után is megtartják.

A vizsgált vegyületeknél a koordinative kötött gyökök benzolszármazékok. Ezeknél a benzolmolekula  $\pi$ -kötéseinek két sáv felel meg.<sup>6</sup> Ezek felléptével is számolnunk kell a vizsgált komplexeknél. Minél több kettőskötés fordul elő valamilyen molekulában, annál erősebben a vörös felé tolódnak el a benzolsávok, mivel a gerjesztéshez szükséges energia csökken a p-elektronrendszer növekedésével.

A megvizsgált belsőkomplexeknél előfordulhatnak különböző elektronelrendeződésű és energiataralmú (elektromer) módosulatok is. Ha ezen módosulatok fényelnyelés hatására is létrejönnek, mindegyik elektromer-átalakulásnak új sáv felel meg az elnyelési görbében. Tapasztalat szerint, ha a koordinative megkötött gyököknek nincsenek szabad elektronpárjaik, vagy kettőskötéseik, úgy a komplex elnyelési szinképe kisebb zavaró hatásoktól eltekintve additíve tevődik össze az alkotórészeinek elnyelési szinképéből, viszont ha a megkötött gyökök szabad elektronpárt vagy p-elektronokat tartalmaznak, elektromer átalakulás következtében az additivitás nem áll fenn.<sup>7</sup> Az elektromer-hatásnak tulajdonítható, hogy egyébként azonos felépítésű komplexekben a hidroxilgyök meta (VII), vagy para (VIII) elhelyezése mélyreható változást okoz az elnyelési görbében, valamint az is, hogy nem észlelhető fokozatos változás az elnyelési szinképben, ha egyszerűbb komplexekből kiindulva fokozatosan építjük föl a többgyűrűs bonyolultabb komplexeket.

Mindezekből látszik, hogy a belsőkomplexek elnyelési görbéinek magyarázatánál igen sok szempontot kell figyelembe venni. A korrespondáló sávok biztos felismerése igen nehéz.

*Tsuchida* és *Tsumaki*<sup>2</sup> szerint koordinatív kötésű komplexek szinképe három fősávból áll, melyeket esetleg kisméretű speciális sávok kísérnek. Vörös felől az ibolya felé haladva az első sávot a központi ion legkülső elektronjainak az átmenetei okozzák, így ez a központi ionra jellemző. A második sávot a koordinatív kötő elektronok adják, tehát ez a koordinative megkötött gyökökre jellemző. Az ultraibolya határán megjelenő harmadik sávot a központi kation és koordinative kötött anion között végbemenő neutralizáció bizonyos fajához rendelik. Szerintük ez a sáv csak trans helyzetű vegyületeknél lép fel. *Shibata*<sup>8</sup> elmélete alapján a szalicilaldehid-etiléndiimin-

kobaltra nézve egy olyan térbeli szerkezetet adnak meg, mely ellentétben áll a Pfeiffer által bebizonyított síkban való elhelyezkedéssel.<sup>9</sup> Kiss és Czeglédy<sup>5</sup> szerint ez az elmélet a kobalti komplexeknél sem állja meg a helyét.

### 5. A komplexek szerkezete és fényelnyelése közötti összefüggés.

A vizsgált vegyületek elnyelési görbéje három fősávból áll, egyeseknél (I., II., IV., V. és IX.) ezenkívül mellékmaximumok is jelennek meg (1. sz. táblázat). A VI. sz. vegyület elnyelési görbéje egyetlen sávból és b, c mellékmaximumokból áll.

A legegyszerűbb komplex (I) elnyelési görbéje is meglehetősen bonyolult. Feltehető, hogy fényelnyelés hatására a mellékvegyértékkötés felszakad, így mintegy egyensúly áll fenn az aldehid és a belsőkomplex módosulat között.



A 275  $m\mu$ -nál fellépő inflexiót az aldehidkötést jellemző sáv okozza.<sup>10</sup> A rézion jellemző sávja csak gyengén és elmosódva jelenik meg.

Nagyon hasonló egymáshoz a II. és III. elnyelési szinképe, csak az utóbbinál a sávok erősebbek. A II.-nál a koordinatív kötésnek előbb említett módon való felszakadása esetén a következő elektromeria lehetséges.



Ennek megfelelően 290  $m\mu$ -nál meg is jelenik a  $>C=N$  kötésnek megfelelő sáv inflexió alakjában. Ez csaknem egybeesik az I. vegyületnél a  $>C=O$  kötéshez rendelt inflexióval. A jelenség okát a kötéserősség különbségek kiegyenlítésében kereshetjük.<sup>11</sup>

A IV. vegyület elnyelési görbéje hasonlít az előbb tárgyaltakéhoz. Az újabb benzolmolekula bevitele a sávokat a vörös felé tolja el, azok szélesebbek, magasabbak és kissé elmosódottabbak lesznek.

Az V., VII., VIII. és IX. vegyületeknél a  $HC=N$ -csoport nitrogénjéhez  $C_6H_5^-$ ,  $HO-C_6H_4^-$ ,  $NO_2-C_6H_4^-$ -gyökök kapcsolódnak. Így tovább épül a konjugált kettőskötésű rendszer, ami a sávok magasságában, szélességében és elmosódottságában nyilvánul meg.

A VI. vegyület egy molekulája két fő és egy mellékvegyértékkel köti meg a rezet úgy, hogy a belsőkomplex egy öt- és egy hatagú mellékvegyértékkgyűrűt tartalmaz. A szabad koordinációs helyre beléphet az oldószer egy molekulája. Mint várható a vegyület elnyelési görbéje nagy mértékben különbözik a többi vizsgált komplextől. Feltűnő a sávok elmosódottsága és alacsony fekvésük. A para helyzetű hidroxil kevésbé befolyásolja az V. vegyület elnyelési szinképét, mint a meta helyzetű.

A IX. vegyületnél a három jellemző fősávon kívül megjelenik a nitro-gyök elnyelési sávja is.

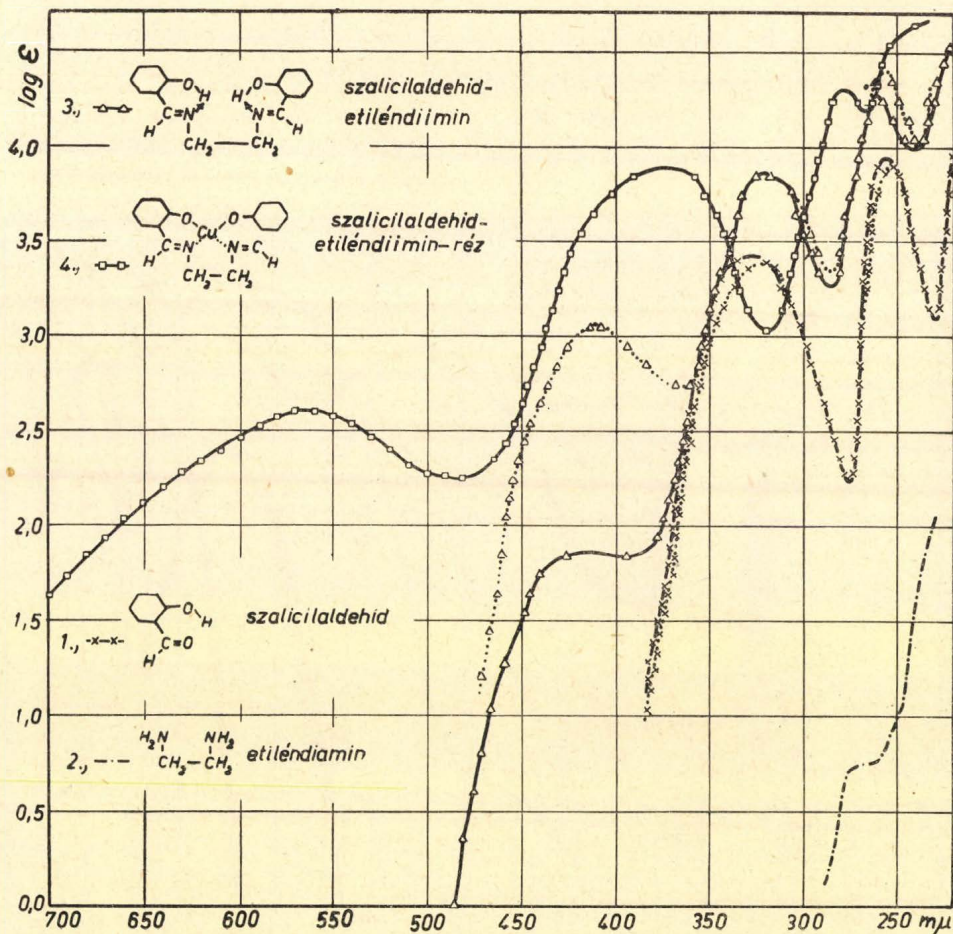
### 6. A komplexek elnyelési görbéinek felépítése alkotórészeik elnyelési szinképéből.

Négy komplexnél vizsgáltam, hogy mennyiben tevődik össze a komplex elnyelési görbéje a központi ion és megkötött gyökök elnyelési görbéiből.

Feltéve, hogy a vegyület moláris extinkciója additíve tevődik össze a kiindulási anyagok  $\epsilon$  értékeiből ez esetben az

$$\epsilon = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots$$

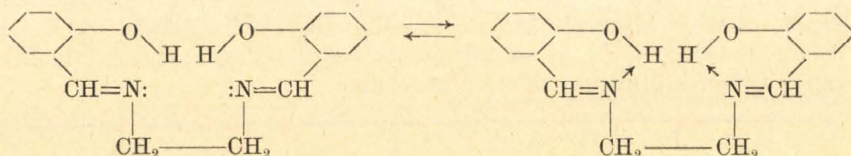
a képlet alapján kiszámítható a vegyület elnyelési görbéje. (Ahol is  $\epsilon_1$  és  $\epsilon_2$ , illetőleg  $n_1$  és  $n_2$  az alkotórészek moláris extinkciója, illetőleg a vegyületben előforduló molekulák száma.)



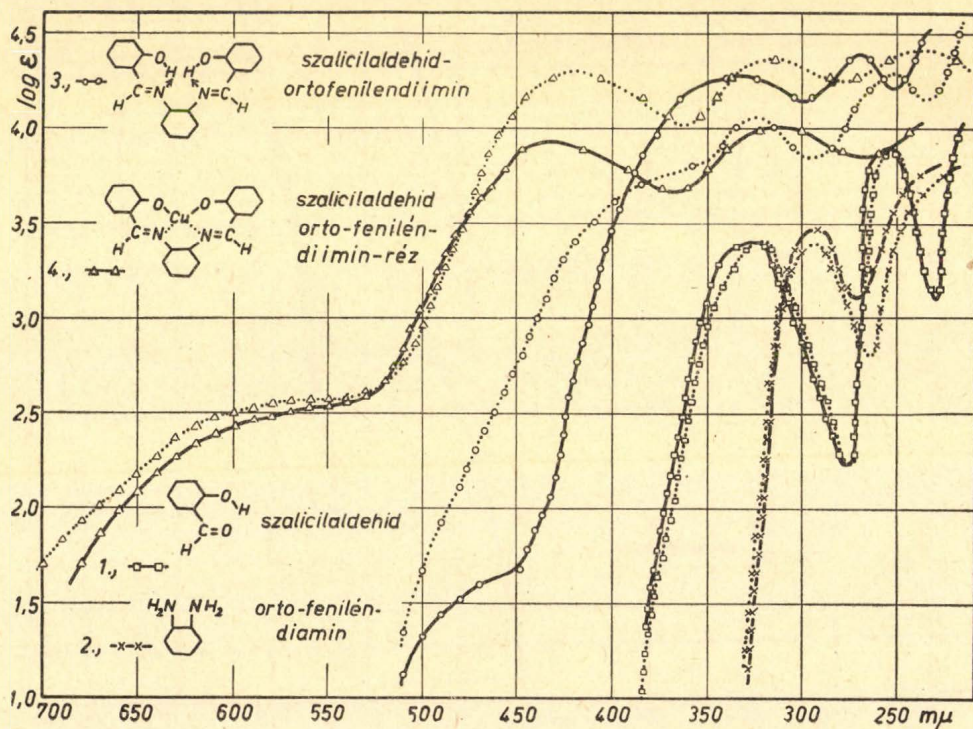
3. ábra.

Mivel a kiindulási anyagok konjugált kettős kötések tartalmaznak, nem várható kondenzációs termékeiknél az elnyelési görbe additivitása. Az eltérés okai a hidrogénhidás heterogyűrű, az egységes konjugált kettős kötésű rendszer kialakulása és az elektromer átrendeződés lehetősége.

1. Az etiléndiamin elnyelési görbéjében egyetlen erős inflexió van 266  $m\mu$ -nál. A szalicilaldehidnek két éles sávja van 320 és 252  $m\mu$ -nál. A szalicilaldehid-etiléndiimin 2. és 3. sávja megfelel a szalicilaldehid deformált sávjainak, a maximumok hullámhossza (320, 256  $m\mu$ ) jól egyezik, a  $\log \epsilon$  értékek azonban nagyobbak. Ezenkívül fellép egy új (1) sáv is, melyet Tsuchida és Tsumaki szerint a hidrogénhid kialakulása okoz.



A hidrogénhid kialakulása mellett szólnak a következő kísérleti tények. Az ultravörösből az  $-\text{OH}$  és  $=\text{NH}$  kötésnek jellegzetes sávja van. Ha az  $-\text{OH}$  csoporthoz orto helyzetben  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  csoport áll, az  $-\text{OH}$  jellegzetes

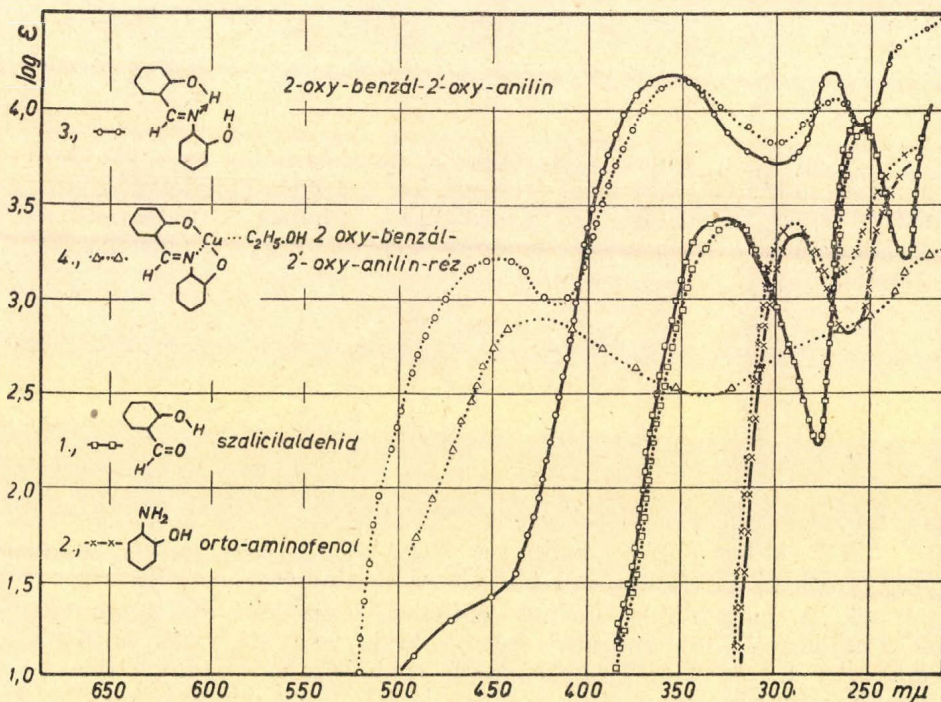


4. ábra.

sávja helyett a hidrogén-híd kötés sávja jelenik meg.<sup>12</sup> Az —OH csoport éteresítésekor az 1. sáv eltűnik, viszont a réz belsőkomplexeknél, ahol a hidrogén-híd helyére a koordinációs kötés lép, megjelenik ez a sáv. A szalicilaldehid-etiléndiimin-réz komplexben az 1. sáv erősen a vörös felé tolódott, mert a kupri-ion saját sávját is magába foglalja. A második és harmadik sáv csak kissé tolódott el a vörös felé, de a kötés erősségének változása nagyfokú deformálódást okozott.

2. Az orto-feniléndiaminnak egy sávja van 292  $\mu\text{m}$ -nál. A szalicilaldehid elnyelési görbáját már leírtam. A szalicilaldehid-orto-feniléndiimin elnyelési görbéje három sávból áll, a 2. és 3. sáv maximuma egyezik a szalicilaldehidével, a  $\log \epsilon$  értékek azonban jóval magasabbak. Az 1. sáv itt is a hidrogén-híd kötésnek felel meg.

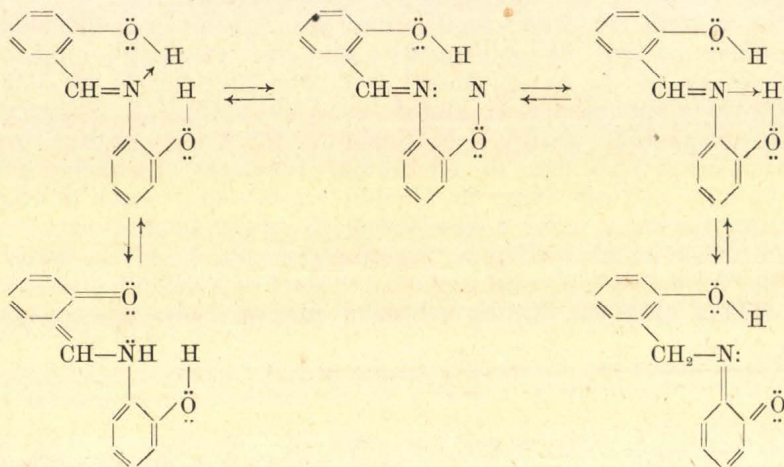
A szalicilaldehid-orto-feniléndiiminnél, valamint a szalicilaldehid-etiléndiiminnél abs. alkoholban az 1. sáv jóval magasabb, mint kloroformban. Ez esetleg az egymással szemközti hidrogén-hidak kölcsönhatásának tulajdonítható. A kloroform aktív hidrogénje segítségével részben megkötődik és így a hidrogén-híd képződését gátolja, ezáltal a sáv alacsonyabb lesz és elmosódik. Ha ez az elgondolás helyes, úgy az is következik, hogy az alkohol —OH csoportjának hidrogénje nem annyira aktív, mint a kloroformé. A szalicilaldehid-orto-feniléndiimin-réz-nél mind a három, legerősebben az 1. sáv a vörös felé tolódik. Az 1. sáv helyzete csaknem teljesen egyezik az alkoholos és kloroformos oldatban. Ennek valószínű magyarázata, hogy a belső-



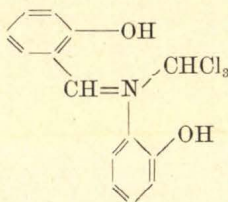
5. ábra.

komplexek koordinatív kötése sokkal erősebb a hidrogén-híd kötésnél. Így az oldószer azt nem befolyásolja.

3. Az orto-aminofenolnak egy sávja van 286·5  $m\mu$ -nál. Az o-aminofenol és szalicilaldehid kondenzálásából származó 2-oxi-benzál-2'-oxi-anilinnak három sávja van. A 340·2 és 271·2  $m\mu$ -nál lévő két sáv megfelel a szalicilaldehid sávoknak. A 450  $m\mu$ -nál levő 1. sáv pedig a hidrogén-híd kötésnek. Az 1. sáv kloroformban elmosódik, log  $\epsilon$  értéke pedig nagy mértékben csökken. A 2. és 3. sáv kloroformban élesebb. Az 1. sáv intenzitásnövekedése alkoholban magyarázható az elektromer és protomer módosulatok együttes megjelenésével.

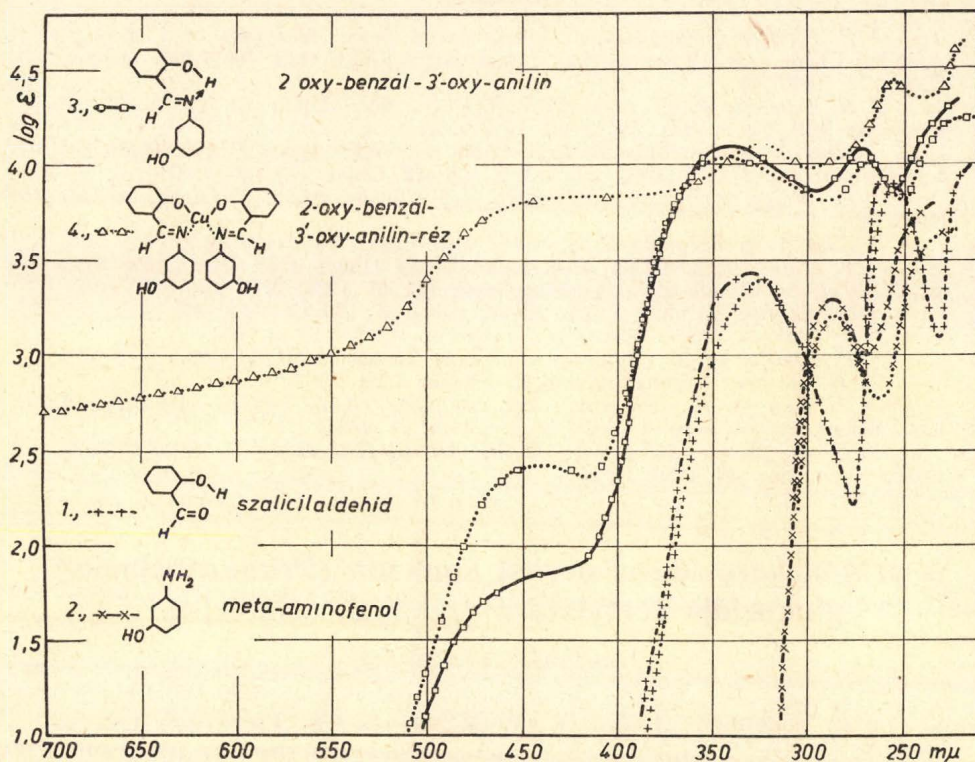


A nitrogén szabad elektronpárja váltakozva hol az egyik, hol a másik hidrogént köti meg. Mintegy két hidrogén-híd keletkezik és ezáltal a sáv intenzitása nő. Kloroformos oldatban a hidrogén-híd kialakulását a kloroformmal képezett addíciós vegyület keletkezése gátolja.



A 2-oxi-benzál-2'-oxi-anilin-réz vegyület elnyelési görbéje nem magyarázható az alkotórészei fényelnyelése alapján.

4. A meta-amino-fenolnak egyetlen sávja van 285·2  $m\mu$ -nál. A 2-oxi-benzál-3'-oxi-anilinnak három sávja van (450, 340 és 271·2  $m\mu$ ). Az 1. sáv kloroformban kissé elmosódik és valamivel alacsonyabb, mint abs. alkoholban. A 2-oxi-benzál-3'-oxi-anilin-réz vegyület elnyelési görbéjében ugyanazon három sáv fordul elő.



6. ábra.

### Összefoglalás.

Mértem néhány szalicilaldimin-réz belsőkomplex elnyelési görbéjét és azoknál három fősávot találtam. Elméleti megfontolások alapján az ultraibolya és látható határán megjelenő első sáv a koordinációs kötés sávja. A második és harmadik sáv a koordinatív megkötött gyökökre jellemző, ezek a vörös felé tolódott és deformálódott benzolsávok. Az egyes vegyületeknél megjelenő mellékmaximumok részben a szubsztituens saját abszorpciójával, részben elektromer átrendeződéssel magyarázhatók.

Négy komplexnél a kiindulási anyagok elnyelési görbéinek összegezésével sikerült az elmondottakat megerősíteni.

\* \* \*

Dolgozatomat a szegedi egyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem. Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet igazgatójának *dr. Kiss Árpád* egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy állandó szives útbaigazításaival és nagybecsű tanácsaival dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

## Irodalom.

- <sup>1</sup> P. Pfeiffer és munkatársai Journ. prakt. Chem. 129 (1931) 163, Liebig's Annalen Chem. 503 (1933) 84—130, Journ. prakt. Chem. 149 (1937) 217, Angew. Chem. 53 (1940) 93.
- <sup>2</sup> R. Tsuchida és T. Tsumaki Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938) 527, T. Tsumaki Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938) 252.
- <sup>3</sup> Kiss A. és Gerendás M. Acta Chem. mineral., phys. Univ. Segediensis. 4 (1934—35) 124, 272; 5 (1936—37) 153, Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 117.
- <sup>4</sup> F. Weigert: Optische Methoden der Chemie Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
- <sup>5</sup> Kiss A. és Czeglédy D. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407.
- <sup>6</sup> I. Moir Journ. Chem. Soc. London 121 (1922) 1555, 123 (1923) 2792.
- K. L. Wolf és W. Herold Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 271.
- <sup>7</sup> G. Kortüm Z. phys. Chem. (B) 42 (1939) 39, (B) 43 (1939) 271.
- <sup>8</sup> J. Shibata Journ. Chem. Soc. Japan 36 (1915) 118 és 1243.
- <sup>9</sup> P. Pfeiffer és H. Glaser Journ. prakt. Chem. 153 (1939) 265.
- <sup>10</sup> H. Mohler: Lösungsspektren G. Fischer Jena (1937).
- <sup>11</sup> H. Ley és H. Wingchen Ber. Deutsch. Chem. Ges. 67 (1934) 501. I. Kato Scient. Papers. Imp. Japan. Chem. Resch. 23 (1934) 1.
- <sup>12</sup> S. B. Hendricks, Ö. R. Wulff, G. E. Hilbert és U. Liddel Journ. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 1991.

## A primulaverozid, az orvosi kankalin (*Prim. officinalis*) glukozidja acetylszármazékának szintézise.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1940. X. 31.

Már régebben A. Goris, M. Mascré és Ch. Vichniac<sup>2</sup> francia kutatók az orvosi kankalinból (*Primula officinalis*) egy új glukozidet különítettek el, melyet ezen előfordulása alapján primulaverozidnek neveztek el. Enzimes hidrolízis útján ezen glukozid monometilgentisinsavmetylesterre és egy új disaccharidre primverozra bomlott. E disaccharid további savas hidrolíziskor egy molekula d-glukózára és egy molekula d-xylozára hasadt. A primveróz szerkezetét Helferich és Rauch<sup>3</sup> 1927-ben eszközölt szintézise állapította meg, mint 1-xylozido-6-glukózt. Azóta francia kutatók megállapították, hogy ezen disaccharid igen elterjedt a növényvilágban glukozidjai alakjában. A természetes glukozidek szintézisével foglalkozó munkáim folytatásaképpen a primulaverozid szintézisét is megkíséreltem. Az aglykon szintézisére a salicilsavra lúgos közegben kaliumperszulfátot hagytam hatni, miáltal egy második hidroxilgyök para állásban helyezkedett el a benzolmagban és így gentisinsav képződött. E sav részleges metilezésekor dimetilszulfáttal, monometilgentisinsav állott elő. A savat metilalkohollal és sósavgázzal észterjévé alakítottam át. Második összetevő gyanánt szükséges *a*-acetobromprimverózt laevoglukozanból Zemplén és Gerecs,<sup>4</sup> szintűgy Zemplén és Bodnár<sup>5</sup> adatai szerint állítottam elő. E mód-

<sup>1</sup> A Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> A. Goris und M. Canal, Zentralblatt 1936 I. 3351; 1913 I. 310.

<sup>3</sup> Helferich und Rauch, Ann. 455, 168 (1927).

<sup>4</sup> Ber. 64, 1545 (1931).

<sup>5</sup> Ber. 72, 47 (1939).



szer igen alkalmas az acetobromprimveróz előállítására. A szintézis céljából monometilgentisinsavmetilésztert és acetobromprimverózt chinolinban oldjuk és száraz aktív ezüstoxidot adunk hozzá, miáltal a hexaacetylprimulaverozid képződik. Az acetylzármazék elszáppanósítása kísérleti nehézségekbe ütközött, de az azonosítás lehetséges a természetes glukozidnak acetylzármazékká való átalakítása útján.

### Kísérleti rész.

#### Monomethyléter(5)gentisinsavmethyészter.

*Graebe* és *Martz*<sup>6</sup> előírása a gentisinsav előállítására téves, mert adataiknak pontos betartása mellett lehetetlen gentisinsavat előállítani. *Graebe* és *Martz* tévedése abban áll, hogy elmulasztják az erősen megsavanyított reakciósoldatnak hosszabb ideig való forralását. Mint kísérletek igazolták, a gentisinsav képződése egy közbeneső phenylkénsavszármazék útján történik. A még nem forralt oldatból csak változatlan salicilsavat lehet éterrel kivonni, az anyalúgok semmi gentisinsavat sem tartalmaznak. Nagyobb mennyiségű gentisinsav előállítására a következő előírás igen bevált:

20 g salicilsavat 27·5 g nátriumhidroxidból és 400 cm<sup>3</sup> vízből készített oldatban feloldunk és 1 g vasszulfátot kevés vízben oldva hozzáöntünk. A reakcióelegyet jeges vízzel lehűtjük és 42 g kaliumperszulfátot időnkénti hűtés közben 15—18 C<sup>0</sup> között egy félóra alatt hozzáadagolunk. A reakcióelegyet két napig közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután jeges vízzel lehűtjük és 40 cm<sup>3</sup> tömény kénsav és 200 cm<sup>3</sup> víz jéghideg keverékével lassan megsavanyítjuk. Az oldatot egy ideig jeges vízben állni hagyjuk és a kiválott salicilsavat ráncos szűrőn leszűrjük. Ezután a leszűrt oldatot háromszor mindig 250 cm<sup>3</sup> éterrel kivonjuk a változatlan salicilsavnak eltávolítására. A vizes oldatot ezután  $\frac{3}{4}$  óra hosszat forraljuk. A lehűlt oldatot háromszor mindig 300 cm<sup>3</sup> éterrel kivonjuk, az éteres oldatot ráncos szűrőn megsűrjük és ledesztilláljuk. A gentisinsav visszamarad (10·4 g). További tisztítás céljából 15 cm<sup>3</sup> forró vízből átkristályosítjuk és az oldatot jeges vízzel lehűtjük. Termelés 7—8 g. A részleges metilezés céljából 25 g gentisinsavat feloldunk 13 g nátriumhidroxidból és 130 cm<sup>3</sup> vízből készített oldatban, szobahőmérsékletre lehűtjük, 31 cm<sup>3</sup> dimetilszulfátot adunk hozzá és időnkénti vízzel való hűtés közben közönséges hőmérsékleten 25 percig jól összerázzuk. Ezután a reakcióelegyet 1 óra hosszat visszafolyóhűtővel forraljuk. Másnap a reakcióelegyet megsavanyítjuk, a kristályos részt leszűrjük, a részben olajszerű terméket a lombikban hagyjuk, vízzel kimossuk és az észter elszáppanósítására a leszűrt részt is a lombikba tesszük. Az egészet 20 g nátriumhidroxidból és 80 cm<sup>3</sup> vízből készített nátronlúggal 3 óra hosszat visszafolyóhűtővel forraljuk. Ezután a reakcióelegyet sósavval megsavanyítjuk és a kiválott monometilgentisinsavat leszűrjük és 500 cm<sup>3</sup> vízből átkristályosítjuk. Termelés 14—15 g. Olvadáspont 143—144 C<sup>0</sup>.

Az észterifikáláshoz 29 g savat leöntünk 100 cm<sup>3</sup> tömény metil-

<sup>6</sup> Ann. der Chemie 340, 213 (1905).

alkohollal, száraz sósavgázt vezetünk be és 8 óra hosszat visszafolyó-hűtővel a vízfürdőn hevítjük. Ezután a metilalkohol  $\frac{2}{3}$  részét ledesztilláljuk, vízzel elegyítjük és háromszor éterrel kivonjuk. A megszárt éteres oldatot vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk és az étert ledesztilláljuk. A visszamaradó olaj frakcionált desztillálásakor a monometilérgentisinsavmetilészter 261—252 C<sup>0</sup>-on desztillál át. Ennél fogva forrpontja magasabb, mint azt Graebe és Martz (235—240 C<sup>0</sup>) megadták.

### Hexaacetylprimulaverozid.

1.8 g monometilérgentisinsavmetilésztert és 6.4 g acetobromprimverózt 10 cm<sup>3</sup> vízmentes chinolinnal leöntünk, 2.3 g száraz, aktív ezüstoxidot adunk hozzá, majd üvegpálcikával 20 percig keverjük. Ezután a reakcióelegyet 60 cm<sup>3</sup> jégecettel öntjük le, jól összekeverjük és két ráncos szűrőn kétszer 750 cm<sup>3</sup> vízbe szűrjük át. Ezután mindegyik szűrőt 20 cm<sup>3</sup> jégecettel kimossuk. Másnap a kiváltott acetyl-származékot leszűrjük, vízzel jól kimossuk és agyagtányéron szárítjuk ki. Termelés 3 g. A további tisztítás céljából a terméket alkoholból kristályosítjuk át, miközben csontszénnel derítjük. Még egyszeri alkoholból való átkristályosítás után az acetyl-származék tiszta. A hexaacetylprimulaverozid szintelen tűkben kristályosodik, amelyek 198—199 C<sup>0</sup>-on olvadnak.

4.425 mg anyag adott: 8.529 mg CO<sub>2</sub>-t és 2.245 mg H<sub>2</sub>O-t.

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>19</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 52.70%, H = 5.40%.

Kísérletileg talált értékek: C = 52.54%, H = 5.35%.

Az acetyl-származék könnyen oldódik alkoholban és acetonban.

### Die Synthese des Acetylderivats des Primulaverosids, des Glucosids, des gebräuchlichen Himmelschlüssels (*Primula officinalis*).

Vor längerer Zeit haben *A. Goris*, *M. Mascré* und *Ch. Vichniac* aus dem gebräuchlichen Himmelschlüssel (*Primula officinalis*) ein neues Glucosid, Primulaverosid, isoliert. Bei der enzymatischen Spaltung zerfiel dieses Glucosid in Monomethyläther(5)gentisinsäure-methylester und in ein neues Disaccharid, Primverose. Die letztere zerfällt bei der weiteren Säurespaltung in ein Molekül d-Glucose und ein Molekül d-Xylose. Die genaue Konstitution der Primverose wurde von *Heferich* und *Rauch* 1927 durch Synthese als 1-Xylosido-6-Glucose festgestellt. Seitdem fanden verschiedene Forscher, dass dieses Disaccharid im Pflanzenreich in Form von Glucosiden sehr verbreitet ist. In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Synthese von natürlichen Glucosiden zog ich auch die Synthese des Primulaverosids in den Kreis meiner Untersuchungen. Zur Synthese des Aglykons liess ich auf Salicylsäure alkalisches Persulfat einwirken und erhielt so die Gentisinsäure. Bei der partiellen Methylierung desselben mittels Dimethylsulfat entstand daraus die Monomethyläther-gentisinsäure. Die letztere wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Die als zweite Komponente nöthige  $\alpha$ -Acetobromprimverose stellte ich aus Lävoglucosan nach den Angaben von *Zemplén* und *Gerecs* und von *Zemplén* und *Bodnár* dar. Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Darstellung der Acetobromprimverose. Zur Synthese wurde der Monomethyläther-gentisinsäure-methylester und  $\alpha$ -Acetobromprimverose in Chinolin gelöst und durch trocknes aktives Silberoxyd kondensiert, wodurch das Hexaacetylprimulaverosid erhalten wurde. Die Verseifung des Hexaacetylproduktes ist bisher nicht geglückt, doch ist die Identifizierung möglich durch Darstellung des Acetylderivates des natürlichen Glucosides. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie 156. 150 [1940]).

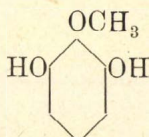
*F. Mauthner.*

## A 3-methylpyrogallolaldehid szintézise.<sup>1</sup>

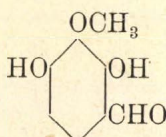
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1940. X. 31.

Hosszabb idő óta foglalkozom a pyrogallolaldehidek<sup>2</sup> szintézisével és most az eddig ismeretlen 3-methylpyrogallolaldehid szintézisét ismertetem. E vegyület előállításához szükségem volt a nagyon nehezen hozzáférhető 2-methylpyrogalloléterre (I). Ezen éter keletkezik pyrogallolnak jódmethyllel való methylezésekor az izomér 1-methylpyrogalloléter mellett. A methylezési terméket *Herzig* és *Pollak*<sup>3</sup> az acetylszármazékká alakították át és frakcionált kristályosítás útján különítették el egymástól. Ezen eljárás igen hosszas és nagyon rossz termelést ad. Már régebben közöltem egy megfigyelésemet,<sup>4</sup> mely szerint a két- és háromértékű phenolok acylszármazékai vákuumban bomlás nélkül desztillálhatók. E megfigyelésem alapján a nyers methylezési terméket frakcionáltam, az első frakciót acetylklorid segélyével acetylszármazékává alakítottam át és ezt vákuumban desztilláltam. Az acetylszármazék elszappanosítása által a 2-methylpyrogalloléter keletkezett, melyet a módosított Gattermann-féle aldehid-szintézis szerint cinkciániddal és sósavgázzal a 83—84 C°-on olvadó 3-methylpyrogallolaldehiddé (II) alakítottam át.

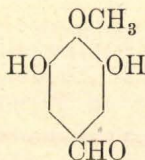


I



II

Az aldehid biztosan a fentebbi szerkezettel bír, mert a másik lehetséges izomért:



már előzőleg a 4-methylgallussavból szintézis<sup>5</sup> útján állítottam elő és ez a fenti aldehidtől különböző; olvadáspontja 139—140 C°.

### Kísérleti rész.

#### 2-Methylpyrogallol ether.

100 g pyrogallolt 200 cm<sup>3</sup> alkoholban oldunk és 29.4 g káliumhidroxid 150 cm<sup>3</sup> alkoholos oldatával elegyítjük. Azután 80 g jódmethylt adunk hozzá és 10 óra hosszat visszafolyóhűtővel a vízfürdőn

<sup>1</sup> A Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> Ber. **41**, 102 (1926); Journ. für prakt. Chemie **119**, 306 (1928); Ann. Chem. **395**, (1913); **439**, (1926).

<sup>3</sup> Chem. Zentralblatt 1914, II. 1119.

<sup>4</sup> Journ. für prakt. Chemie **136**, 205 (1933); **136**. 213 (1933).

<sup>5</sup> Journ. für prakt. Chemie **119**, 306 (1928).

hevítjük. Ezután az alkoholt ledesztilláljuk és  $500\text{ cm}^3$  étert adunk a reakcióelegyhez, miáltal a még oldott jódkálium is kiválik. A csapadékot leszűrjük, az étert lepároljuk és a visszamaradó terméket vákuumban desztilláljuk. Három frakciót fogtam fel: I.  $145-155\text{ C}^\circ$ , II.  $155-165\text{ C}^\circ$ , III.  $165-175\text{ C}^\circ$   $12\text{ mm}$  nyomás alatt. Az I. frakció  $30\text{ g}$  volt és ezt  $60\text{ cm}^3$  acetylkloriddal  $1\text{ óra}$  hosszat visszafolyóhűtővel a vízfürdőn hevítettem és azután vákuumban fracionáltam. Eközben  $12\text{ mm}$  nyomás alatt a következő három frakciót fogtam fel: I.  $160-170\text{ C}^\circ$ , II.  $170-180\text{ C}^\circ$ , III.  $180-190\text{ C}^\circ$ .

Az I. és II. frakciókat alkoholból kristályosítottam át, miközben előbb a nehezebben oldható 1-methylpyrogalloléter diacetyl származéka vált ki, míg az anyalúgból a 2-methylpyrogallol acetylszármazékát nyertem. Ez utóbbit addig kristályosítottam át alkoholból, míg nem  $51-54\text{ C}^\circ$  olvadáspontot mutatott. Ezt a frakciót híg nátronlúggal megbontottam, éterrel kivontam, nátriumsulfáttal szárítottam és végül vákuumban desztilláltam. Az olajszerű desztillátum hosszabb állás után részben megdermed. A kristályokat agyagtányéron szárítottam és ezután benzolból kristályosítottam át.  $10\text{ g}$  diacetylszármazékból  $0.8\text{ g}$  tiszta étert nyertem, mely  $85-87\text{ C}^\circ$ -on olvadt meg.

### 3-Methylpyrogallolaldehid.

$0.6\text{ g}$  2-methylpyrogallolétert feloldunk  $30\text{ cm}^3$  éterben,  $3\text{ g}$  cinkciánidet adunk hozzá és  $2\text{ óra}$  hosszat szárított sósavgázt vezetünk be. A reakció közben az olajszerű reakcióstermék kivállott, ezután az oldószert leöntjük és kétszer vízmentes éterrel kimossuk. Az olajszerű reakcióstermékhez  $100\text{ cm}^3$  vizet öntünk és  $\frac{1}{4}$  órát forraljuk a ketimid elbontása céljából. A lehült oldatot háromszor éterrel kivonjuk és az éteres kivonatot kétszer  $40\%$ -os biszulfítoldattal jól átrazzuk. A biszulfítoldatot sósavval erősen megsavanyítjuk és háromszor éterrel kivonjuk. Az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk és az oldószert lepároljuk. Az aldehid mihamar megdermed és további tisztítás céljából ligroinból kristályosítjuk át. Termelés  $0.2\text{ g}$ .

$4.210\text{ mg}$  anyag adott:  $8.815\text{ mg CO}_2$ -t és  $1.875\text{ mg H}_2\text{O}$ -t.

A  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 57.1\%$ ,  $\text{H} = 4.8\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 57.0\%$ ,  $\text{H} = 4.95\%$ .

A 3-methylpyrogallolaldehid színtelen tűket képez, amelyek  $83-84\text{ C}^\circ$ -on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban és éterben. Hideg ligroinban a termék nehezen oldódik.

Az aldehid további jellemzése céljából még a p-nitrophenylhidrazonját állítottam elő.

$0.5\text{ g}$  aldehidet  $10\text{ cm}^3$   $50\%$ -os ecetsavban oldunk, az oldatot hevítjük és  $0.5\text{ g}$  p-nitrophenylhidrazin ecetsavas ( $10\text{ cm}^3$   $50\%$ -os) oldatával elegyítjük. A phenylhidrazon vörös tűkben kivállott, ezt további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át.

$3.820\text{ mg}$  anyag adott:  $0.488\text{ cm}^3$  nitrogént ( $15\text{ C}^\circ$ ,  $712\text{ mm}$ ).

A  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$  képlet alapján a számított érték:  $\text{N} = 13.86\%$ .

Kísérletileg talált érték:  $\text{N} = 14.00\%$ .

A hidrazon vörös tűket képez, amelyek  $250\text{ C}^\circ$ -ra hevítve nem olvadnak meg, hanem teljesen szétbomlanak.

### Die Synthese des 3-Methylpyrogallolaldehyds.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der Pyrogallolaldehyde und berichte jetzt über die Synthese des noch unbekanntem 3-Methylpyrogallolaldehyds. Hiezu benötigte ich als Ausgangsmaterial, den sehr schwierig zu beschaffenden 2-Methylpyrogalloläther. Diese Verbindung entsteht bei der Methylierung des Pyrogallols mittels Jodmethyl neben dem isomeren 1-Methylpyrogalloläther. Das Methylierungsprodukt wurde von *Herzig* und *Pollak* ins Acetylderivat übergeführt und dieses durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Das Verfahren ist sehr mühsam und liefert sehr schlechte Ausbeuten. Vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, dass Acetylderivate der 2- und 3-wertigen Phenole im Vacuum unzersetzt destillieren. Auf Grund dieser Beobachtung habe ich das rohe Methylierungsgemisch fraktioniert, führte die erste Fraktion durch Acetylchlorid in die Acetylderivate über und destillierte dieselben im Vacuum. Aus dem Acetylprodukt durch Verseifung entstandene 2-Methylpyrogalloläther wurde nach der modifizierten Gattermannschen Aldehydsynthese mittels Zinkcyanid und Salzsäuregas in 3-Methylpyrogallolaldehyd vom Schmp. 83–84° übergeführt. Der Aldehyd besitzt bestimmt obige Konstitution, denn der zweite mögliche isomere Aldehyd ist schon früher von mir auf anderem eindeutigen Wege dargestellt worden und hat einen ganz anderen Schmelzpunkt (139–140°). (Erschienen im Journal für prakt. Chemie, 156, 154 [1940]).

F. Mauthner.

### Az ezüstklorát $\text{AgClO}_3$ szerkezete.

Pócsa Jenő-től.

Érk. 1940. XII. 22.

A négyzetes (tetragonális) kristályrendszerhez tartozó ezüstklorát külső alakját több szerző vizsgálta, főleg a régiek közül, így *Marignac*, *Rammelsberg* stb. Eredményeiket megtaláljuk *Groth* ismert, nagy művében.<sup>1</sup> Eszerint az ezüstklorát a ditetragonális bipiramisos, tehát

holoéderes osztályban kristályosodik  $\frac{c}{a} = 0.9325$  tengelyarányval.

A közölt adatok szerint azonban csak kevés formát figyeltek meg: (100), (110), (101), (001) és (211). A *Groth* könyvében látható 477. rajz, továbbá az ezüstkloráttal izomorf ezüstbromát étetésére vonatkozó adat azonban ellentétben vannak a holoéderes osztállyal.

Több szerző foglalkozott az ezüstklorát kristályszerkezetének kutatásával is. *L. Harang*<sup>2</sup> elfogadja a holoéderes szimmetriát és forgókristály-felvételeken talált reflexiók alapján a  $D_{4h}^{17} - I4/mmm$  tércsoportra következtet. Megadja ennek alapján az ezüst- és klórionok helyzetét is, de nem tudja az oxigénionokat elhelyezni. *W. Zachariassen*<sup>3</sup> oscillációs, továbbá *Laue*-felvételeket készített és ionizációs spektrométerrel is végzett vizsgálatokat. Szerinte a valószínű tércsoport nem a *Harang*-féle, hanem  $V_d^{11}(D_{2d}^{11}) - I4_2m$ . A kristályszerkezetre nézve semmiféle adatot sem közöl azon kívül, hogy *Harang* eredményeit csak közelítőleg helyeseknek tartja.

Érdekesnek ígérkezett az ezüstklorát teljes szerkezetének meghatározása abból a szempontból, hogy egyrészt még kevés klorát

<sup>1</sup> *Groth*, Chemische Krystallographie, II. Teil, 88 és köv. 1.

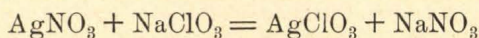
<sup>2</sup> *L. Harang*, Zeitschr. f. Kristallogr. 66 (1928) 399.

<sup>3</sup> *W. H. Zachariassen*, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen  $\text{ABO}_3$ , Oslo, 1928, 112–113.

szerkezete ismeretes, másrészt pedig a háromfogású tengelyek hiánya a négyzetes kristályrendszerben természetesen kizárja az  $RO_3$  gyökök többször előforduló, háromfogású tengely körüli elrendeződését.

Tekintettel arra, hogy előreláthatólag számos ionkoordinátát kellett meghatározni, csak abszolút reflexióintenzitás-mérések segítségével volt remélhető a teljes szerkezet kikutatása. Ezért tehát *Laue*-és oscillációs felvételeken kívül ionizációs spektrométerrel meghatároztam a legfontosabb kristálylapok reflexióinak abszolút intenzitását lehetőleg magas rendekig. Az ionizációs spektrométer felépítésének a részleteit alább írom le.

Szükség volt a fotografiai felvételekhez apróbb, de jól fejlett kristályokra, az ionizációs mérésekhez azonban nagy, legalább 6–8 mm élű lapokra. A kristályokat az



reakció segítségével állítottam elő a számított mennyiségű sók 90 C°-os, lehetőleg tömény oldatainak elegyítése útján. A lassan lehűtött folyadékból az ezüstklorát apró lemezkék és hosszú tűk alakjában vált ki, melyeket az anyalúgtól elválasztva és lemosva szobahőmérsékleten való többszörös átkristályosítással tisztítottam. Az így kapott kisebb kristályok alkalmasak voltak a röntgenografiai felvételekhez. Nagyobb kristályokat tömény oldatnak szobahőmérsékleten való lassú elpárologtatása útján állítottam elő egy-két hónap alatt.

A nagyobb kristályokon sok olyan lap is mutatkozott, melyeket eddig nem figyeltek meg. *Groth* (l. c.) csak a dolgozatom elején megemlített formákat sorolja fel; ezeken kívül azonban felléptek és kétségtelenül meghatározhatók voltak (221), (311), (322), (932) és több igen apró, gonfiométeres már nem mérhető lap. Sajnos, egyik lap sem volt tükröző és így a gonfiométeres mérések nem nagyon pontosak, a tengelyarány megállapítására nem alkalmasak, azonban kétségtelenül elegendők a lapok identifikálására. A következő méréseket végeztem:

Lapszög	1. kristály	2. kristály	Számítva $\left(\frac{c}{a} = 0.932\right)$
001/101	43°03'	43°14'	42°59'
110/101	59 52	—	61 11
00 $\bar{1}$ /2 $\bar{1}\bar{1}$	—	64 41	64 18
001/ $\bar{1}\bar{2}$ 1	—	64 16	64 18
001/322	55 05	—	55 13
100/2 $\bar{1}\bar{1}$	36 30	—	35 54
100/311	25 28	—	25 03
110/211	30 28	30 41	31 00
101/2 $\bar{1}\bar{1}$	29 24	30 03	29 43
2 $\bar{1}\bar{1}$ /2 $\bar{2}$ 1	—	82 41	83 29
2 $\bar{1}\bar{1}$ /9 $\bar{3}$ 2	—	59 19	58 09

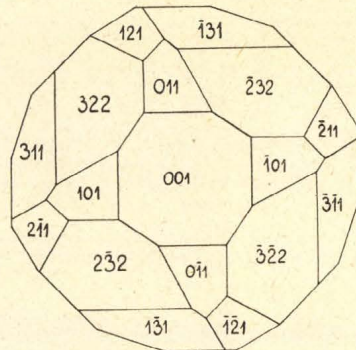
A régebbi szerzők (l. *Groth*, l. c.) az ezüstklorátot a négyzetes rendszer holoéderes osztályába sorozták, holott pl. a *Groth* könyvének

II. kötetében közölt 477. rajzon a  $m$  jelű (110) prizmalap nem szimmetrikus, vagyis az  $(\bar{1}\bar{1}0)$  sík nem szimmetriasík, bár a holoéderes osztályban annak kellene lennie. Viola (l. Groth, l. c.) az ezüstkloráttal izomorf ezüstbromát (110) lapjain olyan étetési idomokat talált, melyek nem voltak szimmetrikusak  $(\bar{1}\bar{1}0)$  szerint. Egyébként is csak (211) volt ismeretes a bipiramislapok közül.

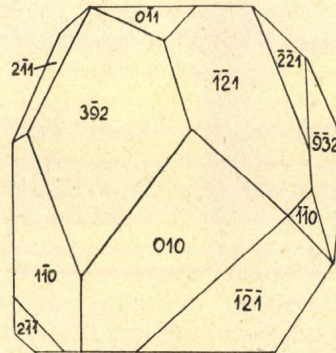
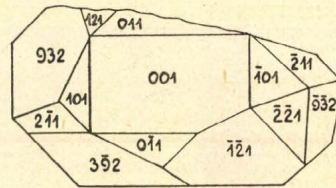
Ezzel szemben a nagy kristályokon kétségtelenül látható a holoéderes szimmetria hiánya. Több példányon igazoltam, hogy a (hkl) lapok csak négyszer ismétlődnek, tehát (hkl),  $(\bar{h}kl)$ ,  $(h\bar{k}l)$  és  $(k\bar{h}l)$ , viszont hiányzanak az összetartozó (hkl) stb. lapok. Megismétlődnek a (hkl) lapok a  $c$ -tengely irányában lefelé, vagyis  $(hk\bar{l})$  stb. Ebből tehát világosan látható, hogy az (100) és (110) szimmetriasíkok hiányzanak, a (001) szimmetriasík azonban megvan. Ugyancsak jelen van a  $c$ -tengely irányában a négyfogású szimmetriatengely is. Így tehát már a kristálytani vizsgálat is a tetragonális bipiramidális ( $C_{4h}$ ) osztályra utal; jól látható ez a kristályok rajzain (1., 2. és 3. ábra).

A röntgenográfiai vizsgálat ezt a tényt teljesen megerősítette. Egy lemezalakú, vékony kristályka (001) lapjára merőlegesen beeső sugárnyalábbal készített Laue-felvétel világosan mutatja, hogy nincsenek (100) és (110) szimmetriasíkok, csak a  $c$ -tengellyel párhuzamos négyfogású szimmetriatengely. Egy másik felvételt készítettem az (100) lapra merőlegesen, megfelelő vékonyságú, hasítással kapott lemezkéről. Ezen a felvételen (4. ábra) jól látható a (001) szimmetriasík, viszont hiányzik az erre merőleges (100) szimmetriasík. Még az oscillációs felvétel is további igazolását szolgáltatja a kristályosztály új meghatározásának (1. alább).

Fizikailag is lehetséges igazolni a  $C_{4h}$  osztály helyességét. A Laue-felvételek alapján ugyanis a 32 kristályosztály nem különböztethető meg teljesen, hanem 11 csoportba osztható. Ennek az az oka, hogy a Laue-felvételek mindig olyanok, mintha szimmetriaközpontjuk volna; akkor is, ha a kristálynak nincsen szimmetriaközpontja. Fenti felvételeimből az következik, hogy az ezüstklorát  $C_{4h}$  Laue-



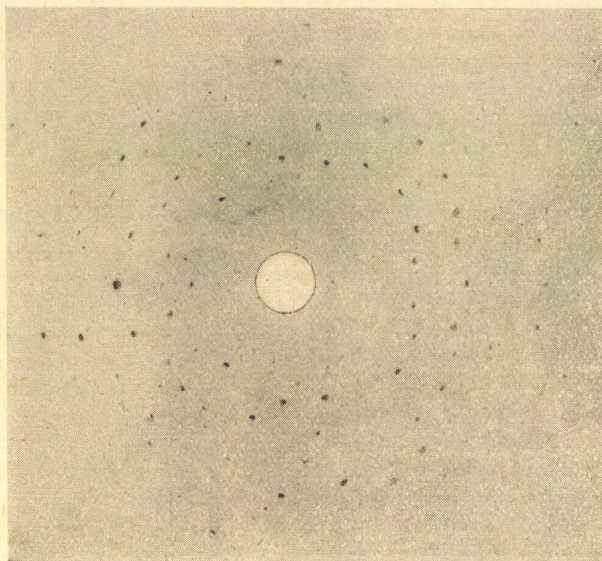
1. ábra. Ezüstklorát (1. kristály) felülnézetben.



2. és 3. ábra. Ezüstklorát (2. kristály) felül és előlnézetben.

szimmetriával bír; ehhez a csoporthoz tartoznak  $C_{4h}$ ,  $C_4$  és  $S_4$  kristályosztályok, melyek közül csak a  $C_{4h}$  osztálynak van valóban szimmetriaközpontja. A szimmetriaközpont jelenlétét vagy hiányát fizikailag ki lehet mutatni olyan kristályoknál, melyek nem vezetők. Erre alkalmas a piezoelektromosság vizsgálata, mert csak olyan kristályok piezoelektromosak, melyeknél hiányzik a szimmetriaközpont.

*Giebe* és *Scheibe* szerkesztettek erre a célra készüléket, melyet *Greenwood*<sup>4</sup> módosított. Ebben visszacsatolt audion megfelelően kiképzett kondenzátorának lemezei közé helyezük a darabokra tört kristályszemcséket, azután a visszacsatolást a begerjedési határhoz közel állítva, a frekvenciát egy forgó kondenzátorral változtatjuk. Ha a kristály piezoelektromos, akkor rezgésbe jön és a hallgatóban



4. ábra. *Laue*-felvétel ezüstklorát (100) lapjára merőlegesen. Látható, hogy a reflexiók a vízszintes síkra szimmetrikusak.

jellemző hang — csicsergő fütty — jelentkezik a kondenzátor gombjának ide-oda forgatásánál. Ilyen készülékkel vizsgáltam az ezüstklorátot, mely piezoelektromosságot nem mutatott. A készülék kvare, nádcukor, stb. piezoelektromosságát igen jól kimutatta. Minthogy tehát az  $AgClO_3$  *Laue*-szimmetriája  $C_{4h}$  és szimmetriaközpontja van, kétségtelenül a  $C_{4h}$  kristályosztályba tartozik.

A további vizsgálat céljára oszcillációs felvételeket készítettem molibdén-katódos röntgensővel. A kristályt részint a c-tengely, részint az a-tengely körül forgattam ide-oda  $15^\circ$  illetve  $30^\circ$  közben. A kapott felvételeket (5. ábra) *Bernal* grafikus módszerével indexeltem; a kamra *Seemann* precíziós készüléke volt, a filmhenger átmérője  $57.3$  és  $114.6$  mm lehetett. A végleges számításokhoz a nagyobb átmérőjű

<sup>4</sup> *Greenwood*, Zeitschr. f. Kristallogr. **91** (1935) 235.



kamrával készített felvételeket használtam fel, amelyeken a meghatározott indexű reflexiók intenzitását gondos vizuális becsléssel állapítottam meg.

Néhány szépen fejlett kristály (100), (001), (110) és (211) lapjain, melyek élhossza 5—8 mm volt, az illető lapok reflexióinak abszolút intenzitását is megmértem.<sup>5</sup> A legfontosabbak az (100) és (001) sorozatok, amelyekből megállapítható az ionok elrendeződése az illető tengely irányában, mert az egyes ionok szóróképesége (mint a tükrözési szög függvénye) ismeretes.

A levehető és helyére pontosan visszahelyezhető goniométerfejre erősített kristály megfelelő lapját távesővel beállítottam a spektrométer nagy körosztályzatának tengelyébe. A beeső röntgensugárzás izzkatódos, zárt, krómnikkelacélból készült középső résszel bíró, molibdén antikatódos csőből származott, melynek feszültségét és intenzitását állandónak tartottam (a fűtés akkumulátorokkal történt). Megfelelő résrendszerrel keskeny, szabályozható sugárnyalábot választottam ki; ez a kristály lapjára esett és onnan visszaverődve a spektrométer ionizációs kamrájába jutott, mely metilbromid  $\text{CH}_3\text{Br}$  gőzével volt töltve. Az ionizációs kamra tengelye fölött borostyánkővel szigetelt fémtű volt, a hengeralakú másik fegyverzet sárgarézlemezéből készült s az egész csapokkal ellátott üveghengerben foglalt helyet, melynek elülső falát vékony, de jól tömítő alumíniumfólia képezte. A fegyverzetek közt 300 volt potenciálkülönbség állt fenn, melyet anódtelep szolgáltatott. Az ionizációs kamra tűjével egy *Lindemann*-elektrométer tűje volt összekötve, az elektrométer kvadránsaira szabályozható feszültséget lehetett kapcsolni (az érzékenység változtatására). Mérésnél az ionizációs áramot az elektrométernek ugyanazon kitérésig való feltöltődésének idejével határoztam meg (egyébként a tulajdonképeni intenzitásra nincs is szükség). A kristálylap, valamint az ionizációs kamra helyzete a körosztályzaton  $\frac{1}{2}$  ívperc pontosságával leolvasható volt. A reflexió helyzetének gondos beállítása után ez előtt kb.  $\frac{1}{2}$  fokkal kezdtem a mérést, azután a kristályt elmozdítottam (kb.  $2\frac{1}{2}$  ívperccel), a kamrát pedig kétszerakkora szöggel és így tovább, míg az általános szórás konstans értékét értem el. Az ionizációs áram erősségét a kristály helyzetének függvényeként milliméterpapírra felrajzolva, az integrális reflexióképeség meghatározható, ha megmérjük a görbe és az abszcisszatengely közti területet. Ezt a területet mindenkor egy nagy kőskristály (400) integrális reflexiójának hasonló módon kapott területével hasonlítottam össze, melyet közvetlenül az  $\text{AgClO}_3$  reflexióintenzitásának mérése előtt és mérése után határoztam meg. Így a hálózati feszültség esetleges ingadozása kiküszöbölhető volt, mert csak olyan méréseket használtam fel, amelyeknél a kőso (400) reflexiójának értéke az  $\text{AgClO}_3$  reflexiójának mérése előtt és után megegyezett. Minthogy a kőso abszolút reflexióképesége  $\text{MoK}\alpha$  sugárzásra  $0.98 \cdot 10^{-4}$ , ennek segítségével összes mért reflexióink kifejezhetők abszolút egységekben. Ebből kiszámítható a kristály elemi testének  $F$  szóróképesége az illető reflexió irányában ( $F$ -et az elektron megfelelő szög alatti szóróképeségében mérjük).

<sup>5</sup> W. L. Bragg and J. West, u. o. 69 (1928) 118.

A spektrométerrel mért intenzitások, a belőlük számított F-értékek, valamint a szerkezetből számított F-értékek az I. táblázatban, az oszcillációs felvételeken talált reflexiók szögei, indexei, becült és az alább meghatározott szerkezet alapján számított intenzitásai a II. táblázatban vannak összefoglalva.

Az oszcillációs felvételeken mutatkozó rétegvonalak távolságából *Bernal* (l. <sup>6</sup>) szerint egyszerűen adódnak az a- és c-tengely hosszúságai. Pontosabb eredményeket kapunk azonban a spektrométeres mérésekből az ismert *Bragg*-egyenlet

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

szerint, ahol  $n$  a reflexió rendszáma,  $\lambda$  a hullámhosszúság,  $d$  a hálózati síkok távolsága és  $\vartheta$  a tükrözési szög. Méréseimből  $a = 8.486 \text{ \AA}$  és  $c = 7.894 \text{ \AA}$  adódott ( $\frac{c}{a} = 0.930$ ). *Harang* (l. c.)  $a = 8.49$  és  $c = 7.91 \text{ \AA}$ -t kapott, *Zachariassen* (l. c.) pedig  $a = 8.475$  és  $c = 7.90 \text{ \AA}$ -t. A kristályok sűrűségét  $20^\circ$ -on piknométerrel mértem toluolban, a kapott érték  $4.37$ . Ebből a molekulák száma az elemi testben

$$Z = \frac{s \cdot V}{M \times 1.671 \times 10^{23}} = \frac{4.37 \times 568.46}{191.33 \times 1.671 \times 10^{23}} = 7.77 \sim 8$$

( $V$  az elemi test térfogata,  $s$  a sűrűség,  $M$  a molekulasúly.) Az elemi testben természetesen egész számú molekulának kell lenni, a kapott számot tehát kikerekítjük.

Az oszcillációs felvételeken mutatkozó reflexiók jegyzékéből a következőket látjuk: 1. Csakis olyan reflexiók jelennek meg, amelyek indexeire nézve  $h + k + l = 2n$  feltétel áll. Ebből következik, hogy a rács tércentrált. Egyébként *Harang* (l. c.) az [111] testátló körül is készített forgókristály-felvételt és a rétegvonalak távolságából az [111] számított hosszúságának felét kapta; ez ugyancsak a tércentrálást igazolja. 2. Hiányzanak a (hk0) reflexiók közül azok, melyeknél  $h + k = 2n + 1$  és 3. hiányzanak a (00l) reflexiók közül az  $l = 2n + 1$  indexűek. Ezek a kioltások a  $C_{4h}$  kristályosztályban a  $C_{4h}^5 - I4/m$  tércsoportra jellemzők, tehát az ezüstklórát ehhez a tércsoportoz tartozik.

A tércsoport szimmetriaelemei a következők:

Tükörsíkok:  $(001)_{0, 1/2}$ .

Csúszósíkok ( $\frac{a}{2} + \frac{a}{2}$  tranzlációval):  $(001)_{1/4, 3/4}$ .

Négyfogású forgástengelyek:  $[001]_{00, 0^{1/2}}$ .

Négyfogású csavartengelyek:  $[001]_{0^{1/2}, 1/20}$ .

Kétfogású csavartengelyek:  $[001]_{1/4, 1/4}, [001]_{1/4, 3/4}, [001]_{3/4, 1/4}, [001]_{3/4, 3/4}$ .

Szimmetriaközpontok: az alább felsorolt ponthelyzetek közül (a), (b), (c), (d) és (f).

A szimmetriaelemeket grafikusán tünteti fel az Internationale Tabellen<sup>6</sup> után a 6. ábra.

<sup>6</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (1935) 162.

A tércsoportban lehetséges ponthelyzetek a következők:<sup>6</sup>

Kettős helyzetek:  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + (a) 000. (b) 00\frac{1}{2}.$

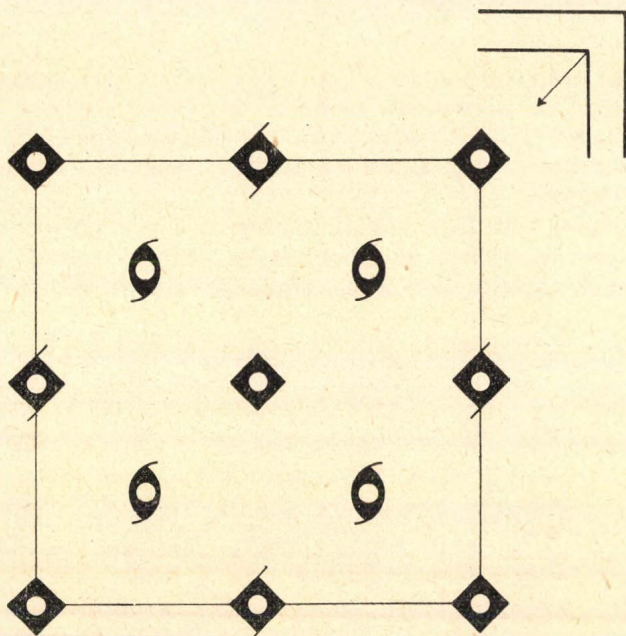
Négyes " "  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + (c) 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00. (d) 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4}.$   
 (e)  $00z, 00\bar{z}.$

Nyolcas helyzetek:  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4},$   
 $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}.$

(g)  $0\frac{1}{2}z, 0\frac{1}{2}\bar{z}, \frac{1}{2}0z, \frac{1}{2}0\bar{z}.$

(h)  $xy0, \bar{x}\bar{y}0, \bar{y}x0, y\bar{x}0.$

Tizenhatos helyzetek:  $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + (i) \underline{xyz}, \underline{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}, \underline{\bar{y}\bar{x}\bar{z}}, \underline{\bar{x}\bar{z}\bar{y}},$   
 $\underline{y\bar{x}z}, \underline{y\bar{z}x}, \underline{\bar{y}z\bar{x}}. \underline{y\bar{x}z}.$



6. ábra. A  $C_{4h}^5-I4/m$  tércsoport szimmetriaelemei.

Szimmetriaközpontok: üres karikák, négyfogású forgási tengelyek: négyszögek, négyfogású csavartengelyek: szárnyas négyszögek, kétfogású csavartengelyek: szárnyas ellipszisek, tükörsík: a rajz felső jobb sarkában egymásra merőleges két vonal, csúszósík: u. a. ferde nyíllal a központ felé.

Ezekre a ponthelyzetekre kell tehát a kristály elemi testében helyet foglaló  $8 \text{Ag}^+$ ,  $8 \text{Cl}^{5+}$  és  $24 \text{O}^{2-}$  iont elosztani úgy, hogy a számított intenzitások megegyezzenek a találtakkal. Hogy ionokról és nem atomokról van szó, az az  $\text{AgClO}_3$  elektrolit-volta következtében világos. A feladatot a becsült intenzitások, illetve a mért  $F'$ -értékek megfelelő egyezésével oldjuk meg.

Darwin<sup>7</sup> szerint egy kiterjedt kristálylap  $\rho$  reflexióképessége meghatározható, ha ismerjük az elemi test  $V$  térfogatát, a  $\lambda$  hullám-

<sup>7</sup> Darwin, Philos. Magaz. 26 (1913) 210.

hosszúságot, a  $\mu$  abszorpciós koefficiensét és az elemi térben foglalt atomok vagy ionok összes szóróképességét, az ú. n. struktúramplitudót ( $F$ ), mely magában foglalja a szórt sugarak interferenciájából eredő struktúrfaktort is. Az  $F$  értéke meghatározható a következő képletből:

$$\rho = B\Theta F^2$$

itt

$$B = \frac{e^4 \lambda^3}{4\mu m^2 c^4 V^2} \quad \text{és} \quad \Theta = \frac{1 + \cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}$$

( $e$  az elektron töltése,  $m$  a tömege és  $c$  a fénysebesség).

Az abszorpcióegyütthatót az atom-adszorpcióegyütthatók ismert  $\mu_A$  értékeiből<sup>6</sup> a

$$\mu = \frac{Z}{V} \sum \mu_A$$

képlet szerint számítottam ki, ahol  $Z$  az elemi testben levő molekulák számát jelenti, az összegezés pedig a molekula ionjaira végzendő. Az így kapott érték ezüstklóra és Mo  $K\alpha$ -sugárzásra  $\mu = 85.8$  (vagyis  $1/85.8$  cm vastag lemez az áthaladt sugárzás erősségét e-ed részére csökkentti).

Figyelembe veendő a következőkben a  $C_{4h}^5$  tércsoport struktúrfaktora, amely az azonos ponthelyzethez tartozó ionok által szórt elemi hullámok interferenciájától származik. Ennek képlete

$$A = 16 \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4} \cos \pi [(h-k)x + (h+k)y] \cos \pi [(h+k)x - (h-k)y] \cos 2\pi lz.$$

Mint hogy azonban csak a  $h+k+l=2n$  esetben lépnek fel reflexiók, a kifejezést egyszerűsíthetjük:

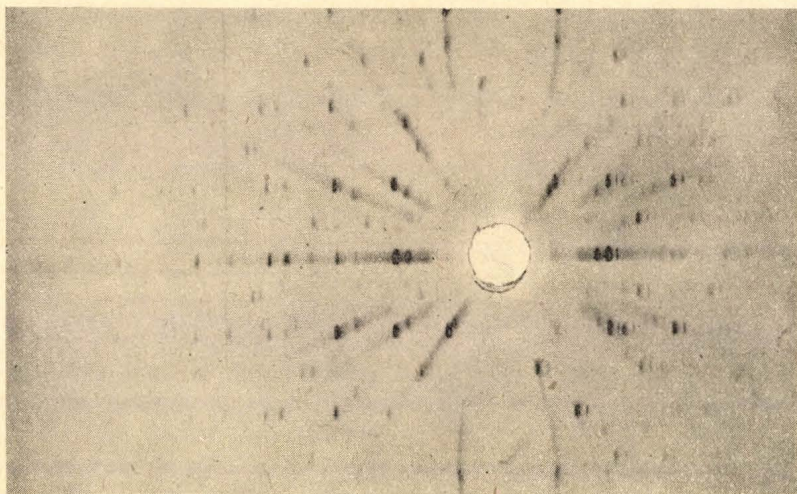
$$A = 8 [\cos 2\pi(hx+kz) + \cos 2\pi(hy-kx)] \cos 2\pi lz.$$

Ebből a kifejezésből látható, hogy a  $(hkl)$  és a  $(khl)$  reflexiók intenzitásai általában nem fognak megegyezni, mert ezekre nézve a struktúrfaktor értéke eltérő (hacsak  $x$  és  $y$  értéke nem 0 vagy  $1/2$ ). Viszont  $(khl)$  struktúrfaktora azonos  $(\bar{h}kl)$  struktúrfaktorával. Így tehát ha az  $a$ -tengely körül készített oscillációs felvételeken megfigyeljük az összetartozó alsó és felső rétegvonalakat, ennek a különbségnek ki kell tűnnie. Az 5. ábrán csakugyan jól látható ez a különbség, mely főleg a páratlan rétegvonalakon tűnik fel erősen, de jelentkezik a páros rétegvonalak megfelelő reflexióinál is, pl. különösen jól észlelhető a  $(211)$  és  $(\bar{2}11)$  esetében, melyek a képen a felső második, illetve az alsó második rétegvonal legbelső reflexiója. Ez újabb bizonyítéka a tércsoport helyességének.

A teljes kristályszerkezet meghatározása végett fel kell sorolni az összes lehetőségeket, amelyek szerint az elemi test ionjai elhelyezhetők és ezek közül az észlelt intenzitások alapján ki kell zárni azokat, amelyek számított intenzitásai az észleltekkel nem egyeznek. Ez azonban rendkívül fáradságos, sőt lehetetlen is volna, ha nem jönne segítségünkre egy másik tény. Bragg<sup>8</sup> mutatott rá először

<sup>8</sup> W. L. Bragg, Philos. Magaz. 40 (1930) 169.

arra, hogy az ionoknak meghatározott átmérői vannak. Nem közeledhetnek tehát egymáshoz tetszés szerint, hanem az ionok sugarainak összege lesz a lehető legkisebb távolságuk. Ezenfelül az is tudvalevő, hogy az összetett gyökök alakja és nagysága minden ionkristályban jó közelítéssel megegyezik, pl. az  $\text{SO}_4$  gyök, az  $\text{SiO}_4$  stb. különböző kristályokban azonos. A  $\text{ClO}_3$  gyök alakját ismerjük a nátriumklorát  $\text{NaClO}_3$  kristályszerkezetéből *Zachariassen*<sup>9</sup> munkája alapján. Az ötvegyértékű  $\text{Cl}^{5+}$  iont három  $\text{O}^{2-}$  ion veszi körül, melyek egyenlőoldalú háromszöget képeznek; a háromszög középpontjában emelt merőlegesen  $0.50 \text{ \AA}$  távolságban az  $\text{O}^{2-}$  ionok síkjától foglal helyet a  $\text{Cl}^{5+}$ . A  $\text{ClO}_3$  gyöknek tehát három, egymással  $120^\circ$ -ot bezáró szimmetriasíkja és egy, ezekre merőleges háromfogású forgási tengelye van.



5. ábra. Oscillációs felvétel ezüstklorát kristályról.

Forgási tengely az a-tengely. A vízszintes vonal a 0-adik rétegvonal (egyenlítő); a felső és alsó megfelelő rétegvonalak reflexióintenzitásai nem azonosak.

Ha ezt figyelembe vesszük, akkor az elemi testben levő nyolc Cl ion nem helyezhető el az (a), (b), (c), (d) és (e) helyzetekben, mert ezeken négy-, illetve kétfogású tengelyek mennek át. Viszont az (f) helyzetben szimmetriaközpontok vannak, holott a  $\text{ClO}_3$ -nak nincs szimmetriaközpontja, a (g) helyzeten pedig kétfogású tengelyek mennek át. Így tehát a klórionok csakis a (h) helyzetben, vagyis a tükörsíkokon foglalhatnak helyet. Ha ezt lerögzítettük, akkor mindjárt az O-ionok közül egynek is ugyanezen a síkon kell feküdnie, hogy a  $\text{ClO}_3$  szimmetriájának eleget tegyünk; a másik két O-ion pedig alulról és felülről érinti a tükörsíkot attól  $1.19 \text{ \AA}$  távolságban. Így tehát a  $\text{ClO}_3$  gyök minden z-koordinátája ismeretes és ki tudjuk számítani a  $\text{ClO}_3$  hozzájárulását a (001) reflexiók sorozatához — itt t. i. csak a z-koordináta szerepel, mert  $h$  és  $k = 0$ .

<sup>9</sup> W. H. Zachariassen, Zeitschr. f. Kristallogr. 71 (1929) 501 és 517.

Az ötvegyértékű klórion és a kétvegyértékű oxigénion szóróképessége ismeretes;<sup>6</sup> ezt azonban még meg kell szorozni egy az ionok hőmozgását figyelembe vevő faktorial, melyet tulajdonképpen minden kristályra külön kellene megmérni. A szerkezet meghatározásának céljára azonban teljesen elegendő az is, ha elfogadjuk a *Zachariasen* által használt, hőmozgásra korrigált F-értékeket az oxigénre és a klórra, az ezüst értékeit pedig ép oly arányban korrigáljuk hőmozgásra, mint ezt *Zachariasen* a káliumra tette a  $\text{KClO}_3$ -nál. Az így kapott ion-F-értékek mint  $\sin\theta/\lambda$  függvényei az alábbi táblázatban vannak feltüntetve:

$\sin\theta/\lambda$	0.00	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.60
$F(\text{Ag}^+)$	44.5	41.6	37.7	34.0	30.1	26.3	20.9	17.8	15.6	13.9	11.7
$F(\text{Cl}^{5+})$	11.8	11.3	10.7	9.8	8.7	7.5	6.2	5.3	4.6	4.1	3.3
$F(\text{O}^{2-})$	9.3	7.8	5.7	4.0	2.8	2.2	1.6	1.2	0.8	0.6	0.3

Ezekkel kiszámítva a  $\text{ClO}_3$  hozzájárulását a (001) reflexiókhoz a következő értékeket kapjuk:

	001	002	004	006	008	0010	0012
8 Cl	+88	+70	+45	+30	+24	+9	
8 O <sub>I</sub>	+52	+22	+10	+4	+3	—	
16 O <sub>II</sub>	-35	-35	+17	+1	-7	—	
$F_{\text{ClO}_3}$	+105	+57	+72	+35	+20	+9	

Most már az ezüstionok elhelyezési lehetőségeit is megvizsgáljuk és kizárjuk azokat, melyek a (001) reflexiók mért értékeivel nem egyeznek. A nyolc  $\text{Ag}^+$  ion a következő módon helyezhető el:

1. Egy nyolcas helyzetbe: (f), (g) vagy (h). Az (f) helyzet z-koordinátája  $\frac{1}{4}$ , a számított F-értékek a (001) reflexiókra (összes ionok)

	002	004	006	008	0010	1012
$\Sigma F_{001}$	-211	+296	-80	+146	-67	+65
$F_{\text{mért}}$	153	240	55	72	34	30

Az előjelet természetesen nem tudjuk a mért értékeknél megállapítani, mert tulajdonképpen az intenzitást mérjük, melyben a F négyzete szerepel. Látjuk, hogy a mért értékek 004 kivételével mind túlságosan kicsinyek, így tehát az (f) helyzetet elvetjük. A (g) helyzet azért nem jöhet számításba, mert ebben az esetben egy négyfogású tengelyen négy  $\text{Ag}^+$  ion foglalna helyet, melyeknek összes hosszúsága  $4 \times 2.26 = 9.04 \text{ \AA}$ , a tengely hossza pedig csak  $7.91 \text{ \AA}$ , így tehát nem áll elegendő hely rendelkezésre (egyébként érinteni nem szokták egymást a pozitív ionok). A (h) helyzet a tükörsíkon van, z-koordinátája tehát 0. Ha az ezüst ionokat ide helyeznők, akkor minden (001) reflexióhoz teljes szóróképességükkel járulnának hozzá, miáltal rendkívül erős reflexiókat kapnánk, pl.  $F_{002} = +421$ ,  $F_{006} = +264$  volna a mért  $F_{002} = 153$  és  $F_{006} = 55$  értékekkel szemben; így tehát ez a lehetőség is elesik.

2. Két négyes helyzetbe is tehetjük az ezüstionokat, ami a következő kombinációkban lehetséges: (c) + (d), (c) + (e), (d) + (e), (e) + (e). Ezek közül mindjárt kiesik (c) + (d) és (e) + (e), mert négy  $\text{Ag}^+$  ion kerülne egy négyfogású tengelyre. A (c) + (e) elrendezés túlságosan nagy értéket adna (002) és (006) intenzitásaira, még akkor is, ha (e)-nél a z koordinátát a lehető legkedvezőbb 0.250 értékűnek választjuk ( $F_{002} = +263$  és  $F_{006} = +148$  lenne). A (d) + (e) elrendeződés azonban lehetséges.

3. Egy négyes és két kettős pozíciót is lehetne választani: (a) + (b) + (c), (a) + (b) + (d) és (a) + (b) + (e). Ezek közül az utolsónál megint négy  $\text{Ag}^+$  ion jutna egy négyfogású tengelyre; (a) + (b) + (c) ugyanakkora, túlerős intenzitásokat adna, mint a (h) helyzet (l. fent), az (a) + (b) + (d) elrendezés pedig (008) és (0012) intenzitásaira adna túlságosan nagy értékeket.

Ilymódon a (d) + (e) elrendezés kivételével minden mást kizárunk a (001) reflexiók intenzitásainak diszkusziója által. A (d) helyzetnek nincsenek szabadon választható koordinátái, ellenben az (e) helyzetű négy ezüstion z-koordinátáit meg kell határozni. Minthogy itt már csak egy változó van, könnyen megállapítható, hogy  $z = 0.277$  esetén kapjuk a legjobb, és pedig teljesen kielégítő egyezést a mért és számított értékek közt (I. táblázat). Itt még megjegyzem azt, hogy szokás a mért  $\rho$  intenzitásokat extinkcióra is korrigálni. A korrekció csak a legnagyobb intenzitásoknál jelentékeny és nem is egészen megbízható. Ezért ezt a korrekciót mellőztem. Viszont egy másik tény az, hogy igen kis tükrözési szög esetén a rés által határolt sugárnyalábnak egy része lemaradhat a kristályról, ezért kisebb kiterjedésű lapoknál, mint (110), (101) és (211), az első két reflexió mért értékei kisebbek a kelleténél (az I. táblázatban csillaggal jelölve).

Miután az ezüstionok helyét meghatároztuk, még mindig végtelen sok lehetőség volna a Cl- és O-ionok elhelyezésére. Ismét az ionok átmérőinek és a  $\text{ClO}_3$  ion ismert alakjának figyelembe vételével folytathatjuk a pozíciók kijelölését. Az  $\text{Ag}^+$  és  $\text{O}^{2-}$  ionok minimális távolsága sugaraik összegéből adódik:  $1.13 + 1.32 = 2.45 \text{ \AA}$ . Ezzel a sugárral gömböt szerkesztünk az ezüstionok központja körül, akkor az oxigénionok központjainak a gömbön vagy azon kívül kell helyet foglalniuk. Viszont az (f) szimmetriaközponthoz sem közeledhetnek az oxigénionok  $1.32 \text{ \AA}$  távolságon belül, tehát újabb gömböket lehet így kizárni. Ilymódon a síkot érintő oxigénionok számára, melyek z-koordinátája 0.152, csak elég szűk tér marad hátra. Ebben különböző koordinátákat felvéve, a (h00) reflexiók értékeivel kiválaszthatjuk az oxigének és velük együtt a klórionok koordinátáit, melyeket azután a (hh0) és a (211) sorozat intenzitásaival ellenőrünk. A véglegesen megállapított ionkoordináták:

$$\begin{aligned} 4 \text{ Ag}_I &: 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{4}; \\ 4 \text{ Ag}_{II} &: 0, 0, 0.277; \\ 8 \text{ Cl} &: 0.215, 0.235, 0; \\ 16 \text{ O}_I &: 0.120, 0.250, 0.152; \\ 8 \text{ O}_{II} &: 0.340, 0.350, 0. \end{aligned}$$

I. táblázat.

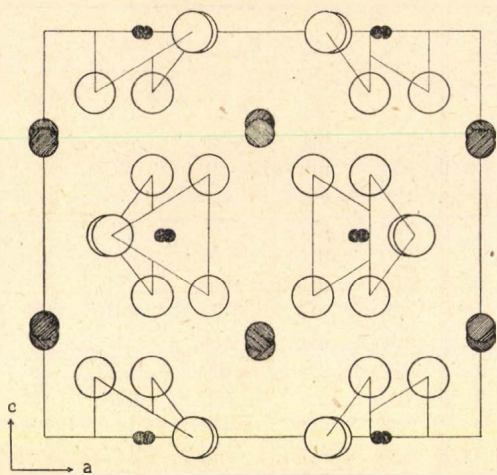
hkl	sin	$\varrho \cdot 10^6$	F <sub>mért</sub>	F <sub>szám.</sub>	hkl	sin	$\varrho \cdot 10^6$	F <sub>mért</sub>	F <sub>szám.</sub>
200	.116	91.5	174	+178	550	.412	0.43	34	+17
400	.232	142.0	312	+268	660	.492	8.14	117	+121
600	.349	10.8	112	+136	770	.576	0.22	22	+22
800	.464	12.2	137	+146	880	.657	0.73	44	+83
1000	.583	3.16	92	+90	101	.086	kicsiny*		-21
1200	.699	1.83	72	+66	202	.172	72.0	248*	-360
002	.127	69.0	153	+145	303	.259	5.19	68	+67
004	.253	76.4	240	+279	404	.343	25.3	165	+178
006	.382	2.54	55	-56	505	.432	2.52	59	-25
008	.507	2.90	72	+108	606	.517	4.20	86	-93
0010	.636	0.57	34	+22	707	.603	0.51	33	+35
0012	.762	0.49	30	+23	211	.145	31.2	115	-86
110	.082	0.31	9*	+23	422	.290	39.1	187	-248
220	.165	59.4	168*	+370	633	.434	7.85	106	+70
330	.246	0.76	23	+37	844	.562	1.0	53	+92
440	.329	24.3	157	+191					

II. táblázat

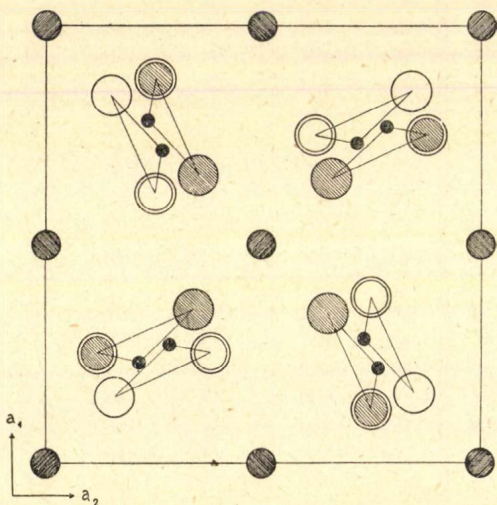
hkl	sin $\vartheta/\lambda$	F <sub>szám.</sub>	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	Becsült intenzitás	hkl	sin $\vartheta/\lambda$	F <sub>szám.</sub>	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	Becsült intenzitás
110	.082	+23	99	—	402	.265	-190	1.810	12
101	.086	-21	79	—	114	.266	-20	20	—
211	.145	-86	700	10	232	.277	+33	52	—
121	.145	-8	6	1-2	204	.279	+146	1.000	10
112	.157	+22	42	3	323	.283	+66	200	5
220	.165	+370	11.300	20	233	.283	+54	134	4
202	.172	-355	9.950	20	422	.290	-248	2.760	16
310	.184	-78	435	7	242	.290	-245	2.700	16
130	.184	+30	65	5	431	.297	-68	204	5-6
301	.186	-41	121	6	341	.297	-44	85	5
103	.198	+34	79	5	510	.297	+41	74	7
222	.205	-187	2.350	12	150	.297	-15	9	1
321	.219	-23	33	0	501	.299	+22	21	—
231	.219	+47	136	4-5	224	.303	+239	2.450	20
312	.220	+1	0.06	0	413	.307	+71	210	7
132	.220	-20	24	1-2	143	.307	+26	27	0
213	.231	+88	455	9	314	.314	-19	15	1-2
123	.231	+61	220	7-8	134	.314	-48	91	4-5
330	.246	+37	74	4	521	.320	-26	27	0
411	.248	+26	36	3	251	.320	-45	81	5
141	.248	+8	3	0	512	.322	+13	7	1
303	.259	+60	184	5-6	152	.322	+8	2	0
420	.261	+212	2.290	16	105	.323	-69	190	6
240	.261	+216	2.460	16	440	.329	+191	1.440	12



hkl	$\sin\vartheta/\lambda$	F <sub>szám.</sub>	$\Theta\text{F}^2 \cdot 10^{-2}$	Becsült intenzitás	hkl	$\sin\vartheta/\lambda$	F <sub>szám.</sub>	$\Theta\text{F}^2 \cdot 10^{-2}$	Becsült intenzitás
404	.343	+176	1.150	10	712	.431	-27	20	—
215	.344	-82	247	6-7	172	.431	+29	22	—
125	.344	-68	172	—	505	.432	-21	12	—
433	.348	+9	3	0	435	.432	-77	166	6-7
343	.348	+33	39	4	345	.432	-71	142	6-7
503	.348	+66	156	5	730	.431	+20	11	—
442	.352	-89	285	8	370	.434	-16	7	—
334	.355	+1	0.04	—	633	.434	+70	137	6
611	.359	-31	33	1	363	.434	+19	10	0
161	.359	-25	22	1	642	.438	-130	472	8
532	.362	-16	9	4	462	.438	-132	478	8
352	.362	-1	0.03	—	406	.447	-73	144	—
424	.363	+99	345	6-7	525	.447	-66	117	5-6
244	.363	+99	345	6-7	256	.447	-81	175	5-6
305	.363	-72	180	—	624	.447	+130	457	8
523	.366	-5	0.8	—	264	.447	+131	463	8
253	.366	+15	8	—	703	.449	+7	2	—
620	.367	+176	1.050	10	651	.458	-30	23	2
260	.367	+178	1.080	10	561	.458	-4	0.5	0
602	.372	-148	750	10	723	.464	+46	55	3
541	.377	-1	0.03	—	741	.474	0	0	0
451	.377	+19	12	—	471	.474	-32	29	2
325	.380	-50	80	—	615	.476	-57	73	4
235	.380	-32	35	—	165	.476	-25	17	0
622	.389	-104	338	8	826	.480	+101	255	8
262	.389	-103	330	8	714	.483	-40	40	3
543	.389	+43	59	3-4	174	.483	+7	1	0
453	.389	+66	139	4-5	802	.483	-115	330	8
514	.390	-15	7	1-2	644	.490	+88	194	7
154	.390	-10	3	0	660	.492	+121	355	8
206	.398	-161	805	—	822	.496	-102	260	7
613	.402	+17	9	0	831	.502	-21	11	1-2
163	.402	+53	84	4	367	.503	-37	33	4
710	.412	-34	35	3	662	.510	-84	168	6
170	.412	-18	10	0	374	.512	-29	19	2
550	.412	+17	10	2	840	.516	+113	294	7
701	.413	-40	46	—	626	.530	-65	92	4
444	.416	+167	810	9	725	.530	-34	25	3
640	.419	+119	410	8	383	.532	+15	5	0
460	.419	+120	418	8	833	.532	+30	20	3
316	.424	+11	3	—	842	.535	-82	148	6
136	.424	+34	35	—	844	.562	+92	169	6
534	.424	+14	6	0	853	.514	+42	35	3
354	.424	+28	23	2	763	.567	+14	4	1
721	.428	-5	0.7	—	745	.567	-31	19	1
271	.428	+20	11	—	860	.582	+93	173	6
604	.431	+101	275	5-6	835	.588	-45	40	3
552	.431	+20	11	—	862	.596	-80	120	5-6



7a. ábra. Az ezüstklorát szerkezetének vetülete az (100) lapra. Kis fekete körök:  $\text{Cl}^{5+}$ -ionok, közep nagyságú vonalkázott körök:  $\text{Ag}^+$ -ionok, nagy üres körök:  $\text{O}^{2-}$ -ionok. A  $\text{ClO}_3$ -gyök oxigénjeinek központjai össze vannak kötve.



7b. ábra. Az ezüstklorát szerkezetének vetülete a (001) lapra. Jelölés ugyanaz mint a 7a. ábránál, csak a kettős körök két, egymás fölött fekvő  $\text{O}^{2-}$ -iont jelentenek, a vonalkázott  $\text{O}^{2-}$ -ionok  $c/2$  távolsággal mélyebben fekszenek.

höz tartozó oxigénionok egymástól való távolságai  $2.70$ ,  $2.75$  és  $2.90$  Å, ez ugyancsak jól egyezik a tapasztalattal. A Pauling-féle elektro-

Ezekkel a koordinátákkal kiszámítottam minden lehetséges reflexió intenzitásait (önkényes egységekben) egészen  $\sin\theta/\lambda = 0.450$ -ig és azon túl is néhányat. Amint a II. táblázatban látható, a számított és a becslött intenzitások közt jó egyezés áll fenn. Itt természetesen csak jó becslésekről lehet szó. Különösen jellemző a (hkl) és (khl) reflexiók intenzitásai közt fellépő különbség, pl. (211) és (121), (312) és (132) stb. A II. táblázatban található 145 reflexió\* továbbá az I. táblázat 31 mért reflexiójának a számítottakkal való egyezése a megálapított szerkezet helyességének kétségtelen igazolása.

A szerkezetet a 7a. ábra a (001) lapra, a 7b. ábra az (100) lapra vetítve ábrázolja. Ez a szerkezet új, eddig ismeretlen típust képvisel. Látható, hogy kétféle ezüstionok vannak jelen. Az  $\text{Ag}_I$ -ionokat négy oxigén veszi körül biszfenodálisan; távolságuk egyenlő és pedig  $2.47$  Å; az  $\text{Ag}_{II}$ -ionokat nyolc oxigénion veszi körül torzult (elcsavarodott) kocka alakjában, ezek távolsága a központi ezüstiontól kétféle:  $2.52$  és  $2.55$  Å. A távolságok jó egyezésben vannak a használatos ionátmérőkkel.<sup>6</sup> Nyolcas koordinációnak tudvalevőleg nagyobb távolság szokott megfelelni, amit itt is tapasztalunk. A nem ugyanazon  $\text{ClO}_3$  gyök-

\* Ezek közül 12 az I. táblázatban is szerepel. Néhány reflexió nem volt megfigyelhető, mert az erősen abszorbeáló kristály helyzete folytán takarta őket, ezek becslött intenzitásának rovatában — áll.

sztatikus vegyértékszabály<sup>10</sup> szintén jó közelítéssel ki van elégítve, mert egy oxigénre 1.918, illetve 2.041 elektrosztatikus vegyérték esik 2.00 helyett. A klóroxigén távolság, mint már említettem, 1.46 Å.

Ismeretes, hogy az ezüstbromát  $\text{AgBrO}_3$  izomorf az ezüstkloráttal (Groth, l. c.). Harang (l. c.) röntgenográfiailag igazolta a kristálytani eredményeket; meghatározta az elemi test éleit és  $a=8.59$  Å, illetve  $c=8.08$  Å-nak találta, az elemi testben ugyancsak nyolc  $\text{AgBrO}_3$  molekula foglal helyet. Tekintettel a két kristály közti izomorfiára, az ezüstbromát szerkezete ugyancsak megoldottnak tekinthető.

Dolgozatomat a M. kir. József Nádor Műegyetem kémiai-fizikai tanszékének laboratóriumában készítettem. Hálás köszönetet mondok Náray-Szabó István dr. műegyetemi tanár úrnak, aki támogatásával és állandó érdeklődésével lehetővé tette a dolgozat elkészítését.

Budapest, 1940. december hó.

### Die Struktur des Silberchlorats $\text{AgClO}_3$ .

Zur Bestimmung der Struktur wurden Laue- und Oscillationsaufnahmen, sowie spektrometrische Intensitätsmessungen angewandt. Die Kristallklasse ist entgegen älteren Angaben ditetragonal pyramidal  $C_{4h}$  und nicht holoeidrisch. Das wurde durch kristallographische Untersuchung, durch Laue- und Oscillationsaufnahmen und durch piezoelektrische Untersuchung bestätigt. Die Kanten der Elementarzelle sind  $a=7.486$  Å,  $c=7.89$  Å und es sind 8 Moleküle in der Zelle enthalten. Die Raumgruppe ist  $C_{4h}^5-I4/m$ . Die 8 Ag-Ionen sind auf zwei vierfache Lagen (d) und (e) verteilt; die  $\text{ClO}_3$ -Radikale liegen mit dem  $\text{Cl}^{5+}$  und einem  $\text{O}^{2-}$ -Ion auf den Spiegelflächen, während zwei Sauerstoffionen die Spiegelfläche berühren. Sämtliche Koordinaten wurden bestimmt (s. im ungarischen Text). Die Ag-Ionen in (d) werden von vier O-Ionen tetraedrisch (bisphenoidal) umgeben, diese in (e) von acht O-Ionen auf einem achteckigen Polyeder. Darstellung der Struktur in Fig. 7a. und 7b.

E. Pócsa.

<sup>10</sup> L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 1010.

## Új eljárás a p-benzochinon mérésére és a chinhydron mennyiségi vizsgálatára.

Schulek Elemér és Rózsa Pál-tól.

— Közlemény a Magyar Királyi Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai Osztályáról. —

Érk. 1940. XI. 2.

A chinonok mennyiségi mérésének alapjául általában azok chinon-oxigénjének feltűnő reakcióképessége szolgál. Különösen a chinon-oxigen redukálhatóságát használhatjuk a meghatározás céljára. Redukáló-szerűl jóddihidrogénsavat, sósavas stannokloridot, vagy sósavas titanokloridot stb. alkalmazhatunk.

Így Valeur<sup>1</sup> a p-benzochinon jodometriás meghatározására annak alkoholos oldatát hűtés közben 20%-os sósavval és 10%-os kaliumjodid-oldattal elegyíti, majd a chinon hatására kivált jódot 0.1 n. nátriumtioszulfátoldattal titrálja. E meghatározásnál indikátorul keményítőt használunk nem lehet. A Valeur-féle eljárást találjuk E. Merck

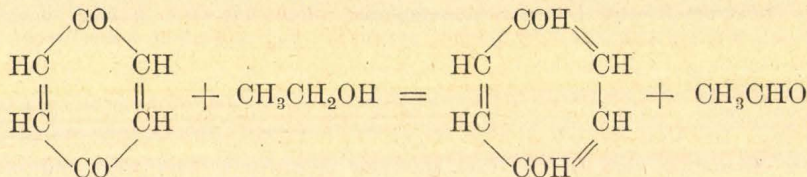
<sup>1</sup> Valeur: Comtes rendus 129, 552 (1899).

kiadványában, a „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“-ben is.<sup>2</sup> *Merck* a chinhydron chinon-tartalmát e módszerrel határozatja meg.

A chinonokat alkalmas kísérleti feltételek között 0.1 n. stannoklorid,<sup>3</sup> — vagy titanoklorid-oldattal<sup>4</sup> közvetlenül is mérhetjük. Ugyis eljárhatunk, hogy a sósavas chinonoldatot cinkporral redukáljuk, s a hydrochinont tartalmazó szüredéket nátriumhidrokarbonáttal való túltelítés után 0.1 n. jódoldattal titráljuk.<sup>5</sup>

E helyen jegyezzük meg, hogy a hydrochinon mérésére *Furman* és *Wallace*<sup>6</sup> 0.1 n. cerioldatot ajánlanak. E meghatározásoknál az indikátorul általunk már korábban ajánlott p-aethoxichrysoidin (0.2 g sósavas p-aethoxichrysoidin 100 cm<sup>3</sup> legtöményebb alkoholban oldva) igen jó szolgálatokat tehet.

A chinonok meghatározására szolgáló eljárások tanulmányozása közben azt az érdekes megfigyelést tettük, hogy a p-benzochinon alkoholos oldatban a legtöményebb (38%) sósav hozzáadására elszíntelenedik. Ez a reakció csupán sósav jelenlétében megy simán végbe. A reakciót a következő egyenlettel érzékeltethetjük:



E feltevésünk helyességét későbbi kísérleteink igazolták.

Első feladatunk ezek után az volt, hogy megállapítsuk azokat a kísérleti feltételeket, amelyek mellett, a képződött hydrochinon meghatározása lehetséges.

A bevezetésben már említett *Wieland-Valeur*<sup>5</sup> féle jodometriás méréstől *Kolthoff*<sup>8</sup> és saját tapasztalataink alapján már eleve nem várhatunk megfelelő eredményt; így attól eltekintettünk. Ezzel szemben próbálkoztunk a jodometriás hydrochinon meghatározásnak *Kolthoff*<sup>8</sup> által ajánlott módjával, melyet azonban céljainkra megfelelően át kellett alakítanunk.

Az alább közölt eljárás szerint redukált chinonoldatot 200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmayer-lombikban 50 cm<sup>3</sup> vízzel felhígítottuk és nagy kristályokból álló káliumhidrokarbonáttal túltelítettük. 5 cm<sup>3</sup> legtöményebb sósavra 6 g káliumhidrokarbonátot számítottunk. A gázfejlődés megszünte után 2 g kristályos nátriumacetátot oldottunk fel a reakciós elegyben, melyhez most feleslegben ismert mennyiségű 0.1 n. jódoldatot csurgattunk. A jódoldat mintegy 20%-os feleslegben volt jelen. Ezt azonnal, tehát várakozási idő nélkül, 0.1 n. nátriumtioszulfát-

<sup>2</sup> *E. Merck*: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit V. Auflage. E. Merck, Darmstadt 1939.

<sup>3</sup> *Boswell*: Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 230 (1907).

<sup>4</sup> *Knecht-Hibbert*: Berichte d. D. Chem. Ges. **43**, 3455 (1910).

<sup>5</sup> *Wieland*: Berichte d. D. Chem. Ges. **43**, 715 (1910). V. ö. *Valeur*: Bull. Soc. Chim. **23**, 58 (1900).

<sup>6</sup> *Furman* és *Wallace*: Journ. Americ. Chem. Soc. **115**, 185 (1939).

<sup>8</sup> *I. M. Kolthoff*: Massanalyse II. kötet 493. oldal. — Verlag von Julius Springer, Berlin 1931.

oldattal mértük vissza. Így eljárva eredményeink általánosságban kielégítőek voltak. Ha a jódot nagyobb feleslegben alkalmaztuk s 5 perc várakozási időt is közbeiktattunk, úgy az eredmények magasak voltak. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a nátriumacetátos közegben nem csupán a hidrochinon, hanem, ha kismértékben is, de a jelenlévő alkohol és acetaldehid is oxidálódik.

Miután az alkohol és az ecetaldehid eltávolítása a reakciós közegből nehézkes, a hidrochinon cerimetriás mérésére gondoltunk. Ez az eljárás a közvetlen mérés és a mérőfolyadékul szolgáló ceriolat titerállandóságának előnyeit egyesíti.

Vonatkozó kísérleteink szerint az alkohol illetve az aldehidek (formaldehid és acetaldehid) ceriolattal történő oxidációja a sósav koncentrációjától függően mérhető sebességgel megy végbe. Ha a sósav-koncentráció az 5%-ot nem éri el, illetve ha azt jelentékenyebben meg nem haladja, az alkohol és az aldehid oxidációja észre sem vehető. Ugyanilyen körülmények között azonban a hidrochinon simán chionná oxidálható.

Annak eldöntésére, hogy a p-benzochinon redukciója milyen alkohol, illetve sósavkoncentráció mellett tökéletes, szintén végeztünk kísérleteket. A p-benzochinon gondosan lemért részleteit sorra 1,2 és 4 cm<sup>3</sup> legtöményebb (96%) szeszen oldottuk, majd 2,5, 5, 10 és 20 cm<sup>3</sup> legtöményebb (38%) sósavval elegyítettük. A sósavat egyszerűen öntöttük az alkoholos oldatba. Most az elszíntelenedett oldatot annyi vízzel hígítottuk, hogy a sósav 5%-os mennyiségben legyen jelen. Az első táblázat adataiból kitűnőleg legelőnyösebbnek bizonyult, ha 1—2 cm<sup>3</sup> alkoholra mintegy 5 cm<sup>3</sup>, illetőleg ha 4 cm<sup>3</sup> alkoholra 10 cm<sup>3</sup> sósavat használunk. Eredményeink azonban akkor is kielégítően pontosak voltak, ha kevesebb, vagy több sósavat alkalmaztunk.

Az elmondottak alapján a p-benzochinon meghatározására, illetőleg a chinhydron vizsgálatára a következő cerimetriás eljárást javasoljuk.\*

\* A titrálásra szolgáló 0.05 n. ceriolatot technikai cerioxidból legcélszerűbben a következőképpen készítjük:

Mintthogy a technikai cerioxid ceritartalma változó, tanácsos annak ceritartalmát meghatározni. E célból a cerioxidnak mintegy 0,4 g-os pontosan lemért részletét 300 cm<sup>3</sup>-es üveg dugós Erlenmeyer-lombikban 20 cm<sup>3</sup> 50%-os kénsavban (3 tf. víz és 2 tf. tömény kénsav elegye) nyílt lángon való enyhe melegítéssel feloldjuk. A még meleg oldathoz 150 cm<sup>3</sup> vizet öntünk. A szükség esetén lehűtött oldatban öt gramm nagy kristályokból álló káliumhidrokarbonátot oldunk fel, hogy a levegőt a lombikból kiűzzük. A gázfejlődés alatt a lombikot a vízzel megnedvesített üveg dugóval lazán bedugva tartjuk. A gázfejlődés megszűnte után kb. 1 g káliumjodidot szórunk a lombikba és a szabaddá vált jódot 0.1 n. nátriumtioszulfáttal titráljuk meg. Indikátorul keményítő-oldatot használunk. Így cerioxidunk cerioxidtartalma 43.19% volt. (Ugyanekkor a készítmény összes ceriumtartalma cerioxidban kifejezve 44.55% volt.) Ezek alapján 19.925 g technikai cerioxidot 1 literes jénai főzőlombikban szabadlángon történő melegítéssel 300 cm<sup>3</sup> 50%-os kénsavban oldottunk s a még forró oldatot 500 cm<sup>3</sup> vízzel elegyítettük. A lehűtött oldatot mérőlombikba öblítettük s vízzel 1000 cm<sup>3</sup>-re hígítottuk. Szükség esetén az oldatot papíron szűrjük. Mérőoldatunk faktorát, annak 20 cm<sup>3</sup>-es részletéből a fentebb leírt módon jódometriásan állapítottuk meg s azt 0.999-nek találtuk. Néha megesis, hogy a vízzel való felhígításkor kristályos csapadék válik le, különösen akkor, ha a kénsavas oldat kissé lehűl. Ez esetben a kristályos üledékről a folyadék tisztáját óvatosan leöntjük és a kristályokat vízben enyhe melegítéssel feloldjuk. Az oldatokat egyesítjük s vízzel 1000 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük. A 0,005 n. oldatot a 0.05 n. oldatból 10%-os kénsavval való hígítással készítjük.

I. Táblázat.

A kísérlet száma	Lemért anyag mg p-Benzochinon*	Alkohol cm <sup>3</sup>	Legtömegebb sósav (38 0/0) cm <sup>3</sup>	A hígításra használt víz cm <sup>3</sup>	Elfogyott 0.05 n cerioldat cm <sup>3</sup>	T a l á l t p-Benzochinon		Δ 0/0
						mg	0/0	
1.	14.854	1	2.5	30	5.46	14.746	99.30	—0.70
2.	14.854	1	5	35	5.49	14.828	99.84	—0.16
3.	14.854	4	2.5	30	5.43	14.666	98.75	—1.25
4.	29.708	2	2.5	30	10.96	29.600	99.64	—0.36
5.	29.708	2	5	35	10.97	29.628	99.73	—0.27
6.	29.708	2	10	60	10.99	29.682	99.91	—0.09
7.	59.416	4	2.5	30	21.83	58.958	99.23	—0.77
8.	59.416	4	5	35	21.78	58.823	99.03	—0.97
9.	59.416	4	10	60	21.94	59.256	99.73	—0.27
10.	59.416	4	10	60	21.70	58.608	98.64	—1.36
11.	59.416	4	20	60	21.90	59.148	99.55	—0.45
12.	59.416	4	20	60	21.96	59.305	99.81	—0.19

\* A p-benzochinonból törzsoldatot készítettünk.

II. Táblázat.

A kísérlet száma	Lemért anyag* mg		Alkohol cm <sup>3</sup>	Legtöményebb sósav (38 %) cm <sup>3</sup>	A hígításra használt víz cm <sup>3</sup>	Elfogyott cerioldat cm <sup>3</sup>		T a l á l t				Δ %
	p-Benzochinon	Chinhydron				0.05 n	0.005 n	p-Benzochinon		Hydrochinon		
								mg	%	mg	%	
1.	14.854	—	1	5	30	5.49	—	14.828	99.84	—	—	-0.16
2.	16.342	—	1	2.5	30	6.04	—	16.313	99.82	—	—	-0.16
3.	29.708	—	2	5	35	10.97	—	29.628	99.73	—	—	-0.27
4.	32.684	—	2	5	35	12.06	—	32.572	99.66	—	—	-0.34
5.	59.416	—	4	10	60	21.94	—	59.256	99.73	—	—	-0.27
6.	65.368	—	4	20	60	24.07	—	65.008	99.45	—	—	-0.55
7.	1.712	—	1	2.5	20+10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %)	—	6.39	1.7258	100.81	—	—	+0.81
8.	1.712	—	1	2.5	20+10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %)	—	6.39	1.7258	100.81	—	—	+0.81
9.	3.424	—	2	2.5	20+10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %)	—	12.73	3.4381	100.41	—	—	+0.41
10.	3.424	—	2	2.5	20+10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %)	—	12.73	3.4381	100.41	—	—	+0.41
11.*	—	15.382	1	—	30 cm <sup>3</sup> HCl (5 %)	2.88	—	—	—	7.9234	51.51	—
12.*	—	15.382	1	10	30	5.68—2.88	—	7.5622	49.16	—	—	—
13.*	—	3.0764	1	—	30 cm <sup>3</sup> HCl (5 %)	—	5.83	—	—	1.6040	52.14	—
14.*	—	3.7064	1	5	30	—	11.30—5.83	1.4773	48.02	—	—	—
15.**	—	13.242	1	—	30 cm <sup>3</sup> HCl (5 %)	2.49	—	—	—	6.8505	51.73	—
16.**	—	13.242	1	5	30	4.87—2.49	—	6.4280	48.54	—	—	—
17.**	—	3.010	1	—	30 cm <sup>3</sup> HCl (5 %)	—	6.81	—	—	1.8736	62.24	—
18.**	—	3.010	1	5	30	—	11.11—6.81	1.1613	38.58	—	—	—

\* A p-benzochinonból, illetve a chinhydronból alkoholos törzsoldatot készítettünk.

13\*—14\* A törzsoldatot, elkészítése után 2 órával elemeztük.

17\*\*—18\*\* A törzsoldatot, elkészítése után 6 órával elemeztük.

11\*—14\* A chinhydron „A” elemzése.

15\*\*—18\*\* A chinhydron „B” elemzése.

A 100 cm<sup>3</sup>-es, illetve 200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba gondosan lemért, mintegy 0.5—50 mg p-benzochinonnak, illetve chinhydronnak megfelelő vizsgálati anyagot 1—4 cm<sup>3</sup> legtöményebb (96 %-os) alkoholban, esetleg enyhe melegítéssel feloldjuk. A szükség esetén szobahőmérsékletre lehűtött oldatot 5—10 cm<sup>3</sup> legtöményebb (38 %-os) sósavval elegyítjük. p-Benzochinon esetében az oldat azonnal elszíntelenedik. Ha hosszabb ideig állott alkoholos p-benzochinonoldat kerül vizsgálatra (az ilyen oldat mindig sötétebb színű s redukció folytán mindig hidrocchinontartalmú), úgy ez a redukció után is gyengén sárgás színű. Ez a körülmény az eredményt észrevehetően nem befolyásolja. Ha chinhydront vizsgálunk, a szeszes oldat a sósav hozzáadására mély kék színt ölt, mely azonban a vízzel való felhígításkor eltűnik. A vizes oldat gyengén sárgaszínű. (A legtöményebb sósavval leöntött p-benzochinon-kristályok sötétkék-fekete színűekké válnak). A pillanatszerűleg végbemenő redukció után a sósavas, alkoholos oldatot annyi vízzel elegyítjük, hogy a sósav koncentrációja mintegy 5 % legyen. Így tehát, ha 5 cm<sup>3</sup> legtöményebb sósavat használtunk, 35 cm<sup>3</sup> vízzel, ha 10 cm<sup>3</sup> sósav jelenlétében redukáltunk, 60 cm<sup>3</sup> vízzel hígítunk. A felhígított folyadékot a bemért anyag mennyiségétől függően 0.005 n. vagy 0.05 n. cerioldattal titráljuk. Indikátor gyanánt egy csepp 0.2 %-os alkoholos p-aethoxichrisoidint cseppentünk a titrálendő folyadékba. A titrálást akkor fejezzük be, amikor a cerioldat utolsó cseppjétől a folyadék vörhenyes színe (az indikátor és a chinon keverék színe) éppen citrom, vagy kénsárgába csap át. 0.005 n. oldattal való mérés esetében az elhasznált cerioldat cm<sup>3</sup>-einek számából 0.08 cm<sup>3</sup>-t vonunk le. Ez az indikátor hibája. Mindenesetre célszerű, ha az indikátor-hibát üres kísérletben magunk is megállapítjuk.

Előfordul, különösen ha lassan titrálunk, hogy az indikátor színe kifakul, ilyenkor a végpont előtt célszerű még egy csepp indikátort cseppenteni a titrálendő folyadékhoz. 1 cm<sup>3</sup> 0.005 n. cerioldat = 0.27008 mg, 1 cm<sup>3</sup> 0.05 n. cerioldat = 2.7008 mg. p-benzochinon.

Ha a most ismertetett eljárást a chinhydron mennyiségi meghatározására is alkalmazni akarjuk, úgy természetesen annak hidrocchinon tartalmát is meg kell határoznunk. Ezt célszerűen ugyancsak cerimetriásan végezhetjük. E végből a vizsgálandó chinhydron mintegy 30—60 mg-nyi pontosan lemért részletét 200 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban kevés legtöményebb alkoholban oldjuk és kénsavval nélkül 30—50 cm<sup>3</sup> 5 %-os sósavval, vagy 5 %-os kénsavval hígítjuk. Ha az alkoholos chinhydron-oldat huzamosabb ideig áll, úgy annak chinontartalma redukció következtében lecsökken. (V. ö. II. táblázat, 11—18. szám). Erre tekintettel a chinhydron mikroméretben való analizését nem ajánljuk. A chinhydron savanyú oldatát 0.05 n. cerisulfát-oldattal titráljuk p-aethoxichrysoidin, mint indikátor jelenlétében. 1 cm<sup>3</sup> 0.05 n. cerioldat 2.75117 mg hidrocchinont mér. E meghatározásoknál a vizsgálandó oldat eleinte barnás színe titrálás közben világosabbá válik. Célszerűen tehát 2 csepp indikátort használunk s ezt is akkor cseppentjük az oldatba — különösen a nagyobb bemérés esetén —, midőn annak színe már világosabbá vált.

A chinhydron, dolgozatunk első felében említett chinon-meghatározásában elfogyott cerioldatból, megfelelő átszámítás után a hidro-



chinonra fogyott cerioldat  $\text{cm}^3$ -einek számát természetesen le kell vonnunk, hogy a chinontartalmat kiszámíthassuk.

A leírt eljárásokkal végzett kísérleteink eredményét a II. számú táblázatban állítottuk össze. Megjegyezzük, hogy úgy a chinon, mint a chinhydron vizsgálatra kerülő mennyiségei aránylag kicsinyek. Ennek oka az, hogy a titrálás folyamán képződő chinon intenzív sárga színe a titrálás végpontjának megfigyelését megnehezíti.

Az általunk javaslatba hozott új chinontitrálásnak igen nagy előnye a *Valeur*-féle jodometriás eljárással szemben az, hogy a cerimetriás méréseket a reakciós elegyben oldott levegő nem zavarja.

Az e dolgozatban leírt egyszerű eljárással, sajnos, csupán a p-benzochinont sikerült redukálnunk, a  $\beta$ -methylnaphthochinont ellenben nem. Ez utóbbi, therápiás szempontból fontos chinon makro- és mikro-méretben történő cerimetriás meghatározásainkról későbbi dolgozatban fogunk beszámolni.

## Az ólom ólom(4)oxid alakjában elektrolfzissal való meghatározásáról.

*Hertelendi László-tól.*

Érk. 1940. XI. 7.

Ismeretes, hogy az ólom salétromsavas közegből elektrolízissal mint ólom(4)oxid az anódra választható. Ez a leválás kvantitatív s egyike az igen gyakran alkalmazott ólommeghatározásoknak. Az eljárás előnye, hogy a réz egyidejűleg a katódra válik s így egyetlen elektrolízissal lehet a rezet és az ólmot meghatározni; ezért van nagy jelentősége a technikailag fontos ötvözetek elemzésekor. Az ólom ilyen meghatározásának azonban vannak bizonyos bizonytalanságai. Az anódra választott ólom(4)oxid nem felel meg pontosan a  $\text{PbO}_2$  összetételnek s így a kiszámításhoz nem használható a  $\frac{\text{Pb}}{\text{PbO}_2}$  hányados, hanem tapasztalati szorzószámot kell alkalmazni. Az eredményt még kétesebbé teszi, hogy ez a szorzószám sem állandó, hanem a leválasztott ólom(4)oxid mennyisége, sőt az elektrolízis körülményei (elektrodok, hőfok, stb.) szerint változik. E bizonytalanságot ki lehetne küszöbölni, ha *May*<sup>1</sup> szerint az ólom(4)oxidot óvatos izzitással  $\text{PbO}$ -dá alakítanók. *Pamfilow* és *Blagonravowa*<sup>2</sup> a különböző elektrolízises ólommeghatározások összehasonlításakor arra az eredményre jutottak, hogy a legpontosabb eljárás az ólom(4)oxid alakjában való leválasztás és izzitással  $\text{PbO}$ -dá alakítás. Az izzitást azonban csak akkor lehet veszteség veszélye nélkül elvégezni, ha anódnak platinacsészét használunk, mert a hálóra választott ólom(4)-oxid izzitáskor fellazul és leporlik. Csésze-anód alkalmazásakor viszont

<sup>1</sup> *W. C. May*: Z. f. anal. Chemie, 14., (1875), 347.

<sup>2</sup> *A. V. Pamfilow, A. A. Blagonravowa*: Az Orosz Fizikokémiai Társaság Folyóirata, 60., (1928), 699.

nem használhatjuk a réz leválasztásához legmegfelelőbb (Fischer- vagy Winkler-féle) hálóelektródot (ezt csak főzőpohárhoz hasonló, különös alakú s igen súlyos platina anóddal lehetne elérni), s így az eljárás elveszti legfőbb előnyét, az egyidejű rézleválasztást. *Lindsey*<sup>3</sup> megkísérelte a hálóra választott ólom(4)oxidot elektromos kemencében 700°-on rövid izzítással PbO-dá alakítani, de alacsony eredményeket kapott. A veszteség okát a PbO illékonyságának tulajdonítja.

Ha tehát az egyidejű rézleválasztás végett hálóelektródpárral elektrolizálunk, akkor az ólom kiszámítására tapasztalati szorzószámokat kell használnunk, s az előírásokat pontosan betartva, az eljárás pontosságában nincs okunk kételkedni (l. pl. *Winkler*<sup>4</sup> módszereit). E kérdéssel eddig nagyon sokan dolgoztak, de a különböző szerzők eredményei nagyon eltérőek s néha ellentmondóak.

### 1. A kérdés irodalma.

Az ólom anódos leválását *Luckow*<sup>5,6,9</sup> figyelte meg először, de sem ő, sem *Hampe*,<sup>7</sup> sem *Rieche*<sup>8</sup> nem vették észre a levált ólom(4)-oxidnak a számítottól eltérő súlyát. Bár *Rüdorff*<sup>10</sup> a 120°-on való szárítás után a 0.865 faktort ajánlja (az elméleti faktor: 0.8662), nem említi miért. *Bull*<sup>11</sup> az elméleti faktort használja és a 180°-on szárított csapadékot „vízmentes szuperoxidnak” tartja. *Hollard*<sup>12</sup> észreveszi, hogy a levált ólom(4)oxid súlya nagyobb mint a bemért ólomból számított; kísérletei szerint a súlytöbblet annál nagyobb, minél kisebb a bevonat súlya. Az empirikus faktor tehát kis csapadékmennyiségeknél tér el leginkább az elméletitől s azt annál inkább megközelíti, mennél nagyobb a bevonat súlya. A jelenség oka szerinte az ólom(4)oxidnál magasabb oxid, melyből annál több képződik, mennél kevesebb a leválasztandó ólom. *Exner*,<sup>13</sup> *Fischer* és *Boddeart*<sup>14</sup> nem tesz említést a súlytöbbletről. *Hollard*<sup>15</sup> későbbi munkája szerint a súlytöbblet az elektród fizikai minőségétől függ. Előző munkájában platinázott elektródokat használt, most fényes platinaelektródot s ezen a súlytöbblet, tehát a faktor is, állandó. Egy évvel később *Smith*<sup>16</sup> *Hollard*-ral ellenkező eredményre jut: a súlytöbblet a csapadék súlyával nő; 0.1 g-ig nem is észlelhető súlytöbblet, ilyen mennyiségekre tehát az elméleti faktor használható s csak nagyobb csapadékmennyiségekre kell az elméletitől egyre inkább eltérő (kisebb) faktorokat

<sup>3</sup> A. J. Lindsey: The Analyst, 60., (1935), 599.

<sup>4</sup> L. W. Winkler: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium (1931, Stuttgart); zweiter Teil (1936, Stuttgart).

<sup>5</sup> C. Luckow: Z. f. anal. Chemie, 8., (1869), 23.

<sup>6</sup> C. Luckow: Z. f. anal. Chemie, 11., (1872), 1.

<sup>7</sup> W. Hampe: Z. f. anal. Chemie, 13., (1874), 183.

<sup>8</sup> M. A. Rieche: Compt. Rend., 85., (1877), 226.

<sup>9</sup> C. Luckow: Z. f. anal. Chemie, 19., (1880), 1.

<sup>10</sup> Fr. Rüdorff: Angew. Chemie, 1892, 196.

<sup>11</sup> I. C. Bull: Z. f. anal. Chemie, 41., (1902), 652.

<sup>12</sup> M. A. Hollard: Compt. Rend., 136., (1903), 229.

<sup>13</sup> F. F. Exner: Chem. Zentralblatt, 1903, II., 1210.

<sup>14</sup> A. Fischer, R. J. Boddeart: Z. f. Elektrochemie, 10., (1904), 945.

<sup>15</sup> M. A. Hollard: Compt. Rend., 138., (1904), 142.

<sup>16</sup> R. O. Smith: Journ. Amer. Chem. Soc. 27., (1905), 1287.

használni. Szerinte a túlsúlyt nem is magasabb oxid okozza, hanem nehezen elűzhető víz. *Sand*<sup>17,18</sup> első két munkájában nem említi a jelenséget; úgyszintén *Fischer*<sup>19</sup> sem. *Vortmann*<sup>20</sup> beható tanulmányozás tárgyává teszi az anódos ólom meghatározást. Különösen az idegen ionok hatását vizsgálja. As, Sb, P zavar; krómsav, Cl', Br' növeli a bevonat súlyát. A Zn'', Ni'', Hg'', Fe'', Al'', Ca'' magas eredményeket okoz, úgyszintén a K', Na' és NH<sub>4</sub> is. Megjegyzi, hogy e kationok nélkül is általában magasak az eredmények, de ebből a megállapításból semmi következtetést nem vont le. *Sand*<sup>21</sup> újabb munkájában a leválasztott ólom(4)oxid csapadékot tanulmányozza. A bevonat még 200<sup>0</sup>-on is képes nedvességet adszorbeálni és ezt száraz meleg levegőben való melegítéssel is csak nagyon nehezen veszti el. Legjobb az elektródokat gyorsan megszáritani és 200<sup>0</sup>-on száraz levegőben tovább szárítani. Ugyanilyen jól alkalmazható szárítás: alkoholba, éterbe mártani és gyorsan Bunsen-lámpa lángja fölött megszáritani. A faktor az elektrolízis hőfokától függ: 95<sup>0</sup>-on elektrolizált bevonatra nagyobb faktort állapít meg, mint a 90<sup>0</sup>-on elektrolizáltra. A faktor független a bevonat mennyiségétől. *Fischer* és *Scheen*<sup>22</sup> fölöslegesnek tartják a 200<sup>0</sup>-on való szárítást és a *Sand* szerinti alkoholos és éteres szárítást ajánlják. Bár a csapadék nem teljesen vízmentes, mégis az elméleti faktort használják. *Ipiens*<sup>23</sup> szerint a magas eredményeket mehanikailag zárt ólomnitrát okozza. *Vossen* és *Fischer*<sup>24</sup> a csapadék mennyiségével csökkenő és Smith által megállapított faktorokkal nagyjából megegyező faktorokat találtak. *Pamfilow* és *Blagonrawowa*<sup>2</sup> az empirikus faktorok bizonytalansága miatt az ólom(4)oxidot izzítással PbO-dá alakítják. A bevonat vizsgálatakor arra a meglepő eredményre jutnak, hogy már 60<sup>0</sup>-on, tehát jóval mielőtt víztelenednék, bomlik. *Seiers*, *Necke* és *Müller*<sup>25</sup> vérből és egyéb biológiai anyagokból anódos leválasztással koncentrálik az ólmot, de nem ilyen alakban mérik. *Collin*<sup>26</sup> az alkohollal és éterrel szárított csapadéokra a csapadék súlyával csökkenő faktorokat állapít meg; eredményei Smith, Vossen és Fischer eredményeivel nagyjából megegyeznek. *Töpelmann*<sup>27</sup> rendkívül alapos és részletes munkájában pontosan előírja a leválasztás módját és az így leválasztott csapadéokra a szárítás hőfoka és időtartama szerint háromféle faktort ad meg. A faktor 0.08 és 0.43 g között ugyanaz, nem függ a csapadék mennyiségétől. *Holmes* és *Morgan*<sup>28</sup> 7<sup>0</sup>/o-nál

<sup>17</sup> H. J. S. Sand: Chem. Zentralblatt, 1906, I., 1459.

<sup>18</sup> H. J. S. Sand: Chem. Zentralblatt, 1907, I., 1460.

<sup>19</sup> A. Fischer: Chem. Ztg., 31., (1907), 25.

<sup>20</sup> G. Vortmann: Liebig's Ann., 351., (1907), 283.

<sup>21</sup> H. J. S. Sand: Chem. News, 100., (1909), 269.

<sup>22</sup> A. Fischer, O. Scheen: Chem. Ztg., 34., (1910), 477.

<sup>23</sup> A. Ipiens: Z. f. anal. Chemie, 53., (1914), 261.

<sup>24</sup> A. Fischer, A. Vossen eredményeiket először A. Fischer, A. Schleicher könyvében közölték: Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. kiadás, (1926, Stuttgart), 243. old.

<sup>25</sup> A. Seiers, A. Necke, H. Müller: Angew. Chemie, 42., (1929), 96.

<sup>26</sup> E. M. Collin: The Analyst, 54., (1929), 654.

<sup>27</sup> Töpelmann: Journ. f. prakt. Chemie, 229., (1929), 289.

<sup>28</sup> O. W. Holmes, D. P. Morgan: Ind. and Engin. Chemistry, Anal. Ed., 1., (1929), 210.

alacsonyabb ólomtartalmu ércekből ólom(4)oxid alakjában határozzák meg az ólmot. Alkoholos szárítás után az elméleti faktort használják. A bemérést úgy választják meg, hogy a bevonat súlya 0.012 és 0.07 g között legyen. Ilyen kis csapadékmennyiség és a vizsgálandó anyag ilyen alacsony ólomtartalma mellett a faktor esetleges eltérése az eredményt alig befolyásolja. *Schrenk* és *Delano*<sup>29</sup> az előbbi eljárást vizsgálva sohasem találtak súlytöbbletet és a kísérleti hiba is általában negatív volt. 200<sup>0</sup>-on való szárítás után az elméleti faktort használják. *Björn-Andersen*<sup>30</sup> 200<sup>0</sup>-on szárítja a csészébe választott csapadékot s bár néhány mg-nyi súlytöbbletet talált, ebből semmi következtetést nem vont le. *Gracia*<sup>31</sup> szerint mennél kisebb a bevonat súlya, annál több hidrátvizet tartalmaz, tehát a súlytöbblet annál nagyobb s így a bevonat súlyával növekvő faktorokat ad meg, ellenében a most már több szerző által megállapított csökkenő faktorokkal. *Brantner* és *Hecht*<sup>32</sup> megkísérelték az ólom(4)oxid alakjában való elektrolízises mikromeghatározást kidolgozni, de arra az eredményre jutottak, hogy a mikroeljárásban a túlsúly még nagyobb mértékben függ a leválasztás körülményeitől és az értékek annyira ingadoznak, hogy az ilyen alakban való mikrokémiai meghatározást nem tartják lehetségesnek. *Lindsey*<sup>3</sup> a hálóra választott PbO<sub>2</sub>-t izzítással PbO-dá alakítja, de alacsony eredményeket kapott. *Necke* és *Müller*<sup>33</sup> biológiai anyagokból anódos leválasztással koncentrálik az ólmot, de nem ilyen alakban mérik. *Gordon*, *Delano* és *Schrenk*<sup>34</sup> kevés kénsavat tartalmazó salétromsavas oldatból választják le az ólom(4)oxidot. Sohasem észleltek súlytöbbletet, sőt a kísérleti hiba is mindig negatív volt. *Lundel*<sup>35</sup> acélokban elektrolízissel határozza meg az ólmot. Az elméleti faktort használja, de miután igen kis ólom-mennyiségeket határoz meg, az elméleti faktor alkalmazásával elkövetett esetleges hiba igen kicsi. *Neustrujwo*<sup>36</sup> kis ólom-mennyiségek meghatározási módjait hasonlítja össze s megállapítja, hogy az anódosan leválasztott ólom(4)oxid összetétele a leválasztás körülményei szerint erősen ingadozik. *Scherrer*, *Bell* és *Mogermann*<sup>37</sup> az elektrolihez sósavnyomok hozzáadását javasolják. A faktorról nem tesznek említést.

Az analitikai könyvek részben *Smith*,<sup>16</sup> *Fischer* és *Vossen*,<sup>24</sup> *Collin*<sup>26</sup> eredményei szerint a bevonat növekvő mennyiségével csökkenő faktorokat ajánlanak (*Fischer*, *Schleicher*,<sup>24</sup> *Classen*, *Danneel*,<sup>38</sup>

<sup>29</sup> *W. T. Schrenk, P. H. Delano*: Ind. and Engin. Chemistry, Anal. Ed., 3., (1931), 27.

<sup>30</sup> *H. Björn-Andersen*: Z. f. anal. Chemie, 89., (1932), 178.

<sup>31</sup> *M. Gracia*: Quimica e Industria, 9., (1932), 1.

<sup>32</sup> *H. Brantner, F. Hecht*: Mikrochemie, 14., (1933—34), 30.

<sup>33</sup> *A. Necke, H. Müller*: Angew. Chemie, 48., (1935), 259.

<sup>34</sup> *T. Gordon, P. H. Delano, W. T. Schrenk*: Chem. Zentralblatt, 1938, I. 382.

<sup>35</sup> *G. E. F. Lundel*: Chem. Zentralblatt, 1939, II., 481.

<sup>36</sup> *M. W. Neustrujwo*: Chem. Zentralblatt, 1939., II. 3608.

<sup>37</sup> *J. A. Scherrer, R. K. Bell, W. D. Mogermann*: Chem. Zentralblatt, 1939, II. 3728.

<sup>38</sup> *A. Classen, H. Danneel*: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. kiad. (Berlin, 1927).

*Berl, Lunge*<sup>39</sup>), részben a *Töpelmann*<sup>27</sup> által megadott faktorokat ajánlják (*Böttger*,<sup>40</sup> *Treadwell*<sup>41</sup>).

Valamennyi szerző egyetért abban, hogy az ólom(4)oxid összetétele ingadozó és nagymértékben függ a leválasztás körülményeitől, de hogyan és milyen mértékben módosul a faktor, arra nézve eltérők és ellentmondók a vélemények. A szerzők nagyobb csoportja a növekvő csapadékmennyiségekre csökkenő faktorokat ajánl; szerintük kis mennyiségekre az elméleti faktort lehet használni s csak nagyobb mennyiségekre kell a bevonat növekvő mennyiségével csökkenő faktorokat használni.

Eddig még nem volt olyan dolgozat, mely tanulmány tárgyává tette volna, hogy általánosságban hogyan változik a súlytöbblet (faktor) a leválasztás körülményeivel: a bevonat mennyiségével, az elektrolízis hőfokával, az áramintenzitással és az elektrolit savkoncentrációjával. Ennek a dolgozatnak ez a célja.

A különböző szerzők által ajánlott szárítási módokat és faktorokat tartalmazza az 1. táblázat. Ha a szerző nem tesz említést a szárítás mikéntjéről és a faktorról, azt vonás (—) jelöli. „E” az elméleti faktort (0.8662) jelenti.

## 2. Az ólom(4)oxid különböző módon való leválasztása.

A leválasztás különböző körülményei által a túlsúlyban okozott változás megvizsgálása céljából különböző mennyiségű ólom(4)oxidot választottam le, különböző hőfokon, különböző áramerősséggel, különböző töménységű salétromsavas oldatból. A leválasztott mennyiségnek, hőfoknak, stb. lehetőleg szélső értékeit választottam, azokat tehát, amelyek mellett a leválás még tökéletes, hogy a túlsúly (faktor) változását minél nagyobb területen lehessen megfigyelni.

A leválasztott ólom(4)oxid 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 és 1.0 g volt. Mindegyik mennyiséget három hőfokon: 20°- (szobahőfokon), 60°- és 95°-on, minden hőfokon három áramerősséggel: 0.8, 2 és 10 A-el és minden áramerősség mellett kis és nagy savtöménységű oldatból választottam le. Így 108 különféle módon végeztem leválasztást. A jól tapadó bevonathoz szükséges salétromsav-töménység az ólom mennyisége szerint változik (avval nő). Ezért a savtöménység 0.1 g-ig 5 % és 15 %, 0.3—1.0 g-nál 15 % és 25 % volt [térf. % tömény (1.4 fajsúlyú) salétromsav]. A hálóra még jól tapadó bevonat mennyiségére vonatkozólag eltérők a vélemények; *Fischer* és *Schleicher*<sup>42</sup> szerint legfeljebb 0.1 g, *Hollard*,<sup>12,15</sup> *Sand*<sup>21</sup> szerint 1 g, sőt még több is jól tapad. Előzetes kísérleteim szerint 1 g-nál jóval nagyobb mennyiség is kifogástalanul tapad, bár a nagyobb súlyú (0.7 g fölötti) bevonat a szárításkor repedezik és helyenként lepattogzik. Ha azon-

<sup>39</sup> *Berl, Lunge*: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II. 2. kötet. 8. kiad. (Berlin, 1932).

<sup>40</sup> *W. Böttger*: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, zweiter Teil: Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie (Leipzig, 1936).

<sup>41</sup> *W. D. Treadwell*: Tabellen u. Vorschriften zur quantitativen Analyse (Leipzig, 1938).

<sup>42</sup> *Fischer, Schleicher* említett műve, 246. old.

**1. táblázat.** A különböző szerzők által ajánlott szárítási módok és faktorok.

Szerző	Szárítás	Faktor	Megjegyzés
		E = 0·8662	Elméleti faktor
Rüdorff <sup>10</sup>	120 <sup>0</sup>	0·865	
Bull <sup>11</sup>	180 <sup>0</sup>	E	„vizmentes szuperoxid”
Hollard <sup>12</sup>	200 <sup>0</sup>	g PbO <sub>2</sub> 0·0106 0·740 0·05 0·802 0·1 0·833 0·5 0·851 1 0·852 5 0·859 10 0·861	
Hollard <sup>15</sup>	—	0·853	Fényes Pt elektródon ez a faktor állandó
Smith <sup>16</sup>	230 <sup>0</sup>	g PbO <sub>2</sub> 0·05—0·1 E 0·2483 0·8643 0·5 0·8634	
Vortmann <sup>20</sup>		—	Megállapítja, hogy az eredmények magasak.
Sand <sup>21</sup>	230 <sup>0</sup> vagy alk., éter	lev. hófoka 90 <sup>0</sup> 0·863 95 <sup>0</sup> 0·865	0·3 és 1 g között állandó.
Fischer, Scheen <sup>22</sup>	alk., éter	E	Bár a bevonat nem teljesen vízmentes.
Ipiens <sup>23</sup>			A magas eredmények oka okkludált ólomnitrát.
Pampfilow, Blagonrawowa <sup>2</sup>			A faktorok elkerülése végett jobbizzítással PbO-á alakítani.
Vossen, Fischer <sup>24</sup>		g PbO <sub>2</sub> 0·28 0·8652 0·5 0·8629	
Collin <sup>26</sup>	alk., éter	g PbO <sub>2</sub> 0·1-ig E 0·1—0·4 0·8635 0·4—0·5 0·8605	
Töpelmann <sup>27</sup>	1/2 óráig 230 <sup>0</sup> -on 1 „ „ 260 <sup>0</sup> -on 2 „ „ 260 <sup>0</sup> -on	0·8580 0·8589 0·8627	
Holmes, Morgan <sup>28</sup>	alk.	E	Alacsony Pb tart. anyagokra.
Schrenk, Delano <sup>29</sup>	200 <sup>0</sup>	E	A kísérleti hiba mindig negatív.
Björn—Andersen <sup>30</sup>	200 <sup>0</sup>	—	Eredményei pár mg-mal magasak.
Gracia <sup>31</sup>	100—110 <sup>0</sup>	g PbO <sub>2</sub> 0·10—0·01 0·845 0·99—0·20 0·851	
Brantner, Hecht <sup>32</sup>			A módszer mikroeljárássra alkalmatlan.
Gordon, Delano, Schrenk <sup>34</sup>	150—200 <sup>0</sup> csak száradásig	E	A kísérleti hiba mindig negatív.
Lundel <sup>35</sup>		E	Kis mennyiségekre.
Neustrujwo			Az összetétel a lev. körülményei szerint változik.

ban kis pohárba állítva szárítjuk és mérjük, akkor ez nem okoz hibát. Az elektrolízis tartama a leválasztandó ólom mennyisége és az áramerősség szerint változott:

0.3 g-ig	0.8 A-el	45 perc,	2 A-el	30 perc	10 A-el	15 perc
0.5—0.7 g közt	" "	60 "	" "	45 "	" "	30 "
1.0 g-nál	" "	1 óra 30 "	" "	1 óra	" "	45 "

Az ólom(4)oxid mennyiségén, az elektrolízis hőfokán, az áramerősségen és a savkoncentráción kívül minden más körülményt gondosan állandónak tartottam. A réz és ólom egyidejű meghatározásához legalkalmasabb Fischer-féle platinaelektrodpárral elektrolizáltam, Fischer-féle állványon. Az elektrodpár belső hálóját kapcsoltam anódnak. A cella elektromos fűtésű lapon állt s a meleg (60°, 95°-os) elektrolízisekkel előzőleg a kívánt hőfokra melegített elektrolit hőfokát ezzel tartottam állandónak kb.  $\pm 2,5^0$  ingadozáson belül. Az elektrolitot üvegkeverővel kevertem percenként 500—550 fordulattal. Az elektrolízist 250 cm<sup>3</sup>-es jeni pohárban végeztem. A poharat két félóraüveggel fedtem le, az átmérő síkjában nyúlt be az elektrodpár szára, a keverő és a hőmérő. Az elektrolit térfogata 150 cm<sup>3</sup> volt, de az elektrolízis vége felé kétszer 20—25 cm<sup>3</sup> vízzel bementam a félóraüvegeket és a pohár falát, úgyhogy az elektrolízis végén 190—200 cm<sup>3</sup> volt a térfogat. A feltöltéskor a savkoncentráció természetesen csökkent. A táblázatokban megadott savkoncentráció a kezdeti koncentrációt jelenti. A feltöltéskor ellenőrizni lehetett az ólom leválását, az elektrodoznak az elektrolitba újonnan belemerült részének megfigyelésével. Az elektrolízis végén szivornya segítségével desztillált vízzel cseréltem ki az elektrolítot, az áram megszakítása nélkül. A szárítást minden esetben kétféleképp végeztem: először a *Sand* által ajánlott módon alkoholba, éterbe mártottam és szárítószekrényben hagytam, amíg éppen megszáradt; lemérés után tovább szárítottam elektromos szárítószekrényben 220°-on, a 0,05, 0,1 és 0,3 g-os bevonatokat 1 óráig, a 0,5, 0,7 és 1,0 g-os bevonatokat 2 óráig. Így minden esetben össze lehetett hasonlítani a *Sand*-féle igen egyszerű és gyors szárítást a magasabb hőfokon való szárítással. A legtöbb szerző 200—230°-on végezte a szárítást; ez a hőfok még minden különleges berendezés nélkül könnyen előállítható s ezen a hőfokon még biztosan nem bomlik az ólom(4)oxid (*Töpelmann*<sup>27</sup>). A kísérletekhez tiszta ólomból (Merck: „Blei, granuliert, silberfrei, zur Analyse“) készített és tisztított ólomnitrátot használtam. Az ólmot salétromsavban feloldtam, tömény salétromsavval kicsaptam, üvegszűrőn szűrtem, ezt a műveletet többször megismételtem, majd vízből néhányszor átkristályosítottam. A szulfát alakban történt meghatározáskor<sup>43</sup> 62,56%, 62,50%, 62,58% és 62,50% Pb-t találtam a számított 62,52% helyett. Mindegyik kísérlethez külön mértem be a kívánt ólomnitrátot. Az ólomnitrát nem nedvszívó s így megváltozás veszélye nélkül el lehetett tartani a kísérletek idejére. 5 g ólomnitrát portól védve levegőn 14 napig állva nem mutatott súlygyarapodást. Az elektroli-

<sup>43</sup> *F. P. Treadwell*: Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. kiadás. (1919, Leipzig) 144. oldal).

zist rézionok jelenlétében végeztem, mert különösen alacsony savkoncentrációkor jelenléte előnyös, meggátolja az ólom katódos leválását (*Luckow*<sup>9</sup>, *Vortmann*<sup>20</sup>, *Töpelmann*<sup>27</sup>) és mert az ólom meghatározás úgyszólván többnyire rézmeghatározással jár együtt. A kísérletek között voltak olyanok, amelyekben a feltételek nem kedveztek a réz tökéletes leválásának, de az ólom(4)oxid tanulmányozása végett ezeket is elvégeztem. Az egyes meghatározásokhoz 10 cm<sup>3</sup> igen gyengén savanyú, kb. 0,3 g Cu<sup>++</sup>-t tartalmazó réznitrátoldatot adtam. A réznitrátoldatot 99,98% rezet tartalmazó ipari elektrolitrézből<sup>44</sup> készítettem salétromsavban való oldással. Hogy az elektrolízisekhez felhasználható anyagok (réznitrát, salétromsav, desztillált víz) öklmentességéről meggyőződjem, néhány elektrolízist végeztem ólom hozzáadás nélkül, de az anódon mérhető súlynövekedést nem észleltem.

### 3. A kísérleti adatokból levont következtetések.

A 2—7. táblázat tartalmazza a 0,05—1,0 g ólom(4)oxiddal végzett leválasztásokat. A táblázatokban \*-al jelölt, szobahőfokon 10 A-el végzett elektrolízisekkor az elektrolit hőfoka a nagy áramerősség miatt 35—40°-ra emelkedett; a \*\*-al jelzett, 95°-on nagy savkoncentrációjú oldatból kis áramerősséggel (0,8 A) történt leválasztás ideje 30 perccel hosszabb volt, mint az előbbieken megadott időtartam. A táblázatokban az első függőleges oszlop a Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> alakjában bemért, de PbO<sub>2</sub>-re átszámított ólmot, a második a Sand szerinti alkoholos és éteres szárítás után (I. szárítás), a harmadik oszlop a 220°-on való 1 illetőleg 2 órás szárítás után (II. szárítás) lemért ólom(4)oxid súlyát tartalmazza. A 4. illetőleg 5. oszlop az első illetőleg a második szárítás utáni súlykülönbséget tartalmazza mg-okban. A leválasztás körülményei a bevont minőségét is befolyásolják; ezeket a megfigyeléseket tartalmazza a 8. táblázat.

A táblázatokban az egyes változtatott tényezők okozta hatás (súlytöbblet) nehezen áttekinthető s ezért a 9., 10., 11. és 12. táblázatban úgy szedtem össze az adatokat, hogy mindegyik tényező hatása külön-külön lássék. A 9. táblázat egy vízszintes sorába kerültek a növekvő mennyiségű, de teljesen azonos körülmények között leválasztott bevonatok túlsúlyai: a 10. táblázat vízszintes soraiban vannak a 20°, 60°- és 95°-on, de különben azonos módon leválasztott, azonos mennyiségű bevonatok túlsúlyai; ugyanígy a 11. táblázat vízszintes soraiban a különböző áramerősséggel, a 12. táblázat vízszintes soraiban a különböző savtöménységű oldatból, de azonos körülmények között leválasztott azonos mennyiségű bevonatok túlsúlyai kerültek. Ezekben a táblázatokban csak a II. szárítás utáni súlytöbbletet tüntettem fel.

A kétféle szárítás összehasonlításából (2—7. táblázat) kitűnik, hogy nagyobb mennyiségeknél (0,1 g fölött) és különösen a 20°-on leválasztott bevonatoknál az alkoholos és éteres szárítás nagyon eltérő és szabálytalanul ingadozó eredményeket ad. 0,1 g-nál nagyobb mennyiségekre ez a szárításmód nem is alkalmazható. A 8. táblázat sze-

<sup>44</sup> *Hertelendi L.*: Magyar. Chemiai Folyóirat, XLV. (1939), 156 o.



**2. Táblázat.** 0,05 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szári- tás után mg	II. szári- tás után mg
200	0,8	5	0,0501	0,0503	0,0501	0,2	0,0
		15	0,0491	0,0493	0,0492	0,2	0,1
	2	5	0,0503	0,0504	0,0503	0,1	0,0
		15	0,0502	0,0503	0,0500	0,1	-0,2
	10	5*	0,0501	0,0502	0,0501	0,1	0,0
		15*	0,0511	0,0511	0,0510	0,0	-0,1
600	0,8	5	0,0490	0,0490	0,0490	0,0	0,0
		15	0,0502	0,0503	0,0503	0,1	0,1
	2	5	0,0482	0,0481	0,0480	-0,1	-0,2
		15	0,0503	0,0501	0,0501	-0,2	-0,2
	10	5	0,0510	0,0510	0,0510	0,0	0,0
		15	0,0499	0,0500	0,0500	0,1	0,1
950	0,8	5	0,0499	0,0498	0,0498	-0,1	-0,1
		15**	0,0502	0,0503	0,0503	0,1	0,1
	2	5	0,0501	0,0500	0,0499	-0,1	-0,2
		15	0,0495	0,0495	0,0495	0,0	0,0
	10	5	0,0504	0,0504	0,0504	0,0	0,0
		15	0,0499	0,0500	0,0500	0,1	0,1

**3. Táblázat.** 0,1 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szári- tás után mg	II. szári- tás után mg
200	0,8	5	0,1003	0,1013	0,1005	1,0	0,2
		15	0,1010	0,1018	0,1010	0,8	0,0
	2	5	0,1007	0,1013	0,1008	0,6	0,1
		15	0,0998	0,1006	0,0999	0,3	0,1
	10	5*	0,1017	0,1022	0,1018	0,5	0,1
		15*	0,1009	0,1016	0,1009	0,7	0,0
600	0,8	5	0,0990	0,0991	0,0991	0,1	0,1
		15	0,0992	0,0993	0,0094	0,1	0,2
	2	5	0,1007	0,1009	0,1008	0,2	0,1
		15	0,1002	0,1003	0,1002	0,1	0,0
	10	5	0,0988	0,0991	0,0989	0,3	0,1
		15	0,1003	0,1003	0,1002	0,0	-0,1
950	0,8	5	0,1010	0,1011	0,1011	0,1	0,1
		15**	0,0988	0,0988	0,0988	0,1	0,0
	2	5	0,1023	0,1026	0,1025	0,3	0,2
		15	0,1007	0,1007	0,1007	0,0	0,0
	10	5	0,1008	0,1010	0,1008	0,2	0,0
		15	0,1017	0,1016	0,1016	-0,1	-0,1

4. Táblázat. 0,3 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szárí- tás után mg	II. szárí- tás után mg
20°	0,8	15	0,3000	0,3050	0,3012	5,0	1,2
		25	0,3005	0,3044	0,3016	3,9	1,1
	2	15	0,3002	0,3033	0,3012	3,1	1,0
		25	0,3000	0,3030	0,3010	3,0	1,0
	10	15*	0,3001	0,3039	0,3011	3,8	1,0
		25*	0,2994	0,3034	0,3001	4,0	0,7
60°	0,8	15	0,3003	0,3012	0,3009	0,9	0,6
		25	0,3001	0,3007	0,3004	0,6	0,3
	2	15	0,2997	0,3007	0,3002	1,0	0,5
		25	0,2991	0,3004	0,2995	1,3	0,4
	10	15	0,3005	0,3019	0,3010	1,4	0,5
		25	0,3003	0,3011	0,3010	0,8	0,7
95°	0,8	15	0,3003	0,3009	0,3006	0,6	0,3
		25**	0,3002	0,3009	0,3007	0,7	0,5
	2	15	0,2991	0,2996	0,2995	0,5	0,4
		25	0,3006	0,3010	0,3008	0,4	0,2
	10	15	0,3003	0,3006	0,3006	0,3	0,3
		25	0,3002	0,3007	0,3003	0,5	0,1

5. Táblázat. 0,5 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szárí- tás után mg	II. szárí- tás után mg
20°	0,8	15	0,5004	0,5104	0,5034	10,0	3,0
		25	0,4991	0,5071	0,5017	8,0	2,6
	2	15	0,5002	0,5078	0,5025	7,6	2,3
		25	0,5001	0,5069	0,5026	6,8	2,5
	10	15*	0,4995	0,5065	0,5018	7,0	2,3
		25*	0,5002	0,5078	0,5027	7,6	2,5
60°	0,8	15	0,5002	0,5034	0,5018	3,2	1,6
		25	0,5000	0,5029	0,5018	2,9	1,8
	2	15	0,5000	0,5027	0,5015	2,7	1,5
		25	0,5001	0,5032	0,5019	3,1	1,8
	10	15	0,5001	0,5023	0,5019	2,2	1,8
		25	0,5004	0,5031	0,5021	2,7	1,7
95°	0,8	15	0,5002	0,5018	0,5011	1,6	0,9
		25**	0,5007	0,5021	0,5016	1,4	0,9
	2	15	0,5008	0,5020	0,5018	1,2	1,0
		25	0,5000	0,5012	0,5011	1,2	1,1
	10	15	0,5002	0,5015	0,5010	1,3	0,8
		25	0,5006	0,5016	0,5013	1,0	0,7

6. Táblázat. 0,7 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szárí- tás után mg	II. szárí- tás után mg
20°	0,8	15	0,7009	0,7125	0,7053	11,6	4,4
		25	0,7009	0,7142	0,7053	13,3	4,4
	2	15	0,7013	0,7093	0,7054	8,0	4,1
		25	0,7012	0,7122	0,7056	10,0	4,4
	10	15*	0,7011	0,7131	0,7055	12,0	4,4
		25*	0,7005	0,7122	0,7046	11,7	4,1
60°	0,8	15	0,7001	0,7041	0,7034	4,0	3,3
		25	0,7011	0,7061	0,7043	5,0	3,2
	2	15	0,7012	0,7073	0,7045	6,1	3,3
		25	0,7010	0,7070	0,7040	6,0	3,0
	10	15	0,7002	0,7043	0,7032	4,1	3,0
		25	0,7008	0,7056	0,7037	4,8	2,9
95°	0,8	15	0,7010	0,7040	0,7028	3,0	1,8
		25**	0,7017	0,7049	0,7039	3,2	2,2
	2	15	0,7005	0,7030	0,7026	2,5	2,1
		25	0,7016	0,7044	0,7037	2,8	2,1
	10	15	0,7003	0,7030	0,7024	2,7	2,1
		25	0,7015	0,7043	0,7032	2,8	1,7

7. Táblázat. 1,0 g ólom(4)oxid leválasztása.

Hőfok	Áram- erős- ség A	Sav- tömény- ség térf. %	Bemért Pb PbO <sub>2</sub> -re számítva g	I. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	II. szárítás után talált PbO <sub>2</sub> g	Eltérés	
						I. szárí- tás után mg	II. szárí- tás után mg
20°	0,8	15	1,0004	1,0184	1,0100	18,0	9,6
		25	1,0006	1,0166	1,0106	16,0	10,0
	2	15	1,0004	1,0162	1,0099	15,8	9,5
		25	1,0003	1,0184	1,0095	18,1	9,2
	10	15*	1,0004	1,0155	1,0098	15,1	9,4
		25*	1,0015	1,0182	1,0113	16,7	9,8
60°	0,8	15	0,9994	1,0114	1,0057	12,0	6,3
		25	1,0000	1,0118	1,0062	11,8	6,2
	2	15	1,0001	1,0105	1,0062	10,5	6,1
		25	0,9999	1,0101	1,0060	10,2	6,1
	10	15	1,0002	1,0107	1,0062	10,5	6,0
		25	1,0008	1,0118	1,0067	11,0	5,9
95°	0,8	15	0,9997	1,0047	1,0039	5,0	4,2
		25**	1,0008	1,0068	1,0048	6,0	4,0
	2	15	1,0006	1,0058	1,0045	5,2	3,9
		25	0,9998	1,0043	1,0036	4,5	3,8
	10	15	0,9995	1,0040	1,0036	4,5	4,1
		25	1,0010	1,0058	1,0050	4,8	4,0

## 8. Táblázat.

A leválasztás körülményeinek hatása a bevonat minőségére.

A leválasztás körülményei	A bevonaton észlelt változás
A PbO <sub>2</sub> mennyisége	Jól tapadó bevonathoz a bevonat súlyával növekvő salétromsavkoncentráció szükséges.
Hőfok	A magasabb hőfok elősegíti a tömöttebb, jobban tapadó bevonat képződését.
Áramerősség	Nagy áramerősség (10 A) különösen alacsony savkoncentráció mellett laza, rosszul tapadó bevonatot eredményez. Legkedvezőbb a közepes áramerősség (2 A). Minél nagyobb az áramerősség, annál nagyobb savkoncentráció kell a jól tapadó bevonat képződéséhez.
Savkoncentráció	A savkoncentráció növelése elősegíti a tömött, jól tapadó bevonat képződését. Előnyös a legnagyobb savkoncentrációjú oldatból elektrolizálni, amelyből a leválás még tökéletes.

## 9. Táblázat.

A súlytöbbség változása a leválasztott ólom(4)oxid mennyiségével

Hőfok	Áramerősség A	Savtöménység térf. %	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
			g PbP <sub>2</sub> -nél a súlytöbbség a II. szárítás után mg					
20°	0,8	5	0,0	0,2	—	—	—	—
		15	0,1	0,0	1,2	3,0	4,4	9,6
		25	—	—	1,1	2,6	4,4	10,0
	2	5	0,0	0,1	—	—	—	—
		15	-0,2	0,1	1,0	2,3	4,1	9,5
		25	—	—	1,0	2,5	4,4	9,2
10	5	0,0	0,1	—	—	—	—	
	15	-0,1	0,0	1,0	2,3	4,4	9,4	
	25	—	—	0,7	2,5	4,1	9,8	
60°	0,8	5	0,0	0,1	—	—	—	—
		15	0,1	0,2	0,6	1,6	3,3	6,3
		25	—	—	0,3	1,8	3,2	6,2
	2	5	-0,2	0,1	—	—	—	—
		15	-0,2	0,0	0,5	1,5	3,3	6,1
		25	—	—	0,4	1,8	3,0	6,1
10	5	0,0	0,1	—	—	—	—	
	15	0,1	-0,1	0,5	1,8	3,0	6,0	
	25	—	—	0,7	1,7	2,9	5,9	
95°	0,8	5	-0,1	0,1	—	—	—	—
		15	0,1	0,0	0,3	0,9	1,8	4,2
		25	—	—	0,5	0,9	2,2	4,0
	2	5	-0,2	0,2	—	—	—	—
		15	0,0	0,0	0,4	1,0	2,1	3,9
		25	—	—	0,2	1,1	2,1	3,8
10	5	0,0	0,0	—	—	—	—	
	15	0,1	-0,1	0,3	0,8	2,1	4,1	
	25	—	—	0,1	0,7	1,7	4,0	

**10. Táblázat.**

A túlsúly változása az elektrolízis hőfokával.

Leválasztott PbO <sub>2</sub> g	Áram- erősség A	Sav- tömény- ség térf. %	20°	60°	95°
			-on történt leválasztáskor a túlsúly a II. szárítás után mg		
0,05	0,8	5	0,0	0,0	-0,1
		15	0,1	0,1	0,1
	2	5	0,0	-0,2	-0,2
		15	-0,2	-0,2	0,0
	10	5	0,0	0,0	0,0
		15	-0,1	0,1	0,1
0,1	0,8	5	0,2	0,1	0,1
		15	0,0	0,2	0,0
	2	5	0,1	0,1	0,2
		15	0,1	0,0	0,0
	10	5	0,1	0,1	0,0
		15	0,0	-0,1	-0,1
0,3	0,8	15	1,2	0,6	0,3
		25	1,1	0,3	0,5
	2	15	1,0	0,5	0,4
		25	1,0	0,4	0,2
	10	15	1,0	0,5	0,3
		25	0,7	0,7	0,1
0,5	0,8	15	3,0	1,6	0,9
		25	2,6	1,8	0,9
	2	15	2,3	1,5	1,0
		25	2,5	1,8	1,1
	10	15	2,3	1,8	0,8
		25	2,5	1,7	0,7
0,7	0,8	15	4,4	3,3	1,8
		25	4,4	3,2	2,2
	2	15	4,1	3,3	2,1
		25	4,4	3,0	2,1
	10	15	4,4	3,0	2,1
		25	4,1	2,9	1,7
1,0	0,8	15	9,6	6,3	4,2
		25	10,0	6,2	4,0
	2	15	9,5	6,1	3,9
		25	9,2	6,1	3,8
	10	15	9,4	6,0	4,1
		25	9,8	5,9	4,0

**11. Táblázat.**  
A túlsúly változása az áramerősséggel.

Leválasztott PbO <sub>2</sub> g	Hőfok	Sav- tömény- ség térf. 0/0	0,8	2	10
			Amp. áramerősséggel leválasztott bevonatnál a túlsúly II. szárítás után mg		
0,05	20°	5	0,0	0,0	0,0
		15	0,1	-0,2	-0,1
	60°	5	0,0	-0,2	0,0
		15	0,1	-0,2	0,1
	95°	5	-0,1	-0,2	0,0
		15	0,1	0,0	0,1
0,1	20°	5	0,2	0,1	0,1
		15	0,0	0,1	0,0
	60°	5	0,1	0,1	0,1
		15	0,2	0,0	-0,1
	95°	5	0,1	0,2	0,0
		15	0,0	0,0	-0,1
0,3	20°	15	1,2	1,0	1,0
		25	1,1	1,0	0,7
	60°	15	0,6	0,5	0,5
		25	0,3	0,4	0,7
	95°	15	0,3	0,4	0,3
		25	0,5	0,2	0,1
0,5	20°	15	3,0	2,3	2,3
		25	2,6	2,5	2,5
	60°	15	1,6	1,5	1,8
		25	1,8	1,8	1,7
	95°	15	0,9	1,0	0,8
		25	0,9	1,1	0,7
0,7	20°	15	4,4	4,1	4,4
		25	4,4	4,4	4,1
	60°	15	3,3	3,3	3,0
		25	3,2	3,0	2,9
	95°	15	1,8	2,1	2,1
		25	2,2	2,1	1,7
1,0	20°	15	9,6	9,5	9,4
		25	10,0	9,2	9,8
	60°	15	6,3	6,1	6,0
		25	6,2	6,1	5,9
	95°	15	4,2	3,9	4,1
		25	4,0	3,8	4,0

12. Táblázat. A túlsúly változása az elektrolit savtöménységével.

Leválasztott PbO <sub>2</sub> g	Hőfok	Áram- erősség A	5	15	25
			térf. % salétromsavas oldatból lev. bevonatnál a túlsúly a II. szárítás után mg		
0,05	20°	0,8	0,0	0,1	—
		2	0,0	-0,2	—
		10	0,0	-0,1	—
	60°	0,8	0,0	0,1	—
		2	-0,2	-0,2	—
		10	0,0	0,1	—
	95°	0,8	-0,1	0,1	—
		2	-0,2	0,0	—
		10	0,0	0,1	—
0,1	20°	0,8	0,2	0,0	—
		2	0,1	0,1	—
		10	0,1	0,0	—
	60°	0,8	0,1	0,2	—
		2	0,1	0,0	—
		10	0,1	-0,1	—
	95°	0,8	0,1	0,0	—
		2	0,2	0,0	—
		10	0,0	-0,1	—
0,3	20°	0,8	—	1,2	1,1
		2	—	1,0	1,0
		10	—	1,0	0,7
	60°	0,8	—	0,6	0,3
		2	—	0,5	0,4
		10	—	0,5	0,7
	95°	0,8	—	0,3	0,5
		2	—	0,4	0,2
		10	—	0,3	0,1
0,5	20°	0,8	—	3,0	2,6
		2	—	2,3	2,5
		10	—	2,3	2,5
	60°	0,8	—	1,6	1,8
		2	—	1,5	1,8
		10	—	1,8	1,7
	95°	0,8	—	0,9	0,9
		2	—	1,0	1,1
		10	—	0,8	0,7
0,7	20°	0,8	—	4,4	4,4
		2	—	4,1	4,4
		10	—	4,4	4,1
	60°	0,8	—	3,3	3,2
		2	—	3,3	3,0
		10	—	3,0	2,9
	95°	0,8	—	1,8	2,2
		2	—	2,1	2,1
		10	—	2,1	1,7
1,0	20°	0,8	—	9,6	10,0
		2	—	9,5	9,2
		10	—	9,4	9,8
	60°	0,8	—	6,3	6,2
		2	—	6,1	6,1
		10	—	6,0	5,9
	95°	0,8	—	4,2	4,0
		2	—	3,9	3,8
		10	—	4,1	4,0

## 13. Táblázat.

A 20°, 60°, 95°-on különböző áramerősséggel, különböző salétromsavtöménységű oldatból leválasztott ólom(4)oxid mennyiségeknél észlelt túlsúlyok középértéke és az ebből kiszámított faktorok.

Leválasztott ólom(4)oxid g	A túlsúlyok középértéke mg-ban (felső szám) és az ebből számított faktorok (alsó szám)					
	20°		60°		95°	
	I. szárít- ás után	II. szárít- ás után	I. szárít- ás után	II. szárít- ás után	I. szárít- ás után	II. szárít- ás után
0,05	0,1 0,8645	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662	0,0 0,8662
0,1	0,7 0,8602	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,1 0,8654	0,0 0,8662
0,3	3,8 0,8554	1,0 0,8633	1,0 0,8633	0,5 0,8647	0,5 0,8647	0,3 0,8653
0,5	7,8 0,8529	2,5 0,8619	2,8 0,8614	1,7 0,8633	1,3 0,8640	0,9 0,8647
0,7	11,1 0,8527	4,3 0,8609	5,0 0,8601	3,1 0,8625	2,8 0,8628	2,0 0,8638
1,0	16,6 0,8521	9,6 0,8580	11,0 0,8568	6,1 0,8610	5,0 0,8619	4,0 0,8628

## 14. Táblázat.

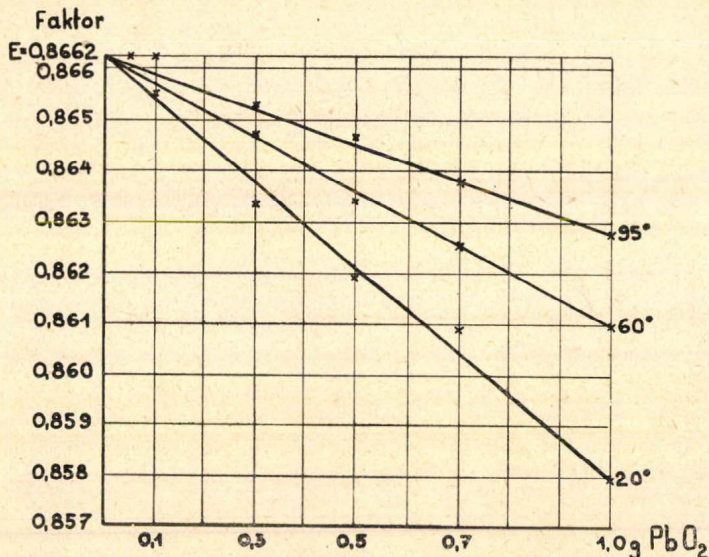
A 20°, 60°, 95°-on leválasztott ólom(4)oxid mennyiségekre használható faktorok 220°-on 1 (0,3 g-ig), illetőleg 2 (0,3 g fölött) óráig való szárítás után.

A leválasztott ólom(4)oxid mennyisége g	20°	60°	95°
0,1 g alatt	0,8662	0,8662	0,8662
0,1—0,3	0,8644	0,8651	0,8657
0,3—0,5	0,8626	0,8640	0,8650
0,5—0,7	0,8614	0,8629	0,8643
0,7—1,0	0,8595	0,8618	0,8633

rint a súlytöbblet a bevonat mennyiségével nő (Smith<sup>16</sup>, Fischer, Vossen<sup>24</sup>, Collin<sup>26</sup>), a 9. táblázat szerint az elektrolízis hőfokával csökken (Sand<sup>21</sup>). Az áramerősség, mint a 10. táblázatból kitűnik, alig befolyásolja a súlytöbbletet, de az esetek többségében mégis nagyobb áramintenzitás mellett, kisebb a túlsúly. Igen kicsi a savtöménység hatása is (12. táblázat), szigorú szabályosság nem is figyelhető meg, de az esetek többségében a savkoncentráció növelése csökkentette a túlsúlyt. A súlytöbbletre tehát csak két tényező: a leválasztott ólom(4)oxid mennyisége és a leválasztás hőfoka fejt ki nagyobb hatást, az áramerősség és savtöménység hatása azokon a határokon belül, amelyeket a tökéletes leválás miatt amúgy is be kell tartani, elhanyagolhatóan kicsi. A 2—7. és 9—12. táblázatból ki-



tűnik, hogy mennél nagyobb a bevonat súlya, annál nagyobb a hőfok, az áramerősség és a savtöménység okozta változás a túlsúlyban. Kis (0,05 és 0,1 g) ólom(4)oxid mennyiségeknél e tényezők hatása nem is mutatkozik (az eltérés —0,1 és 0,1 mg között ingadozik), mert a súlytöbbletben okozott változás a mérési határ (0,1 mg) alatt marad. Kis mennyiségekre (0,1 g-ig) tehát a leválasztás körülményeire, sőt a szárítás módjára való tekintet nélkül az elméleti faktor használható, nagyobb mennyiségekre (0,1 g fölött) azonban a bevonat mennyisége és a leválasztás hőfoka szerint empirikus faktorokat kell alkalmazni. Miután a túlsúlyra (faktorra) csak a leválasztott csapadék mennyisége és a leválasztás hőfoka fejt ki lényeges hatást és a még használható áramerősség és savtöménység határain belül a két tényező



A faktor változása a 20<sup>o</sup>-, 60<sup>o</sup>-, 90<sup>o</sup>-on leválasztott PbO<sub>2</sub> mennyiségével.

hatása elhanyagolható, kiszámítottam a 20<sup>o</sup>-, 60<sup>o</sup>- és 95<sup>o</sup>-on az egyes leválasztott mennyiségekre a különböző áramerősségek és savtöménységek mellett észlelt túlsúlyok középértékét és ebből a faktort. Így minden mennyiségre és hőfokra egy átlagos faktort kaptam, mely a használható áramerősség és savtöménységen belül érvényes. A túlsúlyok ezen középértékeit és az ebből kiszámított empirikus faktorokat tartalmazza a 13. táblázat, illetőleg a faktornak a 20<sup>o</sup>-, 60<sup>o</sup>- és 95<sup>o</sup>-on leválasztott bevonatmennyiségekkel való változását a (13. táblázat alapján) az ábra. Tetszésszerűen csapadék kiszámítására az ábrából vagy a 14. táblázatból lehet a szükséges faktorokat kiolvasni. A 14. táblázat a 20<sup>o</sup>-, 60<sup>o</sup>- és 95<sup>o</sup>-on két-két mennyiségre meghatározott faktor középértékét tartalmazza (a II. szárítás után).

## Összefoglalás.

Az ólom ólom(4)oxid alakjában, Fischer elektródpárral történő elektrolízises meghatározásakor az ólom(4)oxid a leválasztás körülményei és a bevonat mennyisége szerint változó túlsúllyal válik le s ezért a kiszámításhoz empirikus faktorokat kell használni.

A faktor az ólom(4)oxid mennyiségével csökken, a leválasztás hőfokával nő, az áramerősség és savkoncentráció — a tökéletes leválás miatt betartandó határokon belül — alig befolyásolja, bár mindkettővel némileg nő.

Kis mennyiségekre (0,1 g-ig) a leválasztás körülményeinek hatása a mérési pontosság határa alatt (0,1 mg) marad s így ilyen mennyiségekre a leválasztás körülményeire és a szárítás módjára való tekintet nélkül az elméleti faktor használható. Nagyobb mennyiségekre (0,1 g fölött) a leválasztott ólom(4)oxid mennyisége és a leválasztás hőfoka szerint az ábrából, illetve a 14. táblázatból kiolvasható faktorokat kell alkalmazni. A megadott faktorok 0,3 g-ig 1, 0,5—1,0 g-ra 2 órai 220°-on való szárítás mellett érvényesek.

Az alkohol és éteres szárítás csak kis (0,1 g) mennyiségekre használható, nagyobb mennyiségekre az igen nagy és ingadozó faktorok miatt nem ajánlatos s a hidegen (20°) leválasztott bevonatokra egyáltalán nem használható.

### On the electrolytic determination of lead as lead dioxide.

The composition of electrolytic deposited lead dioxide varies according to the conditions of electrolysis. Different authors give various empirical factors to calculate the lead from lead dioxide. The concerned publications were commented upon.

To know how the different conditions of the electrolysis influence the factor, 108 different electrolysis were carried out: 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 and 1,0 g lead dioxide were deposited, at 20°, 60°, 95° C, with current intensity 0,8, 2,10 A., from solution containing 5, 15, 25 volume per cent concentrated nitric acid. Fischer platinum gauze electrodes were used. In each case the drying was carried out in two ways: 1. dipped into alcohol and ether and rapidly dried in hot air and weighed, and afterwards 2. dried at 220° C., the deposits 0,05, 0,7, 1,0 g. for two hours.

The results obtained were as follows:

A greater weight of deposits and a lower temperature during electrolysis decreases the factor; the current intensity and concentration of acid hardly influence the factor (both increase in a very small degree). For deposits up to 0,1 g. the effected deviation in weight is less than the accuracy of the weighing (0,1 mg.) and consequently the theoretical factor can be used. For greater weights (above 0,1 g.) empirical factors must be used according to the weight of deposit and temperature of electrolysis. (See figure or table 14.). The drying with alcohol and ether can be used only for deposits of less weight (below 0,1 g.). The given factors refer to deposits dried at 220° C., below 0,5 g for 1 hour, above 0,5 g. for 2 hours.

L. Hertelendi.

## Aluminium-ötvözetek korrózióvizsgálata.

*Urmánczy Antal-tól.*

Érk. 1940. X. 30.

Az aluminium-ötvözetek korrózióvizsgálatát tárgyaló értekezésben\* részletesen leírtam a gáztérfogatos korróziópróba kivitelére legalkalmasabbnak talált kísérleti berendezést és eljárásmodot.

Az aluminium-ötvözetek korrózióálló képességét egy alapul választott aluminium-ötvözetrel (leghelyesebb tiszta aluminiummal) párhuzamosan végzett korrózióvizsgálat alapján állapítjuk meg. A vizsgált ötvözetek korrózióálló képességét az alapul választott ötvözet korrózióálló képességéhez viszonyítva adjuk meg. Az összehasonlításra szolgáló gáztérfogatos méréseknél a sav-, illetve a lúgoldat az alkalmazott aluminium-ötvözetől függően különböző közepes hőfokot ér el a kísérlet folyamán. A hőmérséklet az eredményt erősen befolyásolja. A különböző hőmérsékletre vonatkozó adatok összehasonlításra nem alkalmasak. Ezeket egyugyanazon hőmérsékletre kell átszámítanunk. Leghelyesebb 20 C<sup>0</sup>-ra számítani át az eredményt.

A gáztérfogatos korróziópróbáknál azt az időt mérjük, mely alatt a fém a sav-, illetve a lúgoldatból meghatározott mennyiségű (pl. 50 cm<sup>3</sup>) hidrogént fejleszt. Az idézett értekezésben közölt kísérleti adatok biztonsága szerint

10 <sup>0</sup> /o-os sósavoldatnál a hőmérsékleti koefficiens	2,06
10 <sup>0</sup> /o-os nátronlúgoldatnál	2,14
1 <sup>0</sup> /o-os	2,07

Középértékben: 2,09

Tehát valamely t C<sup>0</sup>-on 2,09-szer annyi perc szükséges adott térfogatú gáz fejlesztéséhez, mint (t + 10) C<sup>0</sup>-on.

Ez adat birtokában felírhatjuk azt az egyenletet, melynek alapján a kísérleti adataim biztonsága szerint a 10—50 C<sup>0</sup> közötti hőfokon végzett mérések időtartamát (Min = perc) átszámíthatjuk 20 C<sup>0</sup>-ra:

$$\text{Min}_{20} = \text{Min}_{(20+n \cdot 10)} \cdot 2,09^n$$

Vagy általában, valamely (t + n · 10) C<sup>0</sup> hőmérsékleten észlelt mérési adatnak átszámítása t C<sup>0</sup> hőmérsékletre a

$$\text{Min}_t = \text{Min}_{(t+n \cdot 10)} \cdot 2,09^n$$

egyenlet szerint történhet. Az idézett munkám 152. oldalán közölt egyenlet helyett a fenti egyenletek használandók.

\* *Urmánczy A.*: Magy. Chem. Folyóirat 43. évf. (1937) 148.

**Jelentés a Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának  
1940. évi október hó 29-én, november hó 26-án és december hó 17-én tartott  
312., 313. és 314. üléséről.**

**312.** *Csűrös Zoltán, Dely Gyula és Zech Konstantin*: Gyantasavak dekarboxilezése. (Ismertette Dely Gyula.) — *Mauthner Nándor*: A primulaverozid, az orvosi kankalin (*Primula officinalis*) glukozidjának szintézise. — *Mauthner Nándor*: A 3-methylpyrogallolaldehid szintézise.

**313.** *P. A. Thiessen*, a berlini egyetemen a fizikai kémia tanárának előadása: „Neue Ergebnisse und Fragestellungen der Kolloidforschung“ címmel.

**314.** *Dr. A. v. Wacek*, a bécsi egyetem I. kémiai laboratóriuma docensének előadása: „Über einige thermische Zersetzungsprodukte des Holzes“ címmel.

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.**

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

---

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

---

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1961. MÁJ - 2

1971. AUG. 7

KÉSZÜLT A KÖNYVNYOMTATÁS FÖLTALÁLÁSÁNAK 500. ÉVÉBEN.

---

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.