

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

XVI. ÉVFOLYAM 1910.

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

KESKEMÉT
VÁROS
KÖNYVTÁRA

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XVI. évfolyam. 1910.

TARTALOM.

Önálló dolgozatok.

| | Oldal |
|--|-------|
| A trágyák hatásának tényezői. Irta: <i>'Sigmond Elek</i> | 1 |
| Ugyanannak folytatása | 17 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 33 |
| Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát. Irta: <i>Sz. Szathmáry László</i> | 6 |
| Ugyanannak folytatása | 23 |
| Ugyanannak folytatása | 39 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 52 |
| A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos káliumferrirocyanid keletkezéséről és némely sajátságáról. Irta: <i>Jámbor József</i> | 65 |
| Ugyanannak folytatása | 81 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 97 |
| Az oxythioresorcin. Irta: <i>Dr. Szathmáry László</i> | 68 |
| Az elemek atómhő- és atómtérfogatváltozásainak párhuzamossága. Irta: <i>Rózsa Mihály</i> | 87 |
| A lakmusznak alkoholban oldható vegyületeiről. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 105 |
| A fluor meghatározása a fluoritban Jannasch módszere szerint. Irta: <i>Loczka József</i> | 113 |
| A selen és tellur elválasztása a második osztály fémeitől. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 121 |
| Új módszer a szteárin gyártására. Irta: <i>Dr. Dubovitz Hugó</i> | 129 |
| A vízben oldott oxigénmeghatározás egy újabb módjának bírálata. Irta: <i>Dr. Maucha Rezső</i> | 132 |
| Egy új, radioaktív mérésekre való készülékről. Irta: <i>Weszelszky Gyula</i> | 177 |

Eredeti közlemények.

| | Oldal |
|---|-------|
| Egyszerű mód sok ammoniumsót elűzni alkálifémek mennyiségének meghatározása céljából. Irta: <i>Dr. Jámbor József</i> | 13 |
| Adat az oxidációs potenciál és az oxidáció sebessége közti összefüggés ismeretéhez. Irta: <i>Dr. Gróh Gyula</i> | 27 |
| Adalékok piaci tejfölök összetételéhez. <i>Dr. Windisch Rikárd</i> | 44 |
| Színes alkaloidreakciók színekpei. Irta: <i>Kazay Endre</i> | 49 |
| Aminooxysavak és piperidonszármazékok új szintézise. Irta: <i>Fischer Emil és Zemplén Géza</i> | 54 |
| A cellulózra vonatkozó ismereteink fejlődése az utóbbi években. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i> | 56 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 71 |
| A komló gyantatartalmáról. Irta: <i>Biró Gusztáv</i> | 90 |
| Javított Soxhlet-féle zsirextraháló. Irta: <i>Dr. Hajnóci Sándor</i> | 95 |
| A wolfrám vegyületeinek redukciója elektrolízis útján. Irta: <i>Dr. Seidl Ottó</i> | 107 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 122 |
| Nitrogéntartalmú szerves anyagok égetéséről. Irta: <i>Starha József</i> | 138 |
| A magyar borsosmenta-olaj fizikai és chemiai értékszámairól. Irta: <i>Dr. Irk Károly</i> | 140 |
| Az elegyek fagyásjelenségeiről, telített zsírsav és vízelegyek kapcsán. Irta: <i>Balló Rezső</i> | 145 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 161 |
| A nickel titrimetriás meghatározása. Irta: <i>Misner Rudolf</i> | 152 |
| A mesterséges lakmuszról. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 153 |
| A réz, a vas és az ólom mennyiségi meghatározása elektrolízis segítségével. Irta: <i>Misner Rudolf</i> | 169 |
| A kereskedelmi azolitminről. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 170 |
| A bróm és hangyasav egymásra hatásának mechanizmusa vizes oldatban. Irta: <i>Bognár Gusztáv</i> | 172 |
| Ugyanannak folytatása és vége | 182 |
| Nitrátok nitrogéntartalmának meghatározása elektrolízissel. Irta: <i>Misner Rudolf</i> | 190 |

Ismertetések a chemia haladásáról.

Anorganikus chemia.

Referens: *Szinyei Merse Zsigmond.*

| | Oldal |
|--|-------|
| Selenitrid. — A phosphor emanációjáról. — A fémaluminiumnak egy különös reakciója. — A vanadinpentoxid mint oxidációt siettető anyag | 14 |
| Festőanyagok hatása az ezüsthaloïdok hidroszoljaira. — Az argon előállításáról levegőből, calciumcarbíd segítségével. — Néhány kísérlet chrómtrioxiddal. Permangánsav. — A magnéziumsilicidről | 15 |
| Néhány carbíd képződéséről. — A thermitről. — Elektromos úton előállított kolloid-ezüst chemiai szerkezetéről. — A neon egy érdekes sajátságáról | 16 |
| Ultraibolya fény segítségével szétporlasztott fémekből előállított kolloid oldatok. — A gyémántnak grafittá való átalakulásáról | 80 |
| Hő hatása aluminiumra vakuumban. — A zafir utánzásáról. — Pörkölt fapelületnek és némely folyadéknak fotografiai hatása | 96 |
| Az aluminiumamalgámnak levegőn való oxidálásakor keletkezett timföldről. — A platinakorom előállítása | 112 |

Organikus chemia.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|--|-----|
| A szénszuboxid szerkezete. — Módszer a harmadrendű halogenezett alkoholok szintézisére organomagnesium-vegyületekkel | 64 |
| Isohexan és egy új dodekán. — A desmotropia új esetéről | 78 |
| Saponarin, jóddal kékre színeződő új glükózid. — Optikailag hatékony zsírsavak keletkezéséről a természetben. — Aromás aldehidek szintézise | 79 |
| A serin új szintéziséről | 80 |
| Módszer a nem helyettesített β -ketonsavamidok szintézisére | 160 |
| A dehydracetsav izomer átalakulásáról. — Chemiai fényhatások. — Megjegyzések a borókaolajról. — Mi a borókaolaj? | 175 |
| A histidin megbontásáról és szerkezetéről. — Az alifás diazoszén-hidrogének hatásáról a cyánra és származékaira. — Javított módszer alkylchloridok előállítására | 176 |
| Az alifás diazoszénhidrogének hatásáról | 190 |
| A zsírok alkoholiziséről. — Nicianin, új cyanglükózid a bükkönymagban. — Új módszer redukálásra | 191 |
| Organikus foszforvegyületek új keletkezési módja. — A szénszuboxidról | 192 |

Organikus festékek.

Referens: *Sz. Szathmáry László.*

| | |
|---|----|
| Az anilinfeketéről | 30 |
| Anilinfeketéről. — Az anilinfekete szerkezete | 31 |

| | Oldal |
|---|-------|
| Helyettesített triphenylmethán festékek. — Alkylezett carminsav. — Nehezen oldható elsőrendű aminek diazotálása | 32 |
| Thioindigó néhány származéka. — A p-nitralinvörös képződéséről. — Rosocyanin. — Újabb anthracenszármazékok | 45 |
| Dichlordibromindigó. — Tetrachlorindigó. — Indoxyl előállítása ... | 192 |

Gyógyszerészi chemia.

Rovatvezető: *Szell László.*

| | |
|--|-----|
| A vasalbuminát oldhatósága. — A pyramidon azonossági reakciója. — A bőrt nem színesítő jódvasoliment előállítása. — A Semen Strophanti vizsgálata | 143 |
| Helkomen. — Keserű narancshéjból előállított tinktura üledékének vizsgálata. — A Cola-dióról. — Liquor ferri albuminati | 144 |
| Néhány vonadék alkaloidtartalmának ingadozásáról | 158 |
| Aspirin és Acidum acetylosalicylicum. — Mandolagyurma és mandolatej- pasztillák. — Fontos újabb gyógyszerek | 159 |
| Fluidglycerátok | 160 |

Mezőgazdasági chemia.

Rovatvezetők: *'Sigmund Elek és Windisch Rikárd.*

| | |
|--|----|
| A citromsav eltávolítása talajoldatokból | 45 |
| Növényi anyagok elhamvasztásakor előforduló kénvesztéség. — A cal- cium gyors meghatározása szerves anyagokban. — Trágyázási kísérlet hamuval, mely a Vezuv 1906. évi áprilisi kitöréséből származott. — A tóiszap hasznosítása. — Trágyázási kísérletek calciumnitriddel, nitrogénmészszel és calciumnitráttal. — Az arzén eredete szárított komlómintákban | 46 |
| A kénsavas magnézium trágyázó hatása. — A mangánsók izgató hatása a terméshozamra. — A tej összetétele. — Különböző sók hatása a tej megalvadására növényi eredetű oltók alkalmazása esetén | 47 |
| A kálium és nátrium különböző sóinak hatása a tehéntej megalvadására növényi és állati eredetű oltók jelenlétében. — Cukorrépa- műtrágyázási kísérletek. — Paradicsomhulladékok | 48 |
| Miként módosítják más vegyületek, vagy trágyák a csontliszt hatását A szicíliai sumac hamisításának felismerése. — Húskivonatok és hasonló készítmények kémiai összetétele és vizsgálati módja ... | 63 |

Elektrochemia.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon.*

| | |
|--|-----|
| Aldehydammonia-vegyületek elektrolitikus redukciója. — Mésznitrogén keletkezése. — A Townsend-féle celláról | 127 |
| Alkohol elektrolitikus oxidációja eczetsavvá. — Sósav elektrolizise. — A chlór elektrolitikus meghatározása. — Elektroszintézisek ... | 128 |

| | Oldal |
|--|-------|
| A kobalt gyors meghatározása. — Pozitív ólomakkumulátorlemezek gyors formálása | 157 |
| A túlfeszültség organikus oldószerekben. — A sósav elektrolízise. — A 2-nitrotoluol-4-sulfochlorid elektrolitikus redukciója | 158 |

Könyvismertetés.

| | |
|--|----|
| Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre. Irta: <i>Szathmáry László</i> | 32 |
| Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen. Irta: <i>Szathmáry László</i> | 48 |

Melléklet.

| | |
|--|--------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 33—224 |
|--|--------|

4145.
1910.
1910.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. JANUÁRIUS

XVI. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| A trágyák hatásának tényezői. Irta: <i>'Sigmoid Elek</i> | 1 |
| Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát. Irta: <i>Sz. Szathmáry László</i> | 6 |
| Egyszerű mód sok ammoniumsót elűzni alkálifémek mennyiségének meg- határozása céljából. Irta: <i>Dr. Jámbor József</i> | 13 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ANORGANIKUS CHEMIA.

Referens: *Szinyei Merse Zsigmond.*

| | |
|---|----|
| Selennitrid. — A phosphor emanációjáról. — A fémaluminiumnak egy külö- nös reakciója. — A vanadinpentoxid mint oxidációt siettető anyag ... | 14 |
| Festőanyagok hatása az ezüsthalogidok hidroszoljaira. — Az argon előállításáról levegőből, calciumcarbíd segítségével. — Néhány kísérlet chrómtrioxiddal. Permangánsav. — A magnéziumsilicidről | 15 |
| Néhány carbíd képződéséről. — A thermitről. — Elektromos úton előállított kolloid ezüst chemiai szerkezetéről. — A neon egy érdekes sajátságáról. | 16 |

MELLÉKLET:

| | |
|--|-------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 33—48 |
|--|-------|

Czimplap és tartalomjegyzék a folyóirat 1909. évfolyamához.

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. JANUÁR.

I. FÜZET.

A trágyák hatásának tényezői.¹

Irta: *Sigmond Elek.*

A trágyák hatása több tényező végső eredménye. Ha pl. 100 kg. szuperfoszfát, mely 16 kg. vízben oldható foszforsavat tartalmaz, magyar holdanként 100 kg.-mal növelte a búzatermést, ez a többlet nem egyedül a szuperfoszfátban foglalt, 16 kg. vízben oldható foszforsavnak az eredménye. Mert pl. más növényre hatva, vagy más talajon és más éghajlat alatt, a terméstöbblet nagyobb vagy kisebb lehet, noha a hatóanyag ugyanaz. Ennek a jelenségnek az az oka, hogy a trágya hatóanyaga a hatás végeredményének csak egyik fontos, de nem egyedüli tényezője.

A magyaróvári növénytermelési állomáson és kétéves külföldi tanulmányutamon szerzett tapasztalataim alapján a trágyák hatásának tényezőit következő főcsoportokba osztom:

1. a trágya hatóanyaga; 2. a talaj minősége; 3. a termelt növény minősége; 4. az éghajlat és egyéb külső tényezők.

Maguk ezek a csoportok is több tényezőt ölelnek fel. Most ezeket a tényezőket és az egyes tényezők hatásának természetét lehetőleg tapasztalati adatokkal megvilágítva, akarom ismertetni. Tekintve azt, hogy a növénytermelési állomáson e tárgyra vonatkozólag sok tapasztalatot szereztem, lehetőleg ezeket fogom bizonyításaimhoz felhasználni, mások és külföldön szerzett személyes tapasztalataimra csak ott hivatkozom, a hol itthon szerzett tapasztalataim nem kielégítőek. Megjegyzem azonban, hogy itt csak azokat a tényezőket foglalom össze, a melyeknek hatását tudományos kutatások alapján már legalább részben ismerjük. Olyan tényezők fejtegetésébe nem bocsátkozom, a melyeknek mibenlétét még nem ismerjük.

I. A trágya hatóanyaga.

A trágya hatóanyagának azt az alkotórészt nevezzük, melynek mennyiségével a trágya termést növelő hatása szorosan összefügg.

¹ Előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1908. december 15-ikén tartott ülésén.

Ilyen hatóanyag pl. a szuperfoszfát vízben oldható foszforsava, a csilisalétrum nitrogénje stb. De a hatóanyag termétnövelő képessége maga is legalább három tényezőre osztható, ú. m.:

1. a hatóanyag minősége; 2. a hatóanyag mennyisége; 3. a trágya járulékos, vagy keverék alkotó részeinek hatása.

A minőség jelentősége legszembeszökőbbben a chemiailag tiszta vegyületek átsajátíthatóságában nyilvánul. Így pl. a növénytermelési állomáson 1904-ben, kisbéri uradalmi talajon, árpa alá különféle chemiailag tiszta foszforsavvegyülettel trágyáztam. Minden kísérleti edény egyenlő mennyiségű foszforsavat és annyi alaptrágyát kapott, hogy a foszforsav táplálóanyagra nézve a relativ minimumot biztosítottam. A kísérleti eredmények alapján a különféle foszforvegyületek árpára vonatkozó átsajátíthatóságát az 1. táblázat tünteti fel.

1. táblázat.¹

| A foszforsavvegyület minősége | 100 g. trágya P ₂ O ₅ -ből az árpa átsajátított P ₂ O ₅ g. | A dicalciumfoszfátét 100-nak véve, a többi foszforsavvegyület viszonylagos átsajátíthatósága |
|-------------------------------|--|--|
| dicalciumfoszfát | 34·5 | 100·0 |
| monocalciumfoszfát | 33·6 | 97·3 |
| aluminiumfoszfát | 28·5 | 82·7 |
| ferrifoszfát | 18·6 | 53·8 |
| tricalciumfoszfát | 10·9 | 31·5 |
| ferrofoszfát | 2·9 | 8·4 |

Hasonló különbségeket tapasztaltam a különféle alakban lévő nitrogén trágyázó hatásáról. Erre vonatkozó kísérleteim eredményeit e helyen már ismertettem.²

Midőn a hatóanyag minőségét megítéljük, nem elegendő annak chemiai természetét vizsgálni. A hatóanyag fizikai állapota és bakteriologiai hatása is közreműködik. A fizikai állapotokra nézve jellemző, pl. hogy az apatitban kristályosan előforduló tricalciumfoszfátból a fenti kísérletben az árpa semmit sem vett fel, holott a chemiai úton tisztán leválasztott tricalciumfoszfát 100 g.-jából 10·9 g.-ot, azaz 10%-nál többet sajátított át. A fizikai állapot jelentőségét Thomas-féle salakkal végzett kísérleteim is bizonyítják. A 2. táblázatban összehasonlítottam az eredeti Thomas-féle salak átsajátíthatóságát, e salak átszítált, finom és vissza-

¹ A kísérleti adatok részletes ismertetését lásd: A különféle foszforsavvegyületek átsajátíthatóságáról, 'Sigmond Elek, Kisérl. Közl. IX. köt. (1906) 2. füzet.

² M. Chem. Folyóirat, IX. köt., 10., 11. és 12. füzet.

maradt durva részével. Továbbá a durva részt finomra törtem és az előirt finom szitán átszitálva, vele hasonló kísérletet végeztem. A durva és finom jelölések meghatározására nézve meg kell jegyezni, hogy a Thomas-féle salakot a hivatalos vizsgálatra előirt szitán szitáltam át. A 2. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy ha a salak durva részét finomra törjük, átsajátíthatósága tetemesen növekedik.

2. táblázat.¹

| A Thomas-féle salak fizikai állapota | 100 g. trágyában adott P_2O_5 -ből az árpa átsajátított P_2O_5 g. | A dicalciumfoszfátét 100-nak véve, a különböző fizikai állapotú salak átsajátíthatósága | A Thomas-féle salak összes P_2O_5 -ből 2%-os citromsavban oldható P_2O_5 % |
|--------------------------------------|---|---|--|
| eredeti állapotban | 25·8 | 74·8 | 81·6 |
| finom rész | 29·0 | 84·0 | 89·59 |
| durva rész | 16·2 | 46·8 | 77·18 |
| durva rész finomra törve | 22·9 | 66·3 | 89·98 |

E kísérleti adatok azt is bizonyítják, hogy a durva rész finomra törve nemcsak hatásában, de oldhatóságában is növekedett. Utóbbi teljesen elérte a finom rész oldhatóságát. A Thomas-féle salak foszfor-savának oldhatósága utóbbi esetben azonban nem áll arányban az átsajátíthatósággal.

Tovább kísérletezve azt tapasztaltam, hogy az eredeti Thomas-féle salakból 2% citromsavval az előírás szerint kioldott foszforsav nem tekinthető a salak valódi hatóanyagának. E kérdés felderítése céljából következő kísérleteket végeztem:

1. Az eredeti salakot az előírásban megadott súlyviszonyok szerint 2% citromsavval kioldottam, az oldatot leszűrtem és a citromsav-oldat utolsó nyomait forró vízzel kimostam. A visszamaradt salakkal az előbbihez hasonló trágyázási kísérletet végeztem, midőn azt tapasztaltam, hogy az oldás után visszamaradt foszforsav 100 g-jából, az árpa 23 g.-ot sajátított át, vagyis a dicalciumfoszfátra vonatkoztatott átsajátíthatósága 66·5-nek adódott. Más szóval a 2%-os citromsavval egyszer oldva a Thomas-féle salakot, az első oldás után visszamaradt foszforsav átsajátíthatósága csak valamivel volt gyengébb, mint az eredeti salaké.

2. Megvizsgáltam az első oldás és kimosás után visszamaradt foszfor-sav oldhatóságát és azt tapasztaltam, hogy 2%-os citromsavban ennek oldhatósága 64·54%-nak adódott. Ez azt bizonyítja, hogy az előirt citromsavval való oldás nem tökéletes reakció, hanem a ható tömegek

¹ Kisérl. Közl. u. o.

egyensúlyi állapotának felel meg. Ha tehát az oldószer mennyiségét növeljük, az oldhatóság növekszik, ha a salak mennyiségét növeljük, az oldhatóság csökken. Ezért a Thomas-féle salak meghatározásakor csak akkor kapunk megegyező eredményeket, ha az előírást pontosan megtartjuk.

3. Megvizsgáltam azt, hogy 2⁰/₀-os citromsavval mennyire oldhatjuk ki a Thomas-féle salak foszforsavát. Azt tapasztaltam, hogy sokszor ismételt oldással a foszforsav 2⁰/₀-os citromsavban tökéletesen oldódik. Ez ismét azt bizonyítja, hogy nem helyes, ha a 2⁰/₀-os citromsavban oldható P₂O₅-at minősítjük a Thomas-féle salak hatóanyagának.

A Thomas-féle salakra vonatkozó tapasztalataimat összegezve arra a meggyőződésre jutottam, hogy ennek *valódi hatóanyaga az összes foszforsav*, melynek hatása bizonyos tág határok közt függ: 1. a citromsavban való oldhatóságtól, 2. a porfinomságtól. Ebből a gyakorlatra nézve az következik, hogy a *Thomas-féle salak vásárlásakor az összes foszforsavmennyiséget fizessük és kössünk ki egy minimális oldhatóságot* pl. 80⁰/₀-ot, úgy, miként ma, a porfinomságra nézve is egy minimumot fogadtak el. Így biztosítjuk azt 1. hogy a Thomas-féle salak foszforsavja elég hatékony, 2. pedig, hogy gyengébb oldhatóságú nyersfoszfátok hozzákeverését is lehetőleg kizárjuk. Ezen eljárásnak gyakorlati hasznát már 1903-ban két gyakorlati példán megvilágítottam.¹ A fent ismertetett kísérleti adatok e meggyőződésemet közvetlen tapasztalatokkal erősítik meg.

A hatóanyag baktériológiai hatását csak újabban figyelték meg. Így pl. a méztrágyák elősegítik a talaj nitrifikáló baktériumainak működését nemcsak azért, mert a talaj fizikai állapotát javítják meg, hanem azért is, mert a szénsavas calcium a nitrifikáló baktériumoknak kedvező tápanyaga. Valószínűleg a foszforsav, ammonia és egyéb baktériumot tápláló vegyületek is hasonló módon kedveznek a talaj baktériumflorájának. A baktériológiai hatás különösen a szerves trágyák esetében érvényesül, mert ezek a talajbaktériumoknak bőséges szerves tápanyagot nyújtanak. Erre később még visszatérek.

A hatóanyag mennyisége a másik határozó tényező. Itt három esetet különböztetünk meg és pedig:

1. a hatás a hatóanyag mennyiségének növekedtével fokozatosan csökken, 2. a hatás a hatóanyag mennyiségével arányos, 3. a hatás a hatóanyag mennyiségének növekedtével fokozatosan növekszik.

Az első esetre vonatkozó tapasztalataimat a 3. táblázatba foglaltam össze.²

¹ Két gyakorlati kérdés a Thomas-féle salak vásárlását illetőleg. „Köztelek” 1903. évf.

² Bővebb adatokat a Chem. Folyóirat X. köt. 10., 11. és 12. füzetében közöltem.

3. táblázat. Kísérlet növény: árpa.

| Nitrogéntrágya megnevezése | A trágyában adott nitrogén g.-okban | 1 g. trágya-nitrogén javára eső termésmégtöbblet g.-okban | 100g. trágya-nitrogénből az árpa átszajátított nitrogént g.-okban | A különféle nitrogén-trágyák átszajátíthatósága; a csilicalétnitrogén alapképmennyiség = 100-hoz viszonyítva |
|----------------------------|-------------------------------------|---|---|--|
| csilicalétnitrogén ... | 0.66 | 89.3 | 70.47 | 100.0 |
| csilicalétnitrogén ... | 1.32 | 59.9 | 59.96 | 85.1 |
| kénsavas ammónium ... | 0.66 | 87.3 | 59.68 | 84.9 |
| kénsavas ammónium ... | 1.32 | 52.6 | 51.01 | 72.4 |

Ezek az adatok azt bizonyítják, hogy a hatóanyag kétszeres mennyisége nem érvényesült viszonylagosan olyan nagy mértékben, sőt viszonylagos átszajátíthatósága sem volt akkora, mint az alapképmennyisége. Ennek magyarázatát a *relatív minimum* törvényében találjuk meg. Ez a törvény azt mondja, hogy a termés nagyságát az a termelési tényező határozza meg, a melynek mértéke az adott szükséglethez viszonyítva, viszonylagosan legkevesebb. A mily mértékben tehát ezt a hiányt pótoljuk, a viszonylagos szükségletet vagyis a relatív minimumot fokozatosan csökkentjük. Így pl. adott esetben a csilicalétnitrogén alapképmennyisége a nitrogénre fennforgó viszonylagos szükségletet annyira csökkentette, hogy a kétszeres mennyiség hatásakor a minimum törvénye csak kisebb mértékben érvényesült. Ez a minimum hatása semmivé apad akkor, ha annyi nitrogént adunk a növénynek, hogy nem a nitrogéntápanyagra, hanem egy másik termelési tényezőre áll be a viszonylagos szükséglet. Ekkor a nitrogénhatóanyag mennyiségének növelése hatástalan. *Ezért a trágyák hatóanyagának mennyisége annál nagyobb mértékben érvényesül, mennél nagyobb az illető tápanyagra nézve a viszonylagos szükséglet.* Ha ezen szükséglet bizonyos határon túl nőtt, akkor a hatóanyag mennyiségével egyenes arányban nő a trágya hatása. Ezt bizonyítják többek közt Wagner klasszikus foszfortrágyázási kísérletei, melyekkel a szuperfoszfát vízben oldható foszforsavának oldhatóságát, foszforsavra nézve, felette szegény talajon határozta meg. Ezeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

Vagyis 100 kg. vízben oldható foszforsav, mindenik esetben, közelítőleg 33.4 kg.-mal növelte a termést.

A harmadik eset az, mikor a hatóanyag mennyiségét növelve, a hatóképesség maga is növekszik.

Erre nézve nitrogéntrágyázási kísérleteim ugyanazon kísérlet-

4. táblázat. (Wagner P. adatai alapján.)

| Hektáronként a trágyában adott P ₂ O ₅ kg. | A foszforsav nélkül elért termést 100-nak véve, a trágyázott termés viszonylagos mennyisége volt %/o-ban | A trágyahatás viszonylagos értékeit 100 kg. P ₂ O ₅ -ra átszámítva, a viszonylagos hatás volt %/o-ban |
|--|--|---|
| 40 | 114·3 | 135·2 |
| 55 | 118·3 | 133·3 |
| 70 | 123·8 | 134·0 |
| 85 | 129·4 | 134·6 |
| 100 | 133·4 | 133·4 |
| 115 | 138·0 | 133·0 |

sorozatából néhány szembeeszkő példát az 5. táblázatban foglaltam össze.¹

5. táblázat. 1. kísérletsorozat, termelt növény: árpa.

| A nitrogén-trágya megnevezése | A trágyában adott nitrogén g.-okban | 1 g. trágya-nitrogén javára eső terméstöbblet g.-okban | 100 g. trágya-nitrogénből a terméstől átszajátított nitrogén g.-okban | A különféle nitrogén-trágyák hatása csilisalétnitrogén alpmennyiség = 100-hoz viszonyítva |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| csilisalétnitrom ... | 0·66 | 89·3 | 70·47 | 100·0 |
| friss istálló-trágya ... | 0·66 | 8·1 | 19·44 | 27·6 |
| száritott sertéstrágya ... | 1·32 | 16·9 | 23·59 | 33·5 |
| száritott sertéstrágya ... | 0·66 | 18·7 | 27·26 | 38·6 |
| száritott sertéstrágya ... | 1·32 | 32·5 | 29·18 | 41·4 |

(Folytatása következik.)

Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát? ²

Irta: Sz. Szathmáry László.

Dolgozat a Kir. József-Műegyetem általános kémiai laboratóriumából.

Irodalom.

A kémiai szakirodalomban különböző vélemények vannak arra nézve, hogy vajjon a diphenylaminkék és a triphenylpararosanilin sósavas sója azonos festékek-e. Nagy szakmunkák, minő Beilstein F.:³

¹ Chem. Folyóirat, IX. köt., 10 füzet, 154. és 155. 1. táblázatból.

² Értekezés, mely a Kir. József-Műegyetem vegyész-mérnöki szakosztályához, a műszaki doktori cím elnyerése végett benyújtott.

³ F. Beilstein: Handbuch der organischen Chemie. IV., 1899. év, 1196l.

„Handbuch der organischen Chemie“, Roscoe E. H. és Schorlemmer C.:¹ „Ausführliches Lehrbuch der Chemie“, Heumann K.:² „Die Anilinfarben und ihre Fabrikation“, Nietzki R.:³ „Chemie der organischen Farbstoffe“ stb. csak valószínűnek, de nem bebizonyítottanak tartják e két festék azonosságát. Ennek okát abban kell keresni, hogy mindama vizsgálatok, a melyeket eddig egyesek ez irányban végeztek, hiányosak s a kérdést véglegesen nem oldották meg.

A szakirodalom adatai szerint Hausdörfer A.⁴ volt az első, a ki e kérdéssel foglalkozott és a ki elemzés és a redukáló anyagokkal szemben tanúsított viselkedés alapján iparkodott megadni a feleletet. Ő e két festéket azonosnak tartja.

Bayer A.⁵ e két festék picrátját állította elő s ezek vizsgálatából következteti, hogy a diphenylaminkék tisztátalan triphenylpararosanilin. Tulajdonképpen ő e kérdéssel csak mellékesen foglalkozott, dolgozatának célja az volt, hogy a triphenylmethánszármazékok szerkezeti összetételét állapítsa meg.

Végül még meg kell emlékezni Lambrecht R.⁶ vizsgálatairól is. Lambrecht a rosanilin és a phenylezett rosanilin sulfhydrátjait állította elő részben hidrogénsulfiddal, részben ammoniumsulfhydráttal E redukációs termékek alapján közbevetőleg emlékszik meg e két festék azonosságáról, megerősítvén Bayer A. véleményét.

A kérdés tehát korántsem volt megoldott. Éppen ez az ok indított engem arra, hogy ezt újabb tanulmány tárgyává tegyem.

A diphenylaminkék és a triphenylpararosanilinchlorhydrát előállítására és tulajdonságai.

A diphenylaminkék előállítására azt a módszert használtam, a melyet Schoop Pál⁷ dolgozott ki s a melyet a következőkben írok le.

100 g. diphenylaminhoz, melyet 110 C⁰-on hűtőcsővel fölszerelt lombikban olajfürdőn megolvasztunk, részletenként 200 g. víztartalmú oxálsavat keverünk. Mikor az összes oxálsavat hozzáadtuk fölemeljük a

¹ H. E. Roscoe és C. Schorlemmer: Ausführliches Lehrbuch der Chemie. V. k., 1896. év, 911. l.

² K. Heumann: Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. I. k., 1888. év, 371. l.

³ R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. 1901. év, 153. l.

⁴ A. Hausdörfer: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 23. évf., 1890. év, 2. r., 194. l.

⁵ A. Bayer: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 37. évf., 1904. év, 2870. l.

⁶ R. Lambrecht: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 40. évf., 1907. év, 247. l.

⁷ Paul Schoop: Zeitsch. f. angewandte Chemie. 1887. év, 215—241. l.

hőfokot 125 C⁰-ra, majd bizonyos idő után 132 C⁰-ig. A tapasztalat azt mutatja, hogy ilyen hőfokemelkedés megtartásakor képződik legtöbb diphenylaminkék. Ezen a hőfokon 8 óra hosszat melegítjük az elegyet. A fölös oxálsav eltávolítása végett, az egész olvadékot forró vízbe öntjük. Lehülés után megszilárdul az olvadék és alkalmassá válik a víztől való elválasztásra. Ezt a műveletet még egyszer megismételjük, hogy a fölös oxálsavat jól kimossuk s azután mintegy 800 cm³ 95% alkoholban oldjuk. Az oldás elősegítése céljából vízfürdőn csaknem forralásig melegítjük. Most 25 cm³ tömény sósavat öntünk az oldatba, mikor is 12 órai állás után az összes diphenylaminkék sósavas só alakjában leválik.¹

A továbbiakban eltértem Schoop P. eljárásától és a tisztítást úgy végeztem, hogy a leszűrt diphenylaminkéket forró vízzel jól kimostam. A vízzel való mosást addig folytattam, míg a lecsepegő víz savanyú hatást többé nem mutatott. Ilyenformán úgy a még benn maradt oxálsavat valamint a fölös sósavat eltávolítottam. Megszáradás után benzollal öntöttem le a terméket, miáltal a még változatlan diphenylamintávolítottam el. Leszűrve a benzolos oldatot, a visszamaradt tiszta diphenylaminkéket még egyszer kimosva aetherrel, a további vizsgálatokra alkalmas festéket nyertem.

A triphenylpararosanilin előállítására vonatkozó pontos és megbízható irodalmi adatokat megtalálnom nem sikerült. Vannak ugyan szabaddalmi leírások, de ezek oly homályosak és burkoltak, hogy a szerintök való dolgozás meglehetősen nehéz és fárasztó. A szakirodalomban található kitérések, melyek azt az utasítást adják, hogy előállítása úgy történik miként a triphenylrosaniliné. A tapasztalat azonban mást mutat. Az átalakulás korántsem olyan sima lefolyású mint a triphenylrosaniliné. Különösen nagy gondot kell fordítani a hőfok pontos megtartására, mert ellenkező esetben nem kék festéket, hanem valami barna-színű testet kapunk.

Én következőleg készítettem a triphenylpararosanilint:

Beteszünk hosszúnyakú lombikba 250 g. anilint, azután 25 g. pararosanilint és fölmelegítjük 50—60 C⁰-ra; ekkor részletenként 3 g. benzoésavat teszünk még hozzá. Mikor az összes benzoésavat betettük, lassanként fölemeljük a hőfokot 100—150 C⁰-ra. Ezen a hőfokon túl ne emeljük a hőmérsékletet, különben a már említett barna színű termék keletkezik. Legjobb a lombikot kezdetben vízfürdőn melegíteni s csak azután tenni azt olajfürdőbe. Azt tapasztalhatjuk, hogy az anilines oldat piros színe lassan ibolyába tér át. Mennél több triphenylpararosanilin

¹ Megjegyzendő, hogy a következőkben a diphenylaminkék és triphenylpararosanilin elnevezésen, a két festék sósavas sóját kell érteni.

képződik, annál erősebben változik az ibolyaszín kékké. Időközönként tehát az anilines oldatból üvegpálcza segítségével egy-egy próbát veszünk, melyet alkoholban feloldunk és sósavval, vagy eczetsavval gyengén megsavanyítjuk. Ha a megsavanyított oldat színe kék, akkor elértük azt a pontot, a melyen az átalakulás befejeződött. Ehhez azonban rendszeren 10—12 óra szükséges; néha még ennél is több.

A további feladat a triphenylpararosanilin tisztítása. Ez sokkal kényelmetlenebb mint a diphenylaminké, mert mono- és diphenylszármazékok is keletkeznek, melyek a triphenylszármazékkal sokban hasonló viselkedést tanúsítanak. Ez a mono- és di-származék makacsul tapad a tri-származékhoz, éppen azért elválasztásuk nehéz feladat. Másfelől azonban felette intenzíven festenek s azért tűnik fel néha a triphenylszármazék, különösen híg oldatában ibolyás árnyalattal.

A tisztítást következőleg végeztem: A még mindig forró anilines oldatot vízbe öntöttem és sósavval addig savanyítottam, a míg az oldat nem túl, de határozottan savas lett. Ekkor a reakcióban részt nem vett anilin, anilinchlorhydrátta alakul át. A telítést különben akkor célszerű kezdeni, a mikor az oldat kissé lehült. Ilyen körülmények között legalább 24 órára félretéve az oldatot, a triphenylpararosanilinchlorhydrát kiválik. Leszűrve az oldatot, a szűrőpapiroson marad a még tisztátalan, nyers festék. Most a festéket forró alkoholban oldjuk és pedig annyi alkoholban, a mennyiben feloldódik. Ehhez legalább 800—1000 cm³ alkohol kell. Ebből az oldatból 10 cm³ tömény sósavval újra leválaszthatjuk a triphenylpararosanilin sósavas sóját. Ha tiszta terméket akarunk előállítani, ezt az eljárást okvetlenül meg kell ismételni. Megjegyzem, hogy a sósav hozzáöntése után nem fog leválni az összes festék; legalább 24 óráig félre kell tenni, hogy a kiválás befejeződjék.

Most az oldatot leszűrve, szűrőn marad a festék, melyet forró vízzel jól kimosunk, megszáritunk, azután egyszer-kétszer még aetherrel is megmossuk, hogy a még esetleg visszamaradt anilinchlorhydrátot tökéletesen kioldjuk belőle.

Az így előállított triphenylpararosanilin barna por. Lehetséges azonban kristályosan is előállítani. Erre legalkalmasabb a methylalkohol. Forró methylalkoholban a festék nagyon jól oldódik. Ha methylalkoholos oldatát tömény sósavval megsavanyítjuk, azután állani hagyjuk, a kristályok kiválanak. E kristálykák hatszöges oszlopokat alkotnak, melyeket 700-szoros nagyítás mellett jól megfigyelhetünk. Néha a kristálykák nagyon szép kifejlődésűek. Ilyen állapotban a festék nem barna színű, hanem zöld és szépen fluoreskál.

Barna színű por alakjában is, 1300-szoros nagyítással észre lehet venni a hatszöges formákat, de ezek tökéletlen kifejlődésűek. Ez utóbbi

kijelentésem nemcsak a triphenylpararosanilinchlórhydrátra áll, hanem a diphenylaminkékre is.

Áttérek most a termelési százaléokra. A diphenylaminkék termelési százalékát 4—6⁰/₀-nál sohasem találtam nagyobbak, noha a szakirodalomban 10⁰/₀-ot közölnek. Nekem nem sikerült jobb eredményt elérni; bár ezt egyfelől az arányok, másfelől a hőfok változásával is megkíséreltem. A módszer egyáltalán nem gazdaságos, de ezzel én nem gondoltam, mert feltétlenül ily úton előállított diphenylaminkékre volt szükségem. A diphenylamin jórésze tehát nem alakul át festékké. Ez az át nem alakult diphenylamin az alkoholban marad, mitől az alkohol lepárolása által elkülöníthető. Az így regenerált diphenylamin nem megy veszendőbe, mert újabb festékkészítésre alkalmas.

A triphenylpararosanilinchlórhydrát termelési százaléka már sokkal jobb. Ez fölemelkedik 20—25⁰/₀-ra.

Miként már említettem, az így előállított festékek mindegyike barna por, mely bizonyos körülmények között zöldes, vagy kékeszöldes fluoreskáló színt is vehet fel. Így a már említetteken kívül, ha például alkoholos oldatukat párologtatjuk be. Ez esetben barna színűek, élénkzöld fluoreskálással.

Hideg vízben egyik sem oldható; forró vízben is csak nyomokban. E jelenség a triphenylpararosanilinchlórhydrátnál sokkal feltűnőbb, mint a diphenylaminkéknél. A triphenylpararosanilinchlórhydrát csekély része erős forralással feloldódik ugyan, de a víz kihülésekor ismét kiválik. A vizet gyengén ibolyakékre festi. Aethylalkoholban mind a kettő oldódik, különösen meleg alkoholban, miközben az alkoholt sötét berlinikék színűre festik. Ha ilyen erősen megfestett alkoholból, kémcsőbe néhány cseppet teszünk és friss alkohollal felhígítjuk, akkor, különösen ha a kellő hígítást eltaláltuk, a triphenylpararosanilinos oldaton gyenge ibolyás árnyalatot fogunk észlelni. A diphenylaminkéknél ez sohasem tapasztalható. Ettől az ibolyás árnyalattól a leggondosabb tisztítás után sem lehet megszabadítani, pedig ez részben a még át nem alakult pararosanilintól, részben a mono- és diphenylpararosanilintól, illetőleg ezek sósavas sójától származhat. Ezek piros és ibolyás színű festékek. Különösen feltűnő a színbeli különbség akkor, ha koloriméterrel történik az összehasonlítás.

Ha alkoholos oldatukat vízzel felhígítjuk, kellő mennyiségű vízzel mindakettő kiválik az oldatból.

Még feltűnőbb ezen színbeli különbség, ha ugyanazon oldást piridinnel ismételjük meg. A piridin mind a két festéknek jó oldószere. Ha e festékeket melegen piridinben oldjuk és oldatukból külön kémcsőbe egy-egy cseppet cseppentünk, majd piridinnel erősen felhígítjuk:

akkor a triphenylpararosanilin ibolyáskék, a diphenylaminkék ellenben zöldes színt fog mutatni.

Az oldószerek közül legjobban oldódnak a methylalkoholban. Sósav hatására azonban ezen oldatból is kicsapódnak. Épen ezért a methylalkoholt a festékek tisztítására sokkal jobban lehet felhasználni, mint az aethylalkoholt.

Chloroform csak kis mértékben oldja őket, nemkülönben az acetone is. Acetonos oldatoknak acetonnal való felhígítása alkalmával is mutatkozik közöttük némi színbeli különbség, de ez korántsem olyan feltűnő, mint a milyet a piridines oldatokkal látunk.

Aránylag jól oldódnak anilinben is.

Nem oldódnak azonban aetherben, széndisulfidban, ligroinban, petroleumaetherben.

Platinalemezen hevítve, füstölgés közben megolvadnak és hamú hagyása nélkül elégnek.

Híg savak hatására nem változnak (alkoholos oldat). Tömény kén-sav mindkét festéket sötét barnapiros színűre változtatja, de nem roncsolja szét, mert vízbe öntve, ismét kék színt öltenek fel.

Tömény sósav alig változtatja színüket, ha azonban túl sok sav van jelen, zöldes árnyalatot kapnak. Salétromsav hasonlóképpen viselkedik.

Nátronlúg hatására vörösbarna színűek lesznek, de telítve a lúgot, kék színüket újra visszakapják. Ammonia és káliklúg hasonlóképp viselkednek.

A festékek elemzése.

Első feladatomból volt tökéletesen tiszta festékeket előállítani. E végből a már említett úton megtisztított festékeket újlag feloldottam methylalkoholban és sósavval újra leválasztottam. A festékeket leszűrve, forró vízzel jól kimostam mindaddig, amíg a fölös sósav utolsó nyomait is kiűztem. Miután a kimosást a víztől való megszikkasztás után még aetherrel is végrehajtottam, a most már teljesen tiszta festéket megszáritottam.

A festékek szárítását 110 C^0 -on végeztem. Minthogy tapasztalat szerint a sósav, mely a festék elégeésekor keletkezik, az összegyűjtött vizet néha savassá tette, az égető csőbe a szokásos rézoxid helyett olvasztott ólomchromátot tettem. A csőösszeállítás tehát csak ennyiben tért el a szokásos összeállítástól. A nitrozus gőzök elbontása végett a cső utolsó részletébe tiszta felületű rézszövetkeercset helyeztem el.

Egyébként az égetést a szokott módon végeztem.

A chlórmenyiséget calciumoxiddal való elégetés útján állapítottam meg.

Elemzéseim eredményei a következők:

I. Triphenylparosanilinchlórhydrát

| Lemért súly | Szén- dioxid | Víz | Nitrogén normális cm ³ -ekben | Ezüst- chlorid grammban |
|-----------------|-----------------|--------|--|-------------------------------|
| g r a m m b a n | | | | |
| 0·1394 | 0·4096 | 0·069 | — | — |
| 0·1308 | 0·3838 | 0·0681 | — | — |
| 0·1329 | — | — | 8·23 | — |
| 0·1411 | — | — | 8·51 | — |
| 0·1451 | — | — | — | 0·03753 |
| 0·0861 | — | — | — | 0·02244 |

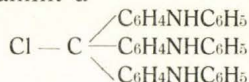
Ezekből a számadásokból a triphenylparosanilinchlórhydrát össze-
tétele:

| | I. | II. |
|----|---------------|--------------|
| | százalékokban | |
| C | 80·12 | 79·96 |
| H | 5·53 | 5·78 |
| N | 7·73 | 7·52 |
| Cl | 6·40 | 6·45 |
| | <u>99·78</u> | <u>99·71</u> |

II. Diphenylaminkéklórhydrát:

| Lemért súly | Szén ³ dioxid | Víz | Nitrogén normális cm ³ -ekben | Ezüst- chlorid grammban |
|-----------------|-----------------------------|--------|--|-------------------------------|
| g r a m m b a n | | | | |
| 0·1134 | 0·3325 | 0·0591 | — | — |
| 0·1301 | — | — | 7·99 | — |
| 0·0643 | — | — | — | 0·0161 |

Ezen adatokból, valamint a



képletből számítva a százalékos összetételt, a diphenylaminkék össze-
tétele a következő:

| | Talált % | Számolt % |
|----|--------------|--------------|
| C | 79·95 | 80·51 |
| H | 5·79 | 5·44 |
| N | 7·68 | 7·61 |
| Cl | 6·19 | 6·42 |
| | <u>99·61</u> | <u>99·98</u> |

Minthogy a talált értékek jól megegyeznek a számított értékkel,
tehát kezemben az említett festékek voltak.

(Folytatása következik.)

Egyszerű mód sok ammoniumsót elűzni alkálifémek mennyiségének meghatározása czéljából.

Irta : *Dr. Jámbor József.*

Az alkálifémek mennyiségének meghatározása előtt az ammoniumsók az oldatban nagyon gyakran felszaporodnak. Ilyen oldatnak vízfürdőn való bepárolgatásakor az oldat felületén, rendszerint nem vastag, de olyan záró kristályhártya válik ki, a mely az oldat elgőzölgését meglasztítja és az oldat további töményítése alkalmával a csészéből kimászik. Egy-két eljárást kívánok fel- említeni, melyek alkalmasak ezt a jelenséget megakadályozni és általuk az oldószer elpárolgatását hathatósan előmozdíthatjuk.

Egyik eljárás az, hogy az oldatot, mihelyest felületén a kristályhártya megjelent, platinapálczikával vagy platinadróttal addig kevergetjük, míg szárazra párologott. A kik ezt az eljárást megpórbálták, tudják, hogy mit jelent 50—100 cm³ vizet ilyenén módon elpárolgatni.

A bepárolgatásnak egy másik, mindenestre kevésbé pontos módja, de a melylyel jóval rövidebb idő alatt érünk czélt, abban áll, hogy a platinacsészét, mikor az oldat felületén a kristályhártya megjelent, a vízfürdőről leemelve, óraüveggel befedjük és a párologtatást szabad lánggal olyan módon végezzük, hogy az oldat állandóan forrjon. Ennek a bepárolgatásnak nehezebb és elővigyázatosságot igényelő része akkor kezdődik, mikor a csészében már nagyon sok ammoniumsó kristályosodott ki és a hevesebb lökéseket csak nagy óvatossággal kerülhetjük el. A csésze tartalmának jókora része a vigyázat ellenére is, még így is legalább a fedő üvegre fog felszóródni. A melegítést addig folytatjuk, míg az ammoniumsók megolvadtak; ezután a fedő óraüveget, nagyobb csészében, félretéve az ammoniumsókat elűzzük, ennek befejeztével pedig az óraüvegen levő sórt forró vízzel a platinacsészebe mosva, a bepárolást és ammoniumsóelűzést megismételjük. Ez eljárás is sok kellemetlenséggel jár és a kisebb-nagyobb veszteség, elkerülhetetlen.

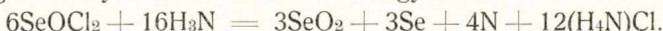
Én különösen akkor éreztem egy kényelmes bepárolgatási eljárásnak hiányát, mikor összetett alkálifém-vascyánidokat elemeztem és a bennök foglalt alkálifémek mennyiségét akartam meghatározni. Ezeket a vegyületeket e végett tömény kénsavval kell feltárni, az oldatból pedig az összes vasat ammoniával kicsapni. Elképzelhető, mennyi ammoniumsó került az oldatba, noha a vegyület feltárása csak mintegy 10—15 cm³ tömény kénsavat használtam.

Ilyen oldatokból az ammoniumsókat legegyszerűbben és veszteség nélkül következőképpen űzhetjük el: az oldatot vízfürdőn, addig párologtatjuk, míg az oldat felületén a kristályhártya megjelenik; ekkor a csészét a vízfürdőről leemelve, kihülése után mintegy felényi tömény kénsavat öntünk az oldathoz és most a párologtatást *szabad lángon* folytatjuk. Végezhetjük azt úgy is, hogy a csésze alá lángot állítunk, mert a bepárolgatás folytatódhatik mindaddig, a míg az oldat csaknem teljesen beszáradt. Ezt nyugodtan tehetjük, mert a forró tömény kénsavból az ammoniumsók nem kristályosodnak ki és lökések nem következnek be. Minthogy a kénsav forráspontja magasabb, mint az ammoniumsók disszociáció-hőmérséklete, attól sem kell tartanunk, hogy az oldat felforrna és ennek következtében freccsenne ki valami.

Anorganikus chemia.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

Selenitrid. Lenher V. és Wolesensky E. Michaelis szerint ammoniagáz selenylchloridra a következő egyenlet szerint hat:



Szerzők azt találták, hogy a reakció másként megy végbe, ha selenylchloridnak benzolos, vagy toluolos oldatába hajtanak ammoniát. A reakció menete függ a hőfoktól és az oldat töménységétől. Ha a hőfok nem magas és az oldat hígított (2—4%-os), akkor selenitrid, SeN létesül, melyet már Espenscheid is előállított SeCl₄-ből és száraz hidrogénnel hígított ammoniából. A SeN narancssárga, hevesen robbanó sajátosságú por.

Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 215—26.

A phosphor emanációjáról. Schmidt C. Szerző már régebben nyilatkozott a felől, hogy ő a phosphor lassú oxidációja alkalmával a levegő vezetőképességét nem ionok keletkezésének, hanem a ködszerű oxidációs termékeknek tulajdonítja. Szerzőknek ezt az állítását többen kétségbe vonták, s szerintők ionok keletkeznek a levegőből, melyeknek mozgékonyaságát a phosphorsavészecskék rájuk tapadása meggátolja és ezért a mozgékonyaság idővel mindig csökken. Szerző szerint a vezetőképesség csak víz jelenlétében mutatkozik, mert például a száraz phosphoroxidok nem vezetnek, ionok pedig szerinte nem képződnek. Ha phosphor lánggal ég el, a levegő jól vezet, de alapos szárításnál a vezetőképesség hamar elenyészik, nedves légkörben a vezetés soká megmarad. Ha P₂O₅-ra vizet csepegtetünk, köd keletkezik, mely vezet; ha P₂O₅-ot vízgőz hatásának teszszük ki, akkor lassan szétfolyik, köd nem képződik és a vezetőképesség sem nyilvánul.

Ber. Dtsch. Physik. Ges. 4, 640—79.

A fémaluminiumnak egy különös reakciója. Reichard C. Ha egy darabka Al-drótot teszünk finoman porított HgCl₂ és víz keverékébe, egy idő múlva élénk gázfejlődés indul meg, feketés test válik le és az Al bevonódik szürkés, valószínűleg Hg-ből álló réteggel. Ha az Al-drótot kiveszszük a keverékből és szűrőpapír között megszáritjuk, pár másodperc múlva a drót egész felületéről teljesen fehér tömeg nő ki, melynek térfogata gyakran a drót térfogatának százszorosát is felülmulja. Ha a keverékből kivett drótot előbb vízbe teszszük, akkor órákhosszat fejleszt gázt, a nélkül, hogy az említett különös tulajdonságát elvesztené. A HgCl₂-hoz hasonlóan viselkednek a többi higanyok is.

Pharm. Zentr. H. 48, 103—104.

A vanadinpentoxid mint oxidációt siettető anyag. Naumann A., Moeser L. és Lindenbaum E. A vanadinpentoxid oxidációt siettető szerepe abban áll, hogy oxigént ad át és vanadintetroxiddá alakul át, az oxidáló anyag hatására meg ismét vanadinpentoxid lesz belőle. Ha például 5 g. cukrot oxidálunk 50 cm³ 1·4 f s-ú HNO₃-mal 0·01 g. V₂O₅ jelenlétében, az oxidáció kb. 2 óra alatt befejeződik és a cukor átalakul oxálsavvá, míg e katalizátor nélkül kb. 10 óráig tart a hatás. Ha levegővel kevert alkoholgőzt hajtunk, égetőcsőben levő, gyengén fölhevített vanadinpentoxidzésztrétegen keresztül, akkor ez izzani kezd és a szedőben eczetsavtartalmú aldehyd kondenzál. Ha stannovegyületeket HNO₃-val vagy KClO₃-

tal és HCl-val stannivegyületekké oxidáljuk, kis mennyiségben jelenlevő V_2O_5 szintén gyorsítja a reakció lefolyását. Ellenben a ferro- és manganosók HNO_3 -val, vagy KCl_3 -tal és HCl-val történő oxidációjánál, a V_2O_5 jelenléte, számbavehetően nem gyorsítja a reakciót.

J. f. pr. Chem. 75, 146—52.

Festőanyagok hatása az ezüsthaloidek hidroszoljaira. L ü p p o - Cramer. Ha kb. 50 cm^3 brómezüsthidroszolt (0.2% AgBr) 1 cm^3 erythrosinoldattal (1 : 400) elegyítünk, akkor 5 cm^3 10% -os Na_2SO_4 -, KNO_3 -, NH_3 -oldattal nem választható le, NaCl csak zavarodást okoz és KBr leválasztja. A chlőrezüsthidroszolt az erythrosin az elektrolitek hatásán kívül a főzés ellen is védi; jódezüsthidroszollal szemben a védőhatás sokkal gyengébb. Az erythrosinnál gyengébb védőhatást mutatnak az eosin, fluoresceinnátrium, zselatin, kb. ugyanakkorát a rosebengale. Tetramethylrhodaminmethyléter semmi hatást sem gyakorol; pinachrom és isochinolinvörös (alk. oldat 1 : 1000) színes AgBr-ot választanak le. Különösen ez utóbbi festékeknel észlelhető, hogy a festék színárnyalata az AgBr színeződése közben megváltozik.

Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide. 1, 227—29.

Az argon előállításáról levegőből calciumcarbid segítségével. Fischer F. A kereskedelmi calciumcarbid, mely kb. 10% $CaCl_2$ -ot tartalmaz, gyorsan nyeli el a N-t, mint azt már Bredig tapasztalta, és ezért felhasználható arra, hogy a levegőből argont állítsunk elő. A carbidkeveréket, egy ideig vakuumban, kb. 800° -on hevítik majd, e hőmérsékleten levegőt hajtának rajta át. Az O-nel CaO-ot és C-ot, N-nel cyanamidot és C-ot alkot. Hosszabb ideig tartó levegő áthajtás után nemsokára nyers argon kapható.

Ztschr. f. Elektrochem. 13, 107—8.

Néhány kísérlet chromtrioxiddal. Read M. A CrO_3 a nem világító gázlángban élénk fehér fény felvillanása közben bomlik. Ha CrO_3 -ot világító-gáz- vagy hidrogénáramban óvatosan hevítünk, a csónak alján zöld, félig olvadt por maradt vissza, a csónak szélén biborszínű test és a kettő között egy zöld Cr_2O_3 -ból álló réteg rakódik le. CO_2 áramban hevítve, gázok fejlődnek, melyek a Bunsen-féle lámpa lángját világítóvá teszik; a visszamaradó szilárd maradék vöröses-barna színű. Hasonlóképp viselkedik a CrO_3 nitrogénáramban; a maradék halványkék színű, a belsejében sötétzöld test. CrO_2Cl_2 hasonlóképp viselkedik a gázlángban, mint a CrO_3 és ugyanúgy viselkednek a fentebb említett maradékok is; az ibolyaszínű maradék talán Cr_5O_9 , vagy változatlan CrO_3 -dal színezett CrO_2 . *Chem. News. 95, 169.*

Permangánsav. Muir Pattison M. Ha bariumpermanganát-oldathoz az egyenérték mennyiségű hígított kénsavat öntjük, a csapadékot üvegyapoton leszűrjük és a szűredéket vakuumban kénsav fölött párologtatjuk, akkor kb. 17% -os $HMnO_4$ -oldathoz jutunk. Egy kis része a megiehetősen koncentrált oldatnak nyitott edényben barna mangánoxidokat és kékes-ibolya permangánsavkristályokat választott ki. *Proceedings. Chem. Soc. 23, 195.*

A magnéziumsilicidről. Lebeau P. és Bossuet R. Ha magnézium közvetlenül hat Si-ra, csak egy határozott összetételű szilicid keletkezik; ez a $SiMg_2$. Fölös mennyiségű magnéziumban kikristályosodik, melytől könnyen elválasztható azáltal, hogy a szabad magnéziumot organomagnéziumvegyületté változtatjuk. A silicid fényes, palakék színű, siliciumkristályokhoz hasonló okta-

édereket alkot, melyek vékony rétegben átlátszók s vöröses-barna színűek. A vízből tiszta hidrogént fejleszt, de lassan. Sósav hidegen is erőlesen hat rá, miközben hidrogén és maguktól meggyulandó siliciumhidrogének keletkeznek. Lég-hijjas térben, vagy hidrogénáramban hevítve, kb. 1100—1200^o-on, tökéletesen felbomlik magnéziumra és siliciumra.

C. r. d. l'Acad. des sciences 146, 282—84.

Néhány carbid képződéséről. Pring J. N. Szerző azokat a hőfokokat határozta meg, a melyeken az aluminium, silicium és a vas szénnel közvetlenül egyesül, oly módon, hogy nagyon finom porszerű fémeket, lehetőleg tiszta szénnel keverve alacsony nyomáson, ellenállás-kemenczébe hevítette. Alumiumcarbide, Al₄C₃, képződése már 650^o-on megkezdődik, de a reakció csak 1400^o-on lesz olyan gyors, hogy rövid idő alatt befejeződik. A siliciumcarbide 1250—1300^o-on keletkezik; a reakció gyorsan megy végbe kb. 1400^o-on, és vas vagy szénoxid jelenléte nem módosítja az egyesülést. Vas és szén kb. 700^o-on egyesülnek. A magnéziumból 600^o alatt valószínűleg eddig ismeretlen carbide keletkezik, melyet ha vízzel vagy savval öntünk le, telített szénhidrogén fejlődik; úgy látszik továbbá, hogy a hőmérséklet fokozásával a reakció nem halad tovább. *Proceedings. Chem. Soc. 24, 240—41.*

A thermitről. Skinder W. A $3\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ reakciónál fejlődő mennyiség 650 cal. a keverék kilogrammjára. Ez a nagy hőmennyiség kb. 1 másodperc alatt szabadul fel, miáltal az olvadék hőfoka oly magasra emelkedik, hogy az összes réz rögtön elpárolog. Ha azonban a thermithez előzetesen fémrezt keverünk, a hőmérséklet annyira leszáll, hogy gyakorlatilag alkalmazhatóvá válik. *Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908, 97—102.*

Elektromos úton előállított kolloid ezüst kémiai szerkezetéről. Rebière G. A Bredig eljárása szerint előállított kolloid ezüst szerző szerint a következőképpen keletkezik. Az áram hatására a fémelektrod lassan szétporlik, de a víz elektrolízise következtében bizonyos mennyiségű ezüstoxid is keletkezik, a mi elkerülhetetlen. Az ezüstoxid keletkezése valószínűleg annyira az elektrolízálás intenzitásával, mely megint állandó feszültség mellett az áramerősségtől függ. Ezért változik az oldat színe is az áramerősségével és a barna színű oldatok létesítése könnyebb kis ampère számú áramok segítségével, egyébként állandó kísérleti körülmények között, mint erős áramokkal. Az így keletkezett ezüstoxid az ezüstrészecskékkel szemben úgy viselkedik, mint akár egy elektrolit, mely nagyon kis mennyiségben is az ezüstoldat barna színét zöldre változtatja, a mi részecskék megnövekedésével függ össze, mert a barna oldatokban jelenlévő részecskék kisebbek, mint a zöld oldatokban lévők.

C. r. d. l'Acad. des sciences 148, 354—57.

A neon egy érdekes sajátságáról. Collie J. N. Ismeretes, hogy némelyik gáz világít, ha higanyal rázzuk. Ez a tulajdonság különösen feltűnő a neon-nál. Ha neont akár közönséges nyomás, akár 120—200 mm. nyomás alatt higanyal rázunk, élénk világítást észlelhetünk. Nedvesség nyomai megakadályozzák a világítást. Kis mennyiségű széndioxid is csökkenti a világítás erejét. A jelenség közönséges nyomás alatt sokkal élénkebb kvarc, mint üvegcsővekben. Több órai rázás után észrevehetően csökken a világító és végre egészen csekély lesz. Ha most induktor szikráit üttetjük át a gázon, a világítás ismét visszatér. *Proc. Royal. Soc. London. Serie. A. 82, 378—80.*

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételkor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1908. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Targymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1908. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1908, évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbőr-kötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A viláfgalalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Grittner, Szénelemzések. II. kiad. 3—1 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatrok Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfáunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arcza és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

Keller, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.


Krümmel, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.

Kurländer, Földmágnességi mérések 189²/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

Lampert, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágoocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Róna**, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vizsgálása 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
— Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Schenzl**, Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Sigmond**, Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XL. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

Mondanivalók.

I.  A Magyar Kémiai folyóirat tizenhatodik évfolyamának 1. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beklüldetésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági kémia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállításai.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzethetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi kémia” című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Kémiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. FEBRUÁRIUS

XVI. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| A trágyák hatásának tényezői. Irta: <i>'Sigmond Elek</i> | 17 |
| Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylparosanilinchlorhydrát? Irta: <i>Sz. Szathmáry László</i> | 23 |
| Adat az oxidációs potenciál és az oxidáció sebessége közti összefüggés ismeretéhez. Irta: <i>Dr. Gróh Gyula</i> | 27 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ORGANIKUS FESTÉKEK.

Referens: *Sz. Szathmáry László.*

| | |
|--|----|
| Az anilinfeketéről | 30 |
| Anilinfeketéről. — Az anilinfekete szerkezete | 31 |
| Helyettesített triphenylmethán festékek. — Alkylezett carminsav. — Nehezen oldható elsőrendű aminek diazotálása | 32 |

KÖNYVISMERTETÉS.

| | |
|--|----|
| Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre | 32 |
|--|----|

MELLÉKLET:

| | |
|--|-------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 49—64 |
|--|-------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. FEBRUÁRIUS.

2. FÜZET.

A trágyák hatásának tényezői.

Irta: 'Sigmond Elek.

(Folytatás.)

A lassú hatású istállótrágya és sertéstrágya nitrogénje nem áll egyszerre a növény rendelkezésére, mert a szerves nitrogénnek ammóniává, vagy salétrommá kell változnia, hogy átsajátíthatóvá legyen. Az árpa az a növény, mely fejlődése kezdetén aránylagosan sok nitrogént kíván s ha nem vehet fel eleget, akkor a később kapott nitrogént még ugyan egy darabig felveszi, de már nem értékesíti. Ezt külön kísérleti adatokkal is bizonyíthatom, melyeket a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. táblázat.¹ 0·66 g. csilisalétrom különböző részletekben adagolva.

| Részletek megnevezése | 1 g. trágya-nitrogén javára eső terméstartalom g.-okban | 100 g. trágya-nitrogénből a termés átsajátított nitrogént gm.-okban | A több részletben adott salétrom-nitrogén hatása az egy részletben adott csilei salétrom = 100-hoz viszonyítva |
|-----------------------|---|---|--|
| egyszerre | 89·3 | 70·47 | 100·0 |
| 2 részletben | 86·7 | 80·89 | 114·8 |
| 3 részletben | 90·3 | 82·09 | 116·5 |
| 4 részletben | 70·6 | 76·56 | 108·6 |
| 5 részletben | 56·6 | 59·46 | 71·6 |

Midőn 4, illetve 5 részletben alkalmaztuk a csilisalétromot, végeredményben az árpa ugyanannyi átsajátítható nitrogént kapott, mégis az 1 g. trágyanitrogénre eső terméstartalom tetemesen csökkent, noha a 4 részletben kapott nitrogént még valamivel nagyobb mértékben átsajátította, mint azt, a mit egyszerre kapott. Már az ötödik részletet oly későn kapta, hogy nem sajátította át.

A lassan bomló szerves trágyák esetében, ha a trágya mennyiségét megkétszerezzük, tulajdonképpen az árpa fiatal korában ható nitrogén mennyiségét kétszerezzük meg. Ennek következtében a növény már

¹ Chem. Folyóirat. U. o.

fiatal korában jobban kifejlődött és a később átsajátított nitrogént nagyobb mértékben értékesítette.

Újabban a trágyák hatását tanulmányozva, egyre több megfigyelés azt bizonyítja, hogy a trágya hatásának mértéke nemcsak a hatóanyag minőségétől és mennyiségétől, hanem a trágya járulékos, vagy kevert alkotórészeitől is függ. Természetesen az eddig szerzett tapasztalatok még csak kezdetlegesek és nem kielégítőek arra, hogy minden jelenséget kellőképpen megfejtsek. De pl. a rhode-islandi állami kísérleti állomás (Északamerikai Egyesült-Államokban) kissé savanyú reakciójú talajon összehasonlította a csilei salétrom hatását a kénsavas ammoniuméval és azt tapasztalta, hogy az utóbbi a legtöbb gazdasági növényre e talajon, káros hatású volt. Az állomás igazgatója Wheeler, számos kísérlete alapján megállapította, hogy e jelenséget akként magyarázhatjuk, hogy a kénsavas ammonium átsajátításakor a növénygyökerek több ammoniumgyököt vesznek fel, mint kénsavgyököt s ezért az amúgy is savanyú talajon, a felszaporodó kénsav, árt a gyökérzetnek.¹ Ezt a hatást meszezéssel, vagy Na_2CO_3 -al ellensúlyozhatjuk; olyan talajokban pedig, melyekben elég CaCO_3 van, a kénsavas ammonium e mellékes hatása nem érvényesül.² A rhode-islandi kísérleti állomás néhány jellemző kísérleti adatát a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat. (Wheeler adatai alapján.)

| Trágyázás neve | A trágyához kevert vegyület | Egy kísérleti edényben átlagosan termett növény-mennyiség g.-okban |
|-----------------------|-----------------------------|--|
| csilei salétrom --- | — | 4·242 |
| kénsavas ammonium --- | — | 0·259 |
| ” ” --- | + CaCO_3 | 3·702 |
| ” ” --- | + Na_2CO_3 | 2·210 |
| ” ” --- | + Na_2SO_4 | — |
| ” ” --- | + NaCl | 0·103 |
| ” ” --- | + KCl | 0·225 |

Ezek az adatok azt bizonyítják, hogy ekkor a talajban végbemenő kémiai átalakulások, nevezetesen a kénsavgyök közömbösítése szabályozza a termést. A csilei salétrom tehát azért hat jobban, mert átsajátítás következtében nem hoz létre savanyú reakciót. Hasonlóképpen magyarázhatom azt a jelenséget, hogy a magában véve hatástalan foszforit kénsavas ammoniummal keverve, számottevő hatást fejt ki. A fentemlített kísérletsorozatban pl. a foszforit egymagában hatástalannak bizonyult,

¹ Rhode-Island Agricultural Experiment. Stat. II. r. 237—271. I.

² U. o. 254. I.

de a kénsavas ammoniummal kevert foszforitból a többlettermés 12·6⁰/₀ P₂O₅-at sajátított át, a mi dicalciumfoszfáthoz viszonyítva 36·4⁰/₀ átsajátíthatóságot jelent. A terméstöbbletet a kénsavas ammonium nitrogénje nem okozhatta, mert a másik kísérletben is ugyanannyi nitrogént kapott a növény, csakhogy NaNO₃ alakjában. Hasonló tapasztalatokról számolt be Pri an is ch n i k o w már 1901-ben.¹ Mindezeket összegezve a jövőben több figyelmet fordítsunk a trágyák járulékos, vagy kevert alkotórészeire és a talajban okozott kémiai átalakulásokat, valamint az átsajátítás után visszamaradt alkotórészek kémiai sajátságát tüzetesebben tanulmányozzuk.

II. A talaj minősége.

Régen tapasztalt jelenség, hogy ugyanazon trágya hatása különféle talajon különböző. E különbségek egyik oka a talajok különböző minősége. Ez a tényező maga is több tényezőre bontható. Általánosan azt mondhatjuk, hogy mindazok a tényezők, a melyek a talaj sajátságait meghatározzák, közreműködnek a trágya hatásának mértékére. Ilyen tulajdonságok a talaj fizikai, kémiai és mineralogiai alkotásával, bakteriologiai sajátságával és az éghajlatnak a talajra való hatásával függnek össze, a talaj termőképességére pedig felette nagy hatásúak. Itt különösen következő tényezőket kell kidomborítanom, melyek a talajnak a trágya hatásához való viszonyából származnak: 1. a talaj sajátos trágyaszükséglete; 2. a trágya hatása a talajra; 3. a talaj hatása a trágyára.

E helyen már részletesen kifejtettem a talaj trágyaszükségletének mibenlétét.² Erről rendszeren növénykísérlettel szerezzünk felvilágosítást. A foszforsavszükséglet meghatározására saját eljárásom, melyet e helyen és akadémiai pályamunkámban is részletesen ismertettem,³ helyettesítheti a tudományos növénykísérletet. A nitrogén- vagy káliumszükséglet meghatározására még eddig ilyen kémiai eljárást nem ismerünk. E téren tehát ez idő szerint nagyrészt a növénykísérletre vagyunk utalva. A talajvizsgálatok jövőben megoldandó egyik legszükségesebb feladata, hogy a nitrogén- és káliumszükségletet is kémiai módszerrel határozzuk meg és legalább oly mértékben, mint a foszforsavét. Így talán majd az is sikerülni fog, hogy a tápanyagok relatív minimumát kémiai vizsgálattal megállapíthassuk.

A trágya hat a talajra is. Ezt a hatást a növények sokszor megérik. Így magyarázzuk általában az ú. n. közvetve ható trágyaféléknek hatását. Ilyenek pl. a mésztrágyák. De ilyen hatású a szerves trágyák szerves anyaga. Ezek a talajban elkorhadva humuszanyagot termelnek, a humuszvegyületek pedig a talajalkotórészek oldhatóságát és átsajátít-

¹ Landw. Versuchsstation. LVI. 107. lap.

² Chem. Folyóirat VI. köt. 4. füz.

³ Chem. Folyóirat 1801 évf., továbbá Math. Term. Közl. XXIX. köt. 1. sz.

hatóságát lényegesen módosítják. E kérdést újabban különösen az amerikai mezőgazdasági chemikusok tanulmányozzák. A megindult kutatások még korántsem jutottak olyan megállapodásra hogy most számszerű eredményekről számolhatnák be. Különböző megfigyelések alapján azonban valószínű, hogy a nehezebben átsajátítható foszforsav- és káliumvegyületeket, a korhadó szerves anyag, mondhatnám aktiv humusz feltárja és könnyen átsajátíthatóvá alakítja. A szerves anyag miként már előbb említettem, a talaj baktériumflórájának egyensúlyi állapotát is megváltoztatja. Itt megemlítem néhány olyan anyag trágyázó hatását, melyeknek hatóképességét kellőképpen megmagyarázni eddig nem tudtuk és a tapasztalt jelenségeket csak az újabb talajbaktériológiai kutatások alapján fejthetjük meg. Ilyen például a CS_2 , melynek termétnövelő hatását a filoxera elleni védekezések kapcsán már régóta megfigyelték, de a jelenséget helyesen megfejtteni nem tudták. Hiltner talajbaktériológiai elmélete értelmében e jelenséget akként fejthetjük meg, hogy a CS_2 rövid ideig, mint mérgeghat a talajbaktériumokra s így megbontja ezeknek egyensúlyi helyzetét. A mérgező hatás megszűntével, úgy látszik, azok a talajbaktériumok jutnak uralomra, a melyek a termés növelésének kedveznek. Hasonlóképpen fejthető meg sok más baktériumölő anyag trágyázó hatása, melyeknek számos példáját láttam Hiltner müncheni kísérleti terén. Weihenstephanban Wein azt tapasztalta, hogy a guano hatása nagyobb, mint egyenlő mennyiségű nitrogént tartalmazó csilei salétromé. A guano nagyobb hatását a benne foglalt szerves anyag talajbaktériológiai hatásának tulajdonítja. Ezek alapján fölteszem, hogy az istállótrágya is hat a talaj baktériumflórájára, még pedig bizonyos fokig a hasznos baktériumoknak, azon túl a denitrifikálóknak kedvez.

A talaj is hat a trágyára. Különösen lényeges az a hatás, melyet a talaj a trágya hatóanyagára gyakorol, és melyet a talaj abszorpcziós sajátságai körébe sorozunk. Nem fejtegetem e helyen a talaj abszorpcziós jelenségeit, csak példaképpen említtem fel, hogy vannak talajok, melyeken például a szuperfoszfát vízben oldható foszforsava nem érvényesül olyan nagy mértékben, mint a Thomas-féle salak foszforsava. E talajokban rendszeren sok az oldható vasvegyület, s ezek a vízben oldható foszforsavat nehezen átsajátítható foszfátokká alakítják. A foszforsavtrágyák hatására nem csak az oldható vasvegyületeknek, hanem a $CaCO_3$ -tartalomnak is van hatása. Az 1904-ben vegrehajtott foszfortrágyázási kísérleteimet egyik esetben mészből gazdag, magyaróvári talajon és más ízben, miként már említettem, a kisbéri talajon hajtottam végre, mely semmi $CaCO_3$ -ot nem tartalmazott. Mindkét esetben ugyanazon árpafajtát termeltem. A 8. táblázat a különféle foszforvegyületek átsajátíthatóságát mészből gazdag talajon ugyanazon sorrendben ismerteti, mint az 1. táblázat a kisbéri talajra vonatkozó eredményeket.

8. táblázat.¹ Kísérleti növény: árpa.

| A foszforvegyület minősége: | 100 g. trágya P ₂ O ₅ -ből az árpa átsajátított P ₂ O ₅ g.-okban | A dicalciumfoszfátét 100-nak véve, a többi foszforsavvegyület viszonylagos átsajátíthatósága %-ban: |
|-----------------------------|--|---|
| dicalciumfoszfát | 44·8 | 100·0 |
| monocalciumfoszfát | 21·7 | 48·8 |
| ferrifoszfát | 7·9 | 17·6 |
| tricalciumfoszfát | 0·0 | 0·0 |
| ferrofoszfát | 0·0 | 0·0 |

Ha ezeket az adatokat az 1. táblázatáival összehasonlítjuk, a talaj CaCO₃-tartalmának hatását következőképpen jellemezhetjük:

1. A vízben oldható monocalciumfoszfát átsajátíthatóságát csaknem felényire csökkentette.

2. A dicalciumfoszfátnál nehezebben oldható foszforsav vegyületek átsajátíthatóságát pedig csaknem tökéletesen lerontotta.

Az első jelenséget úgy magyarázom, hogy a CaCO₃ hatására nemcsak di-, hanem tricalciumfoszfát is létesül, ez pedig a szénsavas calciumot bőven tartalmazó talajban hatástalannak bizonyult.

Utóbbi esetben a nehezen oldható foszforsavvegyületek valószínűleg azért hatástalanok, mert a CaCO₃ a gyökerek oldóképességét annyira csökkenti, hogy e nehezebben oldódó foszforsavvegyületeket már nem oldhatja fel, holott a dicalciumfoszfát átsajátíthatóságát a CaCO₃ még nem módosítja. Hasonlóképpen magyarázhatjuk Kellner-nek és Böttcher-nek, továbbá Söderbaum-nak² a csontlisztre, illetőleg tricalciumfoszfátra vonatkozó tapasztalatait. De megerősítik e föltevést a talajt sajátítható foszforsavjára vonatkozó tanulmányaim is. Ezeknek végeredményeképpen azt tapasztaltam, *hogy mennél nagyobb a talaj lúgossági foka, a mi a talaj CaCO₃-tartalmával meglehetősen lépést tart, annál kisebb a híg salétromsavban könnyen oldható talajfoszforsav átsajátíthatósága.* Erre nézve fent idézett akadémiai pályamunkám adatai azt bizonyítják, hogy az az alsó határ, a melyen a talajok foszforsavtrágyaszükséglete már érezhető, a talaj lúgossági fokával fordított arányban változik. A határértékeket a 9. táblázatban ismertetem.³

¹ Kísérletügyi Közl. u. o.

² Biedermanns Centralbl. f. Agriculturchemie 1903. évf. XXXII. 737 és 745. l.

³ Deutsche Landn. Presse 1900. évf. XXVII. 665.

9. táblázat.

| Lúgossági fok : N_2O_5 mg. | Átsajátítható P_2O_5 közép- érték mg.-okban | 100 g. talajban maximális érték P_2O_5 mg.-okban |
|------------------------------|--|---|
| 200—300 | 5·5 | 6·0 |
| 300—600 | 13·0 | 30·0 |
| 600—900 | 27·6 | 45·0 |
| 900—4000 | 36·4 | 60·0 |
| 4000—18100 | 49·1 | 72·0 |

E jelenséget már 1904-ben akként indokoltam, hogy a talaj lúgosságát okozó vegyületek, nevezetesen pedig a $CaCO_3$, a növények savanyú hatású gyökérvadékat részben közömbösítik, s ezért a gyökerek a talajfoszfátokat kisebb mértékben sajátítják át.

A savanyú hatású talajok esetében a talaj hatása éppen megfordított. Legszembeszökőbben bizonyítják ezt a savanyú tőzegtalajokon, nyersfoszfátokkal végrehajtott trágyázási kísérletek. E tekintetben mint jellemző adatokat a 10. táblázatban Feilitzen kísérleteinek végeredményét ismertem.

10. táblázat. (Feilitzen adatai alapján.)

Különféle foszforsavtrágyák hatása, a szuperfoszfát hatása = 100-hoz viszonyítva :

| | |
|-----------------------------|-------|
| szuperfoszfát hatása | 100·0 |
| Thomas-féle salak hatása | 90·7 |
| csontliszt hatása | 86·4 |
| algirfoszfát hatása | 64·9 |
| agrikulturfoszfát I. hatása | 55·7 |
| „ II. „ | 46·0 |
| franciafoszfát hatása | 33·2 |
| lalmfoszfát hatása | 31·1 |
| floridafoszfát hatása | 15·3 |

Már az eddig említett kísérleteimből is kitént, hogy a nyers foszfátok a mi normális talajainkon hatástalanok. Ugyanezt a növénytermelési állomás utóbbi évben végrehajtott kísérleteinek eredménye is támogatja. Ennek oka az, hogy a kísérletezésre használt talajok inkább lúgos, mint savanyú hatásúak. A mi tőzeges talajaink nagy része sok $CaCO_3$ -ot tartalmaz, s ezért nem azonosíthatók az északnémetországi savanyú tőzegtalajokkal.

(Folytatása következik.)

Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát?

Irta: Sz. Szathmáry László.

(Folytatás.)

Az oldékonyosság meghatározása.

A tapasztalat azt mutatja, hogy különböző vegyületeknek oldékonyága ugyanazon oldószerben különböző. Ebből a viselkedésből a vegyületek különféleségére is lehet következtetni. E célból határoztam meg a két festéknek oldékonyágát ugyanazon oldószerekben.

A meghatározásokat olyanképpen végeztem, hogy a festéket porrá zúzva, jól záró üvegdugós palaczkba tettem, ráöntöttem az oldószert, azután erősen összerázva, 48—73 óráig állani hagytam. Leolvasva az oldat hőmérsékletét, az oldatot leszűrtem, egy részletet belőle lemértem, az oldószert elpárologtattam és a maradékot mértem. A festékeket 100 C⁰-on addig szárítottam, a míg súlya állandó maradt.

Oldószerek voltak: aethylalkohol, methylalkohol, amylalkohol, aceton, anilin.

Az eredményeket a következőkben sorolom fel.

Aethylalkoholból kell 23 C⁰-on

1 s. r. diphenylaminkékre: 1 s. r. triphenylpararosanilinchlorhydrátra:

I. 435·53 s. r.

I. 354·87 s. r.

II. 431·92 „

II. 351·90 „

Közép-

értékben: 433·72 s. r.

353·38 s. r.

Methylalkoholból kell

1 s. r. diphenylaminkékre: 1 s. r. triphenylpararosanilinchlorhydrátra:

23·3 C⁰-on I. 256·06 s. r. 23·5 C⁰-on I. 222·21 s. r.

22·5 C⁰-on II. 260·78 „ II. 222·71 „

Amylalkoholból kell

1 s. r. diphenylaminkékre: 1 s. r. triphenylpararosanilinchlorhydrátra:

23·5 C⁰-on 2039·80 s. r. 21·5 C⁰-on 924·92 s. r.

24·0 C⁰-on 1999·— „ 24·0 C⁰-on 883·95 „

Acetonból kell

1 s. r. diphenylaminkékre: 1 s. r. triphenylpararosanilinchlorhydrátra:

23·5 C⁰-on 563·97 s. r. 20·0 C⁰-on 539·54 s. r.

21·0 C⁰-on 567·17 „ 21·0 C⁰-on 511·82 „

Anilinból kell

1 s. r. diphenylaminkékre: 1 s. r. triphenylpararosanilinchlorhydrátra:

20·0 C⁰-on 252·16 s. r. 22·0 C⁰-on 192·05 s. r.

Bizonyos, hogy ezen értékeknek csak egy része egyeztethető össze, az is csak ügyvel-bajjal; mindazonáltal feltűnő, a aethylalkoholban, különösen pedig amyalkoholban és az anilinban talált különböző oldékonyság. Az organikus chemiában előfordul ugyan, hogy különféle módon előállított, ugyanazon organikus vegyületek, jóllehet néha teljesen megegyező összetételűek, egyes fizikai sajátságokban mégis különböznek: azonban ennek a két festéknek oldhatósága sokkal inkább eltér egymástól, hogy sem ez egyszerűen elmellőzhető lenne, azért fel kell tennem, hogy ezek a festékek csak isomerek. Az oldékonyságon kívül figyelemre méltó még a beszárított festék színbeli eltérése is, mely akkor legnagyobb, ha acetonból váltak ki; ugyanis míg a beszárított triphenylparosanilinchlórhydrát bronzsínű, melyen vörös- és ibolyaszínek láthatók, az edény alján keresztül nézve pedig zöldeesen fluoreskáló, addig a diphenylaminék felszine alig észrevehetően bronzsínű, alulról pedig berlinikék színt mutat. Ilyen különbségeket más oldószerek alkalmazásakor is láthatunk, de leginkább az aceton esetében.

Az elektromos vezetőség meghatározása.

Az elektromos vezetőképesség szigorúan összefügg az oldhatósági viszonyokkal. Éppen azért e kísérleteket fel lehet használni arra, hogy megállapítsuk a szilárd testek oldhatóságát, vagy hogy a más úton megállapított adatok helyességét ellenőrizzük.

Miután se a triphenylparosanilinchlórhydrát, se a diphenylaminék, vízben nem oldódik, kísérleteimet alkoholos oldatban kellett végezni. Az aethylalkohol, erre a célra nem volt alkalmas, mert a hangminimumot megállapítani csaknem lehetetlen volt. Éppen azért az aethylalkoholos oldattal kapott adataimat, mert kevésbé megbízhatók, nem közlöm. Az anilinben, acetonban és amyalkoholban oldott festékekkel végzett kísérleteim sem voltak kielégítőek. Ellenben megbízhatók a methylalkoholos oldattal megállapított értékek, minthogy a hangminimumot tökéletesen megállapíthattam.

A vezetőképesség meghatározásra a szokásos Wheatstone-féle kombinációt alkalmaztam, melynek két ága a Kohlrausch-féle készülék volt. Az áthidalás telefon-kagylóval történt.

Az általam használt Kohlrausch-féle edény kapacitása normális és $\frac{1}{10}$ normális káliumchloriddal meghatározva

$$31 \cdot 0227 \Omega$$

A vizsgálatokat telített oldatokkal végeztem. E végett a festékeket üveg dugós palackban, methylalkohollal addig ráztam, a míg közönséges hőmérsékleten telített oldatot kaptam. Az oldatot legalább 24 órára

félretéve, a hőfok pontos megállapítása után, az oldatot leszűrtem. Ezeket a festékoldatokat a Kohlrausch-féle edénybe helyezve, az áramkörbe kapcsoltam, és gondoskodtam, hogy a Kohlrausch-féle edény, vízfürdőben, olyan hőmérsékleten legyen, a melyen a festékeket feloldottam. Az ellenállások a következők voltak:

| | | |
|-------------|-----------------|-----------------------------------|
| hőmérséklet | diphenylaminkék | triphenylpararosanilinchlorhydrát |
| 20·6 C° | 4882·3 Ω | 3938·2 Ω |

Ezek az értékek összehangzásban vannak azokkal, a melyeket az oldékonyságra nézve megállapítottam, és mintegy ellenőrizik a festékeknek methyllalkoholban való oldhatóságát. A triphenylpararosanilinchlorhydrat jobban oldódik, mint a diphenylaminkék. Minthogy ez a kísérletsorozat megerősíti az oldékonyságra nézve kapott adatokat, közvetve bizonyítja azt, hogy a két vegyület csak isomer.

Az elnyelési spektrum meghatározása.

Tudjuk, hogy a festőanyagok elnyelési vonalainak helyzetéből, számából és alakjából következtetni lehet azok különféleségére is. Feladatomból volt tehát e két festék oldatának elnyelési vonalait megállapítani. Erre a célra a Krüss-féle spektroszkópot használtam. A készüléket úgy állítottam be, hogy a távcső alatt lévő skála 10·00 osztályrésze pontosan összeessen a nátriumcsik kettős *D* vonalával. E beállítás kis gyakorlattal könnyen sikerül. Így eljárva elértem azt, hogy adataimat a Fraunhofer-féle vonalakra vonatkoztathattam. A Fraunhofer-féle vonalak helyzete ilyen skála mellett a következő:

Osztályrész

| | | | | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <i>A</i> | <i>a</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>d</i> | <i>E</i> | <i>b</i> | <i>F</i> | <i>G</i> | <i>h</i> |
| 5·64 | 6·46 | 7·10 | 7·89 | 8·69 | 10·00 | 12·85 | 13·35 | 15·48 | 20·67 | 23·42 |

Hullámhosszak

| | | | | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 762·1 | 717 | 687 | 656·3 | 627·8 | 589·6 | 527 | 518·9 | 486·3 | 430·8 | 396·8 |
|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|

Tekintettel arra, hogy az elnyelési vonalakat hullámhosszakban adjuk meg, e két számsorozattal coordinata-rendszert alkotva, módomban volt a bármely leolvasott skálarésznek megfelelő hullámhosszat kikeresni. Kísérleteim eredményének ideiktatása előtt a következőket jegyzem meg. Az elnyelési vonalakat aethylalkoholos és amylalkoholos oldatokban határoztam meg. E végett az oldattartókat félig megtöltöttem, a festékek aethyl- vagy amylalkoholos oldatával, azután aethylalkohollal, illetve amylalkohollal addig hígítottam, hogy az elnyelési vonalak jól láthatók legyenek. Ekkor a skálarészeket a távcső alatt leolvastam. Különösen ügyelni kell, hogy az elnyelési vonal se túlsötét, se túlvilágos ne legyen. Ha az oldat túlsötét, akkor a távcsőben nem fogjuk látni a hajszálkeresztet,

viszont ha túlvilágos, akkor az egyenlő sötét terület megállapítása nehéz. Mindenesetre nagyon híg festékoldatból kell kiindulni és a festék színt fokozatosan erősíteni, hogy az elnyelési színekép, ha esetleg több vonalból állana, jól feltűnhessék.

Úgy a diphenylaminkék, valamint a triphenylpararosanilinchlorhydrát elnyelési színeképe egy vastag sáv, a mely két szélét nem számítva, egyenlő sötét volt. Természetesen ilyen körülmények között a színekép középvonalát egyszerű leolvasással megállapítani nem lehet. Azért a meghatározást olyan módon végeztem, hogy a vastag sáv két szélső pontjának helyzetét állapítottam meg, midőn ezeknek középértéke adta meg a középvonal helyzetét.

Hogy a színekép megrajzolása lehetséges legyen, négy leolvasást kellett végezni; nevezetesen az egész színekép két legszélső vonalát és a vastag sáv két szélső vonalát. A leolvasások a következők voltak:

I. Aethylalkoholos oldatban:

1. diphenylaminkék

| | | | |
|------|------------------|-------------------|-------|
| | 9·17 | 10·46 | |
| 8·78 | 9·11 | 10·21 | 11·36 |
| | <u>9·04</u> | <u>10·35</u> | |
| | 27·32 : 3 = 9·10 | 31·02 : 3 = 10·34 | |
| | 9·10 | | |
| | <u>10·34</u> | | |
| | 19·44 : 2 = 9·72 | | |

A sötét sáv középvonala tehát 9·72, ebből a kiszámított hullámhossz 596·68.

2. triphenylpararosanilinchlorhydrát

| | | | |
|------|------------------|-------------------|-------|
| | 9·05 | 10·51 | |
| 8·77 | 9·01 | 10·48 | 11·57 |
| | <u>9·03</u> | <u>10·39</u> | |
| | 27·09 : 3 = 9·03 | 31·38 : 3 = 10·46 | |
| | 9·03 | | |
| | <u>10·46</u> | | |
| | 19·49 : 2 = 9·74 | | |

A sötét sáv középvonala tehát 9·74, ebből a hullámhossz kiszámítva 595·90.

A triphenylpararosanilinchlorhydrátra Formanek is megállapította a hullámhosszat és azt 594·8-nak találta. Az irodalomban nem ez az egyedüli adat. Bayer A. is meghatározta, s ő a hullámhosszt középértékben 592·5-nek találta. Összevetve ezeket az adatokat az általam talált hullámhosszal, látható, hogy egymással jól megegyeznek.

II. Amylalkoholos oldatban:

1. *diphenylaminkék*

| | | | | |
|------|------------------|-------------------|-------|--|
| | 8·85 | 10·51 | | |
| 8·32 | 8·89 | 10·61 | 11·43 | |
| | 8·91 | 10·56 | | |
| | 26·65 : 3 = 8·88 | 31·68 : 3 = 10·56 | | |
| | 8·88 | | | |
| | 10·56 | | | |
| | 19·44 : 2 = 9·71 | | | |

A sötét sáv középvonala tehát 9·71 osztályrésze esik; ebből a hullámhossz: 597·45.

2. *triphenylpararosanilinchlorhydrát*

| | | | | |
|-----|------------------|-------------------|------|--|
| | 8·49 | 11·16 | | |
| 8·4 | 8·48 | 11·17 | 12·7 | |
| | 16·97 : 2 = 8·48 | 22·33 : 2 = 11·16 | | |
| | 8·48 | | | |
| | 11·16 | | | |
| | 19·64 : 2 = 9·82 | | | |

A sötét sáv középvonala 9·82 osztályrésze esik, ebből a hullámhossz: 595·10. (Folytatása következik.)

Adat az oxidációs potenciál és az oxidáció sebessége közti összefüggés ismeretéhez.¹

Irtta: *Dr. Gróh Gyula.*

A kémiai kinetika legfőbb feladata a kémiai reakciók sebességét *abszolút* egységekben mérni. Mindaddig, míg e feladat megoldva nincsen, az egyes reakciókra meghatározott sebességállandókból magasabb következtetéseket legfeljebb csak nagy általánosságban lehet vonni. Nernst képlete szerint:

$$\text{Reakciósebesség} = \frac{\text{chem. hajtóerő}}{\text{chem. ellenállás}}$$

E cél elérésére szükséges volna a kémiai hajtóerőt és a kémiai ellenállást abszolút egységekben kifejezni, miáltal a reakciósebességet is abszolút egységekben kapnók meg. A kémiai ellenállásról még keveset tudunk, azonban a kémiai hajtóerőt a szabad energiával határozva meg, már történtek kísérletek arra nézve, hogy az így meghatározott kémiai hajtóerő és a reakciósebesség közti összefüggést kiderítsék.² E kísérletek azonban még eredményre nem vezettek.

Saját kísérleteimnek célja volt adatokat szolgáltatni ahhoz, hogy oxidációs folyamatokban miféle összefüggés áll fenn az oxidációs potenciál és az oxidáció sebessége között. E végett az acetaldehydnek, mint közös

¹ A társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1909. nov. 30-án tartott ülésén bemutatott dolgozat kivonata.

² Bodenstein, Zeitschrift f. phys. Chem. 49 S. 61.

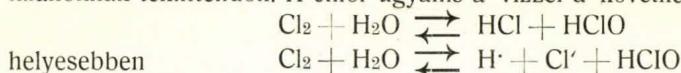
redukáló anyagnak chlórral és ceriammoniumnitráttal való oxidációját tanulmányoztam.

A chlórral végzett kísérletekből kiderült, hogy a bimolekulás reakciók egyenletével

$$\frac{dy}{dt} = k (c_{\text{ald}} - y) (c - y)^2$$

számított sebességállandók (k) értéke nem maradt állandó, hanem a reakció előrehaladtával nagyobbodott, továbbá kitűnt, hogy a reakciósebesség állandója a közeg savtartalmától is nagy mértékben függött.

Mint a folytatólagos kísérletekből és számításokból beigazolódott, ennek oka az, hogy az acetaldehydre csakis a bomlatban Cl_2 molekulák hatnak, míg a vízzel hidrolizist szenvedő molekulák e reakció szempontjából hatástalanoknak tekintendők. A chlór ugyanis a vízzel a következő reakcióba lép:



Tekintetbe véve már most, hogy a chlór hidrolizise, különösen közömbös vagy csak gyengén savanyú közegben nagyfokú s hogy a hidrolizis foka az aldehid oxidációjának előrehaladtával megváltozik, nyilvánvaló, hogy e folyamat az említett zavaró hatás okává válhatnak. Ha tehát a hidrolizis fokát x -el s így a hidrolizisben részt nem vevő chlormolekulák koncentrációját $(1-x)c$ -vel jelöljük, a reakciókra jellemző differenciálegyenlet a következő alakú lesz:

$$\frac{dy}{dt} = k (c_{\text{ald}} - y) (c - y) (1 - x) \dots \dots \dots 1.$$

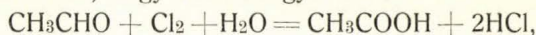
Eme differenciálegyenlet két változót tartalmaz. Tudniillik megváltozik a reakció előrehaladtával y értékén kívül x , a hidrolizis foka is. A tömeghatás törvénye alapján x megváltozása y változásával kifejezhető s így az egyenlet egyváltozójúvá redukálható. A tömeghatás törvénye értelmében ugyanis

$$\frac{C_{\text{Cl}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H} \cdot} \cdot C_{\text{Cl} \cdot} \cdot C_{\text{HClO}}} = K_1 = \text{const}$$

illetőleg, minthogy a víznek, mint oldószernek koncentrációja állandónak tekinthető:

$$\frac{C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{H} \cdot} \cdot C_{\text{Cl} \cdot} \cdot C_{\text{HClO}}} = K = \text{const} \dots \dots \dots 2.$$

Tudva már most, hogy reakcióegyenletünk:



azért t idő elmúltával a 2. alatti egyenletünk alakja, elfogadva a már mondott jelölést:

$$\frac{(c-y)(1-x)}{\underbrace{[(c-y)x + 2y + c_1 + c_2]}_{C_{\text{H} \cdot}} \underbrace{[(c-y)x + 2y + c_1]}_{C_{\text{Cl} \cdot}} \underbrace{[(c-y)x]}_{C_{\text{HClO}}}} = K^2 \dots 3.$$

¹ c_{ald} jelenti az aldehid, c pedig a chlór koncentrációját a $t=0$ időpontban molokban, y pedig a t idő alatt átalakult mennyiségeket fejezi ki ugyancsak molokban.

² Az egyensúlyi állandót (K) Jakowkin határozta meg. Zeitschrift f. phys. Chem., XXIX. 650. oldal.

hol c_1 a közegnek a fenti egyensúlytól független sósav, illetőleg H^+ és Cl^- ion koncentrációját, c_2 pedig a közeghez hozzáelegyített savtól¹ származó H^+ ion koncentrációját jelenti.

A 3. alatti egyenlet x -re nézve megoldva, harmadfokú egyenletet eredményez; ha már most ezt az így kapott x értékét helyettesítünk be az 1. alatti egyenletbe, túlságosan bonyolult integralformulára jutnánk. Éppen ezért célszerű volt úgy eljárnom, hogy a közeget sok salétromsavval elegyítve, c_2 értékét oly nagyra növeljem, hogy a reakció előrehaladása folytán mutatkozó H^+ ion-koncentrációváltozás elhanyagolható legyen. Ha már most az állandónak tekintett H^+ ion-koncentrációt A -val jelöljük s ennek alapján a 3. alatti egyenletet x -re nézve megoldjuk, másodfokú egyenlethez jutunk; x -nek így kapott értékét az 1. alatti egyenletbe helyettesítve, ennek alakja némi egyszerűsítés után a következő lesz:

$$\frac{dy}{dt} = (c_{ald} - y) \frac{AK(2c + c_1) + 1 - \sqrt{[AK(2y + c_1) + 1]^2 + 4AK(c - y)}}{2AK}$$

E differenciálegyenletnek megfelelő integrálformulával számított k - k értékei csakugyan állandóknak bizonyultak, jóllehet a hidrolízis foka (x) az egyes kísérletekben nagyon különböző volt. Az alanti táblázatban foglalom össze valamennyi kísérletem végeredményét:

| T | Közeg | x | k | |
|-------------|-------------------------------|--------|-------|--------------------------------|
| 25 C° | 0·05 n HNO ₃ | 0·730 | 0·648 | |
| | 0·1 " " | 0·628 | 0·628 | |
| | 0·1 " " | 0·516 | 0·622 | |
| | 0·5 " " | 0·350 | 0·696 | |
| | 1·0 " " | 0·153 | 0·649 | |
| Átlag | | | 0·648 | $\frac{k_{25}}{k_{15}} = 2·54$ |
| 15 C° | 0·1 n HNO ₃ | 0·474 | 0·247 | |
| | 1·0 " " | 0·180 | 0·263 | |
| Átlag | | | 0·255 | $\frac{k_{25}}{k_{25}} = 2·30$ |
| 35 C° | 0·1 n HNO ₃ | 0·547 | 1·406 | |
| | 0·5 " " és 0·01 n HCl | 0·1135 | 1·525 | |
| | 0·5 " " " 0·01 " " | 0·1157 | 1·534 | |
| Átlag | | | 1·488 | |

A közölt eredményekből a

$$\log k = a + bt$$

alapján számítva, a reakciósebesség állandó hőmérséki koefficiensei

$$a = -1·051$$

$$b = 0·0305.$$

¹ Mondandó okok miatt minden kísérletben a közeg több-kevesebb salétromsavat tartalmazott.

Az aldehyd *ceriammoniumnitráttal* való oxidációjának sebességállandóját nem sikerült meghatároznom, sőt a reakció rendszámának meghatározását célzó kísérleteim sem vezettek eredményre. Az acetaldehyd a ceriammoniumnitráttal szemben, az oxidációt nem tekintve, úgy látszik nem viselkedik közömbösen, hanem valószínűleg valamilyen ceraldehyd vegyület keletkezik. Erre látszik vallani az a narancsvörös színeződés, mely akkor mutatkozik, mikor a sárga cerisóoldathoz aldehydet elegyítünk, nemkülönben az az észlelet, hogy a ceriammoniumnitrát oldatához aldehydoldatot adva, az ily elegy elektromos vezetőképessége, tehát ionkoncentrációja kisebb lesz, mint azé az oldaté, mely akkor létesül, mikor aldehydoldat helyett vizet elegyítünk ugyanoly mennyiségben ugyanazon mennyiségű és koncentrációjú ceriammoniumnitrátoldathoz.

Az utóbbi kísérletek célhoz nem vezetvén, következtetéseket csak az acetaldehyd chlórral és brómmal való oxidációjának sebességi koefficienseiből vonhatunk. Ez utóbbi sebességállandót *Bugarszky* határozta meg.¹

A két koefficiens egybevetéséből azt látjuk, hogy a kisebb oxidációs potenciálú bróm az aldehydet gyorsabban oxidálja, mint a nagyobb oxidációs potenciálú chlór. E látszólagos ellentmondást azzal magyarázhatjuk, hogy a két oxidációs folyamat közt mechanizmusbeli különbségek vannak. Egyébként további kísérletek vannak folyamatban annak eldöntésére, vajjon más redukáló anyag oxidációjakor is ilyen viszony van-e a chlórral és brómmal való oxidáció sebessége között.

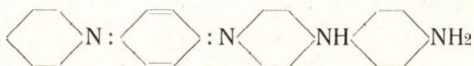
* * *

Jelen dolgozatom elkészítésénél *Buchböck Gusztáv* dr. egyetemi tanár úr támogatott nagybecsű tanácsaival, miért e helyen is hálás köszönetemet fejezem ki. Köszönettel tartozom még *Tangl Ferencz* dr. egyetemi tanár úrnak, ki lehetővé tette, hogy e dolgozatot a m. kir. állat-életteni állomáson készíthessem el.

Organikus festékek.

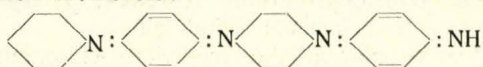
Rovatvezető: *Sz. Szathmáry László*.

Az anilinfeketéről: *R. Willstätter* és *Ch. W. Moore*. Az anilin *Caro* szerint, hideg vizes, lúgos oldatban enyhén oxidálva a p-aminodiphenylamin chinoid származékává változik át. Ez savakkal az oldhatatlan régi emeraldint adja. Ugyanez a chinoidszármazék áll elő akkor is, ha a p-aminodiphenylamint oxidáljuk PbO_2 -vel. Ez a test a chinonphenyldiimin $C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : NH$. Ebből savak hatására, a sötét-zöld emeraldint keletkezik, mely teljesen tiszta állapotban kék és összetétele: $C_{24}H_{20}N_4$, mely redukálva a következő leukobázissá változik $C_{24}H_{22}N_4$. A kék emeraldinbázis oxidálva vörös chinonimin vegyületté alakul át. $C_{24}H_{18}N_4$. E festékek összetételét a következőképpen foghatjuk fel. Indaminnak tekintve, a kék termék szerkezete ez:

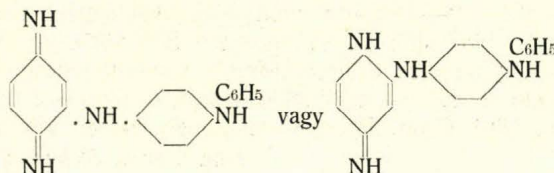


¹ Magy. Chem. Folyóirat, IX. évf., 145. lap.

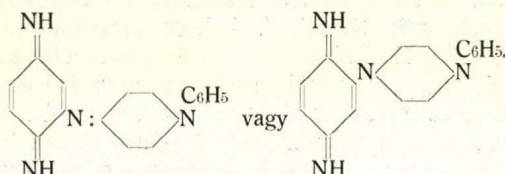
A piros termék szerkezete:



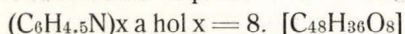
Anilinochinonszerkezettel a kéknek a következő képletet kell tulajdonítani:



A pirosnak pedig:

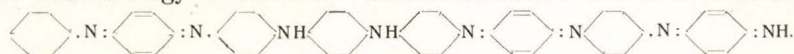


Az emeraldin átmeneti tag a anilinfekete keletkezési folyamatában. Ez a kifejezés a vörös származéokra érvényes, mely közvetlenül fekete terméké alakulhat át. A vörös termék megolvastásakor, savakkal való főzéskor, fekete terméket létesítenek, melyet a szerzők polimeres-feketének neveztek el. Különböző előállítások szerint, különböző anilinfeketék keletkeznek, melyek, főleg oldhatóság tekintetében különböznek egymástól. Tanulmányuk alapján szerzők magára az anilinfeketére a következő szerkezetet adják. Eddig az anilinfeketét $(C_6H_5N)_{2-5}$ képlettel jelölték. Tekintettel azonban az emeraldinból való származására a molekulában a C-nek legalább 24-nek kell lenni. Minthogy azonban nem maga az emeraldin, hanem annak $C_{24}H_{18}N_4$ bázisa alakul át feketévé, az anilinfekete képlete:



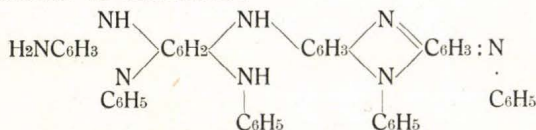
Berichte d. Deut. chem. Ges. 40, 2665—89.

Anilinfeketéről. Willstätter R. és Dorogi István. Az anilinfekete szerintök egy háromszoros chinoidszármazék a következő szerkezettel.



Berichte d. Deut. chem. Ges. 42, 2147—68.

Az anilinfekete szerkezete: Bücherer Th. Ellentétben a fentemlített szerzőkkel, kik az anilinfeketét mint indamint fogják fel, chinoid kapcsolódással, Bücherer fenntartja régebbi állítását, mely szerint az anilinfekete azinszármazék és szerkezete:



E képlet szerint csak fele volna chinonkapcsolatban, másik fele azinkapcsolat.

Berichte d. Deut. chem. Ges. 42, 2931—33.

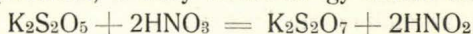
Helyettesített triphenylmethán festékek. Finger H. A szerző trichlorfuchsin és trimethoxyfuchsin állított elő.

Formaldehyd és o-chloranilinból methyldi-o-chloranilint, és ebből pp'-diamint mm'-dichlordiphenylmethán ($C_{13}H_{12}N_2Cl_2$)-t állított elő. Ha ezt a bázist újabb o-chloranilinnal és chloranilin chlórhydráttal, arzénsav jelenlétében 2 órán át, 130—160^o-on melegítjük, keletkezik a trichlorfuchsin. Éterben oldódik és ebből HCl-val leválasztható. Sötétvörös por, fémfényvel. A trimethoxy-p-fuchsin képlete: $C_{22}H_{24}.O_3N_3Cl$. Diaminodimethoxydiphenylmethánból állítható elő, ha azt o-anisidinchlorhydrát, o-nitranisol és kevés FeC_3 -al főzzük 3 órán át, 180^o C-on. Rézszínű test, mely vízben kékes viola színnel oldódik.

Jour. f. prak. Chem. [2] 79, 492—97.

Alkylezett carminsav. Liebermann C. és Liebermann H. A carminsav alkohollal és sósavval nem alkylezhető, dimethylsulfát és alkálival csak a dimethylszármazék létesül. Tökéletes alkylozás methyljodiddal és száraz ezüstoxiddal sikerül. Ekkor a hexa- és pentamethylszármazékok állanak elő. Acethyl- és propylgyök csak csekély számmal helyettesíthetők a molekulában. Az alkylezett carminsavak vízben sokkal nehezebben oldhatók; színök sem olyan intenzív. A dimethylszármazék még erősen piros színű, a tetramethylszármazék világos narancs, a pentamethylszármazék színe narancs, míg a hexamethylszármazék színe borsárga. *Bericht. d. Deut. chem. Ges. 42, 1922—230.*

Nehezen oldható elsőrendű aminek diazotálása. Witt N. Ottó. Míg a határozott bázikus tulajdonságú, elsőrendű aminek vizes oldatban $NaNO_2$ -vel simán és egész tömegükben diazotálhatók, addig a nehezen oldható, vagy oldhatatlan, kevésbé bázikus elsőrendű aminek diazotálása nehézkes, vagy egyáltalán nem sikerül. Witt megfigyelte, hogy a bázisoknak nagyobb része töm. HNO_3 -ban oldható. Ebben az oldatban a HNO_3 -t HNO_2 -vé redukálva, a diazotálás is lehetséges. Mint redukáló anyag a Fe, Al, Cu, Zn is használható, de legjobb a kéndioxid. Még ennél is megfelelőbb a káliumpirosulfít, a mely HNO_3 -al így alakul át:



A bázis diazotálását a keletkező HNO_2 végezni. A diazotálendő oldatot itt is hűteni kell. Ilyen körülmények között a dinitróvanilin, vagy 2-6-dichlor-4-nitroanilin jól diazotálható. A káliumpirosulfittal dolgozva, pontosan kiszámítható, hogy mennyi HNO_2 -re van szükség bizonyos mennyiségű vegyület diazotálására.

Ber. d. Deut. chem. Ges. 42, 2953—61.

Könyvismertetés.

Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre. Dr. Ernst Jä n e c k e. Halle a. S. Wilhelm Knapp. Ára 9 M.

A telített oldatok tanulmányozását az ú. n. phasisszabály segítségével lehet a legrészletesebben végezni. E szabály alapján megállapíthatjuk azt a viszonyt, a mi a chemiailag egynemű testek és keverékek halmazállapota és a hő, nyomás, térfogat, koncentráció között van. A testek fizikai és chemiai sajátságára ugyanis nemcsak a testek alkotórészeinek minősége és viszonyos mennyisége van hatással, hanem érvényesül a hő és a nyomás is.

E kis munka összefoglalja erre vonatkozó ismereteinket, melyeknek alapját főleg Gibbs és v a n ' t H o f f vetették meg. Mindenekelőtt a víz halmazállapotának diagrammjával foglalkozik, majd az egyszerűbb chemiai vegyületekre tér át. Részletesen foglalkozik a keverékkristályokkal, a sók oldásával lúgos és savas vízben és a telített sóoldatok állapotával.

Dr. Szathmáry.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi március hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*i, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Berget, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1909, évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szöveg-rajzzal. Füze 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A viláfgölgömb. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magán-rajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünet-nyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Grittner, Szénelemzések. II. kiad. 3—1 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatatok Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

Keller, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

Krümmler, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.

Kurländer, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel I., Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágyocsy-Dietz, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán, Útmutató a kémiai kísérletezéseken. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Petrovits, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics, A Csetrés hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Róna, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska, Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
— Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Schenzl, Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F., A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- °Sigmond, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi, Cukrok, cukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások. Kapható a 8, 9, 10 kötet 3. koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny. Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissé, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török, A Lombroso-féle büntügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus, Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Zemplén, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemia folyóirat tizenhatodik évfolyamának 2. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hálalékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszereshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Kémiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a múgyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZÁRVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. MÁRCZIUS

XVI. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| A trágyák hatásának tényezői. Irta: <i>'Sigmund Elek</i> | 33 |
| Azonos-e a diphenylamin-kék- és a triphenylparosanilinchlorhydrát? Irta: <i>Sz. Szathmáry László</i> | 39 |
| Adalékok piaczi tejfölök összetételéhez. <i>Dr. Windisch Rikárd</i> | 44 |
| A CHEMIA HALADÁSA. | |
| ORGANIKUS FESTÉKEK. | |
| Rovatvezető: <i>Sz. Szathmáry László.</i> | |
| Thioindigó néhány származéka. — A p-nitranilinvörös képződéséről. — Roso- cyanin. — Újabb anthrácenszármazékok | 45 |
| MEZŐGAZDASÁGI CHEMIAI REFERATUMOK. | |
| Rovatvezetők: <i>'Sigmund Elek és Windisch Rikárd.</i> | |
| A citromsav eltávolítása talajoldatokból | 45 |
| Növényi anyagok elhamvasztásakor előforduló kénvesztés. — A calcium gyors meghatározása szerves anyagokban. — Trágyázási kísérlet hamúval, mely a Vesuv 1906. évi áprilisi kitöréséből származott. — A tóiszap haszno- sítása. — Trágyázási kísérletek calciumnitriddel, nitrogénmészszel és cal- ciumnitráttal. — Az arzén eredete szárított komlómintákban | 46 |
| A kénsavas magnézium trágyázó hatása. — A mangánsók izgató hatása a ter- més hozamra. — A tej összetétele. — Különböző sók hatása a tej meg- alvadására növényi eredetű oltók alkalmazása esetén | 47 |
| A kálium és nátrium különböző sóinak hatása a tehéntej megalvadására növényi és állati eredetű oltók jelenlétében. — Czukorrépaműtrágyázási kísérletek. — Paradicsomhulladékok | 48 |
| KÖNYVISMERTETÉS. | |
| Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen | 48 |
| MELLÉKLET: | |
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 65—80 |

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. MÁRCZIUS.

3. FÜZET.

A trágyák hatásának tényezői.

Irta: 'Sigmund Elek.

(Vége.)

III. A növény minősége.

A régi Liebig-féle¹ visszapótlási elmélet értelmében, ha a talaj termőképességét fenntartani akarjuk, annyi tápanyagot kell visszapótlunk, a mennyit és a minőt a természettel a talajból kivettünk. Ez a tétel ma már elavult. A mai okszerű trágyázástani alapelv az, hogy a trágyázás minőségét és mértékét a termelendő növény sajátos igényeihez mérjük. A *növények sajátos trágyaszükséglete az a főtényező, mely a trágyák hatását szabályozza.* Ennek alapján annyi és olyan tápanyagot kell a trágyában a növény rendelkezésére bocsátanunk, a minőre és a mennyire éppen szüksége van és a mennyire ezt a szükségletet a talaj tápanyagkészlete ki nem elégíti. Így pl. a növénytermelési kísérleti állomás azt tapasztalta, hogy olyan talajon, a melyen a szuperfoszfát a tengeri-termost nem növelte, a búzatermost tetemesen szaporította. E helyen² már ismertettem, hogy a tengeri az a növény, mely a gyors hatású trágyaféléket csak kivételesen hálálja meg és a talaj nyers foszforsav- és nitrogénkészletét nagy mértékben ki tudja használni. Az amerikai tapasztalatok azt bizonyítják, hogy olyan talajokon, a melyeknek foszforsavtartalma apadóban van, *lassú hatású foszforsavtrágyák*, mint pl. a csontliszt, a kukorica termését nagy mértékben növelhetik. Az urbanai kísérleti állomás³ pl. 10 évi kísérlet átlagában azt tapasztalta, hogy a csontliszt foszforsavja acre-enként 10 bushellel növelte a kukorica termését, a mi magyar holdanként, körülbelül 3¹/₂ hektoliter terméstöbbletet jelentene. E jelenségnek az a magyarázata, hogy miként újabb kísérleteim bizonyítják, a tengeri termése végeredményében sok foszforsavat használ fel, de fejlődése kezdetén kevéssel beéri.⁴ Ezért, ha a falaj elegendő

¹ Deutsche Landw. Presse 1900. évf. XXVII. 665.

² Chem. Folyóirat VI. köt. 4-7. füzet.

³ Agric. Exp. Station Univ. of Illinois, Circular Nr. 96, 16. lap.

⁴ Tanulmány a tengeri fejlődéséről és táplálkozásáról. 'Sigmund Elek és Floderer Sándor, Kísérletügyi Közlemények VIII. köt. (1905) 5. füzet.

lassú hatású foszforsavat tartalmaz, akkor ezt jól értékesíti. Hasonlóképpen ha a talaj ki nem elégíti e későbbi, aránylagosan nagy szükségletet, akkor a lassú hatású foszfátok trágyahatása érvényesül. A tengerire vonatkozó újabb tapasztalataimból az idevonatkozó adatokat a 11. táblázatban foglaltam össze.

11. táblázat. A tengeri tápanyagfelvétele 1 kh.-on.

| A növény fejlődési kora | Aratott szárazanyag kg.-okban | Szárazanyagban talált | | |
|---|-------------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------|
| | | nitrogén kg.-okban | P ₂ O ₅ kg.-okban | K ₂ O kg.-okban |
| Junius 5-én | 2·16 | 0·107 | 0·013 | 0·063 |
| „ 27-én bokrosodás közepén | 45·29 | 2·14 | 0·43 | 1·78 |
| Julius 13-án szárbaindulás közepén | 191·13 | 7·78 | 1·58 | 6·20 |
| Julius 20-án virágzás kez- detén | 607·68 | 18·93 | 4·04 | 14·99 |
| Augusztus 1-én virágzás- kor | 1243·53 | 31·57 | 8·16 | 26·09 |
| Augusztus 12-én cső- képződéskor | 2281·55 | 52·64 | 15·74 | 46·32 |
| Szeptember 4-én érett állapotban | 5099·17 | 78·99 | 27·56 | 50·09 |

E tapasztalatok azt bizonyítják, hogy a tengeri különösen a magképződés időszakában igényel sok foszforsavat és nitrogént. A részlete-
sebb kísérletek azt is bizonyítják, hogy a felvett két tápanyagnak kereken
50—54⁰/₀-a a magba vándorol, holott a K₂O-ból alig 22⁰/₀ megy át a
szemtermésbe. Ezért a tengeri, ha a talajban nem talál elegendő P₂O₅-at
és nitrogént, olyan lassún ható trágyákat kíván, a melyek a tengeriérés
idejében adnak elegendő foszforsavat és nitrogént. Ezért a tengerinek a
lassú hatású foszforsavtrágya, mint pl. a csontliszt, és lassú hatású
nitrogéntrágya, mint pl. az istállótrágya, vagy zöldtrágya alkalmasabb,
mint a gyors hatású trágyafélék: 1. mert a gyors hatású trágyák drágáb-
bak, 2. a gyors hatású trágyák oldható hatóanyagából a tavaszi csapadék
a hatóanyag egy részét az alsóbb talajrétegekbe moshatja, 3. a gyors
hatású trágyák a tengeriföldben a gyom elszaporodását segítik elő.

Éppen az ellenkező esettel találkozunk a búza, vagy az árpa eseté-
ben, mely növények fiatal korukban kívánnak aránylagosan sok könnyen
átsajátítható tápanyagot.

Azt mondhatjuk tehát, hogy a *trágyák hatóképességének egyik fő-
tényezője a növény sajátos trágyaszükséglete.*

De a növény minősége hat a *talajra* és a *trágyára* is és ez is
módosíthatja a trágyák hatását. Már a gazdasági gyakorlatban meg-

különböztetnek talajt javító és talajt rontó növényeket. A talajt javító növények közzé itt most csak azokat sorolom, a melyek a talaj fizikai tulajdonságait és a talaj ú. n. beéredését segítik elő. Az ily módon előkészített talajon az utána következő növény jobban fejlődik, mert a talaj minősége jobb. Ide tartoznak különösen a mély és gazdag gyökérzetű pillangós növények. Ezek természetesen még oly módon is javítják a talajt, hogy a levegő nitrogénjével is gazdagítják. A talajrontók legelterjedtebb képviselői a kalászos gabonafélék, melyek tudvalevőleg a talaj fizikai tulajdonságait rontják. Itt meg kell még említenem egy sajátos jelenséget, melyet az amerikai, szárazságra hajló vidékeken tapasztaltak, és a mi a magyar alföldi növénytermelést is közelebbről érdekeli. Vannak növények, melyek a talajnedvességet jobban kihasználják, mint mások. Ilyennek bizonyult többek közt a czirokfélék családjába tartozó néhány növényfélése. Ezek a nyári szárazságot jól kibírják, mert a talaj nedvességét jól ki tudják használni, és e száraz vidéknek nagyon becses takarmány-növényei. Ha azonban e növények után száraz tél és tavasz következik, akkor az utánuk következő növények a szárazságot nagyobb mértékben sínylik meg, mint a hol az elővetemény nem volt czirok. Ez tehát azt bizonyítja, hogy száraz vidékeken a termés nagyságát az is nagyon módosítja, hogy az elővetemény a talajt mennyire zsarolta ki és mennyi volt az ezt követő csapadék mennyisége.

A növény gyökérzete nemcsak akként hat a trágyára, hogy hatóanyagát kioldja és átsajátítja, hanem elősegíti a talajban végbemenő kémiai átalakulásokat is, mert a talaj ásványi alkotórészeit is megtámadja és átalakítja. A dús gyökérzetű növények pedig a hatóanyag tekintélyes részét gyökérzetükben halmozzák fel, melyet a következő növény újra értékesíthet. Ennek különösen olyan esetekben van jelentősége, a melyekben a tápanyagok kilúgzásától tartunk, vagy a mely talajban a kémiai átalakulások az oldható tápanyagokat nehezen oldható és átsajátítható vegyületekké változtatják. Németországban rendszeren sok az őszi csapadék. Itt a fehér mustárt gyakran vetik őszi zöldtrágyanövényül és azt tapasztalták, hogy noha nitrogént nem gyűjt a levegőből, az utána vetett növény termését nagy mértékben növelheti. Ennek a jelenségnek egyik oka az, hogy a talajban őszzsel keletkezett oldható tápanyagokat gyökérzetében és leveleiben az őt követő növény számára megköti.

IV. Az éghajlat és egyéb külső tényezők.

Az éghajlat nagyon fontos termelési tényező. Igaz ugyan, hogy nem tőlünk függ, de azért számolnunk kell vele. Az éghajlat maga több termelési tényezőt ölel fel. Ilyenek pl. az évi csapadék mennyisége és időszakos eloszlása, a hőmérsékleti maximumok, minimumok és átlá-

gok, a nap inszolációjának mértéke, a légáramlatok gyorsasága és időszaka stb.

A trágyák hatására nézve legnagyobb jelentőségű az évi csapadék mennyisége és a csapadék időszakos eloszlása. A nedvesség hatását a termésre, az újabb tapasztalatok közül a 12. táblázat adatai bizonyítják.

12. táblázat. *A talajnedvesség hatása a termés növelésére.*

(König kísérleti adatainak alapján.)

| Száranyag termése | Nedvesség a talaj vízfoghatóságának %-aiban | | | | |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% |
| zab g. | 4·78 | 7·40 | 11·04 | 13·52 | 24·70 |
| tengeri g. | 21·50 | 41·00 | 48·00 | 60·00 | 54·00 |
| bab g. | 4·35 | 10·55 | 17·75 | 25·05 | 37·10 |
| borsó g. | 7·70 | 11·40 | 14·80 | 27·70 | 26·40 |

A nedvesség azonban nemcsak növeli a termést, hanem a tápanyagok átsajátíthatóságát is fokozza, miként ezt a 13. táblázat adatai bizonyítják.

13. táblázat. *A talajnedvesség hatása a tápanyagok átsajátíthatóságára.* (König.)

| Talaj neve | Nedvesség a talaj vízfoghatóságának %-aiban | Az árpatermésben | | |
|--------------------|---|-------------------|--|---------------------------|
| | | nitrogén g.-okban | P ₂ O ₅ g.-okban | K ₂ O g.-okban |
| agyag | 60 | 0·328 | 0·068 | 0·322 |
| | 30 | 0·225 | 0·043 | 0·206 |
| agyagos homok | 60 | 0·459 | 0·072 | 0·459 |
| | 30 | 0·157 | 0·021 | 0·229 |

A hazai tapasztalatok pl. azt bizonyítják, hogy a szárazságra hajló vidékeken a szuperfoszfát hatása sokkal biztosabb, ha a szuperfoszfátot őszzsel, mint ha a vetés előtt, tavasszal alkalmazzák. Mert a téli és korai tavaszi nedvességre szükség van ez esetben, hogy a szuperfoszfát vízben oldható foszforsava a talaj egész termőrétegét átítassa. Ha tavasszal alkalmazzuk e trágyát és a tavasz rövid, utána pedig gyorsan beáll a száraz nyár, akkor a szuperfoszfát hatása vagy nem érvényesül, vagy csak kisebb mértékben, mintha őszzsel alkalmazzuk. Mindezt

a növénytermelési kísérleti állomás számos és több évi tapasztalata bizonyítja, melyeket Cserháti Sándor már régen a gazdák tudomására hozott.

Az évi csapadék időszakos eloszlásának hatását szembeszökően bizonyítják azok az esetek, mikor a megtrágyázott és tavasszal buján fejlődésnek indult vetés a korán beköszöntött nyári szárazságot jobban megsínyli, mint a trágyázatlan vetés. Ilyenkor könnyen előfordulhat, hogy a trágyázatlan többet terem, mint a trágyázott. E jelenségnek oka, miként ezt már Cserháti Sándor annak idején kifejtette, az, hogy az erősebben megbokrosodott vetés több vizet párologtat el, s így a szárazságot nagyobb mértékben sínyli meg.

Amerikában e tekintetben a szárazságra hajló vidékek két típusát különböztettük meg. Mindkettőnek évi csapadékmennyisége közelítőleg ugyanaz. A különbség csak az, hogy az egyik vidéken a csapadék főtömege télen és kora tavasszal hull a talajra, mint pl. a mi Alföldünkön és ennek következtében a nyár és az ősz száraz. A másik tipushoz azok a vidékek tartoznak, melyeken a tél és tavasz aránylagosan szárazak és az eső zöme a nyári hónapokra oszlik el. E vidékeken természetesen a nyári forróság nem okoz oly nagy károkat, mint előbbi esetben. Az évi csapadék mennyiségéről és időszakos eloszlásáról jól tájékozhatnak az olyan meteorológiai térképek, a minőket az Egyesült-Államok meteorológiai intézete több évi átlagok alapján összeállított.

Az eddig elmondottakból érthető, hogy az évi csapadék mennyiségének és időszakos eloszlásának hatása a trágyázás eredményére a talaj és termelt növény minősége szerint módosulhat.

A szárazságra hajló vidékeken a hiányzó csapadék mennyiségét *öntözéssel* pótolhatjuk. De ekkor a talaj és a növény trágyaszükségletére nézve a helyzet egyszerre megváltozik. Mert ha azelőtt a termelési tényezők közt a nedvesség volt relatív minimumban, öntözéssel ez a tényező a maximumba jut, és rendszeren egyik vagy másik tápanyag relatív minimuma nyomul homloktérbe. Ezt bizonyítják többek közt a békéscsabai öntözött, szikes réten szerzett legújabb tapasztalatok. A rét talaja, az öntözés első éveiben, a foszforsav és nitrogéntrágyákra hatástalannak bizonyult. Talajelemzéseimből azonban arra következtettem, hogy e talajon rövid idő múlva a foszforsav- és nitrogéntrágyák hatása be fog következni.¹ E feltevésemet az 1906. és 1907. évi trágyázási kísérletek eredményei már igazolták.² Az ide vonatkozó adatokat Gyárfás J. kísérleti adatai alapján a 14. táblázat tartalmazza, melyekhez a talaj kémiai elemzésének adatait csatoltam hozzá.

¹ Kísérletügyi Közlemények VIII. köt. 3. füz. A foszforsavsükségletre a Chem. Folyóirat XII. köt. 2. füzetben közölt dolgozatomban is rámutattam.

² Kisérl. Közl. XI. köt. 2. füz. 204 l.

14. táblázat. Műtrágyák hatása a békéscsabai öntözött réten Gyárfás J. adatai alapján.

| A trágyázás neme | Kat. holdankénti szénatermés | | | | | | | | | | |
|------------------------|------------------------------|-----------------|----------|-------------------|----------|-------------------|---------------|------|---|--------------------------------|----------|
| | 1904 | | 1905 | | 1906 | | 1907 | | | 4 évi terméstöbblet összege | |
| | összesen | a trágya után + | összesen | a műtrágya után + | összesen | a műtrágya után + | 1 | 2 | 3 | | |
| | | | | | | | kaszálás után | | | | összesen |
| m é t e r m á z s a | | | | | | | | | | | |
| 0 | 23·68 | — | 20·52 | — | 22·32 | — | 8·08 | 4·00 | — | 12·08 | — |
| Ths | 28·06 | 4·38 | 29·75 | 9·23 | 26·40 | 4·08 | 12·48 | 8·16 | — | 20·64 | 8·56 |
| Ths + N | 26·08 | 2·40 | 31·43 | 10·91 | 33·90 | 11·64 | 12·00 | 9·12 | — | 21·13 | 9·05 |
| Ths + K | — | — | — | — | — | — | 10·88 | 6·52 | — | 17·40 | 5·32 |
| Ths + K + N | — | — | — | — | — | — | 14·88 | 8·67 | — | 22·75 | 10·67 |

Az idevonatkozó talajelemzés adatai:

| | |
|---|--|
| Összes N ⁰ / ₀ | 0·233 |
| Összes P ₂ O ₅ ⁰ / ₀ | 0·148 |
| Átsajátítható P ₂ O ₅ ⁰ / ₀ | 0·032 |
| Talaj lúgossági foka | 3025 N ₂ O ₅ mg. p. ltr. |

A széljáratok erőssége a levegő nedvességtartalmával karöltve szintén változtatja a talaj kiszáradását és így a trágyák hatását is éppen olyan értelemben módosítja, mint a csapadék hiánya.

A nap sugárzó energiájának hatását leginkább a trópusok óriási növényzetein észlelhetjük. De a mi mérsékelt égövünk alatt is tapasztalhatjuk, hogy pl. a szőlő a déli lejtőkön jobban terem, mint az északon, s ennek megfelelően a trágyák hatása is módosul, mert kedvezőbb lévén ez a termelési tényező, a tápanyagok relatív minimuma növekszik.

Mindezeket összefoglalva, azt látjuk, hogy a trágyák hatása nagyon sok tényezőtől függ. Hasztalan törekvés tehát a trágyák hatását tisztán a hatóanyagok minősége és mennyisége alapján megállapítani. Mert ha például a szuperfoszfát és Thomas-féle salak hatását bizonyos talajon összehasonlítottuk, abból még nem következik, hogy más talajon, más növény alá alkalmazva, más éghajlatú vidéken a hatás nem lesz-e más és esetleg az előbbivel teljesen ellenkező. Ebből azonban hiba volna azt következtetni, hogy a trágyák hatóanyagának meghatározása értéktelen, vagy hogy gyakorlatilag nem használható. A trágyák kémiai elemzése e fejtegetés alapján nemcsak nem veszít, de még nyer értékében, mert a kémiai elemzéstől nem várunk többet, mint a mennyit valóban nyújthat, ez pedig az, hogy a hatóanyag minőségét és mennyiségét pontosan meghatározza. Ezzel a hatásnak két fontos tényezőjét határozzuk

meg. A növények sajátos szükségletét már az eddig ismertett táplálkozástani kutatások alapján elég jól ismerjük és ezeket az ismereteket gyakorlatilag is alkalmazzuk. A talaj kémiai elemzése ugyan még messze van attól, hogy a talajban az átsajátítható tápanyagok relatív minimumát meghatározzuk, de a foszforsavra nézve már a cél felé közeledünk. A tudományos növénykísérlet e tekintetben pótolhatja a talajelemzés mai hiányait. Sokkal kevésbé ismerjük a talaj fizikai és bakteriologiai sajátosságainak, az éghajlatnak és vele egy csoportba sorozott egyéb tényezőknek hatását. Ha azonban a termelő már tudja, hogy a trágya mennyi és minő hatóanyagot tartalmaz, továbbá ismeri talajának trágyaszükségletét, megállapítja a növények sajátos szükségletének alapján, hogy a vetésforgóban melyik növény alá legalkalmasabb a szóban forgó trágyaféle, akkor csak azt a gyakorlati feladatot kell kísérletileg megoldania, hogy adott esetben a hatóanyagoknak tényleges hatása mekkora. Ha pl. ezt a szuperfoszfát és Thomas-féle salak hatóanyagára megállapítja, akkor egyszerű számfejtés alapján az árfolyamok hullámzásából bármikor kiszámíthatja, melyik trágya hoz nagyobb hasznot. Jövőben a trágyahatásnak mennél több tényezőjét ismerjük meg közelebbről, annál jobban megkönnyítjük a termelő gyakorlati feladatát. Ezért mindazok a hatások, a melyek a trágyák, talaj, növény és éghajlat termelési tényezőjének megismerésére irányulnak, a termelő gyakorlati feladatát könnyítik meg. Ha nem is adhatunk a gazdának arra nézve kész előírást, hogy adott esetben melyik trágya a legjövödelmezőbb, de *a tudományos vívmányok fejlődésével, egyre egyszerűsítjük és csökkentjük azt a kísérleti munkát, melyet a gazdának magának kell végrehajtani.* Így van ez nemcsak a mezőgazdaság, de még a technika terén is. A technikai tudományok vívmányai ugyan megkönnyítik a gyári üzemet, de a gyakorlati tapasztalatokat és a kísérletezést nem teszik fölöslegessé.

Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát?

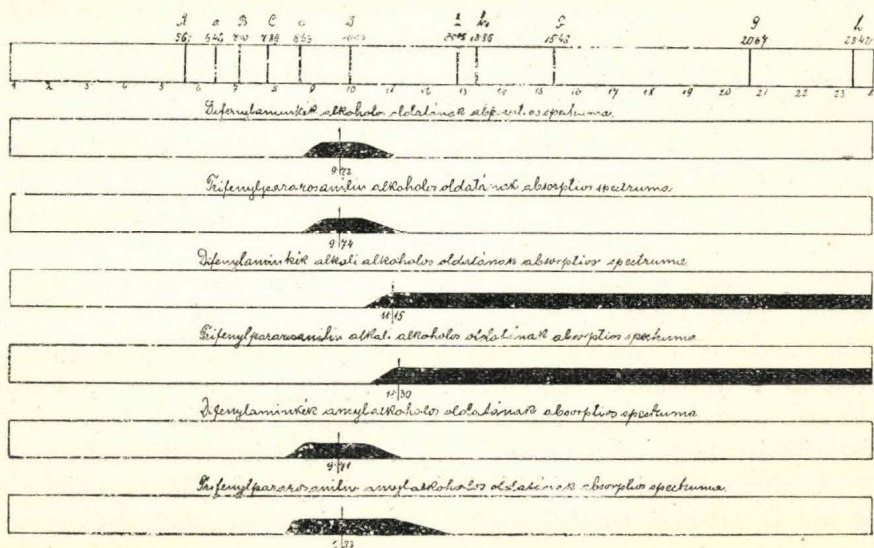
Irta: Sz. Szathmáry László.

(Folytatás.)

Ismeretes tapasztalat, hogy a legtöbb organikus festék színe lúgok hatására átváltozik. A diphenylaminkék és a triphenylpararosanilinchlorhydrát szintén ilyen természetű festékek. Ezek már nagyon csekély lúg hatására is barna-piros színt vesznek fel. Ez alkalommal tulajdonképpen egy reakció megy végbe, melynek értelmében a lúg leköti a molekulában lévő sósavat és a festék carbinolja keletkezik. Minthogy az így változó festékek elnyelési színekéből fontos következtetések vonhatók le a fes-

tékek azonosságára vagy különféleségre, én is iparkodtam az általam előállított festékek ilyen változásait, azonosságuk, vagy különbözőségük bizonyítására értékesíteni. A festékeket, aethylalkoholos oldatban, egy csepp káliumhydroxiddal lúgosítottam.

Mindkét festék lúg hatására olyan oldatot adott, melynek elnyelési színe a vörös vonaltól az ibolya felé, fokozatosan sötétedett. Ezekben az esetekben két leolvasást végeztem, az egyik az elnyelési színek leg-szélső vonala a színek piros mezőjében, a másik, melytől tulajdonképpen a sötét sáv kezdődik. Ezeknek helyzete a következő.



1. rajz. A festékek elnyelési színeje.

I. Diphenylaminék.

| | |
|-------|-------------------|
| | 11:00 |
| 10:41 | 11:11 |
| | 11:09 |
| | 11:37 |
| | 11:19 |
| | <hr/> |
| | 55:76 : 5 = 11:15 |

A sötét elnyelési vonal helyzete 11:15, ennek megfelelő hullám-hossz: **561·30**.

II. Triphenylpararosaninichlórhydrát.

| | |
|-------|-------------------|
| | 11:20 |
| 10:62 | 11:31 |
| | 11:41 |
| | <hr/> |
| | 33:92 : 3 = 11:30 |

A sötét elnyelési vonal helyzete 11·30, ennek megfelelő hullámhossz: **558·00**.

Ezen adatok alapján az elnyelési színkép szokásos ábrázolását az I. számú rajzban mutatom be.

Régi megfigyelés, hogy egyes organikus festékeknek más az elnyelési színképek, friss, mint állott oldatokban. Ilyen természetű a triphenylpararosanilin és a diphenylaminkék is. Különösen feltűnő ez a jelenség amyalkoholos oldatban. Aethylalkoholos oldatban alig észrevehető. Az amyalkoholban frissen oldott diphenylaminkék oldatának elnyelési színképét vizsgálva, csak a legsötétebb sáv két szélső pontjainak helyzetét olvastam le és a leolvasásokat hosszabb-rövidebb időközönként, átlag negyedóránként végeztem, midőn állásközben a következő változásokat észleltem:

| A vastag sáv szélső vonalának helyzete : | | A közép vonal helyzete : |
|--|-------|--------------------------|
| 8·73 | 10·18 | 9·45 |
| 8·83 | 10·27 | 9·55 |
| 8·70 | 10·35 | 9·52 |
| 8·58 | 10·53 | 9·55 |
| 8·57 | 10·66 | 9·61 |
| 8·40 | 11·00 | 9·70 |
| 8·32 | 11·11 | 9·71 |
| 8·22 | 11·39 | 9·80 |
| 8·10 | 11·60 | 9·85 |

A triphenylpararosanilinchlorhydrát amyalkoholos oldat elnyelési színképében, a színkép közép vonalának helyzete állás közben így változott:

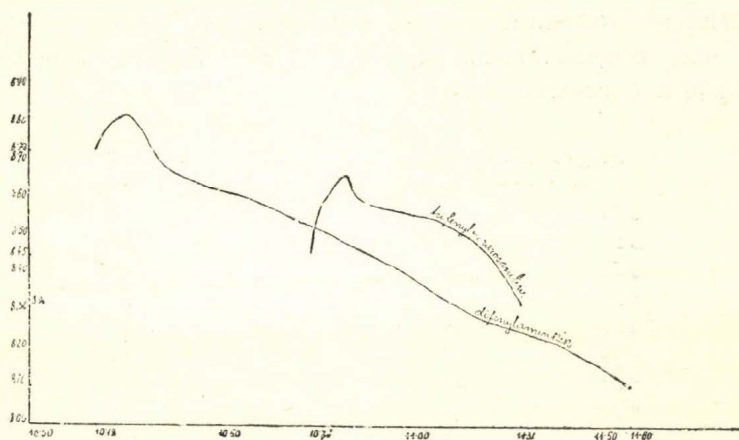
| A vastag sáv szélső vonalának helyzete : | | A közép vonal helyzete : |
|--|-------|--------------------------|
| 8·45 | 10·75 | 9·55 |
| 8·67 | 10·86 | 9·74 |
| 8·62 | 10·86 | 9·81 |
| 8·55 | 11·08 | 9·83 |
| 8·49 | 11·19 | 9·84 |
| 8·32 | 11·31 | 9·81 |

Érdekes görbét kapunk akkor, ha a vastag sáv két szélső vonalainak helyzetét ezen adatok alapján koordinált rendszerben ábrázoljuk.

E görbék helyzetéből látható, hogy a két festéknek oldása hasonló, de nem tökéletesen azonos jelenség.

Ámde miként ismeretes, az elnyelési színkép helyzetét a hőmérséklet is módosíthatja. Az előző kísérleteknél különösen gondom volt arra, hogy a lámpa sugarai az oldatokat föl ne melegítsék. E végből

azonkívül, hogy a spektroszkópot a lámpától meglehetősen távol állítottam fel, a spektroszkóphoz közel helyezett oldattartó elébe meg egy vastag üveglemezt is közbeiktattam, melyet időközönként kicseréltem. Így az Auer-féle lámpa hősugarainak hatását a festékoldatra, meglehetősen alászállítottam. Most, hogy a hőmérséklet hatását az elnyelési színekre megállapíthassam, úgy jártam el, hogy a festékoldatokat olyan oldattartóba öntöttem, a melyeket alkalmas hengerüvegben, mint vízfürdőben, meleg vízzel melegíthettem. A víz hőmérsékletét állandóan figyelemmel kísértem. A meghatározásokhoz amyalkoholos állott oldatokat használtam.



2. rajz. Az elnyelési színek változása friss amyalkoholos oldatban.

Az elnyelési színek középvonalaának változása a hőfokkal, a következő volt.

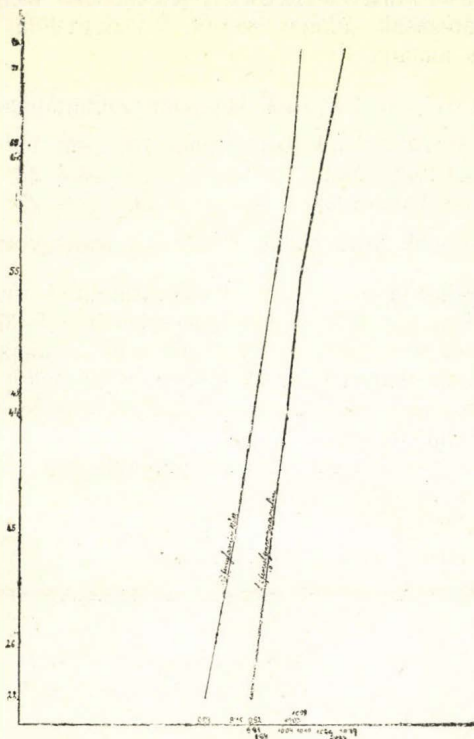
| Diphenylaminék | | Triphenylparosanilin-chlórhydrát | |
|----------------|------------|----------------------------------|------------|
| | Középvonál | | Középvonál |
| 22° C-nál | 9.73 | 22° C-nál | 9.91 |
| 35 " | 9.85 | 26 " | 9.94 |
| 45 " | 9.92 | 44 " | 10.04 |
| 64 " | 10.07 | 55 " | 10.10 |
| 73 " | 10.09 | 65 " | 10.19 |
| | | 17 " | 10.24 |
| | | 73 " | 10.27 |

Az ezen adatokból készített coordinatarendszert a 3-ik sz. rajzban mutatom be.

Tekintettel azonban arra, hogy e görbék csaknem párhuzamosan haladnak felfelé, a festékek mivoltára nézve újabb adatokat nem szolgáltatnak.

Annyi bizonyos, hogy ezen kísérleti sorozatok e két festék különfeleségét még nem eléggé bizonyítják.

Aethylalkoholos oldatuk elnyelési színe jól egyezik egymással; nagyjában megegyeznek a lúgos, illetőleg carbinolos-oldatok elnyelési színepei is; ellenben valamivel nagyobb eltérés mutatkozik az amylalkoholos oldatok esetén, mert a triphenylpararosanilinchlorhydrát-oldat legsötétebb sávjának középvonala 9.92, a diphenylaminkék-oldaté 9.71 osztályrészre esik, a mi 595.10 illetve 597.45 hullámhosszat jelez. Tagadhatatlan, hogy ez az eltérés csekély, magában semmi esetre sem



3. rajz. Az elnyelési színek legsötétebb vonalának változása a hőmérséklettel, amylalkoholos oldatban.

alkalmas ítéletmondásra, de más adatok támogatására mégis elégséges és éppen ezért merem feltenni, hogy e kísérletsorozat is támogathatja azt a véleményemet, hogy ezek a festékek izomerek.

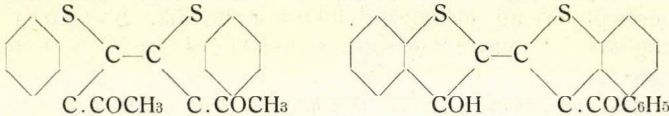
A friss amylalkoholos oldat elnyelési színepvonalainak változása nagyon kis különbséget mutat úgy, hogy ez a különbség magában szintén nem alkalmas végérvényes következtetésre. Az elnyelési vonalak változása a hőfokkal, általában semmit sem mond, mert a görbék csaknem párhuzamosan haladnak felfelé.

(Vége következik.)

Organikus festékek.

Rovatvezető: Sz. Szathmáry László.

Thioindigó néhány származéka: Déchamp. A szerző azt tapasztalta, hogy az organomagnéziumvegyületek a thioindigóra erősen hatnak. Ha a thioindigó éteres oldatát methyl-, aethyl-, phenylmagnéziumbromid s azután acetylchloridot, vagy benzoylchloridot öntünk: akkor a thioindigó acetyl-, vagy benzoylszármazéka keletkezik.



Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 148, 1677—79.

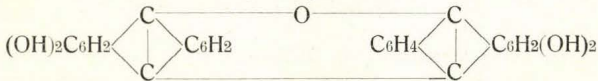
A p-nitranilinvörös képződéséről. Prudhomme M. et A. Colin. A p-nitranilinvörös intenzitása és árnyalata, a melyet a β -naftolnátriummal, vagy β -naftollal kezelt szöveten állítunk elő, mindig a p-nitrodiazobenzol-fürdőben levő sav mennyiségétől és minőségétől függ.

Bull. Soc. chim. de France [4] 5, 779—85.

Rosocyanin: Latham Clarka és C. Loriny Jackson. Ha a curcuminra alkoholos oldatban bórsav és valamely erős sav hat, akkor egy vegyület keletkezik, mely bórsavat nem tartalmaz; ez a rosocyanin. Összetétele $C_{14}H_{14}O_4$. A rosocyanin tehát izomer vegyülete a curcuminnak. Míg a curcumin két féle sósorozatot létesíthet, addig a rosocyanin egy félé. Ilyen könnyen acylozható, methylezhető.

Amer. chem. Jour. 39, 696—719.

Újabb anthrácenszármazékok. Hans v. Liebig. A dioxybenzolok 200—300 C⁰-on mandulasavval egyesülnek. A resorcin csak dioxydiphenylmethancarbonsavat létesít; azonban pyrocatechinnal és hydrochinonnal ezenkívül még festékek is keletkeznek, melyek a dianthranol mező-étere.



Jour. f prak. chem. [2] 78, 95—94.

Mezőgazdasági chemiai referatumok.

Rovatvezetők: Sigmund Elek és Windisch Rikárd.

A citromsav eltávolítása talajoldatokból. Ez az eljárás, melyet a limai (Peru) cukorkisérleti állomás laboratóriumában dolgoztak ki, a következő: A leszűrt oldatból, mely vasat, káliumot, kalciumot stb. tartalmaz, lemérünk 750 cm³-t és néhány csepp (2, vagy 3 cm³) salétromsavval elegyítjük és körülbelül 100 cm³-re sűrítjük be; ezt 200 cm³-es Kjeldahl-féle feltáró lombikba mossuk és az oldatot 50, vagy 75 cm³-re párologtatjuk be. Most 30—40 cm³ erős salétromsavat öntünk bele és a főzést, bepárlást addig folytatjuk, míg legalább 5 perczig vörösszínű gőzök fejlődnek. A lombik tartalmát kisebb porcelláncsészébe mossuk és kevés sósavval (3—4 cm³)

szárazra párologtatjuk be. Ha az előbbi eljárásokat gondosan végeztük, citromsav nem marad vissza. Ettől kezdve a meghatározásokat a szokásos módon hajtjuk végre.

Intern. Sugar Journ. 10 (1908) Nr. 110 pp. 59—60, Exp. Stat. Record. Washington 19. köt., 11. f. 1009. o.

Növényi anyagok elhamvasztásakor előforduló kénvesztesség. Skinner W. W. Az amerikai chemiai társaság chicagói összejevetelén tartott előadás értelmében, ha szerves anyagot közönséges módon hamvasztunk el, a kénvesztesség 80—97% volt. E veszteséget a peroxid-módszerrel és az oxigénben történő elégetéssel kiküszöbölhetjük. Skinner kísérleteit 2 gyapotmagliszt-, 2 mustármagliszt-, 3 maláta-, 4 árpa- és 4 búzaminót hajtotta végre.

Abs. in Science n. ser. 27 1908 Nr. 686, p. 296. Exp. Stat. Record 19. köt., 11. f., 1009. o.

A calcium gyors meghatározása szerves anyagokban. Aron H. Szerző a szerves anyagot H_2SO_4 és HNO_3 segítségével elroncsolja s a calciumot $CaSO_4$ alakjában abszolút alkohollal leválasztja és méri. Szerző megjegyzi, hogy e módszer baryum vagy strontium jelenlétében nem használható. *Biochem. Zeitschrift. 4 (1907) Nr. 2—3, pp. 268—270, Exp. Stat. Record. 19. köt., 11. f. 1009. o.*

Trágyázási kísérlet hamúval, mely a Vesuv 1906. évi áprilisi kitöréséből származott. Bernardini L. A Vesuv szomszédságában különböző helyekről összegyűjtött hamú, szárazanyagra számítva, következő összetételű: Kálium 9·05—10·25%, nátriumcarbonát 2·81—3·36%, calcium 8·21—9·42%, sósavban oldható foszforsav 0·54—0·64% és vízben oldható chlór 0·21—0·47%. A trágyázási kísérletek azt bizonyították, hogy a nátrium-sók tekintélyes mennyisége miatt a vulkáni hamúval végzett trágyázás kezdetben a növényekre nézve ártalmas, de az eső rövid idő múlva a káros sókat kioldja és a lisztfínomságú hamú trágyázó hatása érvényesült.

Staz. Sperim. Agr. Ital. 40. (1907) Nr. 4—5, pp. 310—320. Exp. Stat. Record. 19. k., 11. f., 1020. o.

A tóiszap hasznosítása. E közlemény különböző forrásokból származó tóiszapminták elemzési adatait ismertetve, röviden mindama tapasztalatokat összegezi, a melyek azt bizonyítják, hogy a tóiszap száraz, könnyű talajokat fizikailag és chemiailag megjavítja és a növények táplálkozásához bő tápanyagot szolgáltat.

Journ. Bd. Agr. (London) 14. 1907, Nr. 8 pp. 495—497. Exp. Stat. Record. 19. k., 11. f., 1021. o.

Trágyázási kísérletek calciumnitriddel, nitrogénmészszel és calciumnitráttal. Steglich. Öt évi összehasonlító edénykísérlet eredménye következő volt: a chilisalétrom hatását 100-nak véve, zöld trágya 81, kén-savas ammonium 95, calciumnitrid 96, nitrogénmész 94 és lúgos calciumnitrát 101% hatást fejtett ki.

Frühlings Landw. Zeit. 56. (1907) Nr. 22. pp. 769—781. Exp. Stat. Rec. 19. k., 11. f., 1020. o.

Az arzén eredete szárított komlómintákban. Stockberger W. W. Szerző azt tapasztalta, hogy a komló kis mennyiségű arzént a talajból is

felvehet, ha arzén a talajban oldható vegyületekben fordul elő; de ez a mennyiség valószínűleg egyáltalában nem mérgező. Mérgező mennyiségben az arzén csak akkor halmozódik fel a szárított komlóban, ha szárításkor arzéntartalmú kénnel füstölték. Ezért a komló kénezéséhez a legtisztább ként használjuk. (Az amerikaiak a komlót nemcsak kénezik, de a kőszén füstgázaival közvetlenül szárítják. Minthogy a kőszénben gyakran van pirit és mellette arzénvegyületek is lehetnek, az így szárított komló arzéntartalmát a kőszén arzéntartalmából is felveheti. 'Sigmund.)

U. S. Dept. Agr. Bur. Plant. Indus. Bul. 121 pp. 41—46. Exp. Stat. Record. 19. k., 11. f. 1007. o.

A kénsavas magnézium trágyázó hatása. Daikühara G. Újabbán a magnéziumvegyületeket egyre sűrűbben alkalmazzák olyan talajokon, a melyek nagyon sok calciumot tartalmaznak, mert néhány szaktudós azt tapasztalta, hogy a Ca és Mg-nak csak bizonyos arányban kell előfordulnia a talajban, hogy a talaj termőképessége ne szenvedjen. Szerző árpával végzett kísérletek alapján azt tapasztalta, hogy erre a célra legolcsóbb és leghatásosabb magnéziumvegyület a kristályos $MgSO_4$. Alkalmazásának leghatásosabb módja a fejtrágyázás, melyet évenként kis mennyiségben megismételünk. Agyagos humusztalajjal vetés előtt összekeverve 10 rész $MgSO_4$, 100 rész legfinomabban porított magnézittel egyenlően hatott. Fejtrágyaként alkalmazva pedig 1 rész $MgSO_4$ ugyanolyan hatást fejt ki, mint 100 rész magnézit. *Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Sta Japan. 1. (1907) Nr. 2. pp. 135—143. Exp. Stat. Rec. 19. k., 11. f., 1002. o.*

A mangánsók izgató hatása a terméshozamra. von Felitzan H. Szerző röviden beszámol kísérletei eredményeiről, melyekben Ha-ként 10 kg. kénsavas mangánt alkalmazott. Fenti trágyázás a nyers felláptalajon természetett zabnak se szem-, se szalmatermését nem fokozta.

Jour. Landw. 55. (1907) Nr. 4 pp. 289—292. Exp. Stat. Rec. 19. k. 11. f. 1022. o.

A tej összetétele. Richmond H. 14,967 tejminta átlagos összetétele 1907-ben következő volt: Fajsúly 1·0322, összes szilárd maradék 12·69% és zsír 3·75%. Megfigyelték, hogy a zsirtartalom júniusban legkevesebb, novemberben legtöbb; a szárazanyag július és augusztusban volt legkevesebb, de az átlag az előző éveket felülmúlta. A zsirtartalom átlagos mennyisége 3·75% volt, alig valamivel több, mint a mennyit az elmúlt három évben megállapítottak. Az 1907. év utolsó hónapjaiban a tej összetétele határozottan jobb volt, mint az átlag.

Analyst 33. (1908) Nr. 385 pp. 113—117. Exp. Stat. Rec. 19. k. 11. f. 1075. o.

Különböző sók hatása a tej megalvadására növényi eredetű oltók alkalmazása esetén. Gerber C. és Mille. S. Ledept. Szerzők azt tapasztalták, hogy növényi eredetű oltóanyagot alkalmazva, kis mennyiségű konyhasó is a tej megalvadását sietteti, sőt ha az oltó mennyisége kevesebb, sem hogy a tejet egymagában megalvassza, akkor kevés konyhasó közvetlenül előidézi a tej megalvadását. Nagyobb mennyiségű konyhasó a nyers tej megalvadását késlelteti. Növényi eredetű oltókkal szemben olyan hatású, mint a calciumsók, állati eredetű oltók esetében. Gerber továbbá azt is tapasztalta, hogy különböző alkálifémsók hatása azonos a konyha-

sóval. A nátriumfluoridnak alvadást siettető hatását azonban a calciumfluorid kiválasztódása kissé elfödi.

Comp. Rend. Acad. Sc. Paris 145. (1907) Nr. 14. pp. 577—580. 17. pp. 689—692. 20. pp. 831—833. Exp. Stat. Record. 19. k. 8. f. 777. o.

A kálium és nátrium különböző sóinak hatása a tehéntej meg-alvadására növényi és állati eredetű oltók jelenlétében. Gerber C. Szerző azt tapasztalta, hogy növényi eredetű oltó jelenlétében a kálium és nátrium valamennyi közömbös sója, kis mennyiségben alkalmazva gyorsítja, nagyobb mennyiségben alkalmazva késlelteti a tehéntej megalvadását. Állati eredetű oltókat használva, bármely fokú mennyiségben alkalmazták e sókat, alvadást gátló hatását tapasztalták. Alvadást gátló hatásuk oly módon fokozódott, a mint a használt sók mennyiségét növelték.

Compt. Rend. Soc. Bul. (Paris) 63. (1907) Nr. 36. pp. 640—644. 38. pp. 738—740. Exp. Stat. Record. 19. k. 8. f. 777. o.

Cukorrépműtrágyázási kísérletek. Lubanski F. A podolszki mezőgazdasági társaság 6 éven át végrehajtott kísérletek alapján következő tapasztalatokra jutott: 1. leggazdaságosabb volt, ha a trágyákat sorban vetve alkalmazták; 2. az összes talajok foszforsavszükségletet mutattak, egyesek a Thomas-féle salakot, mások a szuperfoszfátot hálálták meg jobban; 3. a kálium fejtrágyaként alkalmazva bizonyult leghatásosabbnak, még pedig akkor, ha később alkalmazták, mint a többi trágyákat; 4. cukorgyári mésziszap, sorba vetve, kedvező eredményeket szolgáltatott.

Sprav. List. Podolsk. Obshch. Selsk. Khoz. (1906) Nr. 3. Exp. Stat. Record. 19. k. 12. f. 1123. o.

Paradicsomhulladékok. Harcourt R. Szerző a paradicsom-conzervgyár szárított hulladékait megelemezte. A hulladékok 2·54⁰/₀ N-t, 3·28⁰/₀ P₂O₅-t és 0·64⁰/₀ K₂O-t tartalmaztak. Feltéve, hogy e hulladékban 75⁰/₀ nedvesség van, mikor a gyárat elhagyja, az egyes alkotórészek mennyisége 0·64⁰/₀ N-t, 0·82⁰/₀ P₂O₅-t, 0·16⁰/₀ K₂O-t; vagyis összetétele az istállótrágyáét közelíti meg.

Ann. Rpt. Ontario Agr. Col. and Expt. Farm. 33. (1907) pp. 69—70. Exp. Stat. Record. 19. k. 12. f. 1127. o.

Könyvismertetés.

Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen. Von Dr. Viktor Sammler. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Ára 2.70 M. L. 65.

Ez a munka technikai elemzés tekintetében érdekes. Célja egyrészt megismertetni, hogy kis laboratoriumokat miként kell berendezni, másrészt leírja azokat a műveleteket, a melyek főleg gyári laboratoriumokban előfordulnak. A gyakorlatba kilépő kemikus hozzá van szokva a fényesen berendezett főiskolai laboratoriumhoz és bizony mikor szegényes kis gyári laboratoriumba kerül, nem tudja magát azonnal beleélni a szerény viszonyok közé. Ehhez hozzájárul még az is, hogy a legtöbb gyári laboratoriumban más módszereket kénytelen alkalmazni, mint a minőt tanult, egyszerűbbet, de főleg olcsóbbat. E kényes helyzetén segíteni e munkácska volna hivatva.

Mindenekelőtt megismerteti, miként kell kis laboratoriumot szervezni, berendezni. Azután részletesen tárgyalja a technikai elemzést megelőző általános műveleteket. Leírja a próbavételt, az aprítást, őrlést, majd a mérést, megemlékezvén a mérleg tisztántartásáról és kezeléséről is. A lepárolást, szűrést, csapadék kimosását, szárítását, izzítását is bőven tárgyalja. Különösen hasznos utasítást ad arra nézve, hogy kis, gyári laboratoriumban miként kell tömegmunkára berendezkedni.

Munkájának utolsó fejezetében, a titrimetriával, az elektrolizissal és a kolorimetriával foglalkozik.

Dr. Szathmáry László.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltri*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.
- Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítás. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.
- A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.
- Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.
- A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.
- Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.
- Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajz. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Grabner**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Grittner**, Szénelemzések. II. kiad. 3—1 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.
- A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.
- A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).
- A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.
- A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.
- A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.
- A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.
- Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.
- Keller**, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.
- Ungarns Tabaksorten. 1 kor.
- A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Krümmler**, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

Lampert, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

Lengyel B., Achemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

Lengyel I., Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.

Lubbock, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

Mágocsy-Dietz, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

Magyar birodalom állatvilágának katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.

Nuricsán, Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.

Pethő, A pétérvári hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyvmotív táblával és több szöveggel ábrával. 30—20 kor.

Petrovičs, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.

Poincaré, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.

Primics, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.

Pungur, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.

Ráth, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.

Rhorer, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.

Róna, A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.

— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.

Rudolf trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.

Ruzitska, Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.

Schenzl, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.

Schenzl, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.

— Útmutató földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

Schmidt F., A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.

'Sigmund, Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.

Szádeczky, A zempléni szigethegység geológiája. 2.40—1 kor.

Szilády, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.

Szilasi, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.

Szutórisz, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.

Természettudományi előadások. Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.

Természettudományi Közlöny. Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.

Thanhoffer, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.

Tissié, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.

Todd, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.

Török, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.

Wichelhaus, Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.

Zemplén, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12. kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Kémiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 3. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei“ című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi kémia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutató a kémiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmund Elek „Mezőgazdasági kémia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia“. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.“ Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzethetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi kémia“ című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Kémiai technológiájának“ folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Ilósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasználva írvá.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. ÁPRILIS

XVI. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| Színes alkaloidreakciók színeképei. Irta: <i>Kazay Endre</i> | 49 |
| Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát? Irta: <i>Sz. Szathmáry László</i> | 52 |
| Aminooxysavak és piperidonszármazékek új szintézise. Irta: <i>Fischer Emil</i> <i>és Zemplén Géza</i> | 54 |
| A cellulózra vonatkozó ismereteink fejlődése az utóbbi években. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i> | 56 |

A CHEMIA HALADÁSA.

MEZŐGAZDASÁGI CHEMIAI REFERATUMOK.

Rovatvezetők: *'Sigmond Elek és Windisch Rikárd.*

| | |
|--|----|
| Miként módosítják más vegyületek, vagy trágyák a csontliszt hatását | 62 |
| A szicíliai sumac hamisításának felismerése. — Húskivonatok és hasonló készítmények chemiai összetétele és vizsgálati módja | 63 |

ORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|---|----|
| A szénszuboxid szerkezete. — Módszer a harmadrendű halogenezett alkoholok szintézisére organomagnesium-vegyületekkel | 64 |
|---|----|

MELLÉKLET:

| | |
|--|-------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 81—96 |
|--|-------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. ÁPRILIS.

4. FÜZET.

Színes alkaloidreakciók színeképei.

Irta: *Kazay Endre.*

Az alkaloidoknál az általános csoportkémszereken kívül csak anynyiban beszélhetünk különleges kémhatásokról, a mennyiben azok egyes oxidáló, vagy egyéb természetű kémiai folyamatok alkalmával élénk színreakciókat mutatnak. Ezek a színreakciók, a gyakorlaton és bizonyos kézügyességen kívül, nemcsak a kémszerek helyes arányától, de sok esetben oly zavaroktól függenek, melyek a jellemző színárnyalatot módosítják, vagy pedig teljesen fedik is; az átmeneti színek megítélésében az egyéni hibának és felfogásnak is tág tere nyílik és így az ilyes definíciók, mint pl. „vörösesbarna“ vagy „liláskék“, nagyon kétséges értékűek.

Az alkaloidok színes reakcióinak meghatározását biztosabb alapra fektetendő, megkíséreltem azoknak a folytonos színeképre gyakorolt abszorbeáló tulajdonságát tenni megfigyelés tárgyává.

Már Marguis, a ki a formaldehydkénsavat a morphiium kémszere gyanánt ajánlja, említi, hogy a formaldehydkénsavas morphiium-oldat „elnyeli a narancsvörös és sárga sugarakat“. Margius ezt az állítását azonban aligha az oldat tapasztalt színeképre alapította; ő ezt is csupán az oldat kék színéből következtette, mert az elnyelési színeképek narancsvörös része teljes, a sárga résznek legintenzívebb helye; a Fraunhofer-féle D-vonal még nem esik bele az abszorpcziós sávba, mely a D és E vonalak között mutatkozik.

Ez oknál fogva a színeképek a fentihez hasonló általános meghatározását, mely csak félreértésre adhat okot, mellőzöm és az elnyelési sávok helyzetét azok középhullámhosszában fogom adni, melyet az észlelt skálaértékből a Hartmann-féle $\lambda = C + \frac{C_1}{S - C_2}$ képlet szerint számított táblázatból állapítottam meg. (I. M. Ch. F. XI. kötet, 5. füzet.)

Az alkaloidoknak spektroszkopos megfigyelését már Valentin megkísérelte, ő azonban azoknak tisztán kénsavas oldatait figyelte meg, e miatt jellemző színeképet nem láthatott.

Először a morphiiumnak és származékainak formaldehydkénsavval észlelhető színeződését vizsgáltam meg, mert az erre vonatkozó irodalmi adatok nem egyezők. Tömény kénsavba, 5%-os formaldehydoldatból 1 cseppet cseppentettem, majd külön kémcsövekben ily, oldatokhoz 0.01 g. morphiiumot, codeint, dionint, heroinot és apomorphint oldottam, mind az öt anyag oldata határozottan ibolyáskék volt. Az oldatok vízzel hígítva, elszíntelenedtek. Az összes oldatok egyetlen jellemző és jól észlelhető

elnyeletési sávot mutatnak a D vonal mellett, mely sávnak közepes hullámhossza a morphiumnál $\lambda = 574 \mu$; a codein, heroin, dionin és apomorphin színképében ezen sáv kissé a színkép vörös része felé van eltolódva, a mit összehasonlító spektroszkópban jól lehet észlelni. Ha apomorphint nem formaldehydes, hanem FeCl_3 -os tömény kénsavban oldunk, a színképben észlelhető elnyeletési sáv kissé az ibolyaszín oldalára tolódik el mintegy $1.0-1.5 \mu$ értékben.

A morphiura jellemző színkép segítségével lehetséges volt annak jelenlétét 1 csepp opiumtinktúrában is kimutatnom. Egy csepp opiumtinktúrát kevés ammoniumhydroxiddal keverve, enyhén melegítve, szárazra pároltam, a maradékot formaldehydkénsavban oldva vizsgáltam. Habár az oldat az el nem távolított vonadék miatt éppen nem volt ibolyáskék, a morphiura jellemző elnyeletési csíkot azért láthattam.

Formaldehydkénsavval a *veratrinnal* is észleltem elnyeletési színképet két sávval, egyik a D és E vonalak között $\lambda = 558 \mu$, a másik a b és F között $\lambda = 503 \mu$ hullámhosszal.

Az *atropint* Flückiger szerint vizsgáltam NaNO_3 és 1 csepp tömény kénsavval eldörzsölve s KOH alkoholos oldatával tútelítve, a rózsaszínbe játszó oldat színképében két jellegző elnyeletési sáv jelentkezik, az egyik a C és D között $\lambda = 617 \mu$, a másik a D és E között $\lambda = 565 \mu$ hullámhosszal.

Jellemző színképet kaptam a *strychnin*-re is, ha azt tömény kénsavban oldva, az oldatba kis káliumbichromátkristálykát tettem. Az ibolyaszínű oldat színképe egy elnyeletési sávot mutat a b és F vonalak között $\lambda = 507 \mu$ középértékkel; a színkép kékszínű mezeje látható.

Az anyarozsból ammoniumhydroxidossal alkohollal kioldott *sclererythrin* is jellemző színképet ad. A színkép 2 sávja közül az egyik a D és E között $\lambda = 567 \mu$, a másik közvetlen E előtt áll $\lambda = 532 \mu$ hullámhosszal.

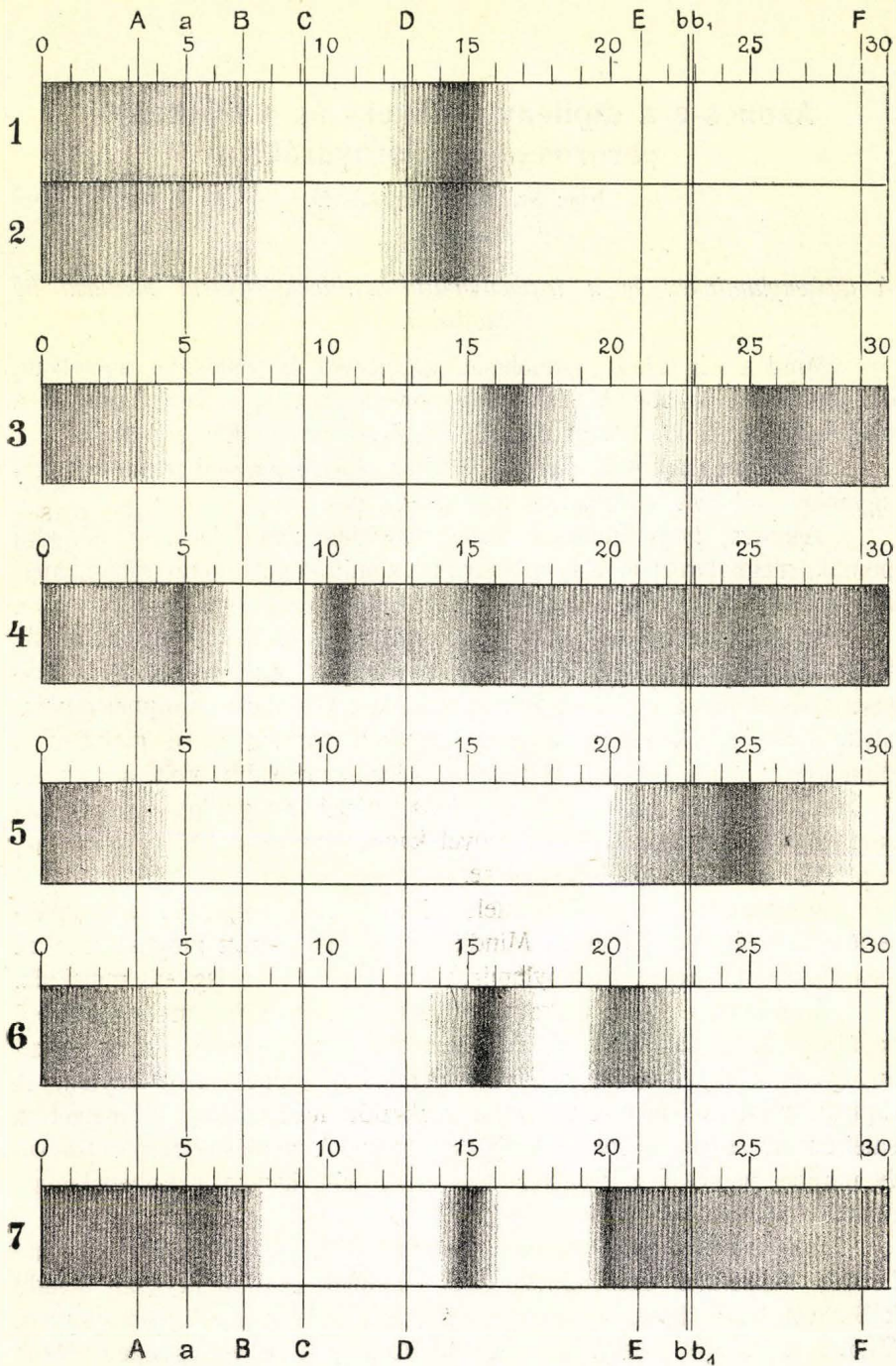
Ehhez hasonló színképet mutat a digitálin és a digitális tinktura tömény kénsavban, FeCl_3 -dal. A színképben 2 elnyeletési sáv mutatkozik 571μ és $\lambda = 535 \mu$ hullámhosszal. A színképnek úgy az ibolya, mint a vörös vége sötét.

Vizsgálataimat a többi alkaloidra is kiterjesztem, ha jelenleg visszatérő szemgyöngeségem megszűnik.

Az eredményeket e lapban fogom közölni.

Színes alkaloidreakciók színképei:

| Alkaloid | Reakció | A színkép hullámhossza μ -ban |
|---------------------------------------|---|--|
| 1. Morphiur, Opium tinct. | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H} \cdot \text{CHO}$ | $\lambda = 574 \mu$ |
| 2. Codein. Dionin. Heroin. Apomorphin | „ | $\lambda = 575.5 \mu$ |
| 3. Verátrin | „ | $\lambda_1 = 558 \mu$ $\lambda_2 = 503 \mu$ |
| 4. Atropin. | Flückiger szerint | $\lambda_1 = 617 \mu$ $\lambda_2 = 565 \mu$ |
| 5. Strychnin | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{kal. bichrom.}$ | $\lambda = 507 \mu$ |
| 6. Sclererythrin | $\text{H}_3\text{N} + \text{alkohol}$ | $\lambda_1 = 567 \mu$ $\lambda_2 = 532 \mu$ |
| 7. Digitálin | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_3$ | $\lambda_1 = 571 \mu$ $\lambda_2 = 535 \mu$ |



1. Morphiun. 2. Codein, dionin, heroin, apomorfin, opium-tinktúra. 3. Verátrin.
 4. Atropin. 5. Strychnin. 6. Anyarozs ammoniumhydroxidós borszeszes oldata (scler-
 rythin). 7. Digitálin.

Azonos-e a diphenylaminkék- és a triphenylpararosanilinchlorhydrát?

Irta: Sz. Szathmáry László.

(Vége.)

A diphenylaminkék és a triphenylpararosanilinchlorhydrát bomlása hő hatására.

Mind a két festék platinalemezen, vezetett hő hatására, megolvad, de rögtön el is bomlik. Olvadáspontmeghatározási eljárás szerint a diphenylaminkék körülbelül 235 C⁰-on olvad és egyúttal bomlik is.

A diphenylaminkék hevítés közben kőrisbogárzöld színt vett fel; ugyanígy változott a triphenylpararosanilin is.

Tekintve, hogy mindkét festék aránylag már alacsony hőfokon bomlik, meghatároztam a bomlástermékek minőségét, mennyiségét, mert azt vártam, hogy érdekes adatokat kapok a két festék szerkezetére nézve.

A meghatározásokat úgy végeztem, hogy U-alakú csőben, ismert súlyú festéket, olajfürdőn, 360 C⁰-ig hevítettem. Minthogy a tájékoztató kísérletekből tudtam, hogy a bomlástermékek között első a diphenylamin, olyan oldószert kerestem, a mely nehezen párolog és a melyben a diphenylamin jól oldódik. Céljaimra legalkalmasabb volt az anilin. Azért az U-csővet anilinnal telt golyós csővel, ezt pedig tömény kénsavval telt Varrentrapp-Will-féle csővel kapcsoltam össze, hogy a kénsav, a netalán elszálló anilint megkösse.

A készüléken állandóan meleg levegő hatol át, hogy a bomlástermékek tovább terelődjenek. Mindkét festékkel végzett meghatározások szerint, 360 C⁰-on, a diphenylaminmennyisége közelítőleg egy molekula.

Az U-alakú csőben visszamarad valami barna színű anyag, melyből azonban víz semmit, alkohol, éter, benzol valami gyengén barna színű anyagot old ki, mely úgy látszik tisztátalan diphenylazophenylen. A diphenylamin felismerésére azt a reakciót használtam, a melyet a salétromsav felismerésére szoktak alkalmazni. A bomlástermék kénsavval és nitráttal nemcsak kék színeződést idézett elő, hanem a diphenylaminreakció alkalmával jellemző szag is érezhető volt.

Érdekesebb e két festéknek az a változása, a melyet vákuumban való hevítés alkalmával szenvednek. Ezek tanulmányozására nehezen olvadó káliscsővet használtam, melynek egyik végét golyóalakúra forrasztottam. Miután a levegőt belőle jól kiszivattyúztam, a golyót gyenge vörös izzásig hevítettem fel. Melegítésre először a diphenylamin gőze jelent meg s a cső hidegebb részeire rakódott le. Ezenkívül azonban diphenylazo-

phenylen és pararosanilin volt kimutatható. A diphenylazophenylen főleg a szenes maradékból vonható ki alkohollal; a pararosanilin a kissé szublimált részben, szép piros színében jelent meg.

A diphenylazophenylen felismerésére azt a viselkedést használtam fel, a melyet tömény sósavval szemben tanusít. Ugyanis sok tömény sósavtól piros, majd szennyes-zöld színeződésű lesz. Ezt a reakciót minden egyes esetben sikerült megkapnom.

A pararosanilin felismerésére pedig azt a változást használtam fel, a melyet savak és lúgok idéznek elő.

Mind a diphenylaminkék, mind a triphenylpararosanilinchlorhydrát, ugyanazokat a bomlástermékeket eredményezi.

Carbinolok előállítása.

A következőkben leírom, hogy e két festékből miként állítottam elő a karbinolt.

Említettem, hogy a piridin mind a két festéket jól oldja. Ha piridines oldatukat csaknem forróságig melegítjük, azután nagymennyiségű vízbe öntjük, a carbinolok pehely alakjában válnak le. És pedig a diphenylaminkék inkább szürkésfehér, a triphenylpararosanilinchlorhydrát ellenben rózsapiros színű pelyhekben jelenik meg. Ha a vízzel felhígított, piridines oldatokat éterral rázzuk, akkor e pelyhek feloldódnak és választótölcser segítségével az éteres oldatot elkülöníthetjük. Az éteres oldatból a piridint, friss vízzel többször ismételt kioldással távolíthatjuk el. Az éteres oldat színe kissé barnáspiros, mely később valamivel fehérebb árnyalatot vesz fel. Ha azonban az oldatot sósavval savanyítjuk meg, akkor a kék szín ismét előáll.

A carbinolok fényen hamar változnak, kékszínűekké válnak. Ha a carbinolokat piridines oldatukban tartjuk, akkor a pelyhek hosszú időn keresztül megőrzik barna-fehéres színöket.

A carbinolokat lúgokkal is előállíthatjuk. Ha a festékek alkoholos oldatát egy csepp kálilúggal elegyítjük, a carbinolok csapadék alakjában válnak ki. A kálilúg egyesül a festékben levő chlórral, a carbinol pedig szabaddá lesz. A carbinol éterral könnyen kioldható.

A festékek viselkedése redukáló anyaggal szemben.

Mind a diphenylaminkék, mind a triphenylpararosanilinchlorhydrát redukáló anyag hatására megváltozik. Így eczetsavból zinkkel fejlesztett hidrogén hatására leukobázisokká redukálódnak. A reakció alkalmával a két festék kék színe halványabb árnyalatú lesz, végül nagyon világos kék szín jelenik meg. A leukobázisok jól oldódnak étterben, mi által a képződött zinkacetáttól elválaszthatók. A reakciós termék mind a két esetben azonos.

Következtetések.

Számos kísérleteimből a következő eredményt vonhatom le:

1. A diphenylaminkék és a triphenylpararosanilinchlórhydrát kémiai összetétele tökéletesen azonos.

2. Fizikai sajátságaikban eltérők. Így nem egyezik meg oldhatóságuk, különösen aethylalkoholban, amylalkoholban és anilinban. Csekély eltérés észlelhető elnyelési színeképükben is. Csakis ezen eltérések alapján állítható, hogy ezek a festékek isomerek.

3. Nem állja meg a bírálatot az a kijelentés, hogy a diphenylaminkék tisztátalan készítmény. Ez a jelzés inkább vonatkozhatnék a triphenylpararosanilinchlórhydrátra, a mennyiben a mellékreakció következtében származó mono- és diphenylszármazékoktól sokkal nehezebben tisztítható meg.

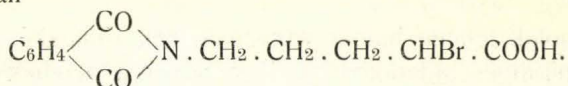
4. A két festék oldatának színe bizonyos körülmények között eltér. A triphenylpararosanilinchlórhydrát színe ugyanis mindig kissé ibolyás árnyalatú. A szín különbsége még a teljesen tiszta készítményeken is látható. Fel kell tennünk, hogy e tulajdonság, a festékek egyéni tulajdonsága, s így szintén az isomeria jelenségét támogatja.

Aminooxysavak és piperidonszármazékok új szintézise.¹

Írta: Fischer Emil és Zemplén Géza.

A berlini tudomány-egyetem chemiai intézetéből.

Egyikünk már 8 év előtt megmutatta,² hogy a δ -phtalimido- α -brómvaleriánsav-ban



a halogént könnyen lehet helyettesíteni amidcsoporttal és el lehet jutni a phtalyl- α - δ -diaminovaleriánsavhoz. Az akkor végzett kísérletek azonban, melyeknek célja az volt, hogy brómot hydroxyllal helyettesítsünk, eredmény nélkül maradtak. Hasonló nehézségekbe ütköztünk nemrég, a mikor a δ -benzoylamino- α -bromvaleriánsavat, vagy ennek *m. nitroszármazékát* igyekeztünk a megfelelő oxysavvá alakítani. Eddig csak az alkáliák hatását irtuk le, a mikor főtermékképpen prolin képződik, s az oxyvegyületet, mely talán csekély mennyiségben szintén jelen van, nem sikerült még meglegelni.³

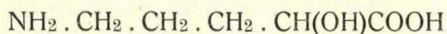
Most a calciumcarbonát hatásában olyan eljárást találtunk, melynek segítségével forró oldatban a brómot lehet hydroxyllal helyettesíteni. Nagy előny az, hogy a δ . *m. nitrobenzoylamino- α -oxyvaleriánsav* calciumsója a vizes oldatból kikristályosítható, miért is tisztítása könnyű.

¹ Kivonat a Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **42**, 4878. lapján (1909). megjelent közleményből.

² Fischer E. Ber. d. deutschen chem. Gesell. **34**, 454. (1901.)

³ Fischer E. és Zemplén G. Ber. d. deutsch. chem. Gesell. **42**, 2989. (1909.)

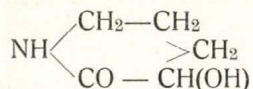
A nitrobenzoylszármazékot továbbá sósavval, vagy báriumhydroxyddal hidrolizálni lehet, s így minden nehézség nélkül a vízben rendkívül könnyen oldható, de jól kristályosodó δ -amino- α -oxyvaleriánsav



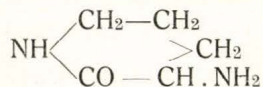
juthat birtokunkba.

Két izomer vegyületet, melyekben az aminocsoport α helyzetben van már ismerünk. Az elsőt, az α -amino- γ -oxyvaleriánsavat Fischer E. és Leuchs H. aldólból a cyanhydrinreakcióval nyerte.¹ A másik a α -amino- δ -oxyvaleriánsav, melyet Sørensen S. P. L. irt le.²

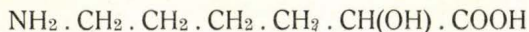
Utóbbi vegyületre az jellemző, hogy erős sósavval főzve, részben *prolinná* alakul. Ugyanezt várhattuk volna az új aminosavtól is, mely a hydroxyl- és amidcsoportot ugyanabban a viszonylagos helyzetben, de fordított sorrendben tartalmazza. A kísérlet az ellenkezőről győzött meg. Mint-hogy remélhető volt, hogy az új aminosav, mely az *ornithin* és *arginin*-nal oly szoros összefüggésben van, a proteinek bomlási termékei között előfordulhat, tanulmány tárgyává tettük, miképpen viselkedik az éterifikálásnál és e közben meglepő eredményre jutottunk. Az éterifikáció methylalkohol és sósavgáz segítségével látszólag könnyen megy végbe, mikor azonban az étert szabaddá akartuk tenni, helyette jól kristályosodó vegyületet kaptunk, melynek mennyiségi összetétele $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, az aminóoxysav anhidridje, s melyet mi a piperidonoxyzármazékának tartunk.



A szokásos nevezéktan szerint a β -oxy- α -piperidon név illeti meg. Ugyanezt a terméket az aminosav megolvasztásakor is megtaláljuk. Meggyőződünk továbbá arról, hogy a piperidont magát is elő lehet állítani a δ -aminovaleriánsavból a methyléterszármazék közvetítésével. A piperidonok ezen új és könnyű keletkezési módját sikerült kiterjeszteni az inaktív *ornithinra* is, melyből a β -amino- α -piperidont állítottuk elő:



A δ -amino- α -oxyvaleriánsavhoz hasonló módon még az ϵ -amino- α -oxy capronsavat is



előállítottuk a Braun-féle³ ϵ -benzoylamino- α -brómcapronsavból. Szintén vízben könnyen oldható, de jól kristályosodó vegyület. A valeriánsavszármazéktól az éterifikálás alkalmával tanúsított viselkedésében különbözik, a mennyiben nem kaptunk belőle olyan laktámot, mely a Gabriel és Maas⁴ ϵ -amino-normalcapronsav anhidridjének megfelelő összetételű vegyület volna.

Végül Göddertz A. úr felszólításunkra hasonló eljárással jutott a γ -phtalimido- α -brómvaicsavból a vele kapcsolatos oxyszármazékhoz.

¹ Ber. d. deutschen chem. Ges. 35, 3787. (1902.)

² Compt. rend. des trav. du lab. de Carlsberg. Kopenhagen 6, 137. (1905.)
Lásd továbbá Chem. Centralblatt 1905, II. 399.

³ Berichte der deutschen chem. Ges. 42, 839. (1909.)

⁴ Ber. der deutschen chem. Ges. 32, 1270. (1899.)

A calciumcarbonátot előnyösen felhasználhatjuk a közönséges α -brómsavaknak oxyvegyületté való átalakítására is. Meggyőződünk erről az α -brómpropionsav, isovaleriánsav, isocaprónsav, és hydrofahéjsav esetében. Mindig megkaptuk az oxysavat, a termelés pedig 70 és 90% között változott. Az α -brómpropionsav esetében ugyanezt még könnyebben érhetjük el zinkoxiddal, mert tudvalevőleg az inaktív tejsav zinksója jól kristályosodik.

A calciumcarbonát alkalmazása halogén megkötése czéljából nem új. Emlékeztetünk dihalogénszármazékoknak aldehidekké és ketonokká való átalakítására calciumcarbonát és vízzel való főzés segítségével. Ugyancsak jó szolgálatokat tett már a calciumcarbonát fejlődő haloídsavak megkötésénél, például az *acetal* brómozása,¹ vagy az acetón chlorozása² alkalmával.

A mi esetünkben természetesen az oxysav létrejöttét a calciumsó keletkezése előzi meg.

Halogénsavaknak oxysavvá való átalakításáról forró víz, vagy változó mennyiségű különféle alkália segítségével sok régebbi adat áll rendelkezésre. Legalaposabban *Lossen*³ tanulmányozta a halogén zsírsavak esetében a reakziót. A calciumcarbonátot azonban úgy látszik se ő, se pedig elődei nem próbálták ki. Ellenben egyes esetben használtak magnézium-, vagy zinkoxidot.

Tekintve, hogy *Lossen* és tanítványai alkáliák helyes adagolásával nagyon szép eredményeket értek el, kérdés, hogy a közönséges oxysavak készítéséhez előnyösen lehet-e a calciumcarbonátot alkalmazni. Jó szolgálatokat fog tenni azonban a módszer olyan esetekben, a melyekben különös okokból az oldatnak a kísérlet folyamán közömbösnek kell maradnia. Azonkívül tekintetbe veendő az is, hogy némely oxysav calciumsója jól kristályosodik, s azért alkalmas a vegyület leválasztására.

A kísérletek részletes leírása valamint az új aminosavak és piperidonok jellemzése az eredeti szövegben található.

A cellulózra vonatkozó ismereteink fejlődése az utóbbi években.

Irta: *Dr. Fodor Andor.*

1. Növényélettani kutatások.

A XIX. század elején a cellulóz kémiai kutatása általában a növényélettani búvárkodással volt összekötve. *Braconnot*⁴ fölfedezte, hogy fából, meleg savak hatására, cukor keletkezik. *Payen*⁵ azt tapasztalta, hogy a tiszta növényi sejtanyag olyan anyagot tartalmaz, a melynek kémiai összetételét $C_6H_{10}O_5$ képlet fejezi ki, és a melyet ő „cellulóz“-nak nevezett el. *Schleiden*⁶ azonban vizsgálatai nyomán már ahhoz az eredményhez jutott, hogy több cellulózfaj van és további kísérletek bebizonyították, hogy a cellulóz hidrolites elbontásakor nem minden esetben keletkezik szőlőcukor,

¹ *Fischer E.* és *Landsteiner K.* Ber. der deutschen chem. Ges. 25, 2551. (1892.)

² *Fritsch P.* Ber. d. deutschen chem. Ges. 26, 597. (1893.)

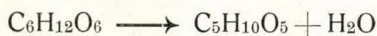
³ *Liebigs Annalen d. Chem.* 300, 1. és 342, 112. (1905.) Ebben a régebbi irodalmi adatok is össze vannak gyűjtve.

⁴ *Ann. chim. phys.* 1819, 172.

⁵ *Ann. sc. nat.* [2], 2, 21 (1839), *C. r.* 10, 941 (1840).

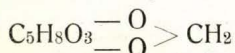
⁶ *Flora*, 1842, 237.

hanem hogy egyes cellulózfajok galaktózt létesítenek,¹ sőt más kutatók² ugyan-ezen az úton pentózt, mint xylózt és arabinózt is ismertek fel a hidrolites bontás termékei között. Schulze és Tollens megmutatták, hogy az úgynevezett pentozánok és galaktánok (tehát pentózok, illetőleg galaktóz anhidridalakú vegyületei) nagyon elterjedt sejtanyagalkotórészek, Reiss³ pedig azonkívül mannózt is talált néhány sejtanyag hidrolites elbontásakor. Schulze és Winterstein⁴ a természetben előforduló cellulózfajokat két főcsoportra osztotta, úgymint a *valódi cellulózok* és a *hemicellulózok* alfajára. Szigorú határvonal azonban e két csoport között nincsen, mert ezt a csoportosítást csak az az ellenállóképesség szabja meg, melyet valamely cellulózfaj, hidrolizáló szerek, pl. híg savak és bázisok hatására tanúsít. Természetesen találkozunk számos átmeneti fajjal is, azonban a valódicellulózok abban különböznek a hemicellulózoktól, hogy ilyen szerekkel szemben sokkal ellenállóbbak, erősebb hatásra pedig rendszeren glükózt, de némelykor pentózt, sőt, bár ritkábban mannózt is létesítenek.⁵ A hemicellulózok ezzel szemben sokkal bomlékonyabbak s már 5 százalékos nátronlúgoldatban feloldódnak, híg savakkal pedig, súlyuk 50 százalékból szőlőcukor, galaktóz, mannóz és pentózok keletkeznek. A legellenállóbb cellulóz a gyapot; ipari célokra, mint a cellulóznitrátok és más éterek előállítására csak gyapotcellulózt használnak. Hidrolites bomláskor a gyapot cellulóz majdnem kizárólagosan szőlőcukorrá alakul át, tehát úgy viselkedik, mintha molekulahalmazza glükózcsoportokból keletkezett volna. Egyes hidrolites folyamatoknál keletkezik ugyan pentóz is, bár csekély mennyiségben, de kérdés, vajjon a pentózcsoport mint olyan benn volt-e már a cellulóz molekulahalmazában vagy pedig csak elbomláskor jött-e létre az által, hogy a glükózból víz vált ki



átmenet értelmében másodfokúlag keletkezett.

Találhatók továbbá olyan növényi cellulózfajok is, a melyek *furoidokat* tartalmaznak. Ezek a testek a fentemlített pentozánoktól ugyan teljesen különbözők, utóbbiakkal mégis megegyeznek abban a közös tulajdonságban, hogyha híg savakkal desztilláljuk őket, *furol* keletkezik.⁶ Míg Tollens és és tanítványai⁷ a furoidokat az oxiczellulózok sorába osztották be, addig Cross és Bevan szerint a furoidok pentóz-monoformalakok voltak, pl.



Még sokkal bonyolultabbá vált ismeretünk a növényi sejtanyagokról Cross és Bevan,¹⁰ továbbá Baly és Charley¹¹ felfedezései követ-

¹ Muntz, C. r. 94, 453 (1882); C. r. 102, 624, 681 (1885), Schulze és Steiger B. 20, 290 (1887).

² Koch, B. 20, 145 (1887), Ann. 254, 304 (1886), 260, 289 (1889).

³ Inaug.-Diss. Erlangen (1889). B. 22, 609 (1889).

⁴ Schulze, B. 23, 2579 (1890), 24, 2777 (1891); Zeitschr. für physiolog. Chemie 19, 38. Winterstein, u. i. 17, 391. Gilson, Chem.-Ztg. 19, 1465.

⁵ Lásd Ernst, Chem. Centralbl. 1906, I. 1581.

⁶ Cross és Bevan, Chem. News 65, 77 (1892), 71, 68, 121 (1895). Amer. Chem. Journ. 17, 206. Cross és Bevan, Beadle és Smith B. 28, 1940, 2604 (1895), 29, 1457 (1896), 26, 2520 (1893).

⁷ Zeitschrift für angew. Chem. 1896, 746. B. 30, 2577 (1897), 35, 1466 (1902), Chem. Zentralbl. 1897, 613, 1898, II. 967.

⁸ B. 28, 1945 (1895).

⁹ B. 28, 922 (1895). Chem. News. 71, 226 (1895).

keztében, mert ezek a kutatók olyan cellulózfajokat is találtak, a melyek pentozánokat és furoidokat tartalmaznak egymás mellett. Ilyen anyag például a fában tartalmazott *lignocellulóz*.

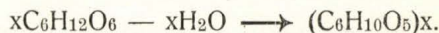
Ujabbán Cross és Beva¹ azt a felfogást képviselik, hogy a furoidok nem pentózból származnak, hanem a növény keto-hexóz — pl. levulóz, gyümölcscukor — tartalmából, mely Lobry de Bruyn tapasztalatai szerint könnyen áll elő bizonyos körülmények között aldohexózból, vagyis a növénybeli glükózból. Cross és Beva² ezen nézetükkel a később tárgyalandó Fenton-féle reakcióra támaszkodnak, mely szerint levulóz alkalmas körülmények között furolszármazékká alakulhat át.

A növényélettani kísérletezésnek köszönhető továbbá Schweitzer³ ama felfedezése 1857-ben, hogy rézoxidammonias oldat a kolloidális cellulózt és az egyéb hasonló testeket feloldja. Fremy³ és Payen,⁴ kik ezt a jelenséget bővebben tanulmányozták, rézoxidammonias oldatot kémszer gyanánt használtak cellulóz és több más szénhidrát felismerésére. Míg az előbbi feloldódott, addig pl. keményítő egy oldhatatlan vegyületté duzzadt fel. A cellulóz rézoxidammonias oldata ma a műselyemgyártás terén fontos szerepet visz, a mennyiben az oldatot, megállapított átmérőjű hajszálnyílásokon keresztül híg sósavba (vagy újabbán lúgba) nyomják, mely az oldatból a cellulózt vékony, selyemfényű fonál alakjában regenerálja, a rezet és az ammoniát pedig feloldja.⁵

Tudományos munkát a cellulóz rézoxidammonias oldatáról eddig még nem közöltek ugyan, de azt tudjuk, hogy nem az eredeti cellulózt találjuk meg a megsavanyosítás után, hanem egy elbontott, tehát kisebb molekulájú cellulózt, jobban mondva cellulóz-származékot, mely gyakorlati célokra az eredeti fonál tulajdonságaihoz közel áll. A cellulóz t. i. molekulája részleges elbontása nélkül semminemű kémszerben nem oldódik fel. Minthogy közömbös szert, melyben a cellulóz oldódnék, nem ismerünk, bármelyik feloldása *nem pusztán fizikai, hanem kémiai természetű is*, melynél a kolloidális cellulóz óriási, máig még biztosan nem ismeretes nagyságú molekulahalmaza, ha csak részben is, elbomlik és kisebb halmazzá alakul át. A következőkben vissza fogunk még térni ehhez az általános törvényszerűséghez.

2. A cellulóz fontosabb összetett étereí és szerkezete.

Payen felfedezésétől Eder⁶ osztrák chemikus fellépéséig a cellulóz-molekula képlete általánosan $(C_6H_{10}O_5)_x$ volt és ezt úgy értelmezték, hogy a cellulóz czukormolekulák $(C_6H_{12}O_6)$ sokszoros kondenzációja révén képződik:



Utóbbi azonban megkétszerezte ezt a $C_6H_{10}O_5$ -képletet, mely úgy szólván a cellulóz molekulahalmazának *egysége*, még pedig azon oknál fogva, hogy az általa számban kibővített cellulóznitrátokat, tehát a cellulóz salétromsavas étereit képletben kifejezhesse. Eder előállított t. i. 5 különféle

¹ Researches on Cellulose, 8. old., London 1900.

² Journ. für prakt. Chem. 72, 109 (1857), 76, 344 (1859).

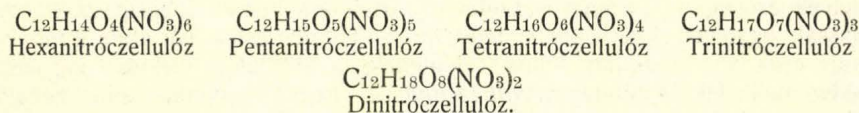
³ C. r. 48, 202, 275, 667 (1859). 6. C. r. 48, 67 (1859).

⁴ Despaissis, francia szabad. 203,741 (1890).

⁵ Pauly (Fremery és Urban) német szabad. 98,642 (1897).

⁶ B. 13, 176 (1880).

ért, melyeket chemiai egyedeknek tekintett és a $C_{12}H_{20}O_{10}$ képlet segítségével következőképpen jelölt:



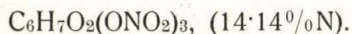
Ezeket a termékeket Eder úgy készítette, hogy a több NO_3 -t tartalmazó étereket fokozatosan alkoholos kálilúggal szappanosította. Már ebből is sejtethjük, hogy e közben az eredeti cellulózmolekula nagy változásokon mehetett át és nem is csodálkozunk Eder-nek azon az eredményén, hogy a dinitrócellulóz további elszappanosítása nem egy mononitráthoz, hanem *alacsony oxysavakhoz* vezetett. Eder hexanitrócellulózában $13\cdot74$ — $13\cdot91\%$ nitrogén volt, holott a számított nitrogéntartalom $14\cdot14\%$ lett volna. Ezt a legtöbb NO_3 -t tartalmazó terméket ($13\cdot74$ — $13\cdot91\%$ a nitrogéntartalom) bizonyos összetételű kén- és salétromsaveleggyel (röviden nitrálási elegy) állította elő gyapotcellulózból.

Vieille¹ még ezen felül is megszaportotta a salétromsavas éterek számát és ezért a $C_{24}H_{40}O_{20}$ képlethez folyamodott, melyet Lunge és tanítványai, Weintraub és Bébié² is elfogadtak, midőn a cellulóznitrátokat ipari célokra való alkalmazhatóságuk céljából tanulmányozták. Vieille egy $13\cdot4\%$ nitrogént tartalmazó étert állított elő és ő, valamint Vignon ezt a „hendekanitrócellulóz“-t tartották a legtöbb (NO_3)-t tartalmazó termékeknek.

Berl és Klaye³ utóbbi időben rámutattak arra az okra, mely megakadályozza a számított $14\cdot14\%$ nitrogéntartalom elérését; ez abban rejlik, hogy a nitrálási elegyben *reversibilis* reakció megy végbe és az egyensúlyi helyzet véletlenül a hendekanitrócellulóznál van. Ezt a felfogást az is bizonyítja, hogy ha Hoitsema⁴ módja szerint salétromsav-anhidriddel (N_2O_5) dolgozunk, a víz tökéletes kizárása mellett, a számított $14\cdot14\%$ nitrogéntartalmat nagyon megközelítjük. Lunge ennél az eljárásnál $13\cdot87\%$ nitrogént ért el és a termék teljesen állandó volt, míg a kénsav-salétromsav-eleggyel előállított és $13\cdot92\%$ nitrogént tartalmazó éter, bomlékonynak (robbanékonynak) mutatkozott.

Ennek az a magyarázata, hogy a savkeverék a cellulóz molekuláját részben elbontja és midőn kisebb molekulasúlyú alkotórészek halmazainak, esetleg szőlőcukornak nitrátjai keletkeznek, melyek könnyen robbanók.⁵

Ezekből az adatokból következik, hogy az eredeti cellulózmolekula egységében, $C_6H_{10}O_5$ -képletben, összesen három hydroxylcsoportot helyettesíthetünk savmaradékkal:



A $C_{24}H_{40}O_{20}$ -képletet csak tanítási szempontból alkalmazták, mert ez éppen elegendő a máig ismeretes, *el nem bontott* molekulájú cellulóz különböző nitrálási fokainak *stöchiometriai* értelmezésére. Óvakodnunk

¹ C. r. 94, 132 (1882).

² Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 144, 1901, 513.

³ Zeitschr. f. gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen 2, 403 (1907).

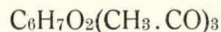
⁴ Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 173 (1898).

⁵ Lásd Will u. Lenze B. 31, 68 (1898).

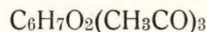
kellene azonban attól a hibától, hogy az eredeti, el nem bontott cellulóz-molekula étereit és a már egyszerűbb halmazatú cellulóz származékait, melyek esetleg a nitrogén százalékos tartalmára nézve megegyeznek egymással, ugyanazzal a képlettel fejezzük ki. Többen estek már abba a hibába, hogy csak a nitrogéntartalomra tekintettek, a cellulózmolekula nagyságát pedig mellőzték és minden *nitrált cellulóz*-t „hexa“- , „penta“- stb. cellulóz névvel jelölték meg, holott esetleg a nitrát, molekulájára nézve közelebb áll a szőlőcukorhoz, mint az eredeti cellulózhoz. Ez a helytelen elnevezés sok bonyodalmat okozott már a cellulóz irodalmában.

Míg a kevés vizet tartalmazó savval cellulózból előállított cellulóz-nitrátok, a mint ez a lőgyapot és a kolloidumgyapot gyártásánál történik, Berl és Klaye¹ kutatásai nyomán alig változott cellulózmolekula származékai, addig a több vizet tartalmazó savval, vagy lúg használatával előállított, több NO₃-t tartalmazó termékből előállított, kevesebb nitrogéntartalmú éterek ugyanezen vizsgálatok szerint, hidrolízis következtében többé-kevésbé elbontott molekula vegyületei. Ez utóbbiak tehát a következőkben tárgyalandó hydro- illetőleg oxycellulózok salétromsavas étereit. Az ilyen készítmények organikus oldószerekben (ú. m. éter és alkohol elegyében, avagy acetonban) nagyon könnyen oldódnak, és ezeknek az oldatoknak belső surlódása (viszkozitása) az elbontás növekedtével arányosan fogy. A belső surlódás viszkoziméterrel mért viszonylagos értékei megközelítő képet nyújtanak az eredeti molekulánagyság változásáról.²

A *cellulóz eczetsavas étereiről*, vagyis a cellulózacetatokról (acetylcellulózok) végzett kutatásnak szintén az a végeredménye, hogy legfeljebb három hydroxycsoportba helyettesíthetünk eczetsavmaradékot:



Ezeket a testeket Cross és Bevan³ fedezték fel, kik eredetileg azt találták, hogy a cellulóz C₆H₁₀O₅-molekulaképletébe összesen négy acetyl-csoportot lehetséges behelyettesíteni, úgy hogy ez a felfedezés sehogy sem egyezett a salétromsavas étereken tapasztalt törvényszerűséggel, mely szerint a maximális helyettesítés C₆H₁₀O₅-képletre számítva, három savmaradék volt. De csakhamar megdöntötte Cross és Bevan állítását *Farbwerke Bayer* (Eichengrün-féle szabad.),⁴ hol ugyanis az acetylcellulóznál is a salétromsavas éterekkel tökéletesen megegyező viszonyokat találtak, úgy hogy a maximális helyettesítést itt is



képlettel fejezhetjük ki.

Green,⁵ Ost,⁶ továbbá Perkin⁷ és újabban Berl és Smith⁸ kísérletei ez utóbbi tényt megerősítették, Cross és Bevan tévedését pedig

¹ Loc. cit.

² Vessd össze: Saphoshnikow, Zeitschr. f. gesammte Schiess- und Sprengstoffwesen 1, 453 (1906); Rassow u. Bongé, Zeitschr. f. angew. Chemie, 21, 732 (1908); Kullgren, Zeitschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 3, 136 (1908).

³ D. R. P. 85,329 (1894), 86,368 (1895).

⁴ D. R. P. 159, 524.

⁵ Zeitschr. f. Farb. u. Textilchemie 3, 97 (1904).

⁶ Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 992 (1906).

⁷ Journ. Chem. Soc. 89, 811 (1906).

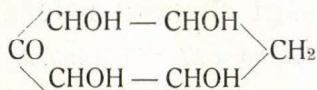
⁸ B. 40, 903 (1907).

azzal magyarázhatjuk, hogy kísérleteikhez nem gyapotcellulózt, hanem „viszkóz-selyemből“ (ez a cellulóznak eddig ismeretlen összetételű xanthogén-savas étere, melyet szintén Cross és Bevan fedeztek fel) regenerált cellulózt használtak, melynek molekuláját ezek a kutatók az eredeti cellulóz molekulájával azonosnak tekintették. De éppen az acetyltermék ez által helytelenül levezetett képlete szolgálhatott oktató példa gyanánt arra nézve, hogy a származékaiból visszanyert „cellulóz“ nem az eredeti anyag, melynek típusa a gyapotcellulóz; még pedig azért, mert előbbi molekulája felbomlott, vagyis mint alantabb látni fogjuk, a kondenzáció által előbb lekötött hydroxylcsoportok részben felszabadulnak és így több acetyl csoport, illetőleg egyéb savmaradék behelyettesítése lehetséges.

Az a két fontos körülmény, hogy egyrészt a cellulóz tökéletes hidrolites elbontása végeredményben hexózt (még pedig legnagyobb részét szőlőcukrot) eredményez, másrészt pedig magas kolloidális molekulahalmazába, melynek egysége $C_6H_{10}O_5$, legfeljebb három savmaradékcsoportot helyettesíthetünk be, ahoz a felfogáshoz juttat bennünket, hogy a cellulózmolekula glükóz-molekulákból keletkezik, melyekben az öt eredeti (OH)-csoport közül kettő anhidridalakú kondenzáció következtében részt vesz a cellulózmolekula létesítésében s csak a megmaradt három hydroxylcsoport helyettesíthető savmaradékkal. Az eredeti molekula elbontását hidrolízis idézi elő (l. a következő fejezetet), melynél az anhydridszerű kötések részben felbomlanak, úgy hogy előbb négy, utóbb pedig öt hydroxylcsoport szabadul fel s működhetik közre az éter létesítésében. Az a magyarázat, hogy az eredeti cellulózmolekulában holmi térbeli körülmény hátráltatja több mint 3 hydroxylcsoport helyettesítését savmaradékkal, azzal utasítható vissza, hogy a gliczerin, továbbá hexózok és biózok (pl. szőlőcukor, ill. nádcukor) legmagasabb nitrálási fokai nagyon könnyű szerrel állíthatók elő.¹

Ezzel a felfogással szemben Cross és Bevan² azt a nézetet vallják, hogy a cellulóz magatartása nem aldehid-, hanem inkább ketonszerű. Bizonyítékul Will és Lenze¹ dolgozatait használják fel, melyekben rámutattak arra, hogy a ketózok (pl. gyümölcscukor) salétromsavas éterei sokkal állandóbbak, mint az aldózok (pl. glükóz) nitrátjai és hogy ezért a cellulóz, melynek salétromsavas éterei nagyon állandók, ketőzjelleműnek mutatkozik. Ámde nem sokkal észszerűbben magyarázható-e meg a cellulóznitrátok állandósága a rendkívül nagy molekulahalmaz segítségével?

Cross és Bevan fenti hipotézis álláspontjára támaszkodva, a „cellulózegység“ tulajdonságait a következő ketonalakú képlettel akarják ábrázolni:

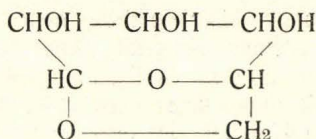


Ez a képlet már azon oknál fogva is helytelen, mert általánosan bebizonyították, hogy a cellulóz molekulájában legfeljebb 3 szabad (OH)-csoport van jelen.

Vignon szerint a cellulózmolekula a következő csoport (egység-csoport) halmazából épül fel:

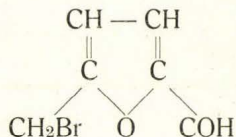
¹ Will u. Lenze, loc. cit.

² Researches on cellulose, 1895—1900. Proc. Chem. Soc. 17, 22 (1901).



Ebben a képletben a szabad hydroxylcsoportok száma három; továbbá Will¹ ama fontos tapasztalatát tolmácsolja, mely szerint a cellulóznitrátok elbontása lúgos közegben oxypyroborkósavat — COOH . CO . CH₂OH — eredményez.

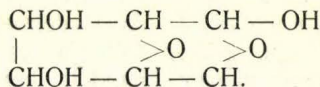
Fenton és Gostling² azt találták, hogy ketoncsoportot tartalmazó szénhidrátok (ketózok, pl. gyümölcscukor, szorbóz, nádcukor stb.) aldózokkal ellentétben abszolút éteres hidrogénbromidoldattal ω -brommethyلفurfurolt adnak:



E reakció értelmében a cellulózmolekulában szintén ketőzcsoportokat kell felvennünk, mert előbbi 33 százalékot alkot ebből a furfuroltermékből hidrogénbromid éteres oldatával, s mellette csak kis mennyiségű szőlőcukor keletkezik, a cellulóz súlyának 40 százaléka pedig eddig ismeretlen testké alakul át.³

Ha Fenton reakciója biztos módszer ketőzok felismerésére, akkor nehezen egyeztethető össze a cellulóz furfurolreakciója azoknak a kutatóknak a tapasztalatával, kik a cellulóz hidrolizisekor savanyú közegben csaknem mennyiségi pontossággal szőlőcukrot, azaz aldohexózt találtak.

Green⁴ a cellulózt a következő egységcsoport halmazával magyarázza:



Láthatjuk, ez a képlet a glükóz egyik belső anhydridje lenne, tehát rejtett aldehid jelleme van. (Folytatása következik.)

Mezőgazdasági kémiai referátumok.

Rovatvezetők: 'Sigmund Elek és Windisch Rikárd.

Miként módosítják más vegyületek vagy trágyák a csontliszt hatását. Uchiyama S. Ismeretes, hogy a calciumcarbonát a csontliszt trágyahatását lerontja. Szerző hasonlót tapasztalt a magnézitról. A gipsz a csontliszt hatását előmozdította. A kénsavas ammonium is kedvez a csontliszt hatásának, holott a nátriumnitrát hatását csökkenti. A káliumsók közül a

¹ B. 24, 400 (1892).

² Journ. Chem. Soc. 1901 361; továbbá Kiermayer, Chemikerzeitung 19, 100 (1895) Brown u. Morries, Journ. Chem. Soc. 1893, 604.

³ Gostling, Proc. Chem. Soc. 18, 250. Journ. Chem. Soc. 1903, 190.

⁴ Zeitschr. f. Farb. u. Textilchemie 3, 97 (1904), u. i. 107 és 309. old.

carbonát a csontliszt foszforsavját oldja, valószínűleg azért, mert kálium-foszfát képződik.

(*Bul. Imp. Cet. Agr. Expt. Sta. Japan 1. (1907) Nr. 2. pp. 105—120.*
Exp. Stat. Record. 19. k. 12. f. 1123 o.)

A szicíliai sumac hamisításának felismerése. Veitch E. P. és Howard B. J. Az északamerikai Egyesült-Államok földmivelésügyi miniszteriumának kémiai osztályán 1905-ben 138, 1907-ben 53 szicíliai sumac néven bevitt cserző anyagot vizsgáltak meg. Ezek közül 1905-ben 41%, 1907-ben 25% a Pistacea lentiscus levelével volt hamisítva. A tiszta sumac a Rhus coriaria leveleiből állott és hamisítás céljából csak ritkábban keverték hozzá a szárrészeket. A hamisított sumac 2—7%-kal kevesebb csersavat tartalmazott, mint a tiszta sumac és kivonata sötétebb színű. Ezért a világos színű bőrök cserzésére nem jók, mert a vele cserzett bőr a levegőn megbarnul, vagy megvörösödik. A hamisítást legbiztosabban a mikroszkópos vizsgálat deríti fel. Szerző tapasztalatai alapján bizonyos egyszerű fizikai vizsgálattal a mikroszkópos eljárást helyettesíthetjük. A szárított anyag színe jellemző: a tiszta sumac színe szárítás közben alig változik sötétebb sárgára, holott a lentiscussal kevert sumac megsötétedik és piszkos barna színt ölt. A vizes oldat színe is használható ismertető jel. A Proctor-féle brómvizes eljárás nem bizonyult megbízhatónak, mert brómvízzel telítve nemcsak a hamisított, de a tiszta sumac is megzavarosodik.

(*U. S. Depart. Agric., Bur of Chemistry-Bul. Nr. 117.*)

Húskivonatok és hasonló készítmények kémiai összetétele és vizsgálati módja. Bigelow W. G. és Cook F. C. Szerzők az amerikai piacon forgalomba hozott húskivonatok és hasonló készítményeket tanulmányozták. Röviden ismertetik a különféle termékek készítési módját és jellemző sajátságait. Ezek alapján következő csoportokat különböztetnek meg:

1. Szilárd húskivonat, mely húsnek forró vízzel való kivonata, vakuumban bepárologatva. Legkevesebb 75% száraz anyagot, maximum 27% összes hamút, maximum 12% konyhasót, maximum 0.6% zsírt és legalább 7% nitrogént tartalmaz. A nitrogéntartalmú anyagoknak legalább 40%-a úgynevezett húsbázisokból áll és ebből legalább 10% kreatin és kreatinin.

2. A folyékony húskivonat összetétele az előbbiétől csak abban különbözik, hogy nincs annyira besűrítve, de benne legalább 50% száraz anyag van.

3. Húslének minősítik a húrostokból kisajtolt levét, melyet esetleg alacsony hőmérsékleten besűrítenek, a nélkül, hogy a lében oldott fehérjék megalvadjanak. A száraz anyag legfennebb 15% összes hamút és 2.5% konyhasót, 2.4% P₂O₅-t és legalább 12% nitrogént tartalmaz. Ebből legalább 35% megalvadó fehérje és a húsbázisok mennyisége nem több 40%-nál.

4. Azokat az árukat, a melyek e fenti határértékektől eltérnek, a „különféle készítmények“ csoportjába osztották. A kémiai vizsgálat következő anyagokra terjeszkedett ki, ú. m.: nedvesség, hamú, szerves és szervetlen foszforsav, savtartalom tejsavra átszámítva, oldhatatlan és megalvadó fehérjék, proteozok és peptonok, gelatin és a gelatin bomlástermékei, összes húsbázisok, kreatin és kreatinin, xanthinbázisok, ammonia, borostyánkősav, éteres oldat, glicerin és nitráttartalom.

Ezek közül a kreatin és kreatinin meghatározása bizonyult jellemzőnek

a húskészítményekre nézve. Ezzel különösen az élesztővonadéktól különböztethetjük meg a húskivonatot és a húskivonatnak élesztőkivonattal való hígítását is felismerhetjük. Mickó eljárását a legmegbízhatóbbnak tapasztalták. (Zeitschr. Nahr. Genussmittel, 1902. V. 193., 1903. VI. 781.) A gelatin meghatározására a trichloreccetsavas eljárással értek el a legmegbízhatóbb eredményeket. Ezt O b e r m e y e r írta le. (Zeitschr. anal. Chem. 1890. XXIX. 114.)

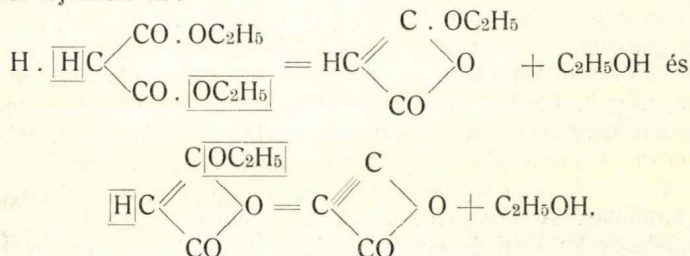
Szerzők végre röviden összefoglalják a húskivonat tápláléértékére vonatkozó ismereteket és ezek alapján végkövetkeztetésük abban domborodik ki, hogy a jó húskivonat a beteg és gyermek táplálásában hasznos lehet, mert az emésztési folyamatokat elősegíti, de semmi esetre sem minősíthetjük koncentrált tápláléknak, mert éppen nagyon kevés valódi tápláló értéke.

(U. S. Dep. of Agric., Bureau of Chemistry. Bull. Nr. 114. 1908.)

Organikus chemia.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

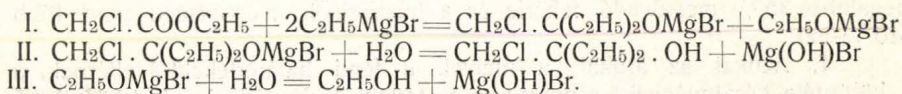
A szénszuboxid szerkezete. Michael Arthur. A szénszuboxid (C_3O_2) szerző szerint valószínűleg alkoholnak a malonsavéterből aszimmetriásan történt leválása által keletkezett, a mennyiben tapasztalás szerint a bomlás aszimmetriásan mindannyiszor bekövetkezhetik, valahányszor gyűrűszerű származékok keletkezhetnek. E felfogás szerint a szénszuboxid a β . hydroxypropionsav laktonjának volna tekinthető s keletkezése a következő egyenlettel fejezhető ki:



Ez a szerkezet összhangban állana a vegyület chemiai viselkedésével is, s szerző véleménye szerint a Diels és Wolf-féle szerkezeti képlet nem valószínű.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39. 1915—1916.

Módszer a harmadrendű halogenezett alkoholok szintézisére organomagnesium vegyületekkel. Dalebroux R. és Wuyts H. Szerzők a szintézist a következő egyenletek szerint fogantatosították:



Előállították a chlormethyl diaethylcarbinolt is, $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH})$, melynek forráspontja 20 mm. nyomás alatt 70° . Meglehetősen állandó vegyület. A β -jodtriaethylcarbinol $\text{CH}_2\text{I} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH}$, melyet szerzők szintén előállítottak és a mely jellegzetes szagú vegyület, már nem állandó.

Bull. Soc. chim. de Belg. 20, 156—158.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Berget, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbőr-kötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A viláfgorgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvényszéki kémia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Grittner, Szénelemzések. II. kiad. 3—1 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves kemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tava). 0.50 kor.

Keller, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági kémiai technológia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

Krümmel, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.

Kurländer, Földmágnességi mérések 189³/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, Achemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Targymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágoesy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyvomatú táblával és több szövegek közötti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magyar. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnymomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- 'Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissie**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
- Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 4. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei“ című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Quantitatív analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitatív analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi chemia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállításai.“ Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszereshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia“ című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának“ folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünidő kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Ilósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. MÁJUS

XVI. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos káliumferriferrocyanid keletkezéséről és némely sajátosságáról. Irta: <i>Jámbor József</i> | 65 |
| Az oxythioresorcin. Irta: <i>Dr. Szathmáry László</i> | 68 |
| A cellulózra vonatkozó ismereteink fejlődése az utóbbi években. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i> | 71 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|--|----|
| Isohexan és egy új dodekán. — A desmotropia új esetéről | 78 |
| Saponarin, jódval kékre színeződő új glükózid. — Optikailag hatékony zsírsavak keletkezéséről a természetben. — Aromás aldehidek szintézise | 79 |
| A serin új szintéziséről | 80 |

ANORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

| | |
|--|----|
| Ultraibolya fény segítségével szétporlasztott fémekből előállított kolloid oldatok. — A gyémántnak grafittá való átalakulásáról | 80 |
|--|----|

MELLÉKLET:

| | |
|---|--------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 97—112 |
|---|--------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. MÁJUS.

5. FÜZET.

A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos káliumferriferrocyanid keletkezéséről és némely sajátosságáról.¹

Irta: Jámbor József.

Dolgozat a kir. József-Műegyetem általános chemiai laboratoriumából.

Mikor azt tanulmányoztam, hogy az alkáliföldfémek káliumferrocyaniddal — és káliumferricyaniddal szemben milyen magatartást tanúsítanak, feltűnt, hogy ha magnesiumchlorid-oldatba öntöttem káliumferrocyanid-oldatot, a híg oldatok között rögtön észrevehető hatás nem volt, de hosszabb állás után az oldatból fehér porszerű csapadék vált ki. Ha tömény, meleg oldatokat használtam, közvetlenül a két oldat elegyítésekor sűrű, tejszerű zavarodás állott elő, a kiváloti test később az edény aljára ülepedett, melyet a felette álló anyaglugtól könnyen elkülöníthettem. Ez a csapadék hideg vízben nehezen, forró vízben könnyebben oldódik és nem egyéb, mint:



egyenlet értelmében keletkezett káliummagnesiumferrocyanid. Ezt a vegyületet híg savak — különösen az esetben, hogy ha előállítás után ki nem szárítjuk, hanem nedvesen használjuk — könnyen feloldják. Az oldat kezdetben egészen színtelen, azonban a bomlásnak jelét már magán viseli, mert ha megszagoljuk, rajta a hydrogencyanidnak jellemző szagát érezzük, mi az összetett cyanidnak folyamatban levő széteséséről tanuskodik. Rövid idő múlva azután a bomlásnak szemmel látható bizonyítékai is mutatkoznak: a színtelen oldat el kezd sárgulni; később zöld színűvé lesz, a nélkül azonban, hogy az oldatban kiváló részecskéket lehetne észrevenni. Több órai állás után végre az oldatban annyira előrehalad a bomlás, hogy belőle nagyon finom, csak nagyítóval észlelhető porszerű csapadék kezd kiválni. Ekkor az edény kék-zöld színben játszó dichromás keveréket tartalmaz. A kiváloti csapadék, a melytől a dichroizmus ered, részben leülepedik az edény aljára, azonban az oldat még több heti állás után sem tisztul meg teljesen. Az edény alján lévő finom por az összetett cyanidokra rendszerint használatos oldószerekben teljesen oldhatatlan és nem oldódott egyetlen közönségesen használatos oldószerben sem. Híg savakkal szemben rendkívül ellentálló; ezek még

¹ Értekezés, mely a kir. József-Műegyetem vegyész-mérnöki szakosztályához, a műszaki doktori cím elnyerése végett benyújtott.

főzésekor sem támadják meg. Visszavert fényben sötétbarnás ibolya; áteső fényben zöld színű.

Miután mintegy harmincz gramm port előállítottam és néhány elemzéssel meggyőződtem róla, hogy eddigelé ismeretlen, új vegyülettel van dolgom, elhatároztam, hogy ezt tisztán előállítom és összetételét megállapítom. E két feladat megoldását írom le a következőkben.

A káliummagnesiumferrocyanid előállítása és azonosságának megállapítása.

Mielőtt magának az új összetett cyanidnak előállításába kezdettem volna, nagyobb mennyiségű alapanyagokat igyekeztem tisztán előállítani. E végett mind a ferrocyanokáliumot, mind a magnesiumchloridot, ismételtén átkristályosítottam. Háromszori átkristályosítás után úgy a káliumferrocyanidból, mint a magnesiumchloridból, 50—60 C⁰-on telített vizes oldatot készítettem és a ferrocyanokálium oldatába addig öntöttem a magnesiumchlorid oldatát, míg a leülepedett, fehér csapadék felett álló tiszta oldat, magnesiumchlorid-oldat újabb részletétől többé nem zavarosodott meg. Ezután állani hagytam a termékeket, hogy a keletkezett csapadék leülepedjék, majd az anyalúgot leöntve, a csapadékot előbb leöntés, később szűrés útján hideg vízzel addig mostam, míg a lecesepező mosóvíz chlórreakciót nem adott.¹ A tölsérben megszikkadt csapadékot azután 100 C⁰-on megszáritottam.

Az ilyen módon előállított, lisztfinomságú port mennyiségileg elemeztem, meggyőződésül, hogy valóban vegyztiszta káliummagnesiumferrocyanid: $K_2Mg[Fe(CN)_6]$ volt a termék.

Az elemzés menetét később, az új összetett cyanid elemzésekor szándékozom részletezni.

Az elemzésem adatai:

| | Talált % | Számított % | Külömbség |
|------------------------|----------|-------------|-----------|
| [Fe(CN) ₆] | 67.58 | 67.389 | + 0.191 |
| K | 24.75 | 24.873 | - 0.123 |
| Mg | 7.78 | 7.738 | + 0.042 |
| Összesen | 100.11 | 100.000 | |
| Összes Fe | 17.84 | 17.758 | + 0.082 |

Ha a talált és a képletből számított százalékokat összehasonlítjuk, azt mondhatjuk, hogy a vizsgált anyag vegyztiszta $K_2Mg[Fe(CN)_6]$.

Elegendő mennyiségű káliummagnesiumferrocyanid állván rendelkezésemre, hozzáláthattam a végcélul kitűzött vegyületnek előállításához.

Mínthogy kisebb mennyiségű káliummagnesiumferrocyaniddal megállapítottam, hogy milyen hígítású kénsavval megy végbe a vegyfolyamat legsimábban, a célul kitűzött vegyület előállításához láthattam.

2000 cm³ vízhez 200 cm³ tömény kénsavat öntöttem és a mikor ez a vízfürdön fölmelegedett, 50 gramm káliummagnesiumferrocyanidot öntöttem bele, majd egy, az edény aljáig érő üvegszövön levegőt fújtattam az oldaton át.² A behajtott levegő, a míg a teljes oldás végbe nem

¹ Chlór a reakciót úgy végeztem, hogy előbb a mosóvízből a ferrocyanidot $Cu(NO_3)_2$ -oldattal leválasztottam, az oldatot leszűrtem és salétomsavas oldatban vizsgáltam chlórra.

² Tekintve azt, hogy a reakció lefolyásakor tetemes mennyiségű hidrogén-cyanid válik szabaddá, a kísérletet jól szellőző fülkében kell végezni.

ment, csak kavarást végezett és ugyanezt a célt szolgálta akkor, mikor a reakció termékeképpen az új vegyület előállott és az oldatból kiváltott. De más rendeltetése is van a levegőbehajtásnak: ezzel szállítjuk a reakcióhoz szükséges oxigént.

A káliummagnesiumferrocyanid por, a melyet előzőleg 100 C^o-on kiszáritottam, a híg kénsavban aránylag elég könnyen feloldódik. Kezdetben az oldat színtelen, azonban hamar megzöldül. Rövid idő elteltével a zöld oldatban szennyes-zöld csapadék jelenik meg, mely zöld színét késsel cseréli fel, melyből hamarosan barna színbe megy át. A keveréket kb. negyvennyolc óráig vízfürdőn melegítvén és e közben rajta levegőt hajtva át,¹ az összes káliummagnesiumferrocyanid elbomlott. Erről az által győződhetünk meg, hogy a lepített és megszűrt oldatba, — a mely egészen színtelen és legfeljebb a benne lebegő, rendkívül finom eloszlású reakcióterméktől gyengén ibolyásba játszó — ferri-chloridot cseppentünk. Ha az elbomlás befejeződött, ferri-chloridtól nem keletkezik berlinikék-színeződés. Ekkor a levegőáramot beszüntetjük és a lombikot a vízfürdőről leemelve, a csapadékot ülepedni hagyjuk. Ennek legnagyobb része egy órai állás után az edény alján összegyűl és csak az egészen finom szemecskék úszkálnak a kénsavban. Ezeknek a leülepedését be sem várva, leöntöttem az ibolyaszínű üledék fölött álló folyadékot, majd az üledéket előbb a lombikban többször leöntéssel, azután a szűrőn forró vízzel addig mostam, míg a mosóvíz kénsav-reakciót már nem adott. Ezután a tölcserén megszikkadt anyagot calcium-chlorid felett, légüres térben kb. három hétig szárítottam, majd levegőn hagytam állani, hogy éppen csak annyi nedvességet szívjon magába a mennyit a légkörből fölvehet. Ez azért volt szükséges, mert a vegyület teljesen száraz állapotban nagyon nedvesedő és ilyenkor súlya már mérés közben is változik.

Minőségi vizsgálat.

Az új vegyület minőségére már a keletkezéséből elég nagy valószínűséggel lehet következtetni. Tudhattam, hogy összetett vascyaniddal van dolgom. Csak azt kellett eldönteni, hogy az összetett gyökön kívül milyen elemek foglalnak helyet? Van-e közöttük magnesium is?

Arról, hogy a vegyületben olyan ferrumatókok is vannak, melyek az összetett vascyángyökön kívül esnek, hamar meggyőződhettem: az ibolyás színű port vízben széteszlattam és káliumhydroxyddal megbontottam. A káliumhydroxid hatására az ibolya színű por rozsdavörössé változott és fölötte sárga folyadékkréteg terült el. A kettőt egymástól szűrővel elkülönítettem és megállapítottam, hogy a rozsdaszínű üledék ferrioxid illetőleg ferrihydroxid, míg a fölötte levő folyadék káliumferrocyanid.

Az ibolyaszínű por más részletét, hogy rendszeres minőségi vizsgálatot ejthessek meg rajta, platinatégelyben óvatosan izzás hőmérsékletéig hevitettem. Izzítás után a tégely alján vasoxid színű por maradt. Ezt sósav maradék nélkül oldja és az oldatban rendes eljárás szerint *ferrumon* és *káliumon* kívül tetemesebb mennyiségű más fémet nem

¹ A levegőáram olyan erős legyen, hogy az edény aljára könnyen leülepedő csapadék le ne szállhasson, különben az üvegedény a melegítés következtében meg-reped.

találtam. Azt a kevés magnesiumot, a melyet felismertem és később mennyiségileg is meghatároztam, csak szennyezésnek tartom.

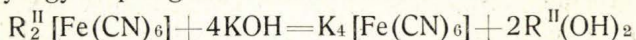
A minőségi elemzés tehát felvilágosítást adott arról, hogy az anyag káliumot, gyökönkívüli ferrumot és ferrocyan-työköket tartalmaz.

Ezt tudva, most már az egyes alkotórészeknek a mennyiségi meghatározására térhettem át.

Mennyiségi meghatározások.

1. A vascyan-työkökn kívül levő vas mennyiségi meghatározása.

Ennek a vasnak mennyiségi meghatározását arra a tapasztalatra alapítottam, hogy az összetett vascyan-työkök vasvegyületei alkáliák hatására már hidegen és kis fölösleg jelenlétében is olyan értelemben változnak, hogy a gyökön kívül levő fémek hydroxiddá — igen gyakran pedig oxiddá — alakulnak át és mint ilyenek leválnak, a felszabaduló ferrocyan-, vagy ferricyan-työkök pedig alkálifémsót létesít:



egyenlet értelmében, hol is az „R^{II}“ két vegyértékű fémek jelképez.

A meghatározást következőleg végeztem:

A lemért port vízzel hengerüvegbe átmostam és káliumhydroxidot fölöslegben öntöttem rá. Ekkor a gyökön kívül elhelyezett vas szép, rozsdavörös, finom por alakjában kiváltott. A bomlás teljes végbemenetelét úgy biztosítottam, hogy az edény tartalmát, kavarás közben forrásig melegítettem. A nyert csapadékot gondos mosás után kiizzítottam és mint ferrioxidot mérlegeztem.

| | lemért anyag g. | Fe ₂ O ₃ g. | Fe g. | Fe % |
|-----|-----------------|-----------------------------------|--------|-------|
| I. | 1·8495 | 0·5495 | 0·3045 | 20·79 |
| II. | 1·4403 | 0·4267 | 0·2985 | 20·73 |

A gyökön kívüli ferrum mennyiségét még úgy is meghatároztam, hogy a káliumhydroxiddal leválasztott ferrioxidot híg kénsavban feloldottam, granulált cinkkel, a melynek vastartalmát meghatároztam, redukáltam s a keletkezett ferrosulfát mennyiségét ismert titerű káliumpermanganát-oldattal megtitráltam. A két eljárás szerint talált vas mennyisége között csak a kísérleti hibákon belül eső különbséget észleltem.¹

Későbbi számításaim alapjául a fent közölt két eléggé jól egybe-
vágó elemzés középértékét = 20·76⁰/₀-ot használtam.

(Folytatása következik.)

Az oxythioresorcin.²

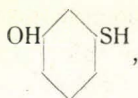
Irta: Dr. Szathmáry László.

Oxythio elnevezéssel jelölöm azokat a kétvegyértékű phenolokhoz hasonló természetű vegyületeket, a melyekben egy (OH) és egy (SH) gyök van. Ezek közül eddig az oxythiopyrocatechint és az oxythiohydro-

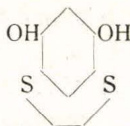
¹ A káliumpermanganátos meghatározásnál állandóan valamivel alacsonyabb értékeket kaptam.

² Dolgozat a Kir. József-Műegyetem általános chemiai laboratóriumából.

chinont állították elő. Az elsőt Haitinger¹ állította elő; ez 1—2 phenolthiol, 2-mercapto-1-oxybenzol, vagy thiolpyrocatechin név alatt írják le. A másodikat Leukart² állította elő s ez 4-1-phenolthiol, 4-mercapto-1-oxybenzol, vagy thiohydrochinon név alatt szerepel. Míg az első vegyület, a pyrocatechinnek felel meg, mert a (OH) gyök az (SH) gyökhöz ortho-helyzetben van, addig a második a hydrochinonnal hasonlítható össze, mert benne a (OH) gyök az (SH) gyökhöz képest parahelyzetet foglal el. Haitinger az oxythiolpyrocatechint a dioxyphenyldisulfidnátrium sójából állítja elő, nátriumamalgam segítségével. Nagyon kényes a Leukart-féle oxythiohydrochinon előállítása is. Annak a vegyületnek leírását, a melyben a (OH) gyök az (SH) gyökhöz képest metahelyzetben volna, mely tehát a resorcinnak felelve meg, s melynek szerkezete volna:



nem találtam meg. Thioresorcin néven a szakirodalomban több vegyületet irtak le. Így a 41,514. számú német szabadalom szerint, a resorcin káliclúgos oldatban ként köt meg s egy jól kristályosítható vegyületet létesít. E vegyületet a szabadalom thioresorcinnak mondja, jóllehet Lange³ vizsgálatai szerint e vegyület szerkezete a következő volna:



Pazschke⁴ leírja a thioresorcint, melyet m-benzoldisulfosavas nátriumból állít elő, s melyben a kétvegyértékű phenolokat jellemző 2(OH) gyök helyett, 2(SH) gyök van metahelyzetben.

Dolgozatom célja volt, megkísérteni egy olyan természetű vegyületet állítani elő, a melyben a (OH) gyök az (SH) gyökhöz képest metahelyzetben volna. Kiindulási anyagom a m-benzoldisulfosavas nátrium sója volt. E vegyületet többszöri gondos kristályosítással elválasztottam a para-származéktól, mely a m-benzoldisulfosavas nátrium készítésekor mindig keletkezik, s a mi, tekintve különböző oldhatóságukat, nehézséget nem is okozott.

A m-benzoldisulfosavas nátrium sója a szokott úton, nagyon tömény káliclúg hatására elbomlik, még pedig úgy, hogy az egyik sulfogyök

¹ Haitinger: Wiener Monatshefte f. Chemie 4. 170.

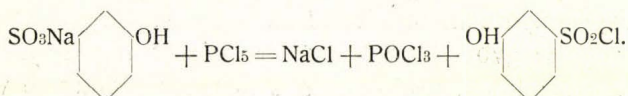
² Leukart: Jour. für prakt. Chemie (2) 41. 193.

³ Lange: Berichte d. D. Chem. Gesellschaft 21. I. 263.

⁴ Pazschke: Jour. f. prakt. Chemie (2) 2. 418.

helyét a (OH) gyök foglalja el. Ekkor keletkezik a m-phenolsulfosavas nátrium. Ez volt az a vegyület, a melyet czélom elérésére használtam fel, s mely alapot adott az oxythioresorcin előállítására.

A m-phenolsulfosavas nátriumot először teljesen kiszáritottam. A teljesen száraz és még forró tömeghez, miután azt finom porrá törtem, a molekulasúlyok arányában phosphorpentachloridot kevertem. Czélszerű gondoskodni arról, hogy az alkalmazott PCl_5 kis feleslegben legyen jelen. A reakció hevesen megy végbe és pedig, miként a sulfosavaknál, általában a következő egyenlet értelmében.



Ha a hatás csillapodik, akkor a keveréket élénken forró vízfürdőre állítjuk s ott tartjuk néhány perczig. A reakció aránylag rövid idő alatt végbemegy. Fél óra leforgása elegendő.

A keletkező vegyületet, melyet m-phenolsulfosavchloridnak lehet nevezni, megtisztítottam. A barnás tömeget vízbe öntjük, mikor a phosphoroxychlorid, s a még el nem bomlott phosphorpentachlorid phosphorsavvá alakul át. A vízbe öntést óvatosan végezzük, mert ezzel az alkalmal nagy mennyiségű hő keletkezik. Az edény alján barnás, olajos test gyűl össze, melyet a vizes rétegtől eltávolítunk. Ezután kevés vízzel kimossuk. Sok vizet nem kell alkalmazni, mert vízben kissé oldható. Vízzel sajátságos emulziót létesít, de ez hosszabb idő múlva megtisztul. A m-phenolsulfosavchloridot erős hűtéssel sem bírtam kristályosan állítani elő. Ez csak sűrű, olajos, barnás színű termék, mely alkoholban, éterben jól oldódik; hideg vízben nehezen, forróban jobban oldódik. Forró vizes oldatból állás közben cseppek alakjában válik ki. Szaga kellemetlen szúró szagú, hevítve sósavgőzöket bocsát el. Alkoholos oldatból tisztítva, megszáritva, a következő elemzési eredményeket adta.

Lemért anyag: 0·8333 g.; talált AgCl 0·6124 g.; Cl = 18·18%.

Lemért anyag: 0·5132 g.; talált BaSO₄: 0·617 g.; S = 16·27%.

Az $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{Cl}$ képletből számított Cl = 18·44%. S = 16·12%.

Ennélfogva tehát a m-phenolsulfosavchloridnak képlete:



A m-phenolsulfosavchlorid redukálva oxythioresorcinná alakul át. Redukálásra legalkalmasabb az ón. A hidrogén fejlődése közben csakhamar jelentkezik az oxythioresorcin kellemetlen szaga. Az alkalmazott ón mennyisége 4—5 annyi volt, mint a m-phenolsulfosavchlorid és körülbelül annyi volt az alkalmazott HCl mennyisége is.

A reakció aránylag hamar végbemegy. Ha a gázfejlődés már megszűnt, akkor a tömeget desztilláljuk. Az oxythioresorcin vízgőzzel átdestillálható s a szedőben cseppekben gyűl össze. Azonkívül a víz is telítve van emulzió alakjában az oxythioresorcinnal, melyet centrifugálással is összegyűjthetünk. Az olajos terméket a víztől könnyen elválaszthatjuk.

Az oxythioresorcin olajszerű termék, mely jól lehűtve kristályosodik, de ez már közönséges hőmérsékleten megolvad. Alkoholban, éterben feloldódik; oldható chloroformban is. Kellemetlen átható szagú termék. Ólomacetáttal állandó sárga színű csapadékot létesít, mely vízben oldhatatlan. Forró víz a kiválást elősegíti.

E tekintetben erősen különbözik a thioresorcintól $C_6H_4(HS)_2$, a mennyiben ez ólomacetáttal narancsszínű csapadékot idéz elő.

Mint hogy az oxythioresorcin ólomsójával sokkal könnyebb dolgozni, az elemzését is ólomsójával végeztem. A benne lévő ként a következőnek találtam:

Lemért anyag = 0.6212 g.; talált $BaSO_4$ = 0.6519 g.; S = 14.37%.

Az $(C_6H_4OHS)_2P1$ képletből számított kén mennyisége S = 14.0%.

Ebből következik, hogy az oxythioresorcin képlete $C_6H_4.OH.SH$.

Azt, hogy a OH-gyök a HS-gyökhöz képest metahelyzetben van, következtetem egyrésztől abból, hogy metaszármazékból indultam ki, de másrésztől abból, hogy ez oxythiohydrochinon tömény H_2SO_4 -val kékeszöld színt öltött, az oxythiopyrocatechin pedig nátronlúggal intenzív vörös színű lesz; ellenben az oxythioresorcin se az egyik, se a másik reakciót nem adja.

A cellulózra vonatkozó ismereteink fejlődése az utóbbi években.

Irta: *Dr. Fodor Andor.*

(Vége.)

3. Alkáliák hatása a cellulózra.

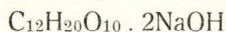
Cross és Bevan nem csupán a cellulóznitrátok nagy ellenálló sajátsága miatt foglaltak a cellulóz ketonszerű szerkezete mellett állást (l. 2. fejt. alatt), hanem egyszersmind a cellulóz hasonló magatartása erősítette meg őket véleményükben. Hoppe-Seyler,¹ a híres fiziológiai kemikus, már régen tapasztalta, hogy a cellulóz 180°-on, szilárd káliumhydroxiddal összeolvastva, hosszú ideig változatlan marad. De fennebb volt alkalmunk említeni, hogy Cross és Bevan következtetésének helyessége azért kétséges, mert még nem igen ismerjük azokat a tulajdonságbeli változásokat, melyek monomolekuláris testek magasrendű kondenzációjával jár.

¹ B. 4, 15 (1870); Zeitschr. f. physiolog. Chemie 13, 66 (1889).

Ha cellulózt hosszabb ideig olvasztunk össze káliumhydroxiddal, akkor az előbbi teljesen elbomlik és a folyamatnak végterméke oxálsav, melyet nagyban is így gyártanak.¹

Míg híg lúgos oldatok a cellulózt csak magasabb hőfokon bontják el, addig tömény oldatok már közönséges hőfokon is megváltoztatják a gyapótfonál fizikai szerkezetét. Ezt Mercer fedezte fel és alkalmazta legelőször 1847-ben. A mercerizált fonálnak, fény és szilárdság tekintetében nemesebb tulajdonságai vannak mint az eredeti gyapotnak és ezért ennek a folyamatnak az iparban nagy jelentősége van. A mercerizálás chemiai része azonban tudományosan nincs kikutatva s néhány chemikus kivételével, kik ugyan még nagyon távol vannak a világos eredményektől, alig dolgoztak ezen a téren.

Már maga Mercer azt találta, hogy a cellulóz a tömény nátronlúgoldat hatása alatt egy nátronvegyületet alkot, melynek képlete szerinte



volt s melyet utóbbi időben Thiele² ismét bebizonyított. Ez a nátroncellulóz vízzel azonnal elbomlik a következő folyamat értelmében:



Miként láthatjuk, a mercerizálásnál vízben dúsabb cellulóz származik, melyet *cellulózhydrát*-nak, hidratált cellulóznak neveztek el. Ennek fenti képlete semmi egyebet nem jelent, mint az elemzés eredményét, mert a cellulózhydrát szerkezetéről sem tudhatunk többet, mint az anyatestről. Valószínű, hogy a cellulóz e fajta hidratálása felduzzadás jelenségével összekötött gyenge hidrolízis, vagyis a cellulózmolekula már elkezdett egyszerűbb halmazokra felbomlani, mert, miként alantabb látni fogjuk, eredeti nagysága már jóval csökkent. A mint pedig láttuk, a hidrolízis nem egyéb, mint a kondenzált hydroxylcsoportok részleges felszabadítása, a mi vízfelvétellel jár.

Cross és Bevan³ feltétlenül chemiai változást is látnak a cellulóz hidratálásában és ez szerintük egyes atómcsoportok vándorlásában rejlik. Ugyancsak chemiai folyamatnak tekintik a mercerizálást Wichelhaus és Vieweg,⁴ továbbá Will. Merceren kívül már Gladstone⁵ is régebben bebizonyította, hogy a cellulóz, nátronlúg hatására, nátriumhydroxidot vesz fel s Vieweg⁶ ezt a bizonyítást újabban fizika-chemiai úton megismételte.

Viszont azonban még függőben van annak a kérdésnek biztos eldöntése, hogy a nátroncellulóz határozottan chemiai vegyület-e, avagy csak adszorpcziós termék. Vieweg ugyan azt találta, hogy a cellulóz nátriumhydroxid felvételét kifejező görbéjében élesen észlelhető inflexiós pontok vannak, melyek chemiai vegyületekre vallának, azonban Miller⁷ hasonló kísérletei következtében Vieweg megfigyelése ismét elvesztette hitelességét, a mennyiben előbbi folytonos görbét talált, úgy hogy a cellulóz nátrium-

¹ Possoz, C. r. 47, 207, 648 (1858). Thorn, Journ. prakt. Chem. [2], 8, 182 (1874).

² Chemiker-Zeitung, 25, 610 (1901).

³ Researches... 1895—1900, 80. old.

⁴ B. 40, 441 (1907).

⁵ Journ. Chem. Soc. 5, 7 (1852).

⁶ B. 40, 3876 (1907), 41, 3269 (1908).

⁷ B. 40, 4903 (1907), 41, 4297 (1908).

hydroxidfelvétele adszorpcziós jelenségnek, tehát tisztán fizikai folyamatnak tulajdonítható.

Fentebb rámutattam, hogy a cellulózhydrát molekulája kisebb az eredeti cellulóz molekulájánál. Miként a kísérlet igazolja, azokat a tulajdonságbeli változásokat, melyek csak a molekulahalmaz kisebbedésével magyarázhatók meg, mutatja is. A hydrátcellulóz reakcióképessége jóval nagyobb, mint az anyatesté: könnyen duzzad fel, bázisos festőanyagokat sokkal könnyebben vesz fel, mint a cellulóz, savak sokkal könnyebben hidrolizálják, mint a közönséges gyapotcellulózt, továbbá, mint ezt Will találta, a mercerizált gyapot nitrálási termékei sokkal könnyebben oldódnak organikus oldószerekben (éterben, alkoholban, acetonban), mint a cellulóznitrátok.¹ Utóbbi sajátság természetesen a hidrolízis könnyű bekövetkezésével függ össze, úgy, hogy a mercerizált gyapot nitrátjai tulajdonképpen a következő fejezetben leírandó hydrocellulózok étere, melyekről Berl és Klage² megállapították, hogy alkohol és éter elegyében, vagy acetonban könnyen oldódnak, továbbá hogy ezeknek az oldatoknak belső surlódása, a tulajdonképpeni cellulóznitrátok oldataival szemben felette alacsony.

A következő kis táblázat megvilágítja az utóbbi tény:

| 0/0-os acetonoldat | viskoziméterrel a következő számokat adja: | |
|--------------------|--|-----------------------------|
| | közönséges gyapot nitrátja | mercerizált gyapot nitrátja |
| 1 | 1378 másodperc | 14 másodperc |
| 2 | 22,080 „ | 122 „ |

Ezek a számok a fenti anyagok 1, illetőleg 2 százalékos acetonos oldatainak belső surlódását ábrázolják. A közönséges és a mercerizált gyapotot nitrálása e végből azonos viszonyok között történt s mindkét nitrát nitrogéntartalma 13.5 százalék volt.³

4. Savak hatása a cellulózra.

Közönséges hőfokú híg savak a cellulózt alig változtatják meg. Hetven fokon azonban, már 3 százalékos kénsavval átitatott gyapot, Girard⁴ szerint *hydrocellulózzá* alakul át. 45 Bé fokos kénsav és 20 Bé fokos sósav már nagyon rövid időn belül hydrocellulózt létesítenek. Tömény kénsav hosszabb hatása Flechsig⁵ szerint csaknem egész tömegét tiszta szőlőcukorrá változtatja; más chemikusok⁶ pedig azt találták, hogy a folyamatnál előbb a cellulóz kénsavas étere keletkeznek, melyek utólag kénsav leválása mellett dextrinekké, ez utóbbiak pedig szőlőcukorrá alakulnak át.

Előbb 45 Bé fokos kénsav, majd vízfürdőn átvont cellulóz *pergammentpapirossá* válik. Ezt is úgy értelmezhetjük, hogy a cellulóz *részben*

¹ Wichelhaus u. Vieweg, B. 40, 442 (1907).

² Zeitschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907).

³ Zeitschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 4 (1909).

⁴ B. 9, 65 (1876), 12, 2085 (1879).

⁵ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 7, 536.

Gilson, La Cellule 9, 397 (1893).

⁶ Béchamp, C. r. 42, 1210 (1856); Hönlig u. Schubert, Monatshefte der Chemie 6, 711 és 7, 455; Stern, Chemiker-Zeitung, 18, 1853; Stober, Chem. Centralblatt, 1900, II. 1069.

elbomlik és a kisebb molekulásúlyú halmazok bomlékony kénsavas étereit, melyek a kénsav hatására keletkeznek, a kénsavfürdőt követő vízfürdőben rögtön elbomlanak, minek következtében dextrinszerű anyagok létesülnek, melyek a még meg nem változott cellulózzal enyvszerű, a pergamentet jellemző anyaggá alakulnak át.

Tömény salétromsav a cellulózt éterifikálja, de tömény kénsav jelenléte híjján a legmagasabb nitrálási fok, mely ily módon elérhető, a dekanitrócellulóz ($C_{24} \dots$). Ennek oka az, hogy salétromsav magában a cellulózt egyszersmind csekély részben oxidálja is, mely oxidációs folyamat termékei oxycellulózon kívül még czukorsav, oxálsav stb.

Azok a testek, melyek a salétromsav nitráló és oxidáló hatásának termékei, a *nitroxylidinek*. Ezek úgy állíthatók elő, hogy cellulózt előbb hideg tömény kénsavba, majd az így keletkező terméket tömény salétromsavba mártjuk;¹ vagy pedig a gyapotcellulózt hideg, tömény salétromsav hosszabb ideig tartó hatásának teszszük ki.² Ha utóbbi elegendő hosszú, a nitroxylidinek tökéletes oxidáció következtében teljesen feloldódnak.

Még egy harmadik hatását is ismerjük a salétromsavnak, melyet Knecht³ ismert fel. Utóbbi szerint a cellulóz ugyanis a salétromsavval egy addicziós terméket létesít, mely nagy mértékben bomlékony test (nitrát), a Mercer által készített alkalicellulózhoz hasonlóan, vízzel rögtön cellulózhidrattá és szabad salétromsavvá bomlik. Ez nagyon tanulságos reakció, mert világosan mutatja, hogy a cellulózhidrát keletkezése nem az alkálikus anyagok faji hatásán mulik, hanem hogy savanyú mercerizálás is lehetséges; megerősíti továbbá azt a nézetemet, hogy a hidrátcellulóz gyenge hidrolizis következtében keletkezik a cellulózból s hogy nemcsak nátriumhydroxidmolekulákkal, hanem salétromsavmolekulával is létesíthet addicziós termékeket.

Ha a cellulózra a savak hatása erélyesebb, olyan testek keletkeznek, melyeket Girard óta *hydrocellulózok*-nak neveznek. Ezek is vízfelvétel következtében jönnek létre cellulózokból, mint a cellulózhidrátok, vagyis az előbbi molekulájának hidrolites elbontása következtében, azonban sokkal távolabb állnak az eredeti cellulóztól, mint a hidrátok, melyektől már külsőleg, tehát fizikai szerzetetöknél fogva is nagyon különböznek. A hydrocellulózok törékeny, porhanyós tulajdonságú testek és ipari célokra teljesen alkalmatlanok.

A hydrocellulózok chemiai szerzetetéről nem tudhatunk többet, mint a hidrátokéről. Annyi azonban bizonyos, hogy a cellulóz és ennek *savanyú* elbontásánál keletkező végtermékei, tehát szőlőczukor és egyéb hexózok közé eső testek. A következő fejezetben leírandó oxycellulózokkal abban egyeznek meg, hogy létrejövetelük a cellulózmolekula lényeges elbontásához van fűzve.⁴

A hydrocellulózok alkáliákban oldhatók ugyan, de csak hosszas főzésre. Schwalbe⁵ vizsgálataiból kiderül, hogy az így feloldódott, Girard-féle hydrocellulóz mennyisége a főzés tartamával egyenes arányban van. Ezeknek az alkálikus oldatoknak megsavanyításakor savanyú cellulóznemű anyagok csapódnak ki. Ebből azt láthatjuk, hogy ha az ere-

¹ Lunge u. Bébíe, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 483 (1901).

² Häussermann, Zeitschr. f. gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen 1, 39 (1906); 2 426 (1907).

³ B. 37, 549 (1904), továbbá Dyers and Colourists 1869, 89.

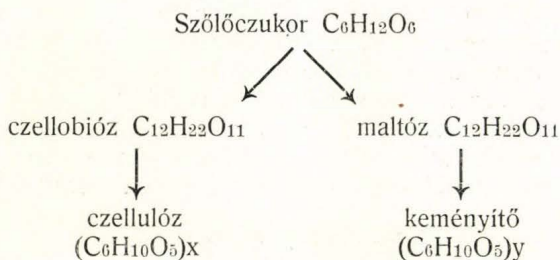
⁴ Berl u. Klage, loc. cit.

⁵ Zeitschr. f. angew. Chemie 1907, 2171.

detileg lúgokban oldhatatlan hydroczellulózt huzamosabb ideig főzzük lúggal (30 százalékos nátronlúgoldattal), lassanként savanyú természetű testté alakul át. Tollens és Murumew¹ azt állapították meg, hogy a 45 Bé fokos kénsavval előállított hydroczellulóz alkáliákban még oldhatatlan volt, s csak 50 Bé fokos kénsavval készített anyag oldódott lúgokban s hogy ez az anyag Fehling-féle oldatot redukált. Utóbbi cellulóz-származék azonban feltétlenül az oxyczellulózok osztályába tartozik, melynek éppen savanyú természete jellemző. 50 Bé fokos forró kénsav ezekkel a cellulóznemű anyagokkal szemben erős oxidáló szer lehet és Tollens további adatai, melyek szerint az 50 Bé fokos kénsavval készített hydroczellulózok calcium-hydroxiddal történt elbontása ugyanazokat a termékeket szolgáltatta, mint az oxyczellulózok, vagyis főképpen izósaccharinsavat ($C_6H_{12}O_6$) és dioxyvajsavat ($C_4H_8O_4$), megerősíti a fennebb közölt nézet helyes voltát. Továbbá a gyakorlatban általánosan ismert jelenség, hogy ha gyapotszövetet levegő hozzájárulása közben lúggal főznek (szódaoldattal), sárga foltok keletkeznek a szöveten. Ezek a foltok az által keletkeznek, hogy a cellulóz azon a helyen oxyczellulózzá alakult át. Ebből arra következtethetünk, hogy a hydroczellulóz, forró lúg hosszabb ideig tartó hatása által, levegő hozzájárulása mellett, miként ez a fennebb említett kísérleteknél tényleg történt, szintén oxyczellulózba megy át és csak ezután oldódik a lúgban, tehát savszerű vegyület.

Ecetsav, illetve benzoésav anhydridje, tömény kénsav jelenlétében, a cellulózból ecetsavas, illetőleg benzoésavas étert létesít. Előbbiekről már volt szó, utóbbiak kevésbé érdekesek.

Ha az acetylezés a cellulóz molekuláris elbontásával együttjár, akkor Skraup és König² nyomán egy bióz (cellobióz) oktoacetylterméke keletkezik. A cellobióz egy disaccharid, mely tovább hidrolizálva, 2 molekula szőlőcukorra alakul át s melynek úgy látszik, a növényben végbemenő cellulóz keletkezéskor ugyanaz az átmeneti szerepe van, mint az ismert maltóznak (melytől azonban teljesen különbözik), a keményítő keletkezésekor:



Skraup és König tapasztalata tehát megdöntötte azt a régebbi felfogást, mely szerint a keményítő a közbeeső termék, midőn a szőlőcukorból cellulóz származik.

Ha még erélyesebben acetylezük a cellulózt, végtermékképpen fenti

¹ B 34, 1431 (1901).

² Monatshefte der Chemie 22, 1011 (1901); B. 32, 2413 (1899); 34, 1115 (1901).

Skraup u. Greinsperger, Monatshefte 26, 1459 (1905).

Maquenne u. Goodwin, Bull. Soc. Chim. [3], 31, 854 (1904).

Hardt-Stremayr, Monatshefte 28, 63 (1907).

Franchimont, Rec. trav. chim. 18, 472 (1899).

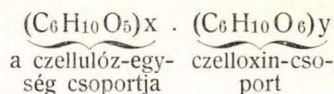
kutatók szerint a szőlőcukor pentaacetátja létesül, vagyis a cellulóz-molekula végképpen felbomlott az egységcsoportokra.

A cellulóz kénsavas étereí nagyon bomlékony, eddig még nagyon kevésé ismert testek. A sósavas éterek előállítására mindeddig meddő maradt, szintén bomlékony tulajdonságaik miatt.

Ha az eddigieket összefoglaljuk, azt találjuk, hogy mindazok a savak, melyek a cellulózzal állandó természetű étereket létesítenek, vagyis a salétromsav, eczetsav, benzoésav stb., csak hevesebb feltételek mellett hidrolizálják a cellulózt; a kénsav és sósav azonban, melyek roppant bomlékony étereket létesítenek, hydrocellulózt eredményeznek már a legenyhébb külső körülmények között is. Ebből az következik, hogy a kénsavas, illetőleg a sósavas éterek a hydrocellulóz keletkezésénél átmeneti testek szerepét viszik, vagyis, hogy az éterkeletkezést nyomban, vízokozta bomlás követi, mely utóbbi változás, mint már többször megjegyeztem, *mindannyiszor* a cellulózhalmaz elbomlásával kapcsolatos. Sőt valószínű, hogy a salétromsavas, vagy az eczetsavas éterek készítésénél a tömény kénsav jelenléte nemcsak vízelvonás, hanem kénsavas éterek előzőleges képződése miatt is szükséges, melyek azután utólag a kénsav maradékait salétromsav-maradékokkal cserélik fel. Salétromsav magában a cellulózt csak lassan éterifikálja, s ehez a savszerű hatáshoz hozzájárul azonkívül a salétromsav oxidáló hatása, úgy hogy végül nitrogéntartalomban szegényebb éterek keletkeznek, mint a milyenek kénsav jelenlétében. Eczetsav anhydridja pedig kénsav jelenléte nélkül egyáltalában nem létesít cellulózacetátot.

5. Oxidációs szerek hatása a cellulózra.

Oxidáló anyagok, mint salétromsav,¹ bróm,² chlórsvavas kálium és sósav,³ chlórmentés,⁴ permangánsavas kálium,⁵ chromsav,⁶ hidrogénperoxid,⁷ permangánsavas calcium,⁸ a cellulózt oxigénben dúsabb származékká, *oxycellulózzá* alakítják át. Tollens és tanítványai, továbbá Nastukoff ahoz az eredményhez jutottak, hogy Witz egy régebben kimondott véleményéhez csatlakozván, az oxycellulózokban oxigénben dúsabb csoport jelenlétére következtetnek. Ennek a csoportnak, mely az oxycellulóz molekulája komplexhalmazának alkotó elemeihez tartozik, elkülönítése eddig még nem sikerült. Csupán, az előbbinek elemzési adataiból következtethetünk oxigénben dús csoport létezésére; ennek a szerzők a *celloxin* nevet adták, s melynek összetétele $C_6H_{10}O_6$, vagy $C_6H_8O_5$ lehet. Az elemzés alapján nem dönthető el, hogy az utóbbi két képlet közül melyik helyes. Az oxycellulóz képlete e szerint:



¹ Cross u. Bevan, Chem. News 46, 63 (1882). — Tollens u. Lindsey Ann. 267, 366 (1892).

² Tollens u. Faber, B. 32, 2589 (1899).

³ Tollens u. Sack, B. 34, 1427 (1901). — Vignon, C. r. 126, 1355 (1898). — Bull. Soc. Chim. [3], 25, 130 (1901).

⁴ Nastukoff, Bulletin de Mulhouse 1892. B. 33, 2238 (1900).

⁵ Nastukoff, B. 34, 719 (1901).

⁶ Vignon, C. r. 126, 1355 (1898).

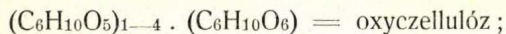
⁷ Bumcke u. Wolfenstein, B. 32, 2493 (1899).

⁸ Berl u. Klage, Zeitschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1908).

hol x és y természetesen eddig ismeretlen nagyságok; x a szóban forgó oxyczellulóz molekulanagyságától függ; $\frac{y}{x}$ viszony azonban különböző kutatók megállapítása szerint $= \frac{1}{1}$ -től $\frac{1}{4}$ -ig, vagyis 1 „czelloxincsoport“-ra 1, 2, 3, vagy 4 czellulóz-csoport eshetik, a szerint, hogy milyen oxidáló szerrel történt az oxyczellulóz előállítása. Így pl. Tollens dolgozatai alapján fa- vagy gyapot-czellulóz tömény salétromsavval, avagy gyapot brómmal oxidálva, olyan termékek keletkeznek, a melyek 1 czelloxincsoportra 1—4 czellulóz-csoportot tartalmaznak. Nastukoff, ki úgy készített oxyczellulózt, hogy szűrőpapirost permanganáttal, illetőleg chlór-mészoldattal oxidált, azt találta, hogy ezekben a testekben 4—6 $C_6H_{10}O_5$ -csoportra 1, illetőleg 2 oxigén-atóm jut.

Már említettem, hogy az oxyczellulózok létrejötte az eredeti czellulóz-molekula elbontásához van kötve. Utóbbi átmegegyezik:

a) egy oxigénben dúsabb alacsonyabb halmazba:



b) sokkal mélyebbre menő bomlás következtében *furo*-ba és alacsony oxycarbonsavakba.

Ez a két folyamat egymás mellett megy végbe, azonban a második csak mint mellékreakció szerepel.

Az összes kutatók megegyeznek abban, hogy az oxyczellulózok Fehling-féle oldatot redukálnak és phenylhydrazin-származékokat adnak, tehát hogy aldehid-, illetőleg ketonszerű testek, továbbá abban, hogy lúgokban oldható, azaz savszerű anyagok. Az utóbbi tulajdonságra nézve ugyancsak Nastukoff azt találta, hogy még a relativ nagy molekulású oxyczellulózok sem oldhatók alkáliákban, csak ha kénsavval főzzük őket, vagyis hidrolízis által válnak lúgokban szép, arany fényű oldódó testekké. Ebből Nastukoff azt következteti, hogy az oxyczellulózok aldehid-, vagy ketocarbonsavak.

Az oxyczellulózok aldehid-, vagy ketonszerű tulajdonságai azonban még nincsenek ezekkel a sajátóságokkal kellőképpen bebizonyítva. Minthogy:

a) a Fehling-féle oldatot redukáló hatás nem árulja el okvetlenül carbonylcsoportok jelenlétét. Az alkálikus rézoldat oxidáló szer, s redukáló hatása az oxyczellulóz-molekula további oxidációs elbontására vezethető vissza.

b) Az oxyczellulózok savanyú testek, tehát a phenylhydrazinnal keletkező származékok esetleg nem hidrazon-jellegűek, hanem phenylhidrazidek, tehát sók.

Nastukoff eredményei tehát inkább csak arra vall, hogy az oxyczellulózok bősége oxigénben és oldhatósága lúgban, carboxylcsoportra vezethető vissza, vagyis hogy a czelloxincsoport a savszerű természet tulajdonképpeni okozója.

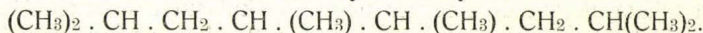
Az, hogy a bonyolultabb halmazú oxyczellulózok bázisokban nem oldódnak, talán azzal magyarázható meg, hogy a COOH-csoport laktonszerű kondenzációban vesz részt, mely azonban kénsav hatására, a laktonok természetéhez mérten, felbomlik, úgy hogy az előzetesen elrejtett carboxyl-csoport felszabadul. E mellett természetesen a forró híg kénsav faji hidrolizáló hatása egyszersmind egyidejűleg az összetettebb molekulák elbontását okozhatja.

Utóbbi lehetőségek azonban még szigorú bebizonyításra várnak, melyet talán az oxyczellulóz czelloxincsoportjának elkülönítésével lehet elvégezni.

Organikus chemia.

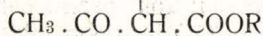
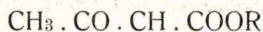
Rovatvezető: *Bittó Béla.*

Isohexan és egy új dodekán. Clarke Latham és Shreve R. Norris. Az isohexant (aethylisobutyl) gazdaságosan aként állították elő, hogy az isopropylaceteczetsavétert 10%-os kálilúg dimolekuláris mennyiségével, hat órán át főzték s az ekkor keletkezett methylisobutylketont $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]$ víztartalmú éterben fémes Na-val redukálták. Az éteres oldat maradékából két részletet lehetett ledesztillálni; ezek elsője 100—150 fokon forrott s főképpen methylisobutylcarbinol $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3]$; a második részlet 240—245°-on forr s methylisobutylpinakon $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$. A methylisobutylcarbinolból az isohexan következőképpen állítható el: 50 g. carbinolt frissen desztillált annyialkoholban oldunk s félliteres lombikban 88 g. jódból készült HJ-vel telítünk. 150 g. jégecet s néhány darab zink hozzátevése után a reakciótermék négy napig állva marad, miközben a szükséghez képest még zink is tehető hozzá, hogy mindenestre fölöslegben legyen jelen. Ennek megtörténte után a 60—95 fokig ledesztilláló részletet le kell desztillálni s a maradékhoz újból 44 g. jódból készült HJ és még több zink teendő. Ha az imént vázolt folyamatokat ötször ismételjük, a keletkezett isohexan összes mennyiségét megkaphatjuk, ha az összegyűjtött párlatokból a 62—64°-on átmenő részleteket tömény kénsavval való mosás útján, a jótól megszabadítjuk s újból ledesztilláljuk. A methylisobutylpinakon hasonló módon redukálható a dimethyldiisobutylaethanná:

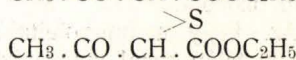
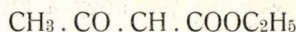


E vegyület 208—210°-on forr, gyenge szagú olaj, mely ligroinban oldódik, kevésbé oldható alkoholban. *Amer. Chem. Journ. 35. 513—519.*

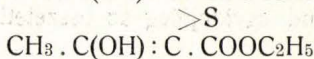
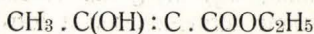
A desmotropia új esetéről. Knorr Ludwig és Hicks William. Szerzők szerint a thio-aceteczetsav étere a diacetborostyánkősav éteréhez (I.) teljesen hasonlóan viselkedik, a mennyiben úgy szilárd β alakban mint keto-vegyület (II.) mint a folyékony α alakban mint enolvegyület (III.) is életképes, önmagában azonban mindkét alakulat oly kevéssé állandó, hogy oldatban hamar egyensúlyi helyzet áll be. Alkoholban és benzolban a β (keto) alak gyorsan megy át az α (enol) alakba, ellenben éterben és hexánban ez átalakulás sokkal lassabban történik. Az olajszerű α (enol) alak könnyen állítható elő, ha a β (keto) alakot oldószerekben hevítjük, vagy ha a thioaceteczetsavéter alkalisóját savakkal megbontjuk.



I.



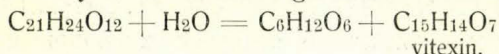
II.



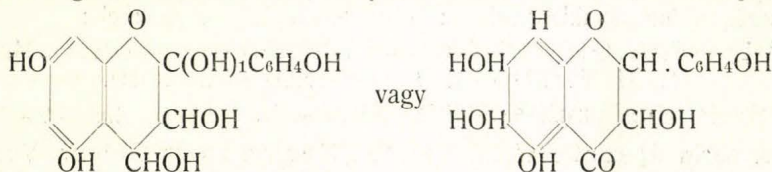
III.

Rev. d. deutsch. chem. Ges. 39. 3255—3257.

Saponarin, jódval kékre színeződő új glükozid. Barger George. Különböző növények levélepidermisének sejtnedvében jódval kékre festődő anyag van oldva, melyet a botanikusok oldható keményítőnek szoktak nevezni. Ezt az anyagot szerző a saponaria off.-ból leválasztotta olyképpen, hogy azt vízzel kifőzte s azután lúgos oldatból savakkal leválasztotta. Szerző ezt az anyagot saponarinnak nevezi s összetételét a $C_{21}H_{24}O_{12} \cdot 2H_2O$ képlettel fejezi ki. Op. (lassú hevítéssel) $231-232^{\circ}$, gyors hevítéssel pedig 236° . Hideg vízben oldhatatlan, a szokásos organikus oldószerekben nehezen oldható, ellenben lúgokban és alkalicarbonatokban sárga színnel könnyen oldódik; lúgos oldatból savakkal hosszabb idő múlva, leválik. Pseudoldata jódval megkékül, e színeződés melegítésre eltűnik, de a teljes kihüléskor újból előáll. Híg ásványi savakkal főzve glükózra és vitexinre bomlik:



E hidrolites bomlásból szerző azt következteti, hogy a vitexinnek Perkin által megadott képlete: $C_{21}H_{20}O_{10}$ a fentebire helyesbítendő, s hogy így a vitexin az apigenintől csakis két molekula víz elemeivel különbözik s így valószínűleg flavanonszármazék, melynek szerkezete a következő képletekkel



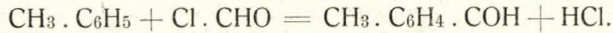
fejezhető ki. A vitexin világossárga, göröcsövi lapokban kristályosodik; vízben oldható, op. 260° . Jódtól nem festődik kékre. A vitexin mellett még egy más anyag is keletkezik, t. i. a saponaretin, mely az előbbivel izomer. Ennek op.-ja nem volt meghatározható, mert bomlik. *Proc. Chem. Soc. 22. 194-195.*

Optikailag hatékony zsírsavak keletkezéséről a természetben.

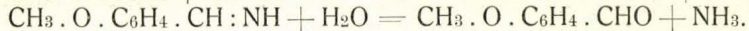
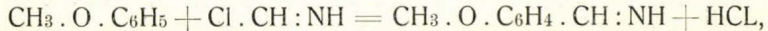
Neuberg Carl. Szerző korábbi fejtegetései, melyek arra vonatkoznak, hogy a kőolaj a fehérjének optikailag hatásos bomlástermékeiből keletkeznek, kísérleti támpontot nyertek, a mennyiben szerzőnek sikerült rothadt kázeinből optikailag hatékony zsírsavakat előállítania, melyek 2 dm. csőben $+1.20$ közvetlen forgatást mutattak. A közelebbi vizsgálatnál kitűnt, hogy ez a forgatás a propionsavnál magasabb savaktól származik. Hasonló viselkedést tanúsítottak a rothadt enyvből előállított illó savak is. Szerző szerint azonban a kőolajon észlelt optikai hatás még másféle keletkezési módtól is eredhet, mert szerzőnek sikerült optikailag hatástalan, szimmetriás szerkezetű olajokból és zsírokból, mesterséges úton, optikailag hatásos anyagokat előállítania, melyeknek e sajátsága az utolsó hidrolites bomlástermékek valóságos aszimmetriás szénatomán alapul. Szerző kísérletei szerint u. i. a teljesen brómozott szintézis útján előállított triolein (dibromstearinsavtriglycerid) növényi eredetű lipázzal megbontva, szabad, jobbra forgató dibromstearinsavra s ugyancsak jobbra forgató dibromstearinsavglyceridre esik szét. Ezzel szerző bebizonyított, hogy az optikailag hatástalan zsírokból lassú oxidálással és oly aszimmetriás bomlással, melyet élő vagy élettelen erjesztők idéznek elő, optikailag hatásos gyökök létesülhetnek. *Biochem. Ztschr. 1. 368-379.*

Aromás aldehidek szintézise. Gattermann Ludvig. Szerző az aromás aldehidek szintézisére három módszert dolgozott ki, és pedig elsősorban a szén-

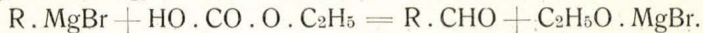
oxid-módszert, melynek segítségével az aldehidek aromás szénhidrogénekből állíthatók elő olyképpen, hogy az utóbbiakra AlCl_3 és Cu_2Cl_2 jelenlétében szén-oxid és sósav hat. Ez a két anyag úgy hat, mint a hangyasav chloridja:



Szerző második módszere szerint a phenolokba és phenoléterekbe cyanhydrogénsav segítségével helyettesíti az aldehid jellemző csoportátómát. Ő úgy jár el, hogy az említett anyagokra cyanhydrogénsavat és sósavat enged hatni, a mi mellett néha még az AlCl_3 -t vagy ZnCl_2 -t is alkalmazza, mint megsűrűsítő anyagokat. Ekkor első sorban aldimek keletkeznek, melyek híg savakkal könnyen aldehidekké változnak át.



A harmadik módszer szerint aromás aldehidek az organomagnesiumvegyületek és hangyasavéter egymásra hatása útján keletkeznek:



Ezen előállításnál azonban a hangyasavéter aethoxymethylenanilinnel is helyettesíthető, a mikor is az aldehidek anilvegyületei létesülnek, melyekből, a híg savakkal való hevítésre aldehidek keletkeznek:



Az értekezés bőven tartalmaz kísérleti adatokat is. *Liebigs Ann.* 347—386.

A serin új szintéziséről. Leuchs Hermann és Geiger Walter. Szerzők módszere abban áll, hogy a chloracetalból nátriumaethylattal aethoxylacetalt állítanak elő, ez utóbbit elszappanosítással aethoxylacetaldehiddé alakítják s azután ezt ammoniával, cyanhydrogénsavval és sósavval β aethoxylalaninná változtatják, melyből az éterszerűen kötött aethylcsoport brómhydrogennel leválasztható. *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 39. 2644—2649.

Anorganikus chemia.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

Ultraibolya fény segítségével szétporiasztott fémekből előállított kolloid oldatok. Svedberg The. Az oxidtól megtisztított fém lapos csészében befedjük a folyadékkal, a melyben szétoszlatni akarjuk és felülről néhány cm.-nyi távolságra egy Heraeus-féle kvarczhiganylámpával megvilágítjuk. Nemsokára ultramikroszkóp alatt a folyadék a kolloid oldat sajátosság képét mutatja. A szétoszlatás függ egyrészt a fém, másrészt a folyadék megválasztásától. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42. 4375—77.

A gyémántnak grafittá való átalakulásáról. Vogel R. és Tamman G. Szerzők kvarczcsőbe forrasztott gyémántdarabkákat hevítettek elektromos platina- vagy szénellenállási kemenczében és azt találták, hogy 1000 fokon körülbelül 24 órai hevítés után mutatkoztak először az átváltozás jelei. Egyébként ezen a hőfokon az átváltozás még véletlenszerű; ugyanis egy másik gyémántdarabka 1000 fokon még 98 órai hevítés után sem változott. A hőmérséklet fokozásával az átváltozás tetemesen gyorsabb; 1900 fokon egy darabka már 25 perc múlva körülbelül felerészében grafittá alakult át.

Ztschr. f. physik. Ch. 90. 598—602.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi március hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközi képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.
- Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A viláfgorgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.
— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.
— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.
— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Természett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvénytörvényi kémia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajz. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajz. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.
— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatark Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.
— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).
— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.
— A magyar ösfooglalkozások köréből. 61 rajz. 1—0.50 kor.
— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.
— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Ilosvay**, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor.
— Bevezetés a szerves kemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.
- Keller**, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.
— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.
— A mezőgazdasági kémiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Krümmler**, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, Achemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomati táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
— Útmutató földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotográfoképek készítő könyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Sigmond**, Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigethegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1. A Magyar Kémiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 5. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei“ című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Quantitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi kémia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutató a kémiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági kémia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia“. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.“ Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszereshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi kémia“ című munkájának még hiányzó ievit s Wartha Vincze „Kémiai technológiájának“ folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Kémia-ásványtani szakosztály ülésait (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félévesen írván.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. JUNIUS

XVI. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos káliumferrirocyanid keletkezéséről és némely sajátosságáról. Irta: <i>Jámbor József</i> | 81 |
| Az elemek atómhő- és atómtérfogatváltozásainak párhuzamossága. Irta: <i>Rózsa Mihály</i> | 87 |
| A komló gyantatartalmáról. Irta: <i>Biró Gusztáv</i> | 90 |
| Javított Soxhlet-féle zsírextraháló. Irta: <i>Dr. Hajnóci Sándor</i> | 95 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ANORGÁNIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

| | |
|--|----|
| Hő hatása alumíniumra vakuumban. — A zafir utánzásáról. — Pörkölt fafelületek és némely folyadéknak fotografiai hatása... .. | 96 |
|--|----|

MELLÉKLET:

| | |
|---|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 113—128 |
|---|---------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. JUNIUS.

6. FÜZET.

A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos kálium-ferriferrocyanid keletkezéséről és némely sajátságáról.

Irta: *Jámbor József.*

(Folytatás.)

2. A sárgavérlúgsó titrálása, illetőleg a ferrocyanidok mennyiségi meghatározása.

E célra nem okvetlenül szükséges az anyagból külön adagot mérlegezni. Fel lehet használni azt az oldatot, a melyet — az előbbi pontban leírt eljárás szerint — a gyökönkívüli vas meghatározásakor, a vasoxidról leszűrtünk. Ez az oldat a főlöszlegben alkalmazott kálium-hydroxidon kívül csak káliumferrocyanidot tartalmaz.

A ferrocyanidkálium mennyiségi meghatározása majdnem kizárólag térfogatosságon, leggyakrabban de Haën E.¹ oxidimetriás eljárásával történik. Eme eljárás szerint a hideg és kénsavval jól megsavanyított káliumferrocyanid-oldatot tized- vagy századnormál káliumpermanganát-oldattal ferricyanidkáliummá oxidáljuk. Ezt az eljárást egyrészt az teszi kényelmetlenné, hogy nem dolgozhatunk bármiféle módon titrált kameleon-oldattal, hanem az oldatot be kell állítani levegőn gondosan szárított és többször, nagy elővigyázattal kristályosított ferrocyanidkáliumra. Másrészt ezzel az eljárással jó eredményt csak úgy lehet elérni, hogyha állandóan egyenlő töménységű és térfogatú oldattal dolgozunk. Ez az oka annak, hogy mielőtt egy ismeretlen töménységű ferrocyanidkálium-oldat pontos megtitrálásához fogunk, előzőleg mindig „tájékoztató próbát“ kell végeznünk. Ebből kiszámítva az oldat töménységét, a vizsgálandó anyagból annyit mérünk le, hogy az oldat az esetleges felhígítás után is, a térfogat-egységben éppen annyi ferrocyanidkáliumot tartalmazzon, mint volt abban az oldatban, a melylyel a kameleon-oldatunkat beállítottuk. Ebből látnivaló, hogy a káliumferrocyanidnak megtitrálása ilyen módon nagyon körülményes és az átmeneti szín megállapítása ugyancsak nagy gyakorlatot igényel.

Gintl F. az átmeneti színt az által igyekezett felismerhetőbbé tenni, hogy a ferrocyanidkálium-oldathoz nyomokban ferri-sót elegyített. Ekkor a zöldes-kék szín vörhenyes-sárgába megy át. Ez a „javítás“ nem sokat ér, mert a határszín helyes felismerése ekkor is egészen egyéni természetű és az eljárás mindazokat az elővigyázatokat megköveteli, mint a de Haën-féle.

¹ Liebig's Annalen 90. 160. lap.

Bolenbach H.¹ valamivel nagyobb szerencsével módosította de Haën módszerét mint Gintl. Ő a kénsavval erősen megsavanyított ferrocyanokálium-oldathoz annyi káliumpermanganát-oldatot elegyít, hogy az oldat határozottan vörös legyen. Ekkor ferrisulfátot önt hozzá és ismert töménységű ferrocyanokálium-oldattal visszatitrálja a káliumpermanganát fölöslegét. Mikor a káliumpermanganát teljesen átalakult, az oldat a következő csepp káliumferrocyanidtól — a keletkező berlinikék miatt megkékül.

Technikai elemzéseknél, különösen ha a ferrocyanokálium mellett redukáló anyagok vannak jelen, Bohlig E.² azt ajánlja, hogy a ferrocyanokáliumot rézsó-oldattal csapjuk ki. Ez az eljárás elemzési célokra nem ajánlható.

A felemlített eljárásokhoz sorakozik Rupp Ervin és Schiedt Albert³ jodometriás eljárása, melylyel azonban jó eredményt szintén csak úgy lehet elérni, ha a ferrocyanokálium mennyiségét előzetesen „tájékoztató próbával“ közelítőleg megállapítjuk és az oxydálásra szükséges jód mennyiségének kétszeresét alkalmazzuk.⁴ Hogy ha a jód mennyisége kevesebb, akkor a ferrocyanokáliumot nem oxidálja teljesen; ha pedig a kétszeresnél több jódot használunk, az a nátriumcarbonatra fog hatni.

Zulkowsky-nak⁵ cink-sós eljárása a kényszer módszerek jobbjai közé tartozik. E szerint a titrálást forró kénsavas oldatban kell végezni és a vegyfolyamat befejeződését ferrichloriddal, vagy uranylacetáttal csepp-próbavételek által megállapítani.

Az itt felsorolt eljárásokon kívül van még néhány többé-kevésbé használatos, de már az eddig felsorolt módszerekkel is csak azokra a nehézségekre akartam rámutatni, a melyekkel a ferrocyanokálium titrálásánál találkozunk. Én e nehézségek kiküszöbölésére törekedtem és e munka közben érlelődött meg bennem az a gondolat, hogy a ferrocyanokáliumot az eddigiektől egészen eltérő módon határozzam meg. Az alapot abban a tényben találtam meg, hogy a ferrocyanokálium ezüst-nitráttal ezüstferrocyanidot, vízben, híg savakban és ammoniában oldhatatlan, kocsonyás csapadékot keletkeztet a



egyenlet szerint. A ferricyanokálium ilyen csapadékot nem idéz elő. Ha tehát ismert titerű ezüstnitrát-oldattal titrálunk és a vegyfolyamat végét sikerül pontosan megállapítani, akkor a ferrocyanokálium mennyiségét könnyen kiszámíthatjuk. A reakció határát káliumchromát-oldattal állapítjuk meg. Mikor a ferrocyanokálium-oldatot ezüstnitrát-oldattal titráljuk, a világos, zöldes-sárga oldatból fehér, terjedelmes csapadék válik ki és ez folytatódik mindaddig, míg az oldatban szabad káliumferrocyanid van jelen. Mikor annak már utolsó nyoma is átalakult, akkor a következő csepp ezüstnitrát-oldatból ezüstchromát keletkezik, mely mint oldhatatlan, vörös-barna csapadék élesen jelzi a reakció végét. Ezt az új módszert

¹ Zeitschrift f. analytische Ch. XLVII. 11. 687. 1.

² Polytechn. Notizblatt 16. 81. 1.

³ Berichte der d. Chem. G. 35. 2430. 1.

⁴ Zeitschrift f. analyt. Chemie 47. 11

⁵ Dingler's polyt. Journal 249. 168.

tiszta ferrocyanokálium-oldattal kipróbáltam és teljesen kielégítő eredményt adott. A káliumferrocyanidot úgy készítettem elő, hogy a kereskedésbeli sőt háromszor átkristályosítottam és vigyázva, hogy túlmeleg helyre ne kerüljön, levegőn, portól védve szárítottam meg. Ebből a sóból 10·5423 g.-ot lemértem és 1000 cm³-re hígítottam fel vízzel. Ez az oldat, hogy ha a ferrocyanokálium három molekula kristályvizét leszámítjuk, 9·1954 g., vagyis 0·9190% víztől mentes sőt tartalmaz.

Elemzésem adatai e táblában láthatók,

| | lemért K ₄ [Fe(CN) ₆] oldat cm ³ -ben | A titráláshoz használt n/10 AgNO ₃ cm ³ -ben | Talált K ₄ [Fe(CN) ₆] gramm | Talált % |
|----|--|---|---|-------------|
| 1. | 41·10 | 41·21 | 0·3798 | 0·924 |
| 2. | 45·39 | 45·40 | 0·4186 | 0·922 |

melyből kitűnik, hogy ezzel az új módszerrel híg oldatoknál — ez esetben 0·90%-os — mintegy 0·30% pontossággal lehet dolgozni, a mi jóval felülmúlja az eddig használt módszereket.¹ Én tehát ezzel a módszerrel határoztam meg a ferrocyanid mennyiségét. Az eljárás megegyezett azzal, mely szerint a ferrocyanid kivételével vas meghatározására nézve [l. 6. lapon] mondtam el, csak hogy ebben az esetben a ferrioxidról leszűrt oldatot, mely a káliumferrocyanidot tartalmazza, használtam fel.

Egy esetben 0·9654 g. anyagot mértem le és miután káliumgázzal megbontottam az oldatot, 500 cm³-es lombikba szűrtem le. Ebből az oldatból 200 cm³-t titrálás előtt salétromsavval pontosan telítettem. Titrálásra 40·16 cm³-t n/10 AgNO₃-oldatot használtam el. Az összes 500 cm³ oldat megtitrálására 100·40 cm³ kellett volna; ez 0·5325 g. [Fe(CN)₆]-ot jelez, a mi 55·160%-kal egyenlő.

Egy más esetben 0·8372 g. anyagból indultam ki. Ekkor teljesen hasonlóan eljárva, mint az előbb, 200 cm³ oldat megtitrálására 34·87 cm³ n/10 AgNO₃ kellett; tehát 500 cm³-re 87·175 cm³ kellett volna; ez pedig 0·4435 g. [Fe(CN)₆]-ot, vagyis 55·220%-ot jelent.

A két meghatározás százalékszámának középértéke 55·190%.

3. Az összes vas meghatározása.

A vegyületben levő összes vasat kétféleképpen határozhattam volna meg. Az egyik eljárás szerint az anyag porát platinatégelyben, levegő hozzájárástól eltekintve és a hamúnak sósav oldatából leválasztottam volna az összes vasat. Ezt az utat azért nem választottam, mert a nagyon finom, porszerű anyag kiizzítása, sőt izzásig való hevítése is, tetemes nedvesség tartalmánál fogva, nagy elővigyázatot követel, mi az eljárást nagyon meglassítja. A port előzőleg szárítószekrényben óvatosan 130—160 C^o-ra kell felmelegíteni, azután a Bunsen-féle lámpa lángja felett óvatosan, fokról fokra hevíteni. A legnagyobb vigyázat mellett is az anyag sokszor úgy összetapadt a tégelyben, hogy kiizzítása semmiképpen sem sikerült.

¹ Az eljárás használhatóságát mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy a kir. József-műegyetem ált. kémiai laboratóriumában, a hol kizárólag kezdő vegyész-mérnök-hallgatók dolgoznak és a hol a ferrocyanokálium meghatározását ez eljárással dr. Illosvay Lajos tanár úr először az 1907/8-ik évben használtatta, kifogástalan eredményt ért el.

A másik eljárás — melyet követtem is — az volt, hogy az anyagot tömény kénsavval, Kjeldahl szerint széntronsoltam. Tekintettel arra, hogy az összetett cyanidoknak átalakítása kénsavban rendkívül egyszerű és simán végbemenő folyamat, a tömény kénsavat se foszforpentoxiddal, se katalizátorral nem elegyítettem. Ezeknek a jelenléte különben is csak bonyolultabbá tette volna az eljárást. E célból két grammnyi anyagra körülbelül 15 cm^3 tömény kénsavat használtam. Kezdetben óvatosan melegítettem, hogy a rohamos szénoxidfejlődés és a velejáró erős felhabzást elkerüljem. A pezsgés megszűnése után még mintegy öt-tíz percig forraltam a kénsavat. [Ennyi idő teljesen elegendő az összetett vascyanidok feltárására.] Azután a lombik tartalmát lehűtve, vízzel felhígítottam, hogy a kivált ferri-sulfát feloldódjék; majd az oldatot hengerüvegbe öblítettem és mielőtt forralás közben ammónium-hydroxiddal a vashydroxidot kicsaptam volna, még brómos vízzel fejeztem be az oldat előkészítését.

A brómos víz hozzáöntése látszólag felesleges művelet. És ha ezzel csak azt akarnók elérni, hogy az esetleges ferro-vasat ferri-vasná oxidáljuk, akkor fölösleges is volna, hiszen — a dolog természeténél fogva — a tömény kénsavban minden oxidálható anyag, így a ferro-vas is teljesen oxidálódik, tehát ferri-vas alakban van az oldatban; azonban a brómos víznek egészen más a rendeltetése.

Ismeretes, hogy az ammóniumhydroxiddal leválasztott ferrihydroxid terjedelmes, kocsonyás csapadék, mely a szűrőt eltömi, minélfogva szűrése, mosása órákba kerül. Mikor azt tapasztaltam, hogy ha a savanyú oldathoz a vas leválasztása előtt brómos vizet öntök, a vashydroxid nem annyira terjedelmes csapadék alakjában válik ki, mint máskülönben, hanem a csapadék inkább szemecskés, kisebb térfogatú és gyorsabban ülepedő, mely könnyen szűrhető, a szűrő papirosát nem tömi el, kimosása is sokkal gyorsabb, ezzel az egyszerű fogással végeztem a vas leválasztását, hogy időt takarítsak meg és egy csomó veszélyestől is megkíméljem magamat.

Elemzésem adatai e táblában láthatók:

| | lemért anyag | talált Fe_2O_3 | számított Fe | Fe % |
|----|--------------|--------------------------------|--------------|-------|
| | g. | g. | g. | |
| 1. | 1.3092 | 0.6531 | 0.4569 | 34.90 |
| 2. | 0.9865 | 0.4932 | 0.3451 | 34.98 |

E két meghatározás középértékéből a vas 34.94% .

4. A kálium mennyiségi meghatározása.

A legnagyobb gondot és türelmet a kálium mennyiségi meghatározása kívánta. Erre a célra azt az oldatot használtam fel, a melyet az előbbi pontban részletezett leírás szerint, az összes ferrihydroxidról leszűrtem. A szűrédéket platinacsészében, vízfürdőn, folytonos kavarásközben szárazra párologtatva, már előzőleg 100 C^0 -ra melegített szárítóba állítottam, melyben a hőmérsékletet fokozatosan 200 C^0 -ra emeltem. Így a platinacsésze tartalma nem csak megszárad, hanem meg is olvad. Ekkor az ammóniumsók is elkezdenek már bomlani, melyeknek elűzését szabad lánggal fejeztem be, ügyelve, hogy a csésze vörösizzásig ne hevüljön. Mikor a csészéből az összes ammóniumsó eltávozott, a csésze befedésére használt óraüveget a csészébe mosva, az ammóniumsót még

egyszer elűztem. Ezután a csésze tartalmát vízben oldva, a magnesiumot báriumhydroxiddal leválasztottam. A báriumhydroxidtól a kénsav is leválk. Gondom volt rá, hogy a bárítvizet túl nagy feleslegben ne használjam, mert a sok bárium eltávolítása megint lassította volna a munkát.¹ A keletkezett magnesiumhydroxid és báriumsulfát leszűrése után az oldatot kénsavval savanyítottam meg. Ekkor káliumsulfát, meg báriumsulfát keletkezett. Szűrés után az oldatot ismert súlyú csészében bepárologtatam, a felesleges kénsavat óvatosan elűztem és a káliumsulfátot mérlegeztem.

Ez az eljárás nagyon próbára teszi a türelmet, de jobb híjján elkerülhetetlen.

A káliumot, tekintettel arra, hogy a mennyisége a vegyületben meglehetősen csekély, 2—3 g. anyagból határoztam meg.

A kálium mennyiségének meghatározásából talált adatok:

| | A lemért anyag súlya g.-okban | A K ₂ SO ₄ súlya g.-okban | A K súlya g.-okban | K % |
|----|----------------------------------|--|-----------------------|------|
| 1. | 2·0269 | 0·2262 | 0·1015 | 5·01 |
| 2. | 3·0318 | 0·3466 | 0·1556 | 5·13 |

A két meghatározás középértékéből a K = **5·07** %.

5. A ferro-vas mennyiségi meghatározása.

A mennyiségi vizsgálatok eddigi adatai megadják a vegyületben levő összes vasnak és a gyökönkívüli vasnak mennyiségét. E kettő különbsége a gyökben foglalt vas. Minthogy pedig a minőségi elemzésnél azt észlelhetjük, hogy mikor a vegyületet alkáliával megbontjuk, alkáliferrocyanid áll elő, biztonsággal következtethetjük, hogy a vegyületben ferro-vasnak jelen kell lennie. Az a kérdés, hogy milyen százalékos mennyiségben?

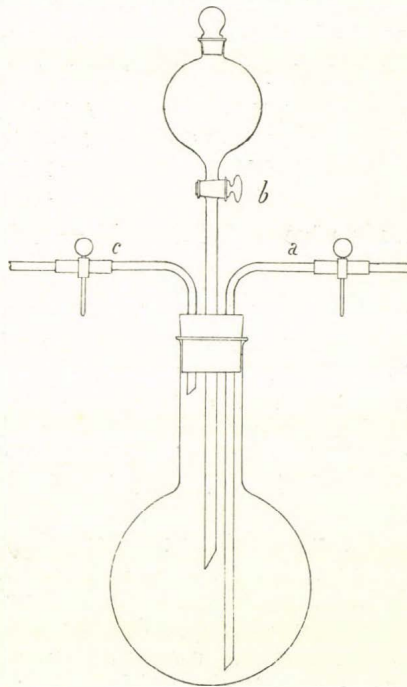
Tekintve azt, hogy a vegyületnek nincsen oldószere, megint csak a feltárás maradt hátra, mint egyetlen út, mely a ferro-vas meghatározásához vezethetett. A feltárásra alkalmasabb közeg alig kínálkozott, mint a tömény kénsav. A kénsav töménységét úgy kellett azonban megválasztanom, hogy az a vegyületet csak megbontsa, de ne oxidálja. A 98—99 %-os kénsav a vegyületet, miként azt az összes vas és a kálium meghatározásánál láttuk, könnyen megbontja, de egyidejűleg oxidálja is, ennélfogva a ferro-vas meghatározására alkalmatlan.

A híg, 10—15 %-os kénsav pedig nem hat rá; hisz ebben a közegben keletkezett. Most tehát a két határ között olyan töménységűt kellett keresnem, melylyel a kitűzött feladatot megoldhatom. Ilyen töménységű kénsav megállapítására első sorban magát a vizsgálandó vegyületet kellett használnom és a kénsav alkalmas voltát ferroammóniumsulfáttal is ellenőriztem. [Czéljaimra az 1·747 fajsúlyú volt alkalmas.] Mikor a kénsavat sikerült ilyen módon előállítanom, akkor a mellékelt rajzban

¹ Legjobban onnan tudhatjuk meg, hogy a bárítviz már kis feleslegben jelen van-e, hogy a csésze keverésére gummivégű üvegbotot használunk. Keveréskor addig, a míg az oldat nem lúgos, valami nyikorgó hangot hallunk és a gummy tapad a platína falához; azonban mihelyt a lúg csak kis feleslegben van is jelen, a gummy könnyen siklik a platinán és hangot nem hallat.

látható készülékkel hozzáláthattam a ferro-vas mennyiségi meghatározásához.

Körülbelül háromnegyed liter űrtartalmú lombikba belemértem a vizsgálandó vegyületet és a lombik szájába háromfuratú dugót erősítettem be. Az egyik furaton derékszög alatt hajlított üvegső (*a*) fut be, mely majdnem a lombik aljáig ér. A második furatban egy csapos tölcsér (*b*) van elhelyezve, míg a harmadik furaton át, közvetlenül a dugó alatt kezdődő üvegső (*c*) vezet ki a lombikból. A (*c*) cső a szellőztető akna nyílásába torkolt és közbeigatott kaucsukcsővel úgy volt felszerelve, hogy tetszés szerint nyithattam vagy elzárhattam. Meggyőződve arról,



hogy a készülék légmentesen zár, a kísérletet azzal kezdettem, hogy a lombikot az (*a*) csövön keresztül, Kipp-féle készülékből szénsavval töltöttem meg. Ezt úgy végeztem, hogy kezdetben a (*c*) csövet elzártam és a levegőt mindaddig a (*b*) tölcséren engedtem eltávozni, míg a tölcsér szénsavval meg nem telt. Ha ez bekövetkezett, akkor a tölcsércső csapját elfordítva, a (*c*) csövön levő szorítócsapot nyitottam ki, hogy így a lombikból a még bent levő levegőt is kihajtsam. Mikor ez is megtörtént, a tölcsért a már említett töménységű kénsavval töltöttem meg és a (*c*) csövet egy tömény nátronlúgos edénnyel összekapcsolva, a tölcsérben levő, mintegy 100 cm³ tömény kénsavat a lombikba folytattam. Most a (*b*) tölcsércső elzárásával és a (*c*) cső nyitásával a lombikot elkezdtem óvatosan melegíteni, miközben a szénsaváramot egészen meglassítottam. A lombikban a melegítéstől kitáguló szénsav, valamint a vegyület bom-

lása következtében fejlődő szénoxid a nátronlúgos edényen át távozik el és a lombik alatt levő lángot olyan módon szabályoztam, hogy a gázfejlődés túlhevés ne legyen. Kis idő elteltével a nátronlúgos edényben a buborékolás alábbhagy, majd — dacára az erősebb melegítésnek — teljesen megszűnik. Ekkor a vegyfolyamat befejeződött; a vegyület teljesen elbomlott. A forralást most még nem hagytam abba, hanem a szénsaváramot gyorsítva, a reakciótermékeket a lombikból kihajtottam. Ekkor a lombik alól a lámpát eltávolítottam, a (c) csövet a szorítócsappal elzártam, az (a) csövön pedig a szénsaváramot meggyorsítottam és így a lassan kihűlő lombikban bekövetkező térfogatcsökkenést szénsavval kiegyenlítettem. Mikor a lombik annyira lehült, hogy bele veszedelem nélkül bocsáthattam vizet, akkor a lombikot a tölséren át háromnegyed részéig, kiforralt hideg vízzel hígítottam fel. Ezt részben azért kell tennem, hogy a lombik alján levő és tömény kénsavban oldhatatlan ferrisulfátot feloldjam, másrészt, hogy az egész, meglehetősen sötétsárga színű és így a titrálásra alkalmatlan oldatot a kameleon-oldattal való titrálásra alkalmassá tegyem. Most a háromfuratú dugót a lombik szájából eltávolítottam, az üvegcsöveket kiforralt vízzel a lombikba öblítettem és az oldatot tizednormál káliumpermanganát-oldattal megtitráltam.

A ferro-vas mennyiségi meghatározásának adatai:

| | A lemért vegyület súlya g.-okban | Az elhasznált n/10 KMnO ₄ cm ³ -einek száma | A ferro-vas súlya g.-okban | A ferro-vas % |
|----|-------------------------------------|---|-------------------------------|---------------|
| 1. | 2·7265 | 71·41 | 0·3992 | 14·98 |
| 2. | 1·9040 | 50·56 | 0·2821 | 14·84 |

A két meghatározás középértékéből a ferro-vas = **14·91** %.

(Folytatása következik.)

Az elemek atómhő- és atómtérfogatváltozásainak párhuzamossága.

Irta: *Rózsa Mihály.*

A thermodynamika második tételéből Helmholtz (Vorlesungen über theoretische Physik, VI. k. 227. o.) a következő képletet vezette le:

$$J(C_p - C_v) = \frac{dv}{dT} \cdot \frac{dp}{dT} T$$

C_p és C_v a testek fajhői, ha a nyomás és a térfogat állandó. J a mechanikai hőegyenérték, T az abszolút hőmérséklet, $\frac{dv}{dT}$ és $\frac{dp}{dT}$ a térfogat-, illetőleg nyomásváltozási együtthatók.

Ez a képlet bármely test fajhőértékeinek különbségeire érvényes. Az elemek atómhőinek különbségei tehát, ugyanazon az abszolút hőmérsékleten, a térfogat- és nyomásváltozás együtthatóinak változásával arányosak. Az elemi gázok térfogatnyomásváltozási viszonyai állandók lévén, $C_p - C_v$ értéke T -hőmérsékleten valamennyinél azonos értékű.

F. Richarz (Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit, Z. f. anorg. Chemie, 58. k. 3. f. 367 o. [7]) C_p -nek elméleti értékét valamennyi szilárd elemre azonosnak véli. Ez esetben C_p kizárólag a térfogat-nyomásváltozási együtthatók függvénye lenne. Ily értelmű általánosítás azonban Richarz elméleti következtetések alapján sem indokolt, ha a fémeknek különböző atómsűrűségű tagjaira vonatkoztatjuk.

A Dulong-Petit-féle szabály szerint az elemek fajhője és atómsúlya (atómörvénylési sebessége) kongruens értékek. Tüzetesebb vizsgálat alapján tudjuk, hogy ugyanazon a hőfokon levő atómhők értékét az atómsűrűségviszonyai is módosítják. Alanti táblázatból pedig az is kitűnik, hogy az atómhők és a térfogatkiterjedési együtthatók alakulásai szintén párhuzamosak:

| Elem | Atómhő | Atómtér- fogat | Lineáris térfogatkiterjedési együttható tényezői: | |
|-------------|--------|-------------------|--|--------------------|
| | | | $a \times 10^6$ | $b \times 10^{10}$ |
| Mg | 5.7 | 13.3 | 24.2 | 330 |
| Al | 5.6 | 10.1 | 21.7 | 330 |
| Si (krist.) | 4.2 | 11.3 | 7.0 | 85 |
| Fe | 5.9 | 6.6 | 10.9 | 170 |
| Co | 5.9 | 6.7 | 12.0 | 40 |
| Ni | 6.0 | 6.7 | 11.9 | 210 |
| Se (krist.) | 6.6 | 18.5 | 32.3 | 560 |
| C (gyémánt) | 1.4 | 3.4 | 0.6 | 72 |
| Cu | 5.6 | 7.1 | 15.5 | 160 |
| Zn | 5.8 | 9.5 | 27.4 | 234 |
| K | 7.2 | 45.5 | — | — |
| Na | 6.9 | 24.0 | — | — |

A K és Na térfogatkiterjedése az elősorolt elemekéihez viszonyítva jóval nagyobb.

Fenti táblázatban az atómhőértékeket, melyek középhőmérsékletre vonatkoznak F. Richarz dolgozataiból (Z. f. anorg. Chemie, 58 k. 3. f. és 59. k. 1. f.), a kiterjedési együtthatók tényezőit pedig E. Riecke könyvéből (Lehrbuch d. Physik, II. k. 530. o.) vettem át.

Grüneisen E. (Über die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme der Metalle, Ann. d. Physik, 26. k., 211. o. 1908) nagyszámú fémre igazolja, hogy a térfogatkiterjedési együtthatójának és fajhő értékének viszonya a hőmérséklettől függetlenül állandó és ebből azt a következtetést vonja le, hogy e két tényezőnek párvonalas alakulása ugyanazokra az okokra vezethető vissza.

A térfogatkiterjedési együttható és fajhő egybevágó alakulásaira számos jellemző példát ismerünk (Cl, Br, J, nehezen és könnyen folyós fémek stb.) A Hg valóságos, vagyis a változó térfogatra számított tér-

fogatkiterjedési együtthatója a származó megállapítás alapján növekedő hőmérséklettel csökkenő értékű. Ugyanezt találjuk a fajhőértékeknél is. A higany fajhője a hőmérséklet növekedésével csökkenő jellegű, mint ezt alanti táblázat igazolja:

| Hő- mérséklet | Térfogat | Térfogatkiterjedési együttható | Fajhő |
|------------------|-----------|-----------------------------------|---------|
| 0 | 0·0735540 | 0·001818 | 0·03337 |
| 10 | 0·0736877 | 0·001813 | 0·03332 |
| 20 | 0·0738213 | 0·001812 | 0·03326 |
| 30 | 0·0739551 | 0·001811 | 0·03321 |
| 40 | 0·0740890 | 0·001809 | 0·03315 |
| 50 | 0·0742230 | 0·001808 | 0·03310 |
| 60 | 0·0743572 | 0·001807 | 0·03305 |
| 70 | 0·0744916 | 0·001807 | 0·03300 |
| 80 | 0·0746262 | 0·001807 | 0·03294 |
| 90 | 0·0747611 | 0·001806 | 0·03289 |
| 100 | 0·0748961 | — | 0·03284 |

E táblázatból kivehető, hogy a térfogatkiterjedési együttható és a fajhő értékeinek alakulásai párhuzamosan haladnak.

A higanytérfogat és fajhőjére vonatkozó adatok *Landolt-Börnstein* tábláiról (40. és 394. o. Naccari) valók.

A thermodynamika második tételéből következik, hogy a párolgási hő és a megfelelő térfogatváltozások között is szoros összefüggés van.

Nagyszámú egyöntetű kísérleti adat alapján, mert kis eltérésekről lévén szó, különböző kísérletezők adatainak összehasonlítása nem mindig czélszerű, a hőtérfogatviszonyok összefüggő alakulásának ismerete értékes általánosításhoz vezetne, vagy legalább is hozzájárulna az atómhők alakulásait előidéző különböző tényezők egyikének jobb ismeretéhez.

A vegyületek molekulahője additív jellegű ugyan, különösen az egyenlő atómszámú és hasonló összetételű vegyületsoportoknál, azonban a molekulahőt módosító tényezők viszonya sokkal bonyolultabb.

A molekulásúly ugyanis eredetileg egyenértékű térfogatnyomásviszonyokat tételez fel, miért is a molekulát alkotó atómszámának növekedésével, az alkotó atómszám térfogatnyomásértékeinek megfelelően csökkenniök kell. Ez pedig az előbbiek alapján az atómhők csökkenését idézi elő, miként ezt *Kopp H.* nagyszámú kísérletei is igazolják.

A molekulahők hőmérsékletváltozással járó alakulásai, épp úgy mint az atómhőknel, párhuzamosan haladnak az eredetileg felvett molekulásúlymennyiség térfogatnyomásviszonyainak változásaival. Az ú. n. asszociáló folyadékok keretében észlelhető rendellenességek, melyek a molekulapárolgási hő $\left(\frac{Q}{T} = \text{konst. Deprez-Trouton-féle szabály}\right)$,

felületi feszültség, fagyáspontcsökkenés, molekulaközi térfogat (J. Traube: Über den Raum der Atome. Ahrens Sammlung chemischer Vorträge) eltérő értékeiből erednek, a feltételezett molekulasúlyok, vagyis egyenértékű nyomásmennyiségeknek a gázállapottól eltérően a hőmérséklettel való egyenlőtlen térfogatnyomásváltásaiban lelik magyarázatukat. Ezeknek a folyadékoknak a molekulahője ugyanezen okokból ép ily látszólagos rendellenességet mutat.

Erre, valamint az oldatok fajhőalakulási viszonyaira más alkalommal részletesen óhajtok visszatérni.

A komló gyantatartalmáról.¹

Irta: *Biró Gusztáv.*

A komló minőségének megítélésénél — már a gyakorlati életben is — fontos szerepe van a komlótohoz lisztartalmának, minek az a magyarázata, hogy a komlólisztben vannak mind a gyanták, mind a keserű anyagok. Ezért általános követelmény a jó komlótól, hogy lisztartalma nagy legyen.

A komlónak említett anyagait felosztjuk lágy és kemény gyantákra. Azokat a gyantákat, a melyek petróleuméterben oldódnak, Briant és Meacham után lágy gyantáknak, azt pedig, a mely petróleuméterben nem, de aethyléterben oldódik, kemény gyantának nevezzük. Hajduck² a komlógyantákat három részre bontotta föl: kettő keserű ízű, egy iztelen. Az elsőket α és β gyantáknak, az utóbbit pedig γ gyantának nevezte. A komlólisztben ezek a gyanták — Kalinkini sörfőző laboratoriuma Szentpétermén³ vizsgálatai szerint — úgy vannak elhelyeződve, hogy a petróleuméterben oldható külső és belső α és β gyantaréteget a nem oldható γ gyantaréteg választja el egymástól.

A komló lágy és kemény gyantatartalmának meghatározására Briant és Meacham⁴ következő módszerét használtam: 4 g jó átlag komló-mintából az idegen anyagokat, a levelet, szárrészeket, eltávolítottam és azoknak súlyát, abban az esetben, ha az idegen anyagok mennyiségét is ki akartam százalékokban fejezni, meghatároztam. Az így elkészített komlót alkalmas extraháló készülékben 120—150 cm³ 30—50 C⁰-on forró petróleuméterrel (eredetileg 50 C⁰ forró petróleuméter van előírva) kioldottam. A kioldást addig folytattam, míg a petróleuméter még old ki valamit. Ez a művelet kivételes esetekben 24 óráig is eltarthat, de rendes körülmények közt 10 óra elegendő. Abban az esetben, ha a petróleuméteres oldat nem volna egészen tiszta, megszürendő. Legtöbbször már azért is tanácsos a petróleuméteres oldatot megszünni, mert a petróleuméterben a γ gyanta is kis mértékben oldódik; különösen pedig akkor oldódik több, ha az α és β gyanták töményebb petróleuméteres oldatával érintkezik, a mi az oldat első időszakában fordul elő. Ilyenkor annyi γ gyanta oldható fel, hogy a töményebb α és β gyanta petróleuméteres oldatából tiszta petróleuméterrel való felhígításkor

¹ Közlemény a magyaróvári m. kir. mezőgazdasági vegyikísérleti állomás laboratoriumából.

² Dr. Baumgart, Der Hopfen.

³ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1892.

⁴ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1897.

a λ gyanta csapadék alakjában kiválik. A petróleuméteres oldat vízszáritóban kiszárítandó. Sokáig szárítani nem szabad, mert a lágy gyantákhoz tartozó keserű savak elgyantásodnak. Barth¹ vizsgálata szerint a keserű savak elgyantásodáskor oxigént kötnek meg. Ha az elgyantásodás rendes hőmérsékleten történik, zsírsav-szag érezhető. Míg ha az elgyantásodás magasabb hőmérsékleten történik, zsírsav-szag nem érzik, mert az illó zsírsav elillan. Ha a szárítás magas hőmérsékleten huzamosabb ideig tart, akkor a keserű anyagok még polimerizálódhatnak is. A kiszárítás után lemért anyag adja a komló lágy gyantáját. A visszamaradt komlót a petróleuméter elpárologtatása után aethyléterrel oldjuk ki. Az éteres oldat elpárologtatása és kiszárítása után megkapjuk a kemény gyantát.

Kereskedelmi elemzések céljából, ha a megnevezett hőfokon forró petróleuméterünk van, a Briant és Meacham módszere szerint eléggé megbízható eredményt találunk.

Briant és Meacham² szerint a lágy gyanta, állás közben akkor is átalakul kemény gyantává, ha a komló majdnem léghíjjas térben, vagy szénsavgázkörben áll.

| A komló neve | Új komló | | 1 éves komló | | Egyéves komlónak összes gyantájában kevesebb lágy gyanta |
|--------------------|-------------------------|--------|--------------|--------|--|
| | az összes gyantában van | | | | |
| | lágy | kemény | lágy | kemény | |
| gyanta százalékban | | | | | |
| Kenti komló 1 | 59.31 | 40.69 | 40.71 | 59.29 | 18.60 |
| Kenti komló 2 | 56.53 | 43.47 | 41.78 | 58.22 | 13.06 |
| Worcesteri komló | 52.86 | 47.14 | 46.77 | 53.23 | 6.09 |
| Kaliforniai komló | 59.23 | 40.77 | 45.90 | 54.10 | 13.33 |
| Bajor komló | 58.55 | 41.45 | 35.01 | 64.99 | 23.54 |

Briant és Meacham ezen vizsgálataiból láthatjuk, hogy egy év alatt a komló lágy gyantája részben oxidáció következtében kemény gyantává alakult át. Ez az átalakulás a raktározás idejével áll összefüggésben, a mennyiben mennél régebb valamely komló, annál kevesebb lágy, de annál több kemény gyanta van benne, a mit Briant-nak és Meacham-nak alábbi adatai feltűnően bizonyítanak:

| A komló neve | Új komló | | 1 éves komló | | 4 éves komló | | 6 éves komló | |
|--------------------|-------------------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | az összes gyantában van | | | | | | | |
| | lágy | kemény | lágy | kemény | lágy | kemény | lágy | kemény |
| gyanta százalékban | | | | | | | | |
| Kenti komló | 59.31 | 40.69 | 40.71 | 59.29 | 25.00 | 75.00 | 5.35 | 94.65 |

E szerint olyan friss komlóban, melyben az összes gyantának 59.31%-a volt lágy gyanta, hat év múlva az összes gyantának már csak 5.35%-a maradt lágy gyantának.

¹ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1900.

² Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1894.

A komló minőségének megállapításánál Briant és Meacham, valamint Delbrück szerint is nem az összes gyantatartalom — mely raktározás közben lényegesebb változást nem szenved — a fontos, hanem a lágy gyanták mennyisége. Már azért sem lényeges a komlók összes gyantatartalma, mert a gyakorlatban is a lágy gyantáknak pontosabb szerepe van, mint a kemény gyantáknak.

Berens vizsgálatai szerint elsőrendű komlókban $8\cdot24$ — $12\cdot07\%$, másodrendűekben $8\cdot90$ — $11\cdot22\%$, harmadrendűekben $9\cdot49$ — $10\cdot25\%$ határok között váltakozik a lágy gyanta mennyisége. Ezek az eltérések a különböző minőségű komlók lágy gyantái között oly jelentéktelenek, hogy éppen azért Berens lágy gyantáknak nem tulajdonít oly fontos szerepet, mint Briant és Meacham.

A lágy gyanták és a hozzátartozó keserű anyagok, melyeket együttesen röviden komló-keserű-anyagoknak nevezünk, petróleuméterben oldódnak és savanyú kémhatásúak. A komlólisztben a keserű savak már mint kristályos anyagok vannak jelen és rendszeren nagyobb mennyiségben, mint a nekik megfelelő gyanták. Ezen keserű anyagok csak huzamosabb idő múlva változnak át alaktalan gyantává.

A Briant és Meacham módszer szerint kapott kemény gyanta a γ gyantán kívül mindenkor több-kevesebb α és β gyantát is tartalmaz. Ebben leli magyarázatát az, hogy az így kapott kamény gyanta mindig keserű ízű, a mi onnét van, hogy a komló-keserű-savak, mint az α és β gyanták alkotó részei, részben szintén benne vannak a kemény gyantában.

Valóságban ma már lágy gyantákon azokat a gyantákat értjük, a melyek egyrészt petróleuméterrel kioldhatók, másrészt pedig azokat, a melyek a petróleuméterrel való kioldás után visszamaradt részletből aethyléterrel oldhatók ki és az oldat szárazmaradékából petróleuméterrel eltávolíthatók. Az a rész, a mi visszamarad, ha az aethyléteres oldat szárazmaradékát petróleuméterben nem oldja, a γ gyanta.

Az α és β gyanták a valóságos lágy gyanták, melyek közül az α gyanta az α keserű, vagy humolonsavat, a β gyanta a β keserű savat, vagy lupulinsavat tartalmazza.

A fentebb leírt módon kapott γ gyanta, mely már α és β gyantáktól mentes, a valóságos kemény gyanta.

Az α keserűsav, melyet legelőször Hajduck¹ állított elő az α gyantából, ólomacetáttal $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{—Pb} > \text{O}$ képlettel jelölhető, sárga színű csapadékot ad, melynek ólomtartalma $36\cdot4\%$. Maga a sav könnyen előállítható és Linthner² C. I. tanulmányozta. Kis rhomboéderekben kristályosodik, 56°C -on olvad, képlete: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$; pseudosav. Lúggal főzve átalakul COOH csoportot tartalmazó igazi savvá, melynek képlete $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ezért Linthner a $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ összetételű α keserűsav bomlási termékét mint valódi savat numulinsavnak, magát az α keserűsavat, miután ez pseudosav, numolonsavnak nevezte el.

A β keserű sav alkoholos ólomacetáttal csapadékot nem ad. Barth³ vizsgálatai szerint hosszúkás prizmákban kristályosodik, $93\cdot5^\circ\text{C}$ -on olvad

¹ Zeitschrift für Brauerei. 1888.

² Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. 1904.

³ Wochenschrift für das gesammte Brauwesen. 1900.

és képlete $C_{25}H_{36}O_4$. Ezen savat Barth lupulinsavnak nevezte el, szintén nem valódi sav, mert savanyú kémhatása nem a COOH csoporttól származik. Barth szerint savanyú kémhatása már azért sem származhatik a COOH csoporttól, mert lúgos oldatból, aethyléterrel változatlanul kioldható.

Úgy az α vagy numolon keserűsav, valamint a β -es vagy lupulinsav B u n g e n e r vizsgálatai szerint, levegő kizárásával vízben oldhatatlan, míg levegő jelenlétében, vízben részben oldhatóvá lesz. Barth a lupulinsavat vízzel, szénsaváram átvezetése mellett forralta és azt tapasztalta, hogy egy órai főzés után sem lett a víz keserű ízű, ha azonban levegő jelenlétében forralta a lupulinsavat, akkor már 15 perc múlva a víz keserű ízűvé vált.

Mind a numolonsav, mind a lupulinsav levegőn, vízzel főzve, részben oxidálás, részben polimerizálódás következtében gyantává alakul át, mi által kis mértékben vízben oldhatókká válnak. Czukortartalmú folyadékban — a sörgyártásnál az édes cefre, — valamint kemény vízben jobban oldódnak, mint desztillált vízben. Jól oldódnak éterben, alkoholban, chloroformban, széndiszulfidban.

Az α gyanta és a hozzá tartozó α keserűsav, továbbá a lupulinsav oldhatósága szénsavat tartalmazó folyadékban — a folyadék szénsavtartalma szerint — csökken. Ezért a már oldatban levő α gyanta és a hozzá tartozó α keserűsav, szénsavas oldatban részben kicsapódik. Erjedő söröknél az oldhatatlanná vált α gyanta és α keserűsav a habban gyűl össze és ez az, a mi a sörélesztő keserű ízét idézi elő. A sörélesztő e keserű ízét szóda-oldattal való mosással szüntetik meg.

R e m y vizsgálatai szerint a β keserűsav és gyantája lágyabb és kellemesebb keserű ízt ad a sörnek, mint az α keserűsav gyantája.

Mind a két sav és gyantájuk antiszeptikus hatású. Különösen a tej- és vajsavbakteriumokra hatnak, de az eczetsav bakteriumaira és az élesztőre kevésbé.

A kemény gyantát adó γ gyantának nincs se keserű íze, se antiszeptikus hatása és részben a lágy gyantákból, részben az illanó olaj polimerizálódásakor képződik.

A komlótobozoknak gyantatartalma — a fajta, a talaj, a klima, a művelési mód szerint — különbözik. Így B r i a n t és M e a c h a m¹ szerint

| A komló neve | Összes | Lágy | Kemény | Az összes gyantában van százalékban | |
|-----------------------------|--------|-------|--------|-------------------------------------|--------|
| | | | | lágy | kemény |
| g y a n t a | | | | | |
| Kenti komló | 14·90 | 9·40 | 5·50 | 63·08 | 36·92 |
| Sussexi komló | 14·38 | 8·20 | 6·18 | 57·02 | 42·98 |
| Goldingi komló | 14·35 | 10·10 | 4·25 | 70·38 | 29·62 |
| Worcesteri komló | 12·72 | 7·60 | 5·12 | 59·74 | 40·26 |
| Kaliforniai komló | 18·60 | 11·70 | 6·90 | 62·90 | 37·10 |
| Bajor komló | 22·40 | 12·10 | 10·30 | 54·01 | 45·99 |
| New-Yorki komló | 19·30 | 13·20 | 6·10 | 68·39 | 31·61 |
| Burgundi komló | 20·80 | 12·30 | 8·50 | 59·13 | 40·87 |

¹ Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. 1894.

Reny¹ szerint:

| A komló neve | Összes gyanta százalékban | | | Lágy gyanta százalékban | | |
|--------------------|---------------------------|---------|-------|-------------------------|---------|-------|
| | minimum | maximum | átlag | minimum | maximum | átlag |
| Spalti komló ... | 18·1 | 21·2 | 19·5 | 16·5 | 19·1 | 17·4 |
| Aischgrundl komló | 15·4 | 19·4 | 17·5 | 12·7 | 18·4 | 15·3 |
| Württembergi komló | 16·7 | 21·7 | 20·0 | 15·0 | 20·0 | 18·1 |
| Elsassi komló ... | 20·3 | 21·8 | 21·0 | 17·1 | 17·4 | 17·3 |
| Neutomisch komló | 18·3 | 21·4 | 19·4 | 16·1 | 18·4 | 17·0 |

Dr. Nuricsán József állomásvezető utasítására megvizsgált magyar komlók gyantatartalma a következő:

| Szám | A légszárak komlóban | | | | | | | A komló száraz anyagában | | |
|------------|----------------------|--------------|---------------|-------------|---------------|-------------------------------|--------|--------------------------|-------------|---------------|
| | nedvesség | száraz anyag | összes gyanta | lágy gyanta | kemény gyanta | az összes gyantának százaléka | | összes gyanta | lágy gyanta | kemény gyanta |
| | | | | | | lágy | kemény | | | |
| | százalékokban | | | | | | | százalékokban | | |
| 1 | 9·14 | 90·86 | 15·260 | 8·850 | 6·410 | 57·99 | 42·01 | 16·792 | 9·740 | 7·052 |
| 2 | 9·09 | 90·91 | 15·710 | 7·735 | 7·985 | 49·17 | 50·83 | 17·280 | 8·508 | 8·772 |
| 3 | 8·02 | 91·98 | 13·685 | 8·520 | 5·165 | 62·25 | 37·75 | 14·878 | 9·262 | 5·616 |
| 4 | 5·62 | 94·38 | 14·460 | 8·510 | 5·950 | 58·85 | 41·15 | 15·321 | 9·016 | 6·305 |
| 5 | 9·58 | 90·42 | 17·655 | 9·350 | 8·305 | 52·95 | 47·05 | 19·525 | 10·340 | 9·185 |
| 6 | 8·75 | 91·25 | 13·945 | 6·085 | 6·850 | 43·63 | 56·37 | 15·282 | 6·668 | 8·614 |
| 7 | 9·81 | 90·19 | 18·455 | 10·300 | 8·155 | 55·81 | 44·19 | 20·462 | 11·420 | 9·042 |
| 8 | 11·23 | 88·77 | 19·540 | 11·050 | 8·490 | 56·55 | 43·45 | 22·011 | 12·447 | 9·564 |
| 9 | 10·23 | 89·77 | 18·885 | 10·495 | 8·290 | 55·57 | 44·43 | 21·037 | 11·691 | 9·346 |
| 10 | 8·89 | 91·11 | 19·105 | 12·325 | 6·780 | 64·51 | 35·49 | 20·969 | 13·527 | 7·442 |
| 11 | 9·05 | 90·95 | 14·535 | 12·175 | 2·360 | 86·24 | 13·76 | 15·981 | 13·386 | 2·595 |
| 12 | 9·67 | 90·33 | 19·975 | 9·400 | 4·575 | 67·26 | 32·74 | 15·471 | 10·406 | 5·065 |
| 13 | 6·18 | 93·82 | 14·405 | 8·220 | 6·185 | 57·06 | 42·94 | 15·353 | 8·761 | 6·592 |
| 14 | 8·39 | 91·61 | 11·330 | 6·680 | 4·650 | 58·95 | 41·05 | 12·367 | 7·291 | 5·076 |
| 15 | 13·32 | 86·68 | 15·470 | 10·530 | 4·940 | 68·06 | 31·94 | 17·847 | 12·148 | 5·699 |
| 16 | 11·80 | 88·20 | 17·225 | 12·720 | 4·505 | 73·84 | 26·16 | 19·529 | 14·421 | 5·108 |
| 17 | 10·90 | 89·10 | 13·975 | 9·130 | 4·845 | 65·33 | 34·67 | 15·686 | 10·240 | 5·446 |
| 18 | 11·35 | 88·65 | 14·035 | 10·040 | 3·995 | 71·53 | 28·47 | 15·831 | 11·325 | 4·506 |
| 19 | 9·66 | 90·34 | 15·515 | 12·510 | 3·005 | 80·63 | 19·37 | 17·174 | 13·847 | 3·327 |
| 20 | 7·86 | 92·14 | 19·0·0 | 14·010 | 4·990 | 73·73 | 26·27 | 20·620 | 15·205 | 5·415 |
| 21 | 11·06 | 88·94 | 19·050 | 14·490 | 4·560 | 76·58 | 23·42 | 21·418 | 16·291 | 5·127 |
| 22 | 7·79 | 92·21 | 16·480 | 10·575 | 5·905 | 64·16 | 35·84 | 17·872 | 11·468 | 6·404 |
| 23 | 11·34 | 88·66 | 18·775 | 13·345 | 5·430 | 71·07 | 28·93 | 21·176 | 15·051 | 6·125 |
| 24 | 9·12 | 90·88 | 19·335 | 14·615 | 4·720 | 75·58 | 24·42 | 21·275 | 16·081 | 5·194 |
| 25 | 9·28 | 90·72 | 18·890 | 13·705 | 5·185 | 72·55 | 27·45 | 20·822 | 15·106 | 5·716 |
| 26 | 9·31 | 90·69 | 20·485 | 14·465 | 6·020 | 70·61 | 29·39 | 22·587 | 15·949 | 6·638 |
| 27 | 9·31 | 90·69 | 17·250 | 12·690 | 4·560 | 73·56 | 26·44 | 19·021 | 13·922 | 5·029 |
| 28 | 8·71 | 91·29 | 19·385 | 13·690 | 5·605 | 70·62 | 29·38 | 21·234 | 14·996 | 6·238 |
| 29 | 6·58 | 93·42 | 17·930 | 15·240 | 2·690 | 84·99 | 15·01 | 19·192 | 16·313 | 2·879 |
| 30 | 11·65 | 88·35 | 13·460 | 9·820 | 3·640 | 72·95 | 27·05 | 15·234 | 11·148 | 4·086 |
| 31 | 8·88 | 91·12 | 16·155 | 11·165 | 4·990 | 64·11 | 30·89 | 17·729 | 12·253 | 5·476 |
| 32 | 11·14 | 88·86 | 20·040 | 16·075 | 3·965 | 80·21 | 19·79 | 22·957 | 18·090 | 4·867 |
| 33 | 12·46 | 87·54 | 18·820 | 13·840 | 4·980 | 73·53 | 26·47 | 21·498 | 13·809 | 5·689 |
| Minimum .. | 5·62 | 86·68 | 11·330 | 6·085 | 2·360 | 43·63 | 13·76 | 12·367 | 6·668 | 2·595 |
| Maximum .. | 13·32 | 94·38 | 20·485 | 16·075 | 8·490 | 86·24 | 56·37 | 22·957 | 18·090 | 9·564 |
| Átlag ... | 9·55 | 90·44 | 16·733 | 11·077 | 5·420 | 67·16 | 32·86 | 18·528 | 12·484 | 6·037 |

¹ Wochenschrift für Brauerei 1899.

Összefoglalás.

Az 1908. évben az ország különböző helyein termelt légszárak komlók gyantatartalma:

| | Minimum | Maximum | Átlag |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Összes gyanta | 11·330 ^{0/0} | 20·485 ^{0/0} | 16·733 ^{0/0} |
| Lágy | 6·085 ^{0/0} | 16·075 ^{0/0} | 11·017 ^{0/0} |
| Kemény | 2·360 ^{0/0} | 8·490 ^{0/0} | 5·420 ^{0/0} |
| Az összes gyantának ^{0/0} -a lágy | 43·63 ^{0/0} | 86·24 ^{0/0} | 67·16 ^{0/0} |
| „ „ „ ^{0/0} -a kemény | 13·76 ^{0/0} | 56·37 ^{0/0} | 32·82 ^{0/0} |

Javitott Soxhlet-féle zsirextraháló.

Irta: Dr. Hajnóci Sándor.

A Soxhlet-féle zsirt extraháló készüléknek kísérleteim során több hibájára akadtam. Így:

1. A tulajdonképeni extrahálócsövet a zsirlombikkal és a hűtőcsővel egy-egy parafadugó köti össze. A parafának gyanta- és festőanyagai részben kioldódnak s hamis eredményeket okoznak;

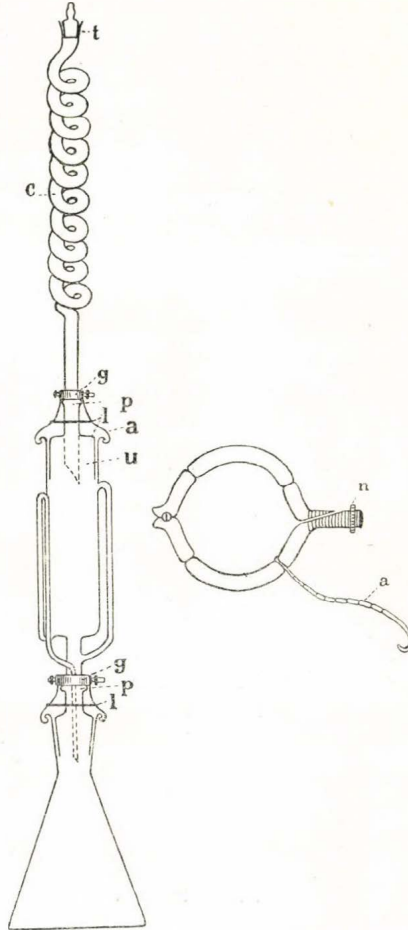
2. a működésre kész állapotba hozatal folyamán s az extrahálás alatt is jelentős étermennyiség párolog el.

E két fogyatékoság kiküszöbölése, illetve csökkentése végett a készüléket a mellékelt rajzon látható módosításoknak vettem alá:

A parafadugókat teljesen mellőzöm; az extraháló cső felső, közsőrült végébe ugyanilyen, üres üvegdugó (*u*) illik; a cső alsó vége a fenti módon közlekedik az Erlenmeyer-féle lombikkal. A hűtőcső (*c*) alsó egyenes, kinyúló végén, valamint az extraháló cső alsó végén perem (*p*) van, a melyre fémgyűrű (*g*) támaszkodik.

A sarok körül szétnyitható gyűrűn négy bevágás van, melyeknek mindegyikébe forgathatóan rovátkolt aczélpánt (*a*) van illesztve; ezeket az aczélpánt rovátkáiba illő vékonyabb fémgyűrű (*l*) segítségével az extraháló cső felső vége, illetve a lombik szája körül lazíthatjuk, vagy megszoríthatjuk.

Az aczélpántokat tartó fémgyűrűn csavarmenettel bíró, ferdén átmetszett nyúlvány van, melynek segítségével a gyűrűt csavarral (*n*) a csőre rögzíthetjük, vagy arról levehethetjük.



A hűtőcső, extraháló és lombik között létesített ilyen összeköttetés teljesen pótolja a parafadugósat* és egyaránt alkalmazható a zsirextraháló készülékek minden fajánál.** A hűtőcső felső, tág végébe (*t*) illő üveg dugó természetesen csak az extrahálás szünetelésekor illeszthető helyére.

Anorganikus chemia.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

Hő hatása alumíniumra vakuumban. Kohn-Abreſt E. Ha tiszta alumíniumdarabkát, vagy zsirtalanított alumíniumport porcelláncsónakba helyezve, léghijjas porcelláncsőben 1100 C⁰-ra hevítünk, kb. 2 óra múlva a csónak szépen irizáló barna színt ölt és ha tovább folytatjuk a hevítést, az alumínium részben elszáll és megtámadja a csónakot. Kristályos termékek keletkeznek, melyek különféle alumínium-silícium ötvözetek. Ha a porcelláncsónak helyett széncsónakot használunk, a csónakban visszamaradó fényes golyócskák silícium-carbidból, C₅Si₃, állanak. Alumíniumból készült csónakot alkalmazva, ismét alumínium-silicid keletkezik. Azonban ha fedővel ellátott alumíniumcsónakot, vagy porcelláncső helyett vascsövet használunk, akkor silíciumvegyületek nem keletkeznek. A kísérletekből következik, hogy az alumínium 1100 C⁰-on vakuumban szállad. A porcelláncső belsejét egyetlen szürke réteg vonja be, mely lemezek alakjában leválasztható a cső belső felületéről.

(*C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 169—73.*)

A zafir utánzásáról. Verneuil A. A zafir előállítása a durranógáz lángjában nem sikerül, ha csak vasoxidot elegyítünk a timföldhöz; ha azonban kevés titánsavat és vasoxidot keverünk hozzá (pl. 0.5% titánsavat és 1.5% vasoxidot), akkor nagyon szép zafirok keletkeznek. A köveknek gyártása még nagy nehézségekkel jár. Wyrónbow kristállográfiai vizsgálatai szerint ezek a zafirok optikai sajátágaikban és kristályalakjukban teljesen megegyeznek a természetes zafirokkal. Nagyon valószínű tehát, hogy a Deville és Caron szerint kevés chromoxiddal festett zafirok mellett olyanok is vannak, melyeknek a színét a vas és a titán okozzák.

(*C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 185—87.*)

Pörkölt fapelületnek és némely folyadéknak fotografiai hatása.

Isitani D. Már régebben ismeretes, hogy meleg fa hatást gyakorol a fényérzékeny lemezre, míg a fa közönséges hőmérsékleten egy hét alatt is csak éppen hogy valami halvány képet ad; a pörkölt fa azonban ezen idő alatt határozott képet idéz elő a lemezen. A megpörkölt felületről lekapart szénpor szintén aktív, a közönséges faszén azonban nem. Papiros átérésztí a sugárzást, üveg vagy fémlemez nem, vékony rétegben elhintett alumíniumpor erősíti a hatást. A fa és a lemez között alkalmazott rések azt mutatják, hogy itt diffúzió-sugárzással van dolgunk. Ha az aktív felületre vizet vagy alkoholt öntünk, az optikai hatás megszűnik; a glicerin, az ammónia fokozza egy keveset a hatást, ellenben a káliclóg csökkenti.

(*Physikal. Ztschr. 10. 1003—5.*)

* Chemisches Zentralblatt. 1909. II. 1610. o.

** L. König: Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. III. kiad. 221—223. o.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolli*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Berget, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor. — Utazás a levegőben. 57 képpel. 2.50—2 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbőr-kötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Természettudományi növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatark Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

Keller, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

Krümmel, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.

Kurländer, Földmágnességi mérések 189³/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

Lampert, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

Lengyel B., A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

Lengyel I., Targymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.

Lubbock, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

Mágocsy-Dietz, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

Magyar birodalom állatvilágának katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.

Nuricsán, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.

Pethő, A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegek közötti ábrával. 30—20 kor.

Petrovits, Homoki szőlők telepítése és mivélése. 12 rajzzal. 4—2 kor.

Poincaré, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.

Primics, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.

Pungur, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.

Ráth, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.

Rhorer, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.

Róna, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.

— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.

Rudolf trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.

Ruzitska, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.

Schenzl, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.

Schenzl, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.

— Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

Schmidt F., A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.

°Sigmond, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.

Szádeczky, A szemléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.

Szillady, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.

Szilasi, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.

Szutórisz, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.

Természettudományi előadások. Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.

Természettudományi Közlöny. Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.

Thanhoffer, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.

Tissie, Az elfaradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.

Todd, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.

Török, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.

Wichelhaus, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.

Wodetzky, Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.

Zemplén, A testek radioaktiv viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 6. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerősök körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátrálékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia”, Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszereshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünetű kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félévesen írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. JULIUS

XVI. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos káliumferriferrocyanid keletkezéséről és némely sajátságáról. Irta: <i>Jámbor József</i> | 97 |
| A lakmusznak alkoholban oldható vegyületeiről. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 105 |
| A wolfrám vegyületeinek redukciója elektrolízis útján. Irta: <i>Dr. Seidl Ottó</i> | 107 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ANORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

| | |
|---|-----|
| Az alumíniumamalgámnak levegőn való oxidálásakor keletkezett timföldről. — A platinakorom előállítása | 112 |
|---|-----|

MELLÉKLET:

| | |
|---|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 129—144 |
|---|---------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. JULIUS.

7. FÜZET.

A káliummagnesiumferrocyanid és a bázisos kálium-ferriferrocyanid keletkezéséről és némely sajátságáról.

Irta: *Jámbor József.*

(Vége.)

6. A nedvesség mennyiségi meghatározása.

Az elemzés eddigi adatait olyan anyagból állapítottam meg, melyet szobahőmérsékleten szárítottam, tehát valószínűség szerint tetemes mennyiségű nedvességet, esetleg szerkezeti vizet is tartalmazott. A vegyület molekulaképletét megállapítandó, ezeknek nagyságát ismerni kell.

Először a nedvesség meghatározására törekedtem. E végett mintegy grammnyi anyagot mérőedényben, foszforpentoxidos exszikkátorban helyeztem el és az exszikkátort légüressé tettem.

Egyidejűleg egy más adag port, forró vízzel hevített szárítóban, 99—100 C^o-on addig szárítottam, míg súlya többé nem változott. Ez éjjel-nappali folytonos szárítás mellett, mintegy két hét alatt következett be. A foszforpentoxidos szárítóban az anyag a nedvességét mintegy négy hónap mulva veszítette el.

A különböző módon szárított pornak súlya különbözőképpen csökkent. Így: foszforpentoxid felett az anyag súlya négy hónap mulva 6·33^o-ot csökkent; a 100 C^o-on történt szárítás alkalmával, 12 nap mulva, 10·28^o súlyvesztéséget tapasztaltam, míg az a részlet, melyet 115—120 C^o-on tartottam, hat nap mulva 16·51^o súlyvesztéséget szenvedett.

A szárítókból kivett edényekben az anyag súlya a levegőn rohamosan szaporodott, jeléül annak, hogy a vegyület erősen nedvességet szív.

Mínthogy szárítás alkalmával a vegyület súlycsökkenése annál nagyobb, mennél magasabb hőmérsékleten történik a szárítás, az a feltevés merült fel, hogy a vegyület magasabb hőmérsékleten talán bomlik és részben innen ered súlycsökkenése. Ennek a kérdésnek eldöntése végett előbb még a levegőn és a 120 C^o-on szárított vegyület szén- és nitrogéntartalmát kellett meghatároznom, hogy feltevésem helyességéről véleménynt mondhasak.

7. A nitrogén mennyiségi meghatározása.

A nitrogént Kjeldahl-féle eljárás szerint határoztam meg s ezzel összehasonlítottam a Jodlbauer-féle¹ módosítás szerint talált adatokat

¹ Chemiker-Zeitung 1902. 42. 1.

is. Jodlbauer nem pusztán tömény kénsavat használ a cyanidok megbontására, hanem olyan, a melyből egy literben 40 g. phenol van feloldva. A megbontáshoz ebből a phenolkénsavból 40 cm³-t, 2 g. cinkport és 1 csepp higanyt kell használni. A keletkezett oldatot nátronlúggal kell túltelíteni, 30 cm³ káliumsulfiddal (40 g. 1 l.-ben) elegyíteni és az ammóniát ledesztillálni. Végeredményben a két eljárás között különbséget nem találtam.

A nitrogén mennyiségi meghatározásának adatai:

| | Lemért anyag súlya grammokban | Talált NH ₃ súlya grammokban | Nitrogén súlya grammokban | Nitrogén % |
|----|-------------------------------------|---|------------------------------|------------|
| 1. | 0·2439 | 0·0653 | 0·0538 | 22·06 |
| 2. | 0·2214 | 0·0588 | 0·0484 | 21·86 |

A két meghatározás középértékéből a N = **21·96** %

8. A szén és hidrogén mennyiségi meghatározása.

A szén mennyiségi meghatározásánál tekintetbe vettem, hogy a vegyület alkálifémet meg nitrogént tartalmaz, minélfogva az égetést nem végezhettem a rendesen használatos, rézoxidral töltött csőben, különben a szénre hibás adatokat kaptam volna. Ezért az égetést ólomchromáttal végeztem, melyet használatra, a szokásos módon készítettem elő. Az égetőcsőbe ólomchromáton kívül kb. 20 cm. hosszúságban még rézoxidot is tettem. A vegyületet ólomchromátporral keverve, porcellán-csónakban helyeztem az égetőcsőbe. Az égetést oxigénáramban fejeztem be. Az égéstermékelt előbb calciumchloriddal töltött csővön, azután tömény káliumhydroxidot tartalmazó Liebig-féle tekekészüléken bocsátottam át, mely után az ellenőrző- és biztosítócsövek következtek.

A szén és víz mennyiségi meghatározásának adatai:

| | A lemért vegyület súlya grammokban | A Liebig-féle elnyelőcső súly- szaporodása grammokban | A CaCl ₂ -os cső súlyszaporodá- dása grammokban | C % | H ₂ O % |
|----|--|--|---|-------|--------------------|
| 1. | 1·0560 | 0·7370 | 0·1771 | 19·03 | 16·77 |
| 2. | 1·0097 | 0·7108 | 0·1689 | 19·19 | 16·73 |

A két meghatározás középértékéből C = **19·11** %

H₂O = **16·75** %

A vegyületnek szén- és víztartalmát közvetlenül meghatározván, reá tértettem a felmerült kérdésnek megoldására, t. i. hogy ez a vegyület 120 C⁰-on bomlik-e, vagy csak nedvességét veszíti el. Ennek a kérdésnek eldöntésére a vegyületből azt a részt használtam fel, a melyet foszforpentoxid felett négy hónapig szárítottam. Alap gondolatom az volt, hogy az anyagot néhány óráig 130 C⁰-on szárítom és ha ezen a hőmérsékleten nem bomlik el, akkor valószínű, hogy 10 C⁰-kal alacsonyabb hőmérsékleten: 120 C⁰-on is csak a mechanikailag kötött vizet veszíti el. E végett 0·9609 gramm port 15 óra hosszat 130 C⁰ hőmérsékleten tartottam. A súlyvesztéség 0·0432 gramm volt. Ez az összes anyagnak 4·495 %-a. Ha ehhez hozzászámítjuk a foszforpentoxid felett végzett szárításnál talált 6·33 % súlycsökkenést, akkor az összes súlyvesztéség 6·33 + 4·495 = 10·825 %.

Ha a vegyületből a szárítás alkalmával csak víz távozott el, akkor az anyag újabb égetése alkalmával az égetéstermékek között 10·75—10·83 = 5·92% vizet kell találnom, míg a szén és nitrogén mennyisége változatlanul marad. Az égetést ugyanúgy végeztem, mint előbb, de hogy a vegyület levegővel sokáig ne érintkezhessék, magában a mérőedényben kevertem össze az ólomchromát-porral.

A szén és a nedvesség mennyiségi meghatározásának adatai a 130 C^o-on szárított anyagból.

| | A lemért vegyület súlya grammokban | A Liebig-féle elnyelőcső súlyszaporodása grammokban | A CaCl ₂ -os cső súlyszaporodása grammokban | C % | H ₂ O % |
|----|------------------------------------|---|--|-------|--------------------|
| 1. | 0·4685 | 0·3586 | 0·0328 | 20·90 | 7·00 |
| 2. | 0·4290 | 0·3212 | 0·0297 | 20·42 | 6·93 |

$$\begin{aligned} \text{A két meghatározás középértékéből} \quad C &= 20\cdot66\% \\ H_2O &= 6\cdot96\% \end{aligned}$$

Összehasonlítás kedvéért a 20·66% szenet átszámítottam a csak levegőn szárított anyagra. A most talált értékeket úgy tekintem, mintha 5·92% víztartalmú anyagból adódtak volna; míg az eredeti anyag 16·75% vizet tartalmaz. Tehát $94\cdot08 : 20\cdot66 = 83\cdot25 : x$, $x = C = 18\cdot28\%$. Látható, hogy a levegőn szárított anyag égetésekor talált 19·11% szén és a 130 C^o-on szárított anyag égetésekor talált 18·28% szén között aránylag oly csekély különbség van, hogy ez kísérleti hibának is tulajdonítható. A várt 5·92% nedvesség helyett ennél az égetésnél 6·69%-ot találtam, tehát a különbség elég nagy, minthogy azonban a vegyület nedvességet szívó, elkerülhetetlen, hogy a műveletek közben a levegőből nedvességet ne vegyen fel, miből az eltérést lehetőknek tartom és azért ki merem mondani, hogy ez a vegyület huzamosabb időn át 120—130 C^o-on szárítva nem bomlik meg, szerkezeti vizet nem tartalmaz és a szárításnál mutatkozó súlycsökkenés csak a nedvesség eltávozásának tulajdonítható.

Ha a levegőn szárított vegyület nedvességtartalmát 16·75%-nak fogadom el és az elemzésem adatait a száraz vegyületekre számítom át, a következő százalékos összetételt találok:

| | Nedves anyag % -os összetétele | Száraz anyag |
|------------------------|-----------------------------------|--------------|
| Víz | = 16·75 | — |
| Összes vas | = 34·94 | 41·97 |
| Gyökönkívüli vas | = 20·76 | 24·94 |
| Ferro-vas | = 14·91 | 17·91 |
| [Fe(CN) ₆] | = 55·19 | 66·29 |
| Szén | = 19·11 | 22·95 |
| Nitrogén | = 21·96 | 26·39 |
| Kálium | = 5·07 | 6·09 |

Szembetűnő, hogy ha a vegyület különböző módon csoportosított százalékait összegezzük, minden esetben 100-nál kisebb számot találunk; például:

| | | |
|------------------------|---|---|
| [Fe(CN) ₆] | = | 66·29 ⁰ / ₀ |
| Gyökönkívüli Fe | = | 24·94 ⁰ / ₀ |
| K | = | 6·09 ⁰ / ₀ |
| | | Összesen: 97·32 ⁰ / ₀ |
| | | 100·00 |

A különbség: 2·68⁰/₀

vagy:

| | | |
|-----------|-----------|---|
| Összes Fe | | 41·97 ⁰ / ₀ |
| C | | 22·95 ⁰ / ₀ |
| N | | 26·39 ⁰ / ₀ |
| K | | 6·09 ⁰ / ₀ |
| | | Összesen: 97·40 ⁰ / ₀ |
| | | 100·00 |
| | | A különbség: 2·60 ⁰ / ₀ |

Ezt a mutatkozó különbséget, minthogy a vegyület a már megnevezett elemi alkotórészekon kívül más, kimutatható alkotórészt nem tartalmaz, — még később is említendő bizonyítékok alapján — arra vezetem vissza, hogy a vegyület 2·6⁰/₀ oxigént tartalmaz.

Ha a százalékos összetételből a vegyület egyszerű, vagy összetett alkotórészeinek atóm- vagy gyökszámviszonyait kiszámítjuk, azt találjuk:

1. hogy a vas, a szén, a nitrogén, a kálium és az oxigén atomai olyan viszonyban vannak, mint

$$0\cdot7508 : 1\cdot9129 : 1\cdot8788 : 0\cdot1555 : 0\cdot1629,$$

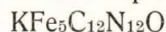
2. a vascyángyök úgy viszonylik a gyökönkívüli vas, a kálium és az oxigén atómszámaihoz, mint

$$0\cdot3525 : 0\cdot4461 : 0\cdot1555 : 0\cdot1629.$$

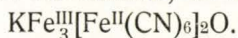
Ha ezeket a viszonyokat egyszerűsítjük, az első esetben:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 4\cdot83 \\ \text{C} &= 12\cdot29 \\ \text{N} &= 12\cdot07 \\ \text{K} &= 1\cdot00 \\ \text{O} &= 1\cdot04 \end{aligned}$$

a miből következik, hogy a molekulaképlet:



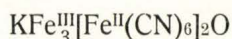
vagy, ha a ferrocyángyököt fölveszszük, az okszerű képlet:



A második esetben:

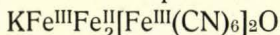
$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{CN})_6] &= 2\cdot01 \\ \text{Fe} &= 2\cdot87 \\ \text{H} &= 1\cdot00 \\ \text{O} &= 1\cdot04 \end{aligned}$$

viszonyszámok alapján, ismét



adódik ki.

De lehetséges ez az okszerű képlet is:

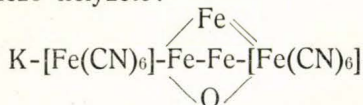


és még egynéhány kombináció.

Azt, hogy e kétféle képlet közül melyik helyes, az-e, a melyikben a ferro-vas összetett cyangyök alakban van jelen, vagy pedig az, melyben a ferro-vas a gyökön kívül foglal helyet, eldönteni nagyon nehéz. Minden érvet, melyet az egyik képlet helyessége mellett föl lehet hozni, meg lehet fordítani és a másik képlet helyességét bizonyítani. Az összetett vascyanidok szerkezetének módja ma még nem ismeretes annyira, hogy a következtetés biztos lehessen. Egyes vascyanvegyület keletkezéséről és szerkezetéről a legellentétebb felfogások uralkodnak.

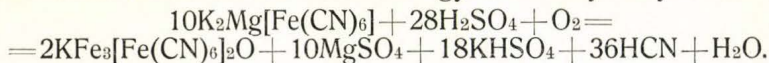
Ha valószínűségi okokra támaszkodom, akkor azt a képletet kell elfogadnom, a melyikben a ferro-vas a ferrocyanigyökben van. De támogatni ezt az állítást nem bírom.

Sokan¹ a gyökönkívüli ferro-atomot azért tartják valószínűtlennek, mert könnyen oxidálódik: a vegyület nem állandó. Állításuk bizonyítására elegendőnek vélik felhozni, hogy a gyökönkívüli ferro-atóm már hidrogénperoxid hatására is átalakul. Tehát, ha a hidrogénperoxid nem oxidálja, vagy, ha a káliumpermanganat rá hatástalan, akkor a gyökönkívüli ferro-atóm jelenlétét lehetetlennek tartják. Megfelelnek azonban arról, hogy a gyökön kívül, de két gyök között levő ferro-atóm úgy viselkedik, mintha magában a gyökben volna. Ennél a vegyületnél is úgy áll a dolog, hogy hidrogénperoxid nem támadja meg, de ebből éppen a fent elmondottaknál fogva még nem következik, hogy benne ferro-atóm a gyökön kívül ne lehetne, mivel könnyen elképzelhető a ferro-atómnak pl. a következő helyzete:



mikor a ferro-vas teljesen úgy viselkedik, mintha a gyökön belül volna.

Áttérek most azokra a vegyefolyamatokra, a melyek végbemennek, mikor a káliummagnesiumferrocyanidból, híg kénsavas közegben és a levegő oxigénjének hatására ez az új vegyület keletkezik. Az itt végbemenő chemiai átalakulást a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

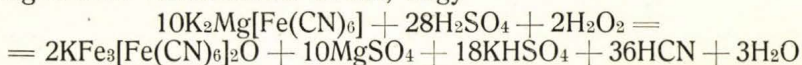


Ezt a vegyefolyamatot mennyiségileg olyan módon ellenőriztem, hogy a keletkező hidrogéncyanidot salétromsavval megsavanyított ezüstnitrátoldatos palaczkokon vezettem keresztül és az előálló oldhatatlan ezüstcyanid súlyát meghatároztam: 5 g. $K_2Mg[Fe(CN)_6]$ -ot kis, gömbölyű fenékű lombikba tettem és ugyanolyan töménységű és arányos mennyiségű kénsavat használtam átalakítására, mint mikor a terméket nagyban állítottam elő. 7·660 g. ezüstcyanidnak kellett volna keletkeznie; én 7·24 g.-ot találtam. Ez a két érték annyira megközelíti egymást, hogy ha a vegyületek előállításakor mutatkozó veszteségeket is tekintetbe vesz-

¹ Liebig's Ann. d. Ch. 337. 1904.

szük, a mi jelen esetben kb. 8·5⁰%, akkor a közölt egyenletet olyannak tekinthetjük, mely szerint a vegyület keletkezik.

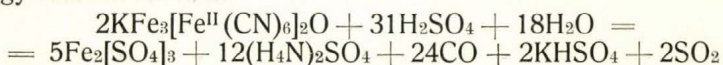
Megkísértem a terméket olyan módon is előállítani, hogy kálium-magnesiumferrocyanid kénsavas oldatába nem hajtottam levegőt, hanem hidrogénperoxid-oldatot öntöttem. A beöntés után rögtön sötétkék színű csapadék keletkezett a sárga, de máskülönb en átlátszó oldatban. Az ilyen módon előállított terméket azonban tüzetesen nem vizsgáltam meg, minél fogva csak valószínűnek tartom, hogy



egyenlet értelmében ugyanaz a termék áll elő, mint a melyet megvizsgáltam.

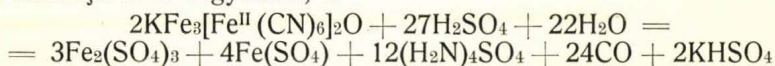
Mikor a vegyület keletkezésére nézve tisztába jöttem, igyekeztem az elemzés közben előforduló vegyfolyamatokra világosságot deríteni.

Ha a vegyületet tömény kénsavval forralom, azaz feltárom, a következő egyenlet értelmében



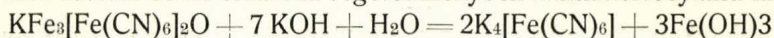
a vegyületben levő összes vas ferrisulfáttá, a nitrogén ammónium-sulfáttá alakul, miközben a felszabaduló szén, mint szénoxid távozik el. A kálium hydrosulfáttá változik.

Ehhez hasonló a vegyfolyamat akkor, ha a vegyületet nem teljesen tömény kénsavval forralom, miként a vegyületben levő ferro-vas meghatározásánál eljártam (l. 85. lapon), mikor a kénsav csak elbontja, de nem oxidálja is a vegyületet, a

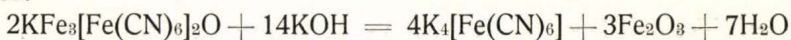


egyenlet értelmében.

Végül a legfontosabb egyenlet akkor megy végbe, a mikor a vegyületet káliumhydroxyddal bontjuk meg. Ekkor a gyökönkívüli vas mint ferrihydroxid leválik és az oldatban végeredményben káliumferrocyanid marad,



egyenlet értelmében. Tekintve azonban azt, hogy a vas igen finom, sokszor még a szűrőpapíron is átmenő porszerű csapadék alakjában válik ki, fel kell tenni, hogy legalább részben, mint oxid válik ki a vegyületből:



egyenlet szerint.

Ez az egyenlet hathatós bizonyítéka annak, hogy a vegyület egy atóm oxigént tartalmaz, mert csak így érthető, hogy a vegyületből ferrioxid, illetőleg ferrihydroxid és ferrocyanokálium létesül.

A mennyiségi meghatározás, melyet azért végeztem, hogy a bontáshoz szükséges káliumhydroxid mennyiségét megállapítsam, teljesen igazolták a feltevésem helyességét. A kísérleteket oly módon valósítottam meg, hogy lemért mennyiségű vegyületre ismert titerű káliumhydroxidot öntöttem fölöslegben. A bontás már hidegen végbemegy, a mit a keletkező ferrihydroxid vörösbarna színe is elárul, de teljes biztonság kedvéért az edényt felforraltam, majd megsűrtem és miután a szűrőn maradt

ferrihydroxidot jól kimostam, phenolphtalein jelenlétében az el nem használódott káliumhydroxidot visszatitáltam.

Egyik kísérletemhez a víztől mentes anyagból 2·0291 g.-ot használtam fel. Ennek a megbontására 22·27 cm³ normál káliumhydroxid volt szükséges. Azon az alapon, hogy egy molekula vegyület hét molekula káliumhydroxidot követel, 21·95 cm³-t kellett volna elhasználnom. Más alkalommal 1·7158 g. vegyület megbontására a számított 18·81 cm³ helyett 18·54 cm³ normál káliumhydroxidot használtam el.

Ezek az értékek az elemzés adatait nemcsak megerősítik, hanem a káliumferrocyanid meghatározásának is érdekes módjára utalnak. A vegyületnek káلیلúgos megbontásából ugyanis azt lehet megállapítani, hogy egy molekula, vagyis 647·13 g. vegyületből, két molekula ferrocyanokálium hét molekula káliumhydroxid hatására keletkezik; vagyis 7000 cm³ normális KOH : 2[212·14] [Fe(CN)₆] gyököt jelez. Ha a fent közölt két kísérlet eredményéből a ferrocyanigyök százalékos mennyiségét számítjuk ki, akkor az első kísérlet adataiból

$$7000 : 424·28 = 22·27 : x = 1·3498 \text{ g.}$$

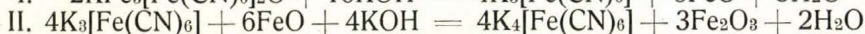
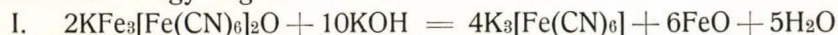
$$2·0291 : 1·3498 = 100 : x = 66·52\%[\text{Fe}(\text{CN})_6]$$

A második kísérlet adataiból pedig 1·1401 g., vagyis 66·49% ferrocyanigyököt találunk. Tehát ezek az értékek teljes összhangzásban vannak az elemzés szerint talált értékekkel és a számított százalékszámítól is csak kis mértékben térnek el.

A képletből számított és a kísérletileg talált százalékos értékeket alábbi táblázatban láthatjuk:

| | KFe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ O | Számított | Talált | Különb- ség | ‰ atómsúly | Az atómsok viszony- számai | |
|---|--|-----------------------|--------|----------------|---------------|----------------------------------|----|
| | | százalékos összetétel | | | | | |
| 1 | Összes Fe | 43·19 | 41·97 | 1·22 | 0·7508 | 4·8 | 5 |
| 2 | Gyökivüli Fe | 25·91 | 24·94 | 0·97 | 0·4461 | 2·9 | 3 |
| 3 | Fe ^{II} | 17·27 | 17·91 | 0·64 | 0·3204 | 2·05 | 2 |
| 4 | [Fe(CN) ₆] | 65·56 | 66·29 | 0·73 | 0·3525 | 2·01 | 2 |
| 5 | C | 22·25 | 22·95 | 0·70 | 1·9129 | 12·2 | 12 |
| 6 | N | 26·03 | 26·39 | 0·36 | 1·8788 | 12·07 | 12 |
| 7 | K | 6·05 | 6·09 | 0·04 | 0·1555 | 1 | 1 |
| 8 | O | 2·47 | 2·61 | 0·14 | 0·1629 | 1 | 1 |

Még szükségesnek tartom megjegyezni, hogy a vegyületnek bomlása káliumhydroxid hatására két, egymástól teljesen megkülönböztethető szakaszban megy végbe.



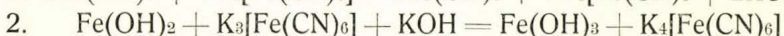
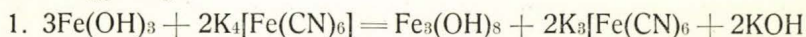
Az első szakaszban ferricyanokálium és ferrooxid [v. ferrohydroxid] keletkezik. Erről meg is lehet győződni. Ugyanis, ha gondot fordítunk arra, hogy a teljes bontáshoz szükséges káliumhydroxid ne legyen jelen, akkor a vörös ferrioxid helyett fekete csapadékot találunk. Az erről le-szűrt oldatban pedig a ferricyanokálium mellett a ferrocyanokáliumnak még nyomait sem lehet megtalálni. Ez a megfigyelés *látszólag* a mellett szól, hogy a vegyület gyökönkívüli ferroatómot tartalmaz, különben nem lehet okát adni, hogy az átalakulás első szakaszában ferrooxid váljék

le: a ferrocyanokálium vasa ugyanis teljesen oxidálódhat, de káliumhydroxid, vagy más lúg reá nem hat, nem választja le. És hogy ezt mégsem lehet a gyökönkívüli ferro-atóm igazolására elfogadni, a következőleg igazolom.¹

1. Ha az oldatban szabad alkáli nincsen jelen, akkor a ferrocyanokálium a ferrihydroxidot már közönséges hőmérsékleten is gyorsan és teljesen átalakítja ferrohydroxidá. Szabad alkália jelenlétében a vegyefolyamat nem megy végbe.

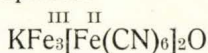
2. Szabad alkália jelenlétében a ferricyanokálium a ferrohydroxidot könnyen oxidálja ferrihydroxidá, miközben maga ferrocyanokáliummá redukálódik. Közömbös közegben a ferricyanokálium nem hat a ferrohydroxidra.

A leirt két vegyefolyamat nagy valószínűség szerint e két egyenlet szerint megy végbe:

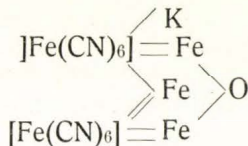


Ha a káliumhydroxidot nem öntjük fölöslegben a vegyülethez és óvatosan csak föléje rétegezzük, akkor ottan, a hol a vegyület a káliumhydroxiddal érintkezik, rozsdavörös sáv áll elő, jelölül annak, hogy ferrihydroxid állott elő; ha azonban a folyadékot összerázzuk, a vörös szín eltűnik: végbemegy az „1” pont alatti reakció. Ez mindaddig tart, a míg az „1” pont alatti [l. fent] vegyefolyamat véget nem ért. Minden csepp kálilúg, melyet ezután az oldathoz cseppentünk, a „2” pont alatti reakciót valószínűsíti meg, keletkeztetvén a „II” egyenlet értelmében ferrioxidot [v. ferrihydroxidot] és ferrocyanokáliumot.

Úgy látszik tehát, hogy egyelőre nehéz annak eldöntésére törekedni, hogy ferrocyan- vagy ferricyanvegyülettel van-e dolgunk. Az egyik mellett éppen annyi érvt sorolhatunk fel, mint a másik mellett. Ezért, a kiindulási anyagot nézve, — minthogy az ferrocyanidvegyület volt — pusztán a valószínűség alapján ferrocyanaszármazéknak kell a terméket is minősíteni és képletéül



vagy



képletet fogadhatjuk el.

Végezetül álljon még itten a vegyületnek égéshője, melyet kaloriméteres úton határoztam meg és 2332 kalóriának találtam.

A vegyület fajsúlya piknométerrel megállapítva 2·182.

Molekulasúlymeghatározásokat a vegyület oldhatatlansága következtében nem végezhettem, azért a felirt képletet mint legegyszerűbbet kell tekinteni. Nincsen azonban kizárva, hogy a molekulanagyság annak egész számú többszöröse.

*

¹ Sitzungsberichte d. Kais. Acad. d. Wiss. II. Abt. 1876. Juliheft.

Munkám végére érve, kellemes kötelességet teljesítek, midőn szív-
ből jövő hálás köszönetet mondok e helyen is tisztelt tanáromnak,
Hosvay Lajos dr. műegyetemi nyilvános rendes tanár úrnak, azon
osztatlan érdeklődéséért, melyet munkám iránt tanusított és lehetővé
tette, hogy e munka a királyi József-műegyetem általános kémiai labo-
ratóriumában elkészülhetett.

A lakmusznak alkoholban oldható vegyületeiről.¹

Irta: Scheitz Pál.

A lakmusz alkoholban oldható részletében az *erythroleinen* és *erythrolitminen* kívül² még egy acetonban oldható és acetonban nem oldható anyag is előfordul, s míg az előbb említett vegyületek csak kis mennyiségben találhatók a lakmuszban, addig az utóbbi, acetonban nem oldható anyag aránylag nagy mennyiség van jelen.

Korábbi értekezésemben a lakmusz festőanyagairól³ részletesen leírtam a festőanyagok elválasztását, az acetonban nem oldható anyagból azonban nem sikerült egynemű vegyületet elválasztanom. A kísérleteket folytattam és sikerült az acetonban nem oldható anyagot tisztán előállítani és az egész eljárást egyszerűsíteni. Eljárásom a következő: Egy kg. tisztított lakmuszhoz apránként híg sósavat keverünk, míg széndioxid már nem fejlődik és az egész folyadék vörös színű lesz. Azután az oldatot vízfürdőn addig melegítjük, míg sötétbarna színű csapadék válik le. A forró vízzel jól kimosott és szárított csapadékot finoman porítjuk és 4—5 liter vízzel fél óráig folytonos kavarással erősen forraljuk, azután 12 óráig állni hagyjuk. A vízben téglavörös színű, finom elosztású anyag lebeg, mely még hetek múlva sem ülepedik le és szűrni egyáltalában nem lehet. A vizes oldatot lepipettázzuk és az anyagot újrolag vízzel forraljuk. Az eljárást addig ismételjük, míg az oldatban alig van lebegő anyag. Az oldatokat bepárologtatva, téglavörös színű maradékot kapunk. A vízzel kiforralt anyag aczélfekete színű.

Ezen anyagokat külön-külön 2 térf. alkohol és 1 térf. víz elegyével negyed óráig forraljuk és azonnal (állandóan melegített szűrőn) szűrjük. Az oldatból sűrű kocsonyás csapadék válik le. A kilúgozást 3—4-szer ismételjük. A szárított és finoman porított anyagot 2—3-szor forró acetonnal oldjuk ki. A leszűrt oldatból az acetont elűzése után nehezen száradó, pépes anyag marad hátra. A pépes anyagot benzollal forraljuk. Az *erythrolein* sötétvörös színnel oldódik. A benzolban nem oldható maradékot hígított ammoniumhydroxiddal dörzsöljük el. Ammoniumhydroxidban

¹ Közlemény a kir. József-műegyetem általános kémiai laboratóriumából.

² Kane, *Annalen d. Chemie*.

³ *Mathem. és Természettudományi Értesítő* XXVII. 517.

az anyag csak részben oldódik; kis részlete kék színű vegyületté alakul ugyan át, de nem oldódik. A két anyagot szűrés által elválasztani nem lehet. Az ammoniás oldatot tehát centrifugáljuk addig, míg az ammoniumhydroxid már szintelen. Az ammoniumhydroxidban oldatlan anyag az *erythrolitmin*.

Az ammoniumhydroxidban oldható anyagot oldatából sósavval választjuk le. Ez az anyag nem egynemű. Tartalmazza az alatt leírt vegyületet, de tartalmaz egy anyagot is, melyet hideg acetonnal el lehet különíteni. Ez utóbbi anyagból oly kevés állott rendelkezésemre, hogy tüzetesen nem vizsgálhattam meg. Az anyag ammoniumhydroxidosa oldata mályvavörös és élénken fluoreszkál.

A forró acetonban nem oldható, illetőleg nehezen oldható anyag hamútartalmú és ezért tisztítás céljából a már leírt módon hígított alkoholban oldjuk. Ezúttal lehetőleg kevés oldószert használunk. A szárított anyag vörösbarna színű, alaktalan és nem olvad. Jól oldódik pyridinben és ebből az oldatból alaktalan csapadék alakjában válik le. Tömény hangyasavban és kénsavban szintén jól oldódik és ezekből az oldatokból, sok víz hatására, megint leválik. Vízben nem oldható. Ammoniumhydroxidban kék színnel oldódik, némi ibolyás árnyalattal.

Ha káliumhydroxid jelenlétében szőlőcukorral forraljuk, sárgásbarna színű oldat keletkezik, mely azonban a levegőn gyorsan oxidálódik és újra kék színt ölt.

Az anyag százalékos összetétele a következő:

| | | | | |
|---|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| I. | 0.2310 g. anyag | 0.1243 g. H ₂ O és | 0.5259 g. CO ₂ ad. | |
| II. | 0.2244 g. " | 0.1210 g. " | 0.5116 g. " | " " |
| III. | 0.2255 g. " | 0.1175 g. " | 0.5136 g. " | " " |
| I. | 0.5485 g. anyag | 15.2 cm ³ N ad | (21 ^o 760 mm.) | |
| II. | 0.6591 g. " | 18.4 " " | (22 ^o 757 ") | |
| III. | 0.6594 g. " | 18.6 " " | (23 ^o 755 ") | |
| Számított érték | | Talált érték: | | Közép- |
| C ₂₃ H ₂₅ NO ₈ képletre: | I. | II. | III. | értékben: |
| C = 62.27% | 62.08% | 62.17% | 62.11% | 62.12% |
| H = 5.68% | 5.97% | 5.54% | 5.78% | 5.76% |
| N = 3.16% | 3.15% | 3.30% | 3.15% | 3.20% |
| O = 28.88% | | | | 28.92% |

A vegyület ammoniagázt hőfejlődéssel köt meg. Az ammoniavegyület kék színű és állandó. Vízben vörös színnel oldódik. A vegyület 115—120^o között bomlik. Kénsav fölött gyorsan elbomlik.

Az anyag ammoniatartalma a következő:

| | | | |
|------|-----------------|---|---------------------------|
| I. | 0.3877 g. anyag | 0.0112 g. NH ₃ -t tartalmaz; | NH ₃ = 2.89% |
| II. | 0.3934 g. " | 0.0111 g. NH ₃ -t | " NH ₃ = 2.82% |
| III. | 0.4596 g. " | 0.0131 g. NH ₃ -t | " NH ₃ = 2.86% |

Az ammoniavegyület mint indikátor igen érzékeny, sőt az azolitminammonianál is érzékenyebb. Ha 0·1 g. ammoniavegyületet 110 cm³ vízben oldunk s ebből egy cm³-t elegyítünk 100 cm³ kiforralt vízhez, akkor 0·4 cm³ $\frac{1}{100}$ n. KOH hatására az oldat jól észrevehetően megkékül. (Az azolitminnél 0·8 cm³ kell.)

Az alkoholban nem oldható, illetőleg csak nehezen oldható anyag az *azolitmin*. Az azolitmint az anorganikus anyagoktól első értekezésemben az ammonium vegyülete segítségével választottam el. Ez az eljárás azonban hosszadalmas. Sokkal egyszerűbben sikerül a következő eljárással: Az anyagot híg ammoniumhydroxiddal lúgozzuk ki. A leszűrt oldatból az azolitmint sósavval leválasztjuk és a szárított anyagot néhány-szor híg sósavval forraljuk. A jól kimosott maradékot ammoniumhydroxiddal rövid ideig pálítjuk és azután sok vízbe öntve, az azolitmint sósavval leválasztjuk. A csapadékot forró vízzel jól kimossuk. Az ily módon hamútól mentesen előállított azolitmin elemzési adatai ezúttal sem szolgáltatnak elfogadható értékeket; feltehető tehát, hogy az anyag még nem egynemű.

A wolfrám vegyületeinek redukciója elektrolízis útján.

Irta: Dr. Seidl Ottó.

Berzelius a wolfrámsavat hidrogénáramban izzítva fokozatosan redukálta. Én elektromos árammal végeztem a redukálást és meghatároztam a termékeket.

Alkáliáfémwolframátok (No₂WO₄ + 2H₂O) elektrolízisénel nem észleltem az elektrolitban elváltozást. Magyarázata, hogy a katódon kiváló nátrium, hydroxiddá alakul, mely az anódon keletkező wolfrámsavval wolframátot létesít.

A wolfrámsavban gazdagabb *parawolframátokat* elektrolizálva, elváltozást szintén nem észleltem, mert az alkálifémparawolframát az áram hatására úgy bomlik, hogy a termékek másodlagos úton (l. Ahrens, Hdb. d. Elchem. 543. l.) alkálifémwolframáttá egyesülnek.

Alkálifémwolframátot, vagy wolfrámsavat savanyú közegben, zinkkel, vagy alkalikus közegben organikus redukáló szerrel stb. redukálva, szép kék színű terméket kapunk, melynek összetétele véglegesen még nincsen eldöntve.

Elektrolites redukcióval első sorban a kék vegyületet akartam előállítani. Főgondot az *áramsűrűségre*, a *koncentrációra* és a *hőfokra* fordítottam. Az áram redukáló hatását lehetőleg jól akarván kihasználni, oly elrendezéssel dolgoztam, hogy a katódon kicsi, az anódon nagy legyen az áramsűrűség.

Diaphragmával a wolfrámsav sóját nem sikerül redukálni, mert az anódtérben gyűl össze a wolfrám összes mennyisége.

Az anódfolyadékot, mely gyengén savanyú volt, katódos eljárással diafragma nélkül redukáltam.

Elektrodokul Classen-féle platinacsészét, mint katódot 105 cm^2 felülettel és anódukat platindrótot használtam fel. Az áramerősség: 0.3 V ., a feszültség 24 V . Közvetlenül az áramkör zárására, a katódból kiindulólág az elektrolit kékülni kezd és bizonyos idő múlva, szép sötétkék színű lesz.

A kék redukciótermék akkor is előáll, ha wolfrámsavat, vagy alkálifémwolfrámitot, illetve parawolframátot savanyú közegben elektrolizálunk.

Schaefer, a ki szintén elektrolizált, alkálifémwolframátokat az anód- és katódtér elválasztásával (Zeitschrift f. anorg. Chem. 38. 142.) megállapította, hogy az anódtérben a kiváló wolfrámsav mellett *para-* és *meta-wolframátok* létesülnek.

Vízben lebegő, vegytiszta wolfrámsavat, katódos eljárással nem sikerül redukálni. A kék vegyület létrejötté tehát a két fentemlített polywolframáttól, vagy ezeknek egyikétől függ. Az alkálifém-parawolframát ($5\text{Na}_2\text{WO}_4 + 7\text{WO}_3 + 28 \text{ aqu.}$) elektrolízisekor, mint már említettem, nem savanyú közegben elektrolizálva, nem észlelünk változást. Miután orthowolframáttól, tiszta wolfrámsavból és parawolframáttól nem kapjuk meg a kék redukciós terméket, a kék vegyületnek nem lehet más az alapanyaga, mint a *meta-wolfrámsav*, illetőleg az *alkálifém-metawolframát*. Az általam előállított, tiszta alkálifém-metawolframátot ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$) vizes oldatban elektrolízissal redukálva, nyomban az áramkör zárásakor, pompás indigókék színt észleltem. A metawolframát, mint alapvegyület mellett bizonyít még következő kísérletem is.

Két százalékos nátriumwolframátoldatból 150 cm^3 -t 105 cm^2 felületű platinacsészében, 0.5 Amp. és 10 Volt árammal, 70 C° -on elektrolizáltam. Elektrolízis közben, folyton friss, egészen tiszta, más savat még nyomokban nem tartalmazó wolfrámsavat tettem az elektrolithez. Az alkálifémwolframát nagy mennyiségű wolfrámsavat vesz fel és abban a pillanatban, a melyben a nátrium-metawolframát egy molekula súlyra három molekula súly wolfrámtrioxid jut, az elektrolit megkékül.

Tehát ez bizonyítja, hogy a kékvegyület, csak a metawolfrámsav, vagy ennek sói elektrolizálásakor keletkezik, vagy olyan elektrolitból, a melyben metawolframátok keletkezhetnek.

Megállapítottam, hogy a kékvegyület keletkezésének egyik főfeltétele a helyes *áramsűrűség*. Az alkalmazható áramsűrűség arányosan változik a koncentrációval, híg oldatoknál (0.1 — 1% -os) 0.02 — 0.9 Amp. között változhatik, koncentrált oldatoknál (2 — 7% -os) az áramsűrűség 6 Amp. -ig is emelkedhetik, miközben az elektrolit tetemesen felmelegszik.

A wolfrámnak ezen kék vegyületéről legutóbb Leiser Henrik közölt egy dolgozatot, (Zeitschrift für Elektrochemie 13. 690—94.), melyben ő különösen a kékvegyület meghatározására fordított nagy gondot. Dolgozatában feltűnik, hogy még kis koncentrációjú alkálifémwolframátoldatok esetében is nagyfőlölségű savat alkalmaz. Ennek okát abban keresi, hogy a katódon a redukálás csak akkor következik be, ha a lúgos kémhatású oldatot nemcsak közömbösítjük, hanem túlsavanyítjuk.

Kísérleteim szerint a megsavanyításnak az a szerepe, hogy az alkálifémwolframátnak bizonyos hányadából válassza ki a wolfrámsavat, mely azután a változatlanul maradt alkálifémwolframáttal metawolframáttá változik.

Ha annyi savat teszünk az alkálifémwolframáthoz, a mennyi az alkálifém lekötésére szolgál, az átalakulás szintén végbemegy és létrejön a metawolframát. Metawolframát keletkezik akkor is, ha a wolfrámsavat annyi lúggal elegyítjük, a mennyi a savat részben oldja, azzal alkálifémwolfrámátot létesít, mely azután a fölös wolfrámsavval metawolframáttá alakul.

Tehát nem a fölös savnak van jelentősége a kékvegyület előállításakor, hanem kellék a metawolframát keletkezésének biztosítása.

A kékvegyület tulajdonságai.

A termék mind oldatban, mind szilárdan szép indigókék színű.

Rendkívül könnyen oxidálódik; ez az elektrolízisek kezdetén is észlelhető, ha az anódon kicsiny az áramsűrűség, mert a közelébe jövő kék redukciós termék oxidáció következtében nyomban elszíntelenedik.

Savakban oldhatlan. Hígsavas közegben az oxidáció lassú. Chlóros víz, brómos víz, tömény HNO_3 azonnal sárga wolfrámsavvá oxidálja.

Alkálifémhidroxidokban, ammoniumhidroxidban könnyen oldódik, miközben gyorsan színtelenedik és a normális alkálifémwolframáttá alakul át.

Szilárd állapotban a sárga wolfrámsavvá való oxidáció sokkal gyorsabb, ha nedves az anyag, mintha száraz. Nedves állapotban vízzel, alkohollal lassan, míg éterral mosva rögtön oxidálódik.

Fehling-féle oldatot redukál, belőle fémrezt, ammoniás ezüstoldatból pedig fémezüstöt választ ki.

A kékredukciós termék meghatározása.

Említettem, hogy Leiser Henrik is foglalkozott e vegyület tanulmányozásával. A kék vegyületet szilárd állapotban, az oxidálódás iránti nagy hajlamánál fogva, nem sikerült megelemeznie. Éppen azért titrálással akart czélt érni. Feltette, hogy a kékvegyület a wolfrámnak valamely alacsony oxidja és ha ismeri azt az oxigénmennyiséget, mely wolfrámtrioxiddá átalakítja, továbbá, ha ismeri wolfrámtartalmát, összetételére következtethet.

A titrálást azonban csak anódos oxidáció kiküszöbölésével lehetséges végrehajtani. Minthogy diafragmát, miként eddigi kísérleteimből is látható, nem használhatott, depolarizátort, még pedig nikkelanódot alkalmazott. Ennek az eljárásnak azonban nagy hátránya, hogy a feloldott nikkelt nagyon szennyezi a redukciós terméket és a titrálás pontosságát pedig, mint azt Leiser maga írja, nagyban csökkenti. Másik hátrány, hogy a nikkelt drótanód oldódván, az áramviszonyok folyton változnak.

Feltéve, hogy a redukciótermék tényleg alacsonyabb oxid, elvileg Leiser eljárása nem kifogásolható. Kivitele azonban nem egyszerű.

Az erősen zöldszerű folyadékot káliumpermanganáttal titrálni azért lehetetlen, mert nem éles a színváltozás, a nehézséget növeli még az oldatban lebegő és a kékvegyület oxidálása következtében keletkező sárga wolfrámsav is.

Miután Leiser számításai szerint egy molekula káliumpermanganáttal nem kevesebb, mint tíz molekula wolfrám egyenértékű, a titrálásnál kapott hibák tetemesek. Leiser, titrálásai alapján a kékvegyületet W_4O_{11} -nek, azaz a metawolfrámsavanhidrid (W_4O_{12}) redukciótermékének tartja.

A titrálásnál mutatkozó nehézségek és az ennek következtében kapott megközelítő eredmények arra készítették, hogy a kékvegyületet szilárd állapotban állítsam elő, hogy a súlyelemzés pontosabb módszereit használhassam.

Az áramviszonyok kellő megválasztásával, frissen előállított, vegytiszta wolfrámsavat elektrolizáltam 70 C^o-on, kénsavas közegben. A kékvegyület csapadék alakjában áll elő, mely a katód platinacsésze alján teljesen a redukáló közegben van. A csapadékfeletti folyadék szintelen.

A csapadék szűrése, mosása és szárítása sok nehézséget okozott. A szűrést légritkítással teljesen hidrogéngázkörben végeztem, előbb azonban meleg sósavas vízzel, leöntés útján a kénsav nagy részét eltávolítottam. A leöntés gyorsan végezhető, mert a kék csapadék hamarosan leülepedik. A csapadékot sósavas vízzel mostam; ez azért jó, mert a sósav a csapadéknak szárításakor teljesen eltávozik. A leszűrt és kénsavtól kimosott csapadékot G o o c h-féle tégelyestől együtt, erre a célra készített Allihn-féle csőformájú üvegedénybe tettem, melyet thermostatba helyeztem és hidrogéngáz áthajtásával 100—110^o-on állandó súlyig szárítottam.

Ha a leirt műveletek zavartalanul folytak le, az állandó súlyig szárított anyag megtartotta szép kék színét, jeléül annak, hogy nem oxidálódott. Már a nyomokban való oxidálódást is elárulja az anyagnak gyengén zöld színe, ilyen állapotban természetesen az elemzéshez nem használható.

A hidrogénáramban állandó súlyig szárított anyag kihevitésekor súlyából veszít és átalakul wolfrámtrioxiddá. Ebből az következik, hogy a vizet chemiailag megkötő, vagy hydroxyiltartalmú vegyülettel van dolgunk. Ennek megállapítására, kellő elővigyázattal, égető csőben pontos hidrogénmeghatározásokat végeztem. A 100 C^o-on hidrogénáramban állandó súlyig szárított vegyület tartalmaz:

| Sz. | Wolfrám | Hidrogén | A wolfrám középértéke | A hidrogén középértéke |
|-----|---------|----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 75.08% | 0.68% | | |
| 2 | 75.1 „ | 0.72 „ | 75.06% | 0.72% |
| 3 | 75.01 „ | 0.76 „ | | |
| 4 | 75.6 „ | 0.73 „ | | |

Az oxigén a különbségből 24.22^o/. Elemzés alapján a tapasztalati képlet a következő:

$$\frac{75}{184} = 0.4 \text{ W}; 0.7 \text{ H}; \frac{24.3}{16} = 1.5 \text{ O}$$

$$1 \text{ W} : 1.75 \text{ H} : 3.75 \text{ O}$$

$$4 \text{ W} : 7 \text{ H} : 15 \text{ O}$$

$$\text{H}_7\text{W}_4\text{O}_{15} \text{ azaz } \text{W}_4\text{O}_{11}(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O},$$

ennek megfelelő molekulasúly: 983.

Kísérleteim mutatták, hogy vizét csak gyenge izzításon veszi el teljesen, a mennyiben, ha a 300 C⁰-on állandó súlyig szárított anyagot nitrogénben kiizzítjuk, a mért víz mennyisége az egyik esetben 0.1⁰%, másikban 0.07⁰% hidrogént eredményezett.

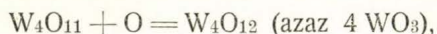
Összehasonlítva a talált értéket a számítottal:

| | Talált érték: | Számított érték: |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Wolfrám : | 75.06 ⁰ / ₀ | 74.87 ⁰ / ₀ |
| Hidrogén : | 0.72 „ | 0.71 „ |
| Oxigén : | 24.22 „ | 24.42 „ |

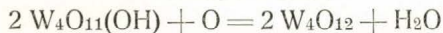
További feladatomban volt megállapítani, hogy tényleg egy hydroxid-tartalmú oxiddal, vagy pedig a Leiser által megállapított W₂O₁₁-el van-e dolgom.

Ennek eldöntésére a kékvegyületnek azt a sajátosságát használtam fel, hogy ammoniás ezüstoldatból fémezüstöt választ ki. A kiválasztott fémezüst mennyisége egyenértékű azzal az oxigénmennyiséggel, melyet a kékvegyület akkor köt meg, midőn a wolfrámnak legmagasabb oxidjává alakul át.

Feltéve, hogy a kék vegyület képlete Leiser szerint W₄O₁₁, oxidálására



egy atóm oxigénre van szükség, a mi két atóm ezüsttel egyenértékű. Ha a kék vegyület hydroxidtartalmú, akkor:



egyenlet szerint két molekula vesz igénybe egy atóm oxigént, midőn egy molekula csak fél atóm oxigént fogyaszt, mi egy atóm ezüsttel egyenértékű.

A kék redukció szárazon csak tökéletlenül végzi az ezüst kiválasztását, ezért frissen készült anyagot még nedves állapotban hagytam fölös ammoniás ezüstoldatra hatni. A szüredékből, melyben a wolfram mint ammoniumwolframat van jelen, meghatároztam a wolframtartalmat és az elemzési adatok alapján ismeretes molekulaszám felhasználásával kiszámítottam, hogy a talált wolfram mennyiségére mennyi kékszínű vegyület jut.

Az ezüstkiválasztások eredményei:

| Kísérlet száma | A kék redukciós termék | Kivált ezüst | Ezüsttel egyenértékű oxigén | Ezüst-atóm | Oxigén-atóm |
|----------------|------------------------|--------------|-----------------------------|------------|-------------|
| 1. | 0.14736 g. | 0.0142 g. | 0.00105 | 0.87 | 0.44 |
| 2. | 0.1580 „ | 0.0143 „ | 0.00106 | 0.82 | 0.41 |
| 3. | 0.0857 „ | 0.0119 „ | 0.00088 | 1.26 | 0.63 |
| 4. | 0.0605 „ | 0.0058 „ | 0.00043 | 0.87 | 0.43 |

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)


- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.
- Andorko**, Targymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Bergét**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.
— Utazás a levegőben. 57 képpel. 2.50—2.50 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.
— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.
— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.
— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság. 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.
— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatatok Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.
— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).
— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.
— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.
— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.
— A magyar nép arcza és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Ilosvay**, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor.
— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.
- Keller**, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.
— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.
— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Krümme**, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 189²/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa**. Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A pétervárad Hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnemzés a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf trónörökös**, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Útmutató földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- 'Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások**. Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny**. Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissie**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktiv viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
- Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12. kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 7. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügypártjainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szives beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímezett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei“ című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytörvényi chemia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutató a chemiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállításai.“ Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzethetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia“ című munkájának még hiányzó ievit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának“ folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társzerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasáboosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. AUGUSZTUS

XVI. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

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

1910

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. AUGUSZTUS.

8. FÜZET.

A fluor meghatározása a fluoritban Jannasch módszere szerint.¹

Irta: *Loczka József*.²

Jannasch módszerének³ lényege a következő: Jannasch a fluortartalmú ásványt⁴ platinakészülékben 155—160 C⁰-on tömény kén-savval elbontja, a fejlődő hidrogénfluoridgázt széndioxid- és levegőeleggyel a készülékből kihajtja, nátriumhydroxid-oldattal elnyeleti, ezt fölös calciumchlorid-oldattal elegyíti, a keletkezett calciumcarbonatból és calciumfluoritból álló csapadékot eczetsavval szétválasztja, a hátramaradó calciumfluoridot méri és súlyából a fluort kiszámítja.

Ez a módszer egyszerűnek és sima lefolyásúnak látszott, miért is egy svédországi fluortartalmú apatitban a fluor meghatározására ezt a módszert választottam. Minthogy azonban csak korlátolt mennyiségű elemzési anyaggal rendelkeztem, a módszer tanulmányozására szükséges kísérleteket egy másik fluortartalmú ásványnyal, a Rabenstein-on, Tirolban előforduló fluorittal⁵ végeztem.

A következőkben módosítottam a Jannasch-féle készüléket és a fluorittal végzett kísérleteim eredményét ismertetem.

A készülék nem módosított részei a Jannasch megadta méretek szerint készültek, a módosítások méreteit a leírásban főlemlítem.

A mellékelt 1. rajz Jannasch eredeti készülékét, a 2. pedig a módosított készüléket szemlélteti.

Miként a rajzból látható, a készüléken a következőket módosítottam. Az A térdalakú csövet a lombik nyakáról czélszerűbben a lombik kupakjára helyeztem át.

¹ Dolgozat a Nemzeti Múzeum kémiai laboratóriumából.

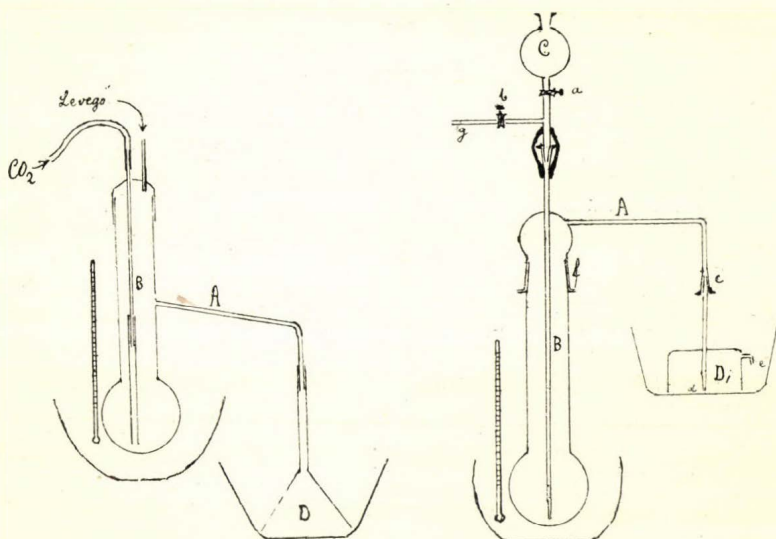
² Előadta a Chémia-ásványtani szakosztály 1909 márczius 30-ikán tartott ülésén.

³ P. Jannasch und A. Röttgen: Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas. Zeitschrift f. anorg. Chemie, 1895, IX. Bd., 267—273.

⁴ Jannasch módszerének megállapításánál nátriumfluoriddal kísérleteztem.

⁵ A víztiszta fluoritot Dr. Krantz F.-től, Bonnban, vettem.

A *B* cső a módosított készüléknél egy darabból áll, majdnem a lombik fenekéig ér, a végén kissé meg van szűkítve, hossza 22·8 cm., melyből 4·4 cm. hosszú rész a lombik kupakjából kiáll és a vége konikusan ki van bővítve. A cső ezen konikus végébe az üvegből készült *a* és *b* csapokkal ellátott *C* golyós készüléknek durván becsiszolt csőves vége kaucsukcsővel megerősíthető. A golyó körülbelül 30 cm³ folyadékkal telik meg. Ez a golyós készülék arra való, hogy a bontósavat csak az egész készülék teljes összeállítása és a részeknek légmentesítése után lehessen a lombikba az elbontandó anyaghoz folytatni, úgy hogy már az első buborék, melyet a sav kiszorít, az elnyelő folyadékon át



1. ábra.

2. ábra.

jut a szabadba és a befolyó savtól fejlődő hidrogénfluoridgáznak nyoma sem veszhet el.

A *D* tölcser helyett 5·1 cm. átmérőjű és 3 cm. magas harangot *D*₁ szerkesztettem, melynek vállán kis térdalakú cső látható, ennek vízszintes része 1 cm., a függőleges a végén kissé szűkített része pedig 0·5 cm. hosszú. A harang közepén 10 cm. hosszú cső megy át, melynek mindkét vége kissé meg van szűkítve; a felső vége *c*-nél az *A* cső konikus csiszolatába illik. Ezzel a haranggal azt érjük el, hogy a *d*-nél kitóduló kis buborékok az elnyelő folyadékon át a harangban felszállnak, a felső részén összegyűlnek, míg *e*-nél a kis nyomást legyőzve, a térdalakú csővecske szűkített részén át, a folyadékon keresztül eltávoznak.

E berendezés szerint a készülékből távozó buborékok kétszer mennek át az elnyelő folyadékon, miáltal a hidrogénfluoridgáz elnyelése biztos és tökéletes.

Az először üvegből készült módosított készülékben 150—160 C⁰-on nátriumchloridot bontottam el tömény kénsavval, a fejlődő sósavgázt levegőárammal a készülékből kihajtva, nátriumhydroxidban elnyelettem s az oldatban a chlórát ismert módon meghatároztam. A kísérletek majdnem elméletileg pontos értékeket eredményeztek, így a módosított készülék jónak bizonyulván, kérésre Dr. Semsey Andor úr, a Magyar Nemzeti Múzeum ásványtárának tiszteletbeli igazgatója, szíves volt a készüléket Heraeusnál Hanauban platinából megrendelni, ki a készüléket kifogástalanul és kitűnő minőségben készítette el. Dr. Semsey Andor úrnak ezért a Nemzeti Múzeum chemiai laboratoriumának tett ajándékáért, e helyen is hálás köszönetemet fejezem ki.

Az említett alkotórészekből álló készüléket a kísérlethez következőképpen állítjuk össze. Először 18 cm. hosszú, 12—14 mm. átmérőjű és rácsiszolt kúp alakú mérőcsövecskében, a finom porrá tört fluoritot lemérjük, a mérőcsövecskét azután a vízszintesen tartott platinalombik fenekéig toljuk be, erre a fenéktől körülbelül 1 cm.-nyire eltávolítjuk, az egészet azután kissé ferdén tartjuk, úgy hogy az anyag a mérőcsőből lassan a lombik fenekére essék, azután az egészet függőlegesen tartjuk, a csövecskét kihúzzuk és visszamérjük. A lombik 12 cm. hosszú *f* csiszolatát papirosvékony guttaperchalemezzel egyszer körülcsavarjuk, a lombikot erre félre állítjuk és a *C* golyós készüléket kaucsukcsővel a *B* cső konikus kibővítésébe megerősítjük, a lombik kupakjának csiszolt részét most szabad lángon melegítjük és forgató mozgással az *f* csiszolatra rátoljuk, midőn a guttapercha megolvad és kihülés után az összeköttetés légmentesen zár. A légmentesítésnek ezt a módját boldogult Dr. Than Károly egyetemi tanár úr szíves tanácsának köszönöm.

Az így felszerelt lombikot állványba foglaljuk és gömbjét $\frac{3}{4}$ részéig, szirupsűrűségű phosphorsavfürdőbe állítjuk; azután 8 cm. átmérőjű és 6 cm. mély platinaacsészében, 4 g. chemiailag tiszta nátriumhydroxidot annyi vízben oldunk, hogy a csészébe állított harang térdalakú csövének függőleges része 5 mm.-nyire a folyadékba mártódjék, a csészét a közepén átlukasztott óraüveggel befedjük, állvány gyűrűjébe helyezzük és a harang csövét *c*-nél a lombik térdalakú csövével, a fent említett módon, guttaperchalemezzel légzáróan összekötjük. Ezen összeköttetés közben az *a* és *b* csapokat nyitva kell tartani, mert különben a melegítés által a készülékben beállott légritkulás miatt, kihülés után, nátriumhydroxid-oldat nyomulhatna a lombikba. Az összekötött részek kihülése után az *a* és *b* csapokat ismét elzárjuk.

Kísérleteimnél a Jannasch* említette oknál fogva én is levegő-

* A calciumfluorid magában leválasztva nem szűrhető, mindig calciumcarbonáttal együtt választandó el, mely célból a nátriumhydroxidot natriumcarbonáttá kell átalakítani.

és széndioxidáramot használtam, de nem egyszerre, hanem először a levegőáramot, azután a kísérlet befejezése előtt két órán át széndioxidáramot. A levegőtartó és a széndioxidfejlesztő készülék csapokkal ellátott **T** cső révén, Woulff-féle mosópalaczkkal, ez pedig két, tömény kénsavval átitatott horzszakővel megtöltött toronynyal van összekötve; e tornyokat a *g* csővel, kötjük össze, de az *a* és *b* csapokat zárva tartjuk és a *C* golyóban 30 g. tömény kénsavat öntünk; az *a* csapot kissé megnyitjuk és a savat néhány csepp hijjával lassan a lombikba folytatjuk, a mi körülbelül 5 percnyi időt vesz igénybe; erre az *a* csapot elzárjuk és a levegőtartó csapjának, valamint a *b* csapnak kinyitásával a már előre, percenként 100 buborékra beállított levegőáramot hajtjuk a készüléken át.

A fluorit fölbontása és teljes föloldása, a keletkezett hidrogénfluorid eltávolítása a készülékből, valamint tökéletes elnyeletése nátriumhidroxidban nagyon számos kísérlet után, az alábbi kísérleti feltételek mellett sikerült.

Egyúttal kis lánggal a phosphorsav-fürdőt melegítjük, úgy hogy a hőmérsék. lassankint 100 C^o-ra emelkedjék.

Eleinte azért szükséges a már fentebb említett, nagyon lassú légáramot használni, mert a gyors levegőáram elemzési anyagot frecscenthetne szét a lombik falaira, hol azután valószínűleg nem bomlanék fel.

Néhány percz mulva, ha azt hisszük, hogy anyag és sav egyenletesen keverődtek, a levegőáramot percenként 160 buborékra állítjuk be; 2¹/₂—2 óra mulva a levegőbuborékok számát percenként 240-re, valamint a hőmérséket is fokozatosan 130 C^o-ra emeljük. További 4—4¹/₂ óra multával a levegőáramot nagyon meglassítjuk s a már említett **T** cső megfelelő csapjával a levegőáramot kikapcsoljuk, a széndioxidáramot pedig megindítjuk és percenkénti 400 buborékra állítjuk be, egyúttal a hőmérséket is lassan 150—160 C^o-ra emeljük. Két óra mulva a széndioxidáramot meglassítjuk (100 buborékra percenként), a hőmérséket 100 C^o-ra szállítjuk le, a készülék *f* és *c* részeit gyenge melegítéssel meglazítjuk, két-három perczig ismét erős széndioxidáramot hajtunk át, hogy a guttapercha melegítése által esetleg keletkezett füstöt a készülékből eltávolítsuk, a széndioxidáramot ekkor meglassítjuk és a készüléket *c*-nél kezdjük szétszedni; a csészét félre teszszük, a széndioxidáramot beszüntetjük és a lombikról a kupakot leveszszük; a lombikban a hidrogénfluoridgáz szúrós szaga, a nyomokban sem érezhető fluorit teljesen elbomlott s az oldatban a csapadéknak nyoma sem vehető észre; a még meleg oldatot platinatégelybe öntjük s beirt viaszos üveglemezzel befödjük; ezen a lemezen tizenkét órai állás után az étetés nyoma sem látható.

A hidrogénfluoridgáz tehát a készülékből és a kénsavból tökéletesen eltávolodott.

A félre tett csészén lévő óraüveget, valamint a harangot óvatosan a csészébe lemoszuk, azután lefedve, vízfürdőn addig melegítjük, míg gázbuborékok mutatkoznak; az óraüveget a csészébe lemoszuk és a folyadékot körülbelül felényire bepároljuk. Kihülés után $25\text{--}30\text{ cm}^3$ 25% -os calciumchlorid-oldatot öntünk részletenként a lefödött csészébe, az óraüveget kissé felemelve, a calciumfluorid és calciumcarbonátból álló igen sűrű csapadékot felkeverjük; néhány percnyi állás után, midőn a gyenge pezsgés alábbhagyott, a csészét lefedve, vízfürdőre teszszük és az élénk pezsgés megszűntéig melegítjük. Melegítésre a sűrű csapadék szemecskés lesz és gyorsan ülepedig. Az óraüveget azután a csészébe mossuk, kihülés és teljes leülepedés után szűrjük és hatszor-hétszer, mindig néhány cm^3 vízzel kimossuk, a csészébe visszafecskendezzük és szárazra pároljuk, a szűrőn maradt csekély rész calciumcarbonát-tartalmát később eczetsavban feloldjuk és a csészébe mossuk.

A beszáradt hófehér és laza összefüggésű csapadék, tiszta achat-törővel való gyenge nyomogatás által egynemű tömeggé esik szét, melyet most kis Wiesnegg-féle kemenczén 15 perczig erősen, de nem vörös izzásig hevítünk. Ez a kihevítés föltétlenül szükséges, mert a különben nyálkás és nem szűrhető calciumfluorid szemecskéssé válik és a calciumcarbonát kioldása után könnyebben szűrhető. Kihülés után a csapadékot vízzel átnedvesítjük és a calciumcarbonátot belőle a Jannaschtól említett, kiszámított mennyiségű eczetsavval ($6\cdot4\text{ cm}^3$ jégeczet, vízzel 100 cm^3 -re felhígítva) oly módon oldjuk ki, hogy a szűrőt, melyről fentebb az összes csapadékot a csészébe vissza fecskendeztük, az egész eczetsavval a fedve tartott csészébe kimossuk, így a szűrőn maradt csekély mennyiségű calciumcarbonát teljesen feloldódik és a csészébe mosható; a kimosott szűrőt a calciumfluorid számára már előzőleg lemért platinatégelyben elégetjük és egyelőre félreteszszük.

A lefedett csészében levő csapadékot platinakeverővel többször fölkeverjük s ha a heves pezsgés alábbhagyott, vízfürdőre téve, a csapadék felkeverését többször megismételjük; a széndioxidfejlődés megszűnte után az óraüveget a csészébe lemoszuk és a csésze tartalmát szárazra pároljuk.

Jannasch a bepárlás előtt még 5 cm^3 fölös eczetsavat (1:4) önt a csészébe s csak azután párolja szárazra. De a fölös eczetsav a hosszabb ideig tartó bepárlás alatt a calciumfluorid-csapadékot erősen megtámadja s tetemes veszteséget idéz elő.*

Azról azonban, hogy a csapadékból a calciumcarbonát tökéletesen kioldódott, mégis csak fölös eczetsav hozzáöntésével kell meggyőződünk,

* Erről könnyen meggyőződhetünk, ha néhány cg.-nyi porrá tört természetes fluoritport 100 cm^3 híg eczetsavval, mely 1 cm^3 jégeczetet tartalmaz, szárazra párolunk, a maradékot vízzel elegyítjük és szűrjük, a leszűrt oldatban az ammoniumoxalát meg-
lehetősen erős calciumoxalát-csapadékot idéz elő.

még pedig oly módon, hogy a fölös eczetsavnak a csapadékkal való érintkezési idejét minimumra redukáljuk és így káros hatását lehetőleg kiküszöböljük, a mit következőleg érünk el.

A csésze tartalmát a pezsgés megszűnte után, mint már említettem, fölös eczetsav nélkül szárazra pároljuk, a maradékra 30 cm^3 vizet öntünk, többször fölkeverjük s hidegen állni hagyjuk, míg a calciumacetát feloldódott, azután néhány perczig vízfürdőn melegítjük s kihülés után szűrjük, kétszer-háromszor kimossuk, mire a calciumfluoridot óvatosan a csészébe visszafecskendezzük és szárazra pároljuk; a maradékot vízzel átnedvesítjük és 5 cm^3 eczetsavat öntünk rá, mely $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ jégczetet tartalmaz; rendesen még csekély pezsgés mutatkozik, melynek megszűnte után az egészet erősen forró vízfürdőn szárazra párologtatjuk, mi 5—10 percznyi időt vesz igénybe; a maradékra, melyet vízzel átnedvesítettünk, fenti erősségű eczetsavból ismét 5 cm^3 -t öntünk, ekkor pezsgés már nem mutatkozik — jeléül annak, hogy a csapadékból a calcium-carbonátot teljesen eltávolítottuk; — most ismét gyorsan bepárologtatjuk, 15 cm^3 vizet öntünk hozzá, többször fölkeverjük és teljes leülepedésig állni hagyván, megsűrjük. Ha zavarosan menne át, a folyadékot visszaöntjük és újra szűrjük; a szüredék most tiszta. A csapadékot 50 cm^3 vízzel kimossuk, a mosóvizet azonban külön gyűjtjük össze, mert gyakran zavarosan megy át; ezt a folyadékot nem lehet visszaönteni és újra szűrni, mert most állandóan zavarosan szűrődik, hanem a csapadékot tekintet nélkül a szüredék tisztaságára, 50 cm^3 vízzel kimossuk és szűrőstől a fent említett tégelybe teszszük, míg az esetleg zavaros mosóvizet a csészébe visszaöntve, szárazra pároljuk. A maradékhoz néhány cm^3 vizet öntünk, kis szűrőn szűrjük s 50 cm^3 vízzel kimossuk; a szűrés és kimosás most kifogástalanul megy végbe. A csésze falához tapadt kevés csapadékot nem tanácsos tollseprővel ledörzsölni, mert állandóan zavarosan szűrődik, hanem a csészét kimosott szűrőpapirossal kitörüljük és a főcsapadékhoz a tégelybe teszszük s lefedve, kis láng fölött óvatosan megszáritjuk, a szűrőket elszenesítjük és lassan elhamvasztjuk. A csapadékot vastag platinadróttal fölkeverjük, hogy a szűrők teljes elégséről meggyőződünk, a drótos tollseprővel a tégelybe leseperjük, a csapadékot egy-két perczig hevítve, kihülés után mérjük.

J a n n a s c h szerint a kihevített csapadékot kevés desztillált hidrogén-fluoriddal kell hevíteni, hogy a hevítéskor keletkezett csekély calcium-oxidot ismét calciumfluoriddá alakítjuk át. E célból annyi vizet öntünk a tégelybe, hogy a csapadékot éppen elfedje, azután 1—2 cm^3 tiszta desztillált hidrogénfluorid-oldatot öntünk hozzá,* szárazra pároljuk,

* Néhány esetben észrevettem, hogy ilyenkor a csapadékból lassan, kevés nagyon apró buborék szállt fel. A gáz mineműségét (levegő vagy CO_2 ?) csekély voltánál fogva megállapítani nem sikerült. Ha a buborékok széndioxidból állanak,

két-három perczig izzítjuk s mérjük; az izzítást és mérést állandó súly beálltáig ismételjük, mi rendszeren a második mérésnél már bekövetkezik.

Az alábbi táblázat a calciumfluorid-csapadék súlyát mutatja a hidrogénfluorid oldattal való tisztítás előtt és után.

| | Fluorsavval tisztítás előtt | Fluorsavval tisztítás után | Különbség |
|------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|
| I. | 0·5794 g. | 0·5818 g. | + 0·0024 g. |
| II. | 0·5533 „ | 0·55306 „ | — 0·00024 „ |
| III. | 0·5499 „ | 0·5488 „ | — 0·0011 „ |
| IV. | 0·5367 „ | 0·5364 „ | — 0·0003 „ |
| V. | 0·5536 „ | 0·5542 „ | + 0·0006 „ |
| VI. | 0·5322 „ | 0·5324 „ | + 0·0002 „ |
| VII. | 0·5640 „ | 0·5651 „ | + 0·0011 „ |

A csapadékoknak hidrogénfluoridoldattal való tisztításakor a II. csapadékból néhány felette apró buborék, a III.-ból több, a IV.-ből és VI.-ból 10—10 szállt fel. A VII. csapadékot a hidrogénfluoridoldattal való tisztítás előtt erősen hevítettem s így ha esetleg tartalmazott is volna nyomokban calciumcarbonatot (?), az erős hevítés elbontotta s így hidrogénfluoridoldattal leöntve, egyetlen buborék sem szállt fel belőle. A fenti csapadékokból azonban a fluort még nem lehet kiszámítani, mert calciumsulfatot is tartalmaznak.

Jannasch ugyanis említi, hogy 0·5 g. anyagra számítva, 5 órai kísérleti idő alatt, 0·1%-os kénsav megy át, mely a fluor későbbi leválasztását calciumfluorid alakjában semmiben sem módosítja.

A fluorittal végzett s 8 óráig tartó kísérleteim alatt azonban sokkal több kénsav ment át (egy közelítő meghatározás szerint 0·026 g. kénsav ment át), mit a kísérleti feltételek semmiféle megváltoztatásával sem akadályozhattam meg. Tehát várható volt, hogy a calciumchloriddal leválasztott csapadék calciumsulfatot is fog tartalmazni, miről a csapadéknak megvizsgálásakor meg is győződtem. Ezt a calciumsulfatot tehát meg kell határozni s a csapadék súlyából levonni.

A calciumsulfat meghatározása e csapadékokban, következőleg történik:

A megmért csapadékot a tégelyből platincsészébe teszszük át és 100 cm³ 7—8%-os kénsavtól mentes, tiszta sósavat öntünk hozzá, a

jelenlétét vagy úgy magyarázhatjuk, hogy midőn a kiszámított mennyiségű eczetsavval kioldott csapadékot, főlös eczetsavval való tisztítás végett a szűrővel a csészébe fecskendeztük, a szűrőn nyomokban még el nem bontott calciumcarbonát maradt vissza, vagy pedig a szűrők elhamvasztásánál keletkezett széndioxid csekély mértékben a calciumfluoridra hatott és kevés calciumcarbonát keletkezett, mely a rövid ideig tartó s nem nagyon erős izzítás közben, felbontatlan maradt?

tégelyben maradt csapadékot, vízfürdön, szintén sósavban oldjuk és gondosan a csészébe átöntve, szárazra pároljuk. Minthogy a csapadék egy része még felbontatlan, újra 100 cm³ s harmadszor is még 50—60 cm³ sósavval szárazra pároljuk. A calciumfluorid ily módon teljesen elbomlik, a maradék melegítve, 15 cm³ vízben feloldódik s kihülés után az oldathoz másfélszer annyi alkoholt elegyítünk; a leváló calciumsulfatot teljes leülepedés után megsűrjük és hígított alkohollal (1 rész víz, 1¹/₂ rész alkohol) kimossuk, kihevítjük és mérjük, azután néhány csepp hígított kénsavval bepároljuk, a kénsavat elűzzük, kihevítjük és mérjük; a hevítést és mérést állandó súly beálltáig ismételjük. Ha a calciumsulfat súlyát levonjuk a calciumfluorid + calciumsulfat súlyából, megkapjuk a calciumfluorid súlyát, melyből a fluort kiszámíthatjuk.

A calciumsulfat mennyisége az egyes csapadékokban az alábbi táblázatban van feltüntetve:



| | | | |
|------|------------|--------------|--------------|
| I. | 0·5818 g. | — 0·0074 g. | = 0·5744 g. |
| II. | 0·55306 g. | — 0·00505 g. | = 0·54801 g. |
| III. | 0·5488 g. | — 0·0080 g. | = 0·5408 g. |
| IV. | 0·5364 g. | — 0·00806 g. | = 0·52834 g. |
| V. | 0·5542 g. | — 0·00555 g. | = 0·54865 g. |
| VI. | 0·5324 g. | — 0·0051 g. | = 0·5273 g. |
| VII. | 0·5651 g. | — 0·0079 g. | = 0·5572 g. |

Miként a táblázatból kitünik, a csapadékokban tetemes mennyiségű calciumsulfat szokott lenni, mi az eredményt nagyon hibássá tenné, ha meg nem határozónok és az összes súlyból le nem vonnók.

A fluor kiszámítása a most már calciumsulfattól mentes calciumfluoridból, az alábbi százalékos számokat eredményezte:

| | Talált % F | Számított % F | Különbség % F |
|---|---------------|------------------|------------------|
| I. 0·5795 g. fluorit adott 0·5744 g. CaF ₂ -ot = | 48·42 | 48·85 | — 0·43 |
| II. 0·5493 g. „ „ 0·54801 g. „ = | 48·74 | 48·85 | — 0·11 |
| III. 0·5427 g. „ „ 0·5408 g. „ = | 48·68 | 48·85 | — 0·17 |
| IV. 0·53105 g. „ „ 0·52834 g. „ = | 48·60 | 48·85 | — 0·25 |
| V. 0·5529 g. „ „ 0·54865 g. „ = | 48·48 | 48·85 | — 0·37 |
| VI. 0·53196 g. „ „ 0·5273 g. „ = | 48·42 | 48·85 | — 0·43 |
| VII. 0·5565 g. „ „ 0·5572 g. „ = | 48·91 | 48·85 | + 0·06 |

E számokból láthatók a talált és számított értékek közti különbségek, melyek csak némely esetben lépik át a kísérleti hibák határát, tehát a leirt kísérleti feltételek megtartásával, a fluort J a n n a s c h módszere szerint jól meghatározhatjuk.

Az előadottakból továbbá következik, hogy a calciumfluoriddal együtt leválasztott calciumcarbonat kioldását először mindig kiszámított mennyiségű eczetsavval végezzük, miként Jannasch is előírja; azután, hogy a calciumcarbonat tökéletes kioldásáról a leírt módon minimális eczetsavval, oly módon győződjünk meg, hogy az érintkezést a csapadékkal a legrövidebbre szabjuk, mert hosszú érintkezés közben az eczetsav a calciumfluoridot erősen megtámadja s így a fluormeghatározásban tetemes hibát idéz elő. Nagyon valószínűnek tartom, hogy a Jannasch kísérleteiben mutatkozó 1·26%-nyi átlagos hiányt a fölös eczetsav sokáig tartó hatása idézte elő.

Jannasch¹ e kísérleteknél később, a kénsav helyett, phosphorsavat használt; a fluoridot ez a sav teljesen oldja ugyan, de minőségi kísérleteim szerint e savból is, a széndioxid, vagy levegőáram erőssége szerint nyomok s meghatározható kis mennyiségek átjuthatnak az elnyelő folyadékba. Tüzetesebb kísérletekét ezzel a savval nem végeztem.

A selen és tellur elválasztása a második osztály fémeitől.²

Irta: Scheitz Pál.

A hidrázin és hydroxylámin sóit Jannasch³ alkalmazta először az analitikai chemiában. Ő vizsgálta meg először az egyes fémek reakcióit az említett kémszerekkel és a mennyiségi elemzés céljaira pontos eljárásokat és elválasztási módokat dolgozott ki. Jannasch nyomdokain haladva Ebler⁴ a hidrázin és hydroxylámin sóit a második osztály fémeinek minőségi elválasztására használta fel és fölötte pontos eljárást dolgozott ki.

Ebler a selen és tellurt nem vette fel a sorozatba, megpróbáltam tehát, a Jannasch által kidolgozott reakciók alapján, a selen és tellurt is beiktatni a sorozatba. A kísérletekből kitűnt, hogy az említett kémszerekkel a selen és tellur a második osztály fémeinek jelenléteben is kimutatható, elválasztható és beilleszthető az Ebler-féle eljárásba. Kitűnt továbbá, hogy a molibdén, már az elemzés kezdetén, biztosan kimutatható a nélkül, hogy ezt a többi alkotórésztől elválasztanók.

Az eljárás a következő: A hidrogénsulfiddal előállított csapadékot királyvízben oldjuk és az oldatot néhányszor sósavval bepárolgatjuk.

¹ Jannasch: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. II. Aufl. Leipzig, 1904. 417 lap.

² A kir. József-műegyetem általános chemiai laboratóriumában készült dolgozat.

³ Ber. deutsch. Chem. Ges. 26. 1786. 31. 2377. 33. 631.

⁴ Ber. deutsch. Chem. Ges. 35. 3055.

Ebler, Inaug.-Dissertation. Heidelberg.

A sósavas oldatba kevés szilárd hydroxylaminchlorhydrátot teszünk és az oldatot forraljuk. Selen jelenlétében vörös színű, fémes szelen válik le. A forralást addig folytatjuk, míg a csapadék fekete színű lesz. A selen csak hosszas forralás közben válik le tökéletesen. (Lásd Janna sch, loc. cit.) Ha az oldat kevés sósavat tartalmaz, a platina is leválik. A leszűrt oldatot nátriumhydroxiddal lúgosítjuk. Lúgos közegben hydroxylaminchlorhydrát hatására leválnak az *arany*, *réz*, *higany* fémes állapotban, továbbá *bizmut*- és *cadmiumhydroxid*. A sósavas oldat lúgosításakor, molibdén jelenlétében, kék színű oldat keletkezik; a kék szín azonban több nátriumhydroxid hatására eltűnik.

A *csapadékot* először híg, azután tömény salétromsavval melegítjük. Visszamarad az arany. Ha a vizsgálandó oldatban higany- vagy réz-vegyületek vannak, akkor a platina részben szintén leválik. A salétromsavban nem oldható maradékot tehát aranyra és platinára is megvizsgáljuk. (Lásd E b l e r loc. cit.) A salétromsavas oldatot E b l e r eljárása szerint vizsgáljuk meg.

A szűredékben lesznek a platina, tellur, molibdén, arzén, az antimon és ón vegyületei. A szűredéket, mely lúgos kémhatású, kevés szilárd hidrázinsulfáttal melegítjük. Leválik a platina. A platináról leszűrt oldatot sósavval savanyítva, forraljuk. Leválik a tellur. Nagyon kevés tellur jelenlétében csak sötét színű oldatot kapunk. A molibdén e helyen is kimutatható, ugyanis molibdén jelenlétében a lúgos oldat savanyításakor, kék színű oldat keletkezik, a kék szín azonban sok hidrazinsulfát jelenlétében gyorsan eltűnik. A tellurról leszűrt oldatot E b l e r eljárása szerint vizsgáljuk.

A wolfrám vegyületeinek redukciója elektrolízis útján.

Irta: Dr. Seidl Ottó.

(Vége.)

A kék vegyület további redukciója.

A chemiai úton előállított kék vegyületet, miként ismeretes, további redukálással alacsonyabb oxiddá alakíthatjuk.

Elektrolízist alkalmazva is fokozhatjuk a redukciót és egy barna színű terméket kapunk.

Már Smith észlelte, hogy az eczetsavval megsavanyított alkálifém-wolframát elektrolízisekor az elektrolit megkékülűt és a csésze alját barna színű, vékony réteg vonta be.

Leiser azt tapasztalta, hogy valahányszor alkáliwolframátnak kén-savval megsavanyított oldatát elektrolizálta, a platinacsésze alját felette vékony, barna színű lepel borította, mely oly vékony volt, hogy elemzésére nem is gondolhatott.

Kénsavval megsavanyított tiszta wolfrámsavat elektrolizálva, sohasem kaptam a platinacsészén üledéket, míg alkálifémwolframátok elektrolizisekor azt én is észleltem.

Minthogy a barna vegyület alacsonyabb redukziós termék mint a kék, gondolható volt, hogy a koncentrációt és az áramerősséget kellőképpen választva, az átmeneti kék színű termékből a barna színű terméknek kell keletkezni. Valóban, ha a koncentráció kicsi és az áramerősség nagy, a barna vegyület gyorsan előáll.

Platina-, nikkell- és ólomkatódokat használva akár anorganikus, akár organikus savval savanyítottam meg az alkálifémwolframátot, a barna vegyület mindig csak felette csekély mennyiségben keletkezett. Jóval több volt a termék, mikor ónkatóddal dolgoztam; legkedvezőbb volt az eredmény, ha zinkkatódot használtam, a mikor nemcsak a katód felületén, hanem erről leválva, az edény alján is meglehetősen mennyiségű, barna vegyület gyűlt össze. Ez a termék zinkkel volt szennyezve, melyet sósavas vízzel mosással távolítottam el.

A barna vegyület jóval kevésbé érzékeny az oxidáció iránt mint a kék; oxidálódása mindig először a felület megkékülésében, majd további folyamatban a felület megzöldülésében, végezetül megsárgulásában nyilvánul.

100 C⁰-on hidrogénáramban kiszáritva, jóval állandóbb és exszikátorban egyideig változatlanul eltartható.

Oxidáló anyagok wolfrámsavvá alakítják át.

Lúgokban oldódik, még pedig frissen előállítva, először kék színnel (jól látható, ha platinakatódról *alkálifémhydroxiddal* leoldjuk a vékony barna réteget) és csak azután alakul át a magasabb, szintelen orthowolframáttá.

Ammonias ezüst oldatból fémezüstöt választ ki.

A barna vegyület megvizsgálása.

Leiser ólomkatódokat használt; a termelt anyag mennyisége azonban oly csekély volt, hogy „nem kevesebb, mint tíz elektrolizisre“ volt szüksége, hogy 0.0216 gramm barna anyagot gyűjthessen össze.

Éppen ezért választottam zinkkatódot, midőn egy-egy elektrolizis alkalmából a tiszta, barna színű termék mindig 0.1—0.2 g. között változott.

A különböző anyagú katód azonban nemcsak az anyagkihasználást, hanem esetleg a redukziós termék összetételét is változtathatja, mint pl.: a salétromsav, vagy a nitrobenzol redukciója, különböző katódanyagokkal fokozható.

Leiser a redukziós terméket a következőképpen határozta meg:

A barnásfekete színű leplet az ólomkatódról nátriumhydroxiddal ledörzsölte, leöntéssel kimosta és vákuum exszikátorban, kénsav felett, kiszáritotta.

A száraz port, melynek súlya 0.0216 g. volt, kis hengerüvegben királyvízzel főzve, sárga színű wolfrámsavvá oxidálta. Ezt leszűrte, platinatégelyben kiizzította és mint WO₃-t mérte.

A WO₃ mennyiségéből kiszámította a wolfrámtartalmat és ezt 0.1912 g.-nak találta. Az oxigénfelvétel, szintén a WO₃-ból számítva, 0.0036 g. volt.

A következő egyenlet értelmében:

$$184 : x \cdot 16 = 0.0192 : 0.0036$$

azt találta, hogy $x = 2.1$, minek következtében szerinte, 184 gramm wolfrámra, 2.1×16 g. oxigén jutna.

Elemzése alapján, melyet anyag hiánya miatt nem ismételt, a barnásfekete színű vegyületet, wolfrámdioxidnak nyilvánította.

Leiser első sorban is fölösleges munkát végzett akkor, mikor a rendelkezésére álló minimális mennyiségű anyagot királyvízzel oxidálta wolfrámsavvá és ezt wolfrámtrioxiddá izzította ki, mert ezt levegőn hevítve, könnyen trioxiddá alakíthatta volna át.

Számítása is hibás; ugyanis az oxigénfelvételt 0.0036 g.-nak adja meg, pedig ha a 0.0192 g. fémwolfrámnak megfelelő 0.0242 g. wolfrámtrioxidból levonjuk a 0.0216 g. redukziós terméket, az oxigénfelvételt nem 0.0036 g.-nak, hanem 0.0026 g.-nak találjuk, midőn felállított egyenlete is más eredményt ad.

Téves az a feltevése is, hogy a redukziós termék WO_2 , mert a felállított aránylat értelmében 134 g. wolfrámról $2 \cdot 1 \times 16$ g. oxigén esik.

Az általa felállított arányban ugyanis nem azt kapja, hogy egy atóm wolfrámról a redukziós termékben mennyi oxigén jut, hanem azt, hogy ha a barna termékéből keletkezett, 0.0192 g. wolfrámtartalmú wolfrámtrioxidnak 0.0025 g. (és nem 0.0036 g.) oxigénszaporulat felel meg, akkor az a kérdés, hogy ha a barna vegyületből, 184 g. wolfrámtartalommal, éppen egy molekula WO_3 keletkeznék, hány atóm oxigént kötne meg?

Tegyük fel azonban, hogy a barna vegyület tényleg WO_2 , ez esetben oxidálására éppen egy atóm, azaz 16 g. oxigén kellene. Igazolják-e ezt Leiser elemzési adatai? Tehát ha:

$$216 : 16 = 0.0216 : x$$

(WO_2 : Oxig. = redukció : x)
termék

$x = 0.0016$ g. oxigén, míg Leiser 0.0026 g. (O)-t kapott.

Vagy másképpen:

$$0.0216 : 0.0026 = 216 : x$$

(redukció : felvett = WO_2 : x)
termék oxigén

$x = 25.97$ g. oxigén, kellett volna kapnia 16 g. oxigént.

Kitűnik mindezekből, hogy az általa előállított barnásfekete színű redukziós termék nem lehetett wolfrámdioxid.

Kifejeztem már, hogy a katód anyaga hatással van a redukziós termék összetételére, éppen ezért nem lehetetlen, hogy a Leiser által az ólomkatódon kapott, barnásfekete redukziós termék más összetételű, mint a zinkkatóddal előállított. Vizsgálataimat azonban, minthogy a zinkkatóddal aránytalanul jobb volt az anyag kihasználása, mint ólomkatóddal, az itt kapott barna redukziós termék meghatározására terjesztettem ki.

A barna színű redukziós terméknek feldolgozását megkönnyíti, hogy jóval kevésbé érzékeny oxigén iránt, mint a kék termék. Az elektroliziskor termelt barna színű csapadékból, vízfürdőn, bőséges sósavas vízzel való leöntéssel, rövid idő alatt a zinket teljesen kimostam. A csapadékot, a kék vegyületnél leirt módon, légritkítással könnyen és gyorsan leszűrtem és sósavas vízzel, továbbá alkohollal mostam. E gyorsan kivehető műveletek alatt az anyag

nem oxidálódott és így a kék vegyületnél elmaradhatatlan hidrogéngázkörben való szűrést itt teljesen mellőzhettem. A légszár az anyagot a kék vegyület meghatározásánál ismertett természetben, hidrogéngázkörben, 100—105 C⁰-on állandó súlyig szárítottam.

A száraz anyag kiizzítva, szép szalmasárga WO₃-á alakult át, miközben súlyából veszített. Ezt a kísérletet többször megismételve, egyenlő eredményhez jutottam. Következik ebből, hogy a barna vegyület, hasonlóan a kék vegyülethez, víztartalmú oxid vagy hydroxid.

A 100 C⁰-on, hidrogénáramban kiszárított anyag elemzési adatai:

| Sz. | Wolfrám | Hidrogén | A wolfrám középértéke | A hidrogén középértéke |
|-----|-----------|----------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 74.95 0/0 | 1.2 0/0 | | |
| 2 | 74.89 „ | 0.95 „ | 74.84 0/0 | 1.06 0/0 |
| 3 | 74.70 „ | 1.03 „ | | |

Az oxigénmennyiség a különbségből: 24.1 0/0. Az elemzés alapján a tapasztalati képlet a következőképpen állapítható meg:

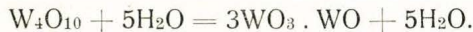
$$\left. \begin{array}{l} 74.84 : 184 = 0.406 \text{ wolfrám} \\ 1.06 : 1 = 1.06 \text{ hidrogén} \\ 24.16 : 16 = 1.506 \text{ oxigén} \end{array} \right\} \times 10\text{-el,}$$

akkor a tapasztalati képlet H₁₀W₄O₁₅ lenne és molekulasúlya: 986.

Összehasonlítva a talált értéket a számítottal:

| | Talált érték | Számított érték |
|-----------|--------------|-----------------|
| Wolfrám: | 74.84 0/0 | 74.65 0/0 |
| Hidrogén: | 1.06 „ | 1.01 „ |
| Oxigén: | 24.10 „ | 24.34 „ |

A tapasztalati képletet úgy magyarázhatjuk, hogy H₁₀W₄O₁₅ nem más, mint:



Ennek igazolására felhasználtam a barna redukcióterméknek azt a sajátosságát, hogy ammoniás ezüstoldatból fémes ezüstöt választ ki. A kiválasztott ezüst mennyisége egyenértékű azzal az oxigénmennyiséggel, melyet a barna vegyület akkor köt meg, mikor wolfrámtrioxidá alakul át.

Mint hogy a barna termék szárazon csak tökéletlenül végzi az ezüst kiválasztását, frissen készült anyagot, nedves állapotban, hagytam hatni fölös ammoniás ezüstre. Az ezüstről leszűrt oldatból, melyben a wolfrám mint ammoniumwolframát van jelen, meghatároztam a wolfrámot és az elemzési adatok alapján ismeretes molekulasúly felhasználásával kiszámítottam, hogy a talált wolfrámmennyiség mennyi barna vegyületet jelez. Az ismertett módon eljárva, a következő eredményekhez jutottam:

| Kísérlet száma | Redukció-termék | Kivált ezüst | Ezüst-atóm | Oxigén-atóm |
|----------------|-----------------|--------------|------------|-------------|
| 1 | 0·0254 g. | 0·0084 g. | 3·02 | 1·5 |
| 2 | 0·0816 „ | 0·0296 „ | 3·31 | 1·6 |
| 3 | 0·0485 „ | 0·0230 „ | 4·33 | 2·16 |
| 4 | 0·0249 „ | 0·0122 „ | 4·48 | 2·24 |
| 5 | 0·0485 „ | 0·0220 „ | 4·21 | 2·1 |
| 6 | 0·0504 „ | 0·0240 „ | 4·42 | 2·21 |
| 7 | 0·1529 „ | 0·0908 „ | 5·4 | 2·7 |
| 8 | 0·0625 „ | 0·0356 „ | 5·2 | 2·6 |

Itt tehát nem egy meghatározott vegyülettel van dolgunk, hanem átmeneti termékkel, melynek más és más összetétele van. Ennek az az oka, hogy a zinkkatód, az elektrolizishez használt áramerősség mellett elporlik és így az elektrolízis tartalmával arányosan több-kevesebb fémes zink keveredik a barna redukciós termékhez. Feldolgozáskor a zinket sósavas vízzel távolítom el, miközben a zink mennyiségével arányosan hidrogén fejlődik, mely a barna vegyületre hat.

Az áramot közvetlenül a barna vegyület keletkezése után megszakítva és a katódot a savas elektrolitból kiemelve, a keletkező termék 3 atóm ezüstöt választott ki.

Ha a barna termék keletkezése után az áramot nem mindjárt szakítjuk meg, 4 atóm ezüst válik ki.

Az elektrolízist sokáig folytatva, a barna vegyület létrejötte után a termék 5 atóm ezüstöt választott ki.

Ekkor a barna vegyületnek egy molekulájára 1·5 atóm, tehát két molekulára 3 atóm oxigén kell:

A $3W_3O_3 \cdot WO(OH) + 4H_2O$ összetétel $H_9W_4O_{15}$ tapasztalati képlettel egyezik meg.

A barna redukciótermék, a mely 4 atóm ezüstöt választ ki, $3W_3WO + 5H_2O$ összetételű és tapasztalati képlete: $H_{10}W_4O_{15}$.

Az a termék pedig, a melynek molekulája 5 atóm ezüstöt választ ki: $3W_3W(OH), 5H_2O$ összetételű és tapasztalati képlete $H_{11}W_4O_{15}$.

Ehez az eredményhez csakis a kiválasztott ezüst mennyiségének meghatározása vezethetett. Egyedül az elemzésből nem volna eldönthető, mert ezek a nagy molekulású vegyületek csak egy-egy hidrogénatomban térnek el egymástól, a mennyiben $H_9W_4O_{15}$ összetétel szerint a molekulásúly 985; $H_{11}W_4O_{15}$ szerint 986 és $H_{11}W_4O_{15}$ szerint pedig 987.

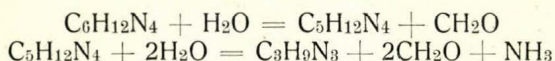
A barna vegyületek keletkezésük és összetételük alapján, hasonlóan a kék vegyülethez, szintén a metawolfrámsav redukció-termékének tekinthetők, melyből fokozatos redukcióra állanak elő.

Dolgozatom a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában készült. Fáradhatatlan érdeklődéséért és támogatásáért, dr. Szarvasy Imre műegyetemi tanár úrnak, ezúttal is hálás köszönetemet fejezem ki.

Elektrochemia.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon.*

Aldehydammonia-vegyületek elektrolitikus redukciója. Knudsen P. Aldehydammonia-vegyületek csak savanyú oldatban redukálhatók aminokká. Legcélszerűbb ólomkatódokat alkalmazni. A hexamethylentetraminból mono-, di- és trimethylaminok keletkeznek. A savak hatására először hidrolízis áll be:



és a keletkezett trimethylentriamin, vagy a még további bomlás által keletkező $\text{CH}_2\text{:NH}$ methylaminokká redukálódnak. A redukció végtermékei függenek az áramsűrűségtől, melynek növelésével a monomethylamin mennyisége növekedik, a di- és trimethylaminé csökken. Formaldehyd jelenléte csökkenti a methylamin keletkezését, és az áramsűrűség alkalmas változtatásával főleg di- vagy trimethylamin állítható elő. Ammoniumsulfát és formaldehyd elegyének redukálásakor is aminok keletkeznek, de a termelési hányad kicsiny. A formaldehyd egy része methylalkohollá redukálódik. Acetaldehydammonia kénsavas oldatának redukálásakor főleg monoethylamin és diaethylamin keletkezik.

A hexamethylentetramin hidrolízise kénsavas oldatban, 18^o-on egy óra alatt legnagyobb részét végbemegy. Az elektrolitikus redukció céljából a hexamethylentetramint vízben oldja és 50^o/o-os kénsavat önt hozzá. Anódfolyadékul 40^o/o-os kénsav szolgál. Hőfok 12—18^o. Az elektrolízis befejezése után a methylalkoholt savanyú oldatból, a bázisokat alkaliás oldatból ledesztillálja, utóbbiakat sósavban felfogja és elválasztja.

(*Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 42. 3994.)

Mésznitrogén keletkezése. Foerster F. és Jacoby H. A calciumchlorid az által segíti elő a calciumcarbíd nitrogénmegkötő sajátságát, hogy a megkötést akadályozó kërget megpuhítja. Hasonlóképpen hat a calciumfluorid is magasabb hőfokon. A felvett nitrogén mennyisége független a CaF_2 mennyiségétől (1—10^o/o között); a reakció sebessége legnagyobb 2^o/o CaF_2 esetében. A reakció erős hőfejlődéssel történik; több CaF_2 -dal a reakció kellőképpen lassítható s ez által a hőfok meglehetősen állandóan tartható. A mésznitrogén mindig kevés calciumcyanidot is tartalmaz; ennek mennyiségére a calciumchloridnak és calciumfluoridnak nincs befolyása. Ha a calciumcyanamidot alkálifémchloriddal és kénnel olvasztjuk, bőven keletkezik calciumcyanid, míg calciumchloriddal olvasztva csak kevés.

(*Zeitschr. f. Elektrochem.* 15. 820.)

A Townsend-féle celláról. Baekeland-Yonkers L. H. Szerző a nátronlúg és chlór elektrolitikus előállítására szolgáló Townsend-féle celláról szóló három évi tapasztalatait közli. E cella a technikai üzemben jól bevált. A legújabb szerkezetű cellák 5000 ampèrerrel terhelhetők meg; legjobbak az eredmények, ha a cellákat a grafitánódok megtámasztásának kezdetéig terhelik. Az anódfolyadék se chlorátot, se hypochloritet nem tartalmaz; a katódfolyadék körülbelül 20^o/o NaOH-t tartalmaz. Áramkihasználás 96^o/o. Bepárolgatás után körülbelül 76—77.5^o/o-os NaOH kapható, melyben még 2^o/o Na_2CO_3 és kevés NaCl van.

(*Chem.-Ztg.* 33. 1125.)

Alkohol elektrolitikus oxidációja ecetsavvá. Askenasy P., Leiser R. és Grünstein N. A vizsgálatok célja volt megállapítani, hogy az alkohol elektrolitikus oxidációja ecetsavvá, technikailag elég olcsón vihető-e keresztül, hogy a termék a szürke calciumacetátból előállítható ecetsavval versenyezhesen. E végett egyrészt tiszta, burgonyakeményítóből előállított alkoholt, másrészt a répaléből erjesztett 8%-os alkoholt híg kén-savas oldatban, platinaelektrodok között, elektrolizisnek vetettek alá, diafragma nélkül, meri a katódon a keletkezett termék nem redukálódik. Hőfok 15—40. A tiszta szeszszel végzett kísérletek körülbelül 80% áramkihasználást és ugyanakkora termelési hányadot eredményeztek. Az erjesztett répalé alkalmazásakor az áramkihasználás csekélyebb, de chromsulfát hozzáelegyítése által javítható, úgy hogy az eljárás technikai alkalmazása ebben az esetben is jónak ígérkezik. Az ecetsavat legczélszerűbben nátriumacetáttá dolgozzák fel.

(*Zeitschr. f. Elektrochem.* 15. 846.)

Sósav elektrolizise. Gooch F. A. és Gates F. L. Ezüstanóddal elektrolizálva a sósavat, az anódon csak akkor jelentkezett oxigén, ha a felülete kicsiny volt. Az oxigénnel mindig chlór is fejlődött. Az anódon ezüstoxid és ezüstchlorid keletkezett. Kolloid ezüstchlorid keletkezik, ha az ezüstoxidra chlór hat. Az ezüstchloridréteggel védett anódon fejlődő oxigén viszonya a fejlődött hidrogénhez a sósav töménységétől függ. Platinaanód esetében e viszony közel áll az előbbihez, ha a szósav nagyon híg; ellenkező esetben sokkal kisebb.

Ezek az eredmények ellentmondanak Doumer nézetének, mely szerint a sósav elektrolizisekor fejlődő oxigén és hidrogén viszonya állandó, független az áramerősségtől és a sósav töménységétől s annak a következtetésnek, hogy a hidrogén és a chlór-ionok sebessége egyenlő.

(*Zeitschr. f. anorg. Chemie.* 64. 273.)

A chlór elektrolitikus meghatározása. Gooch F. A. és Read H. L. A chlór elektrolitikus meghatározása ezüstanód segítségével egyáltalán nem pontos, még akkor sem, ha az anódot a csapadékkal együtt kihevítjük, hogy a keletkezett ezüstoxidot elbontsuk. Az eredmények mindig bizonytalanok és mindig alacsonyok. Az elektrolizisnél végbemenő folyamatkor a katódon nemcsak hidrogén fejlődik és az anódon chlór kötődik meg, hanem megkötődik oxigén is és hypochlórossav meg chlórsav keletkezik, valamint ezüst oldódik fel az anódon és átmegy a katódhoz.

(*Zeitschr. f. anorg. Chemie.* 64. 287.)

Elektroszintézisek. Losanitsch S. M. Ha szénhidrogénekre (pl. isopentanra és hexanra) csendes elektromos külső hatás, kondenzálás mutatkozik; a kondenzációs termék telített és telítetlen vegyületekből áll; e mellett metán és hidrogén keletkezik. Methyl- és aethylalkohol a csendes külső hatására aldehidszerű termékekké változnak. Aethyléter gyorsan bomlik erős gázfejlődéssel. A gáz főleg metán. A kondenzációs termék sárgás folyadék, mely formaldehidszagú és erős aldehidgeakciójú. A formaldehyd és éter aethylalt keletkeztetnek. Az acetaldehyd szénoxidot és methánt eredményez; azonkívül formaldehyd keletkezik, mely tovább polimerizálódik. A hangyasav vízzé és szénoxidá bomlik; az ecetsavból még kátrányos termékek is keletkeznek. Chloroform, valamint a széntetrachlorid hidrogéngázkörben sósavasát és hexachlóraethant eredményeznek.

(*Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 42. 4394.)

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolli*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítás. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Berget, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

— Utazás a levegőben. 57 képpel. 2.50—2.50 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1909. évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbőr-kötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatark Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arcza és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Négyszög földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

Keller, A tenger élete. 271 rajzzal, 10 színes táblával. 20—10 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

Krümmler, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.

Kurländer, Földmágnességi mérések 189²/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A pétervárad Hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel táblával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és mivélése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf trónörökös**, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
— Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- 'Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempleni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 8, 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 12—14, 19, 23, 30, 36, 37, 39, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle büntügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 8. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőség elemzés módszerei“ című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.“ Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzethetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyyszereszi chemia“ című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának“ folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasználásos irva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. SZEPTEMBER

XVI. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| Új módszer a szteárin gyártására. Irta: <i>Dr. Dubovitz Hugó</i> | 129 |
| A vízben oldott oxigénmeghatározás egy újabb módjának birálata. Irta: <i>Dr. Maucha Rezső</i> | 132 |
| Nitrogéntartalmú szerves anyagok égetéséről. Irta: <i>Starha József</i> | 138 |
| A magyar borsosmentha-olaj fizikai és kémiai értékszámairól. Irta: <i>Dr. Irk Károly</i> | 140 |

A CHEMIA HALADÁSA.

GYÓGYSZERÉSZETI CHEMIA.

Rovatvezető: *Szell László.*

| | |
|--|-----|
| A vasalbuminát oldhatósága. — A pyramidon azonossági reakciója. — A bőrt nem színesítő jódivasoliment előállítás. — A Semen Strophanti vizsgálata Helkomen. — Keserű narancshéjból előállított tinktura üledékének vizsgálata. — A Cola-dióról. — Liquor ferri albuminati | 143 |
| | 144 |

MELLÉKLET:

| | |
|--|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 161—176 |
|--|---------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. SZEPTEMBER.

9. FÜZET.

Új módszer a szteárin gyártására.¹

Irta: *Dr. Dubovitz Hugó.*

Minden iparban, de különösen a kémiai iparban, gyakran tapasztaljuk, hogy újabb, versenyző iparágak keletkezése a legjótékonyabban hat a fejlődésre. A mióta a petróleum, gáz, acetylén és elektromos világítás annyira elterjedt, párvonalosan fejlődött a gyertyaipar is és minden vetélytársának ellenére fejlődik tovább is. Magyarországon évente körülbelül 64 millió darab gyertyát termelnek, míg a fogyasztás 100 millióra tehető.

A fagygyertya ma már csaknem teljesen eltűnt; helyette a jó minőségű gyertyák anyaga a szteárin, a kevésbé jóké a paraffin, vagy a kettő elegye; talán meglepő lesz, ha az alkoholt is gyertyaanyagnak nevezem, de az olcsóbb fajták csakugyan tartalmaznak alkoholt. A szteárin, paraffin és alkohol árviszonyai ma úgy aránylanak egymáshoz, mint 5:2:1.

A szteáringyertyának nagyobb ára kiváló minőségének következménye. Mi teszi jóvá a gyertyát? A kedvező külső; a gyertya legyen fehér, kemény, ne legyen törékeny, de hajlékony sem, a mi a paraffingyertyának rossz tulajdonsága; teljesen száraznak, szagtalanak kell lennie, nem szabad sem csepegnie, sem füstölnie. Mindezeket a kívánásokat csakis a szteáringyertya elégíti ki; innen van a szteáringyertyák nagy ára, noha a paraffingyertya ugyanazon méretek mellett tovább ég, miután a paraffinnak, mint oxigéntől mentes testnek égéshője körülbelül 15%-kal nagyobb, mint az oxigéntartalmú szteáriné.

A másik ok, mely a szteáringyertyát a mai viszonyok közt is fenn tartja, a gliczerinnek mindinkább növekvő kereslete, úgy annyira, hogy ez a melléktermék jóval értékesebb a szteárinnál. Ma ugyan már nagy mennyiségű gliczerint termelnek a szappangyárak is, mindazonáltal a gliczerin főforrása ma is a szteáringyártás.

A szteárinipar legrégebbi törekvése, hogy a kisebb értékű, folyós olajsavat szteárinná, vagy legalább gyertyaanyaggá alakítsa. Ezt az

¹ Előadta a chemia-ásványtani szakosztály június 24-én tartott ülésén.

eljárást csak félig-meddig sikerült megoldani. A javasolt eljárásoknak száma nagy, valóságban azonban a legújabb időkig csak egy eljárást vettek használatba, t. i. az olajsavat tömény, vagy legalább is nagyon tömény kénsavval szulfoszteáinsavvá, végül izoolajsavvá alakítják. Körülbelül egy évvel ezelőtt sikerült egy eljárást kidolgoznom, mely az előbbi módszernél tökéletesebb, mert nincsenek meg a hiányai és azonkívül olcsóbb és jobb termelést biztosít.

A régi, aczidifikációnak nevezett műveletnek két nagy hibája van: a tömény kénsav az olajsavat részben elszenesíti és értéktelen szurokká alakítja, a termelés pedig korlátolt, mert átlagban 12%-nál több olajsavat nem alakíthatunk át gyertyaanyaggá. Ilyen módon, ha a műveletet nem hajtjuk végre nagy gonddal, az eljárás hasznos volta nagyon kétséges.

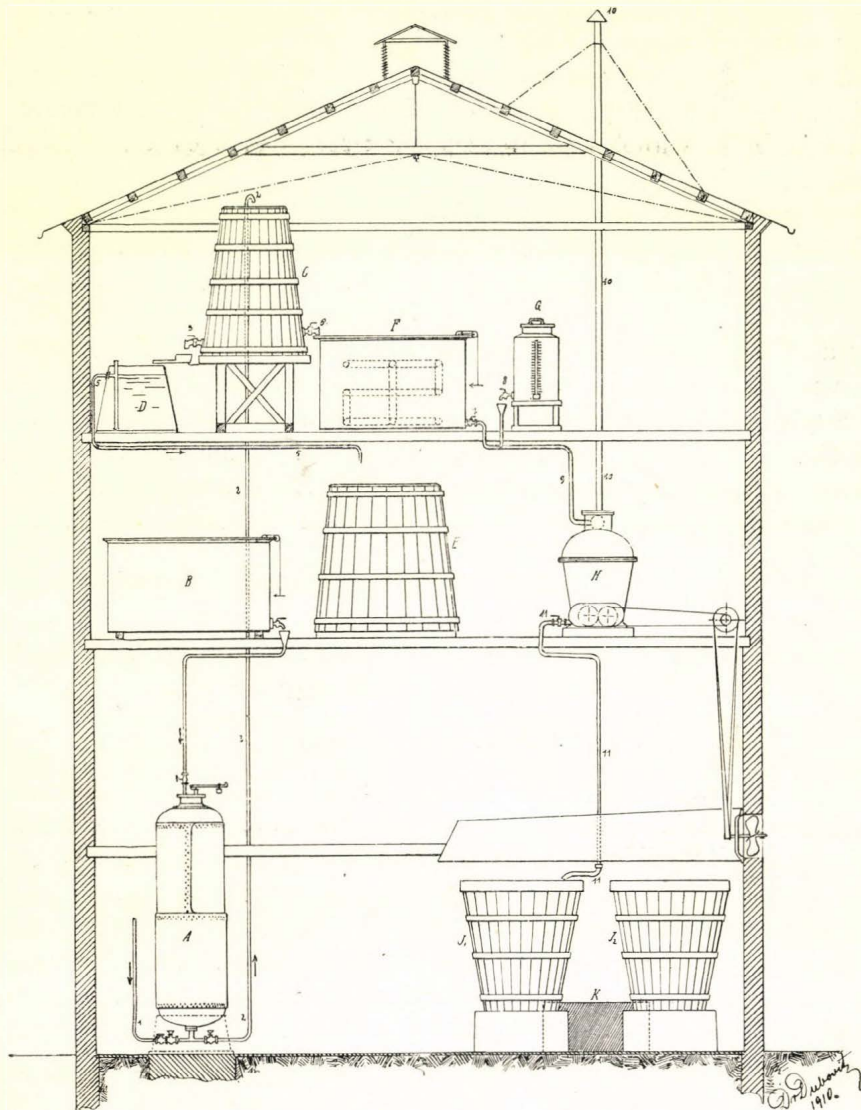
Az új eljárást arra a megfigyelésre alapítottam, hogy a finoman elosztott hydrosulfátokkal érintkező olajsav 100° körüli hőmérsékleten normális sulfátok keletkezése közben szulfoszteáinsavvá alakul. Ha ezt az elegyet vízzel forralom, akkor oxyszteáinsavat és szabad kénsavat kapok, mely a vízben ugyancsak feloldódó normális sulfátokkal ismét hydrosulfáttá alakul. Ha eredetileg világos olajsavat dolgoztunk így fel, a termelt oxyszteáinsav a rendes módon dolgozható fel. A zsír magas árai azonban kényszerítik a gyárost a rosszabb minőségű zsírokat használni, mi által a keletkező oxyszteáinsav néha egészen fekete, ezért vákuumban, vagy túlhevített vízgőzzel desztillálva, tisztítjuk. Ilyenkor az oxyszteáinsav egy molekula víz elemeit elveszti s izoolajsavvá alakul. A desztillálás által tehát valamivel kevesebb terméket kapunk.

Hydrosulfátok alkalmazása azonban költséges volna, a mely költség meghaladná az elért eredmény által hozott hasznot. Ezért az olajsav átalakítását összekapcsoltam magával a zsírbontás műveletével. Ha a közömbös zsírokat (glycerideket) zsírsavakká alakítjuk, $\frac{1}{2}$ —1% fémoxyddal (MgO.ZnO.CaO.Al-por.Al₂O₃ stb.) nagy nyomás mellett hevítjük, mikor is glicerin, kis mennyiségű fémszappan és főképp zsírsav keletkezik. Ha ebből a tömegeből a gliczerint üllepítéssel eltávolítjuk, és a zsírsavszappan-elegyhez annyi kénsavat elegyítünk, a mennyi a benne levő fémoxydnak hydrosulfáttá alakításához szükséges; ekkor nemcsak hogy nem kell a költséges hydrosulfátokat beszerezni, hanem a fémszappanok zsírsavvá alakításának költsége is elesik.

Az itt vázolt eljárásnak a gyakorlatba való átvitele sok nehézséget okozott. A fémszappanokkal érintkező kénsav erős hőfejlődést okoz, mely az olajsavra felette káros. Ennek a hatását ki kell ejteni. A regenerálódó hydrosulfátoknak feldolgozása sem volt könnyű feladat.

E műveletnél 0.4% kátrány keletkezik, a régi eljárásnak 3%-ával szemben. Míg azonban a régi eljárás szerint ez a kátrány a vízben

leülpedett, mert fajsúlya 1-nél valamivel nagyobb, addig az új eljárásnál nagyobb fajsúlyú hydrosulfátoldat keletkezik, melyen a kátrány úszik és a zsírt elszennyezi. Ezen a bajon úgy segítettem, hogy a jelen-



levő víz mennyiségét annyira növeltem, hogy a fajsúly 1.07 alá csökkent s a kátrány a fenékre szállt. A magyar szabadalmat a Flóra-gyár r. t. vette meg, és egy év óta használja is.

A jelenlegi nagy zsírárok miatt egészen olcsó nyersanyagra kell

szert tennünk. A legolcsóbb zsiradék, a halzsír teljesen folyós, nagyon kellemetlen szagú és úgyszólván semmi szteárin sincs benne; ma már mégis ezt az olcsó anyagot át tudjuk alakítani szteárinná, mely főtömegében phisetizoolajsav. Noha ez a szteárin kissé zöldes színű és gyenge szaga is van, mégis érdekes tanúsága egy régi ipar fejlődésének. Eljárásom tehát egyszersmind kielégítő módon oldja meg a halzsír szagtalanításának feladatát is; ilyen módon a halzsír a szappangyártásra is alkalmassá válik, mely célra eddig, éppen szaga miatt, hasznavehetetlen volt. A halzsírból készült szappanok szagtalanok és a vele mosott ruha sem lesz halzsír szagú.

Az egész eljárás könnyen áttekinthető a mellékelt rajzon. A *B* tartóból töltjük a feldolgozandó zsírt és vele egy csövön a vizet és a bázist az *A* autoklávba. Bontás után a gliczerinvizet és a fémszappant a 2 csövön a *C* kifuvatókádba nyomatjuk. Ha a rétegek szétváltak, a gliczerinvíz a *D* emulziókádon át az *E* gliczerines kádba kerül, s onnan tisztítás után a gliczerinyárba. A fémszappant a 6 csapon át az *F* szárítótartályba bocsátjuk, s onnan szárítás után a *H* aczidifikátorba s vele együtt a *G* ólomedényből a kénsavban oldott hydrosulfátot is. A megtörtént aczidifikálás után a sulfoszteárin-sav a 11 csövön át a $J_1 J_2$ ólom-bélésű kádakba kerül, a hol vízzel főzve, oxyszteárin-savvá alakul. *K* a zsírelválasztásra való emulziósláda.

A vízben oldott oxigénmeghatározás egy újabb módjának birálata.¹

Irta: *Dr. Maucha Rezső.*

A vízben oldott oxigén mennyiségének megismerése halászati, biológiai, valamint vízrendőri, illetve vízszennyezési kérdések eldöntése szempontjából rendkívül fontos. Meghatározása legszabatosabban *Winkler Lajos*² módszerével történik. *Winkler* módszerének bővebb ismertetésére nem terjeszkedem ki, mert ez a legáltalánosabb elterjedtségnek örvend s így a szakemberek előtt ismeretes. A módszer azon fordul meg, hogy a vizsgálandó vizet jól elzárható, ismert térfogatú palaczkokba öntve, nátriumhydroxid- és mangánchloridoldatokkal elegyítjük, midőn mangánhydroxid keletkezik, mely fehér csapadék alakjában az edény fenekére ülepedik. Ha most a palaczk tartalmát összerázzuk, a mangánhydroxid az elnyelt oxigén rovására részben mangánhydroxiddá alakul. A mangánhydroxid sósavban chlór kiválasztása közben oldódik, a chlór pedig káliumjodidból egyenértékű jódot szabadít fel.

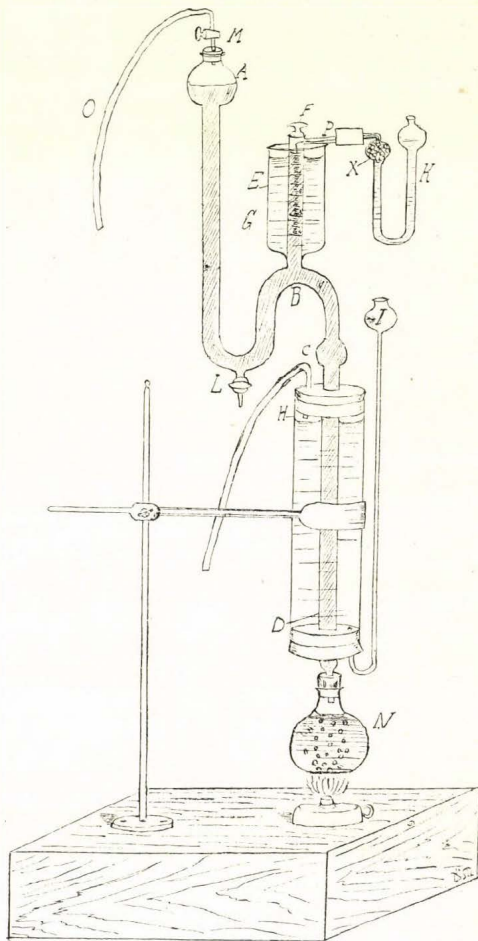
¹ Dolgozat a m. kir. halélettani és szennyvíztisztító kísérleti állomásról.

² *Winkler*: Berl. Berichte, 21., 2843; 22., 1764.

A kiváltott chlór egyenértékű a vízben oldott oxigén mennyiségével; tehát az oxigén mennyiségére a káliumjodidból kiválasztott jód mennyiségének meghatározásából következtethetünk.

E módszer kiviteléhez természetesen kellő laboratóriumi jártasságra, az eredmények kiszámításához pedig némi chemiai készütségre van szükség. Ezért a „*Deutsche Fischerei-Verein*“ a múlt század kilenczvenes éveinek elején pályázatot hirdetett oly módszer kidolgozására, melylyel a vízben elnyelt gázokat lehetőleg gyorsan, egyszerű eszközökkel, laboratóriumi berendezés nélkül, sőt a mintavétel helyén határozhatjuk meg. A pályázat kiírásának indító oka főleg az volt, hogy a vízben elnyelt oxigénnek mennyiségét, ezt a biológiai szempontból annyira fontos tényezőt, a halgazdaságok alkalmazottjai, költséges laboratóriumi berendezések és alapsabb chemiai ismeretek nélkül is megállapíthassák. A pályázat jutalmát dr. Friedrich C. G. Müller¹ „*Tenax*“ elnevezés alatt leírt készülékével nyerte meg.

A *Tenax*-készülékkel oly módon végezzük a meghatározásokat, hogy a vízben oldott gázokat kiforraljuk és azután térfogatukat közvetlenül olvaszuk le. A vízben oldott oxigén kiűzésénél zárófoliadékul vazelinolaj szerepel. A módszer alapja ugyanis az, hogy Müller szerint a vegytiszta, közömbös vazelinolaj az oxigént, illetőleg a vízben oldott gázokat nem nyeli el. A rajzban ABCD-vel jelzett, kétszeresen U alakúan hajlított tágasabb üvegcső a készülék főrésze. E cső B pontjához E 4 cm³ űrtartalmú, $\frac{1}{10}$ -ed köb-



¹ Forschungsber. a. d. Biolog. Stat. zu Plön. 10., 177., 1903.

centiméterekre osztott mérőcső van forrasztva. A mérőcső felső szabad nyílásába *F* becsiszolt üveg dugó illik, mely egyúttal összekötő csap is, a mennyiben belsejében egy 90 fok alatt elhajló csatornácska húzódik végig és általa a dugó megfelelő állítása mellett az osztályzott cső belvilága *P* kapillárisal köthető össze. A mérőcsövet, valamint az **U** alakú cső alsó részét hűtővízbe állítjuk (*G* és *H*). A *H* hűtőköpenybe a vizet *I* tölcserén öntjük, *R* hajlított üvegcső pedig a hűtővíz elvezetésére szolgál. Az **U** alakú cső alsó vége megvékonyodik azért, hogy azt *N* 100 cm³-es jelzett lombik dugójának furatába illeszthessük.

Meghatározást a leírt készülékkel következőképpen végezhetünk: *N* lombikot a jellegű töltjük a vizsgálandó vízzel, egy csepp fenolftaleinnel indikáljuk és addig csepegtetünk hozzá $\frac{n}{10}$ nátriumhidroxidoldatot, míg a fenolftalein piros színe a szabad széndioxid megkötését nem jelzi. Ezáltal meggátoltuk a vízben elnyelt széndioxid kiforralását és egyúttal az elfogyasztott nátriumhidroxid térfogatából következtetést is vonhatunk az oldat széndioxidtartalmára. A lombik nyakába egyfuratú gummidugót teszünk, és a készülék összeszűkülő csövét a dugó furatába illesztjük.

A tölcserén vazelinolajat öntünk az **U** alakú csőbe, ügyelve arra, hogy a készülék minden részét kitöltse és légbuborékot ne zárjon magába. A légbuborékok a készülék szerkezetéből kifolyólag a mérőcsőben gyülemlenek össze, honnan *F* dugó kiemelésével eltávolíthatók. *F* dugót most úgy állítjuk, hogy a mérőcső a kapilláristól el legyen zárva. Ez után a vizet eleinte nagyobb lánggal melegítjük mindaddig, míg forrásba jön, majd pedig az elnyelt gázokat kisebb lánggal óvatosan kiforraljuk. A víz kiforralásakor különös gondot arra kell fordítani, hogy a lombik nyakában képződő gőztér nyomása következtében a víz és vazelinolaj válaszfelülete *C* üvegtekén túl ne emelkedjék, mert ellenkező esetben könnyen megtörténhetik, hogy a heves mozgásban levő olaj, a vízből kiszabaduló gázbuborékokat, magával ragadja és a cső tölcserés száján a szabad légkörbe jutván, azok a kísérlet szempontjából elvesznek. Ha a gázokat kellőleg kiforraltuk, a mi Müller szerint körülbelül tíz percnyi idő alatt történik meg, a hűtőedények vizét hideggel cseréljük fel és a készüléket néhány perczig magára hagyjuk. Ez alatt az összegyűjtött gáz felveszi a környezet hőmérsékletét. A hűtővízbe helyezett hőmérőn leolvassuk a gáz hőmérsékletét, megfigyeljük a barométer állását és a büretta osztályozásának segítségével megállapítjuk a gáz térfogatát. Az oxigén mennyiségét most úgy tudjuk meg, hogy a gázt *P* kapillárison áthajtjuk. *K* gázelnyelő pipettába, melybe előzőleg vörösrézforgácsra (*X*) ammóniumhidroxid és ammóniumhidrokarbonátoldatok keverékét (1 t. r. 10% ammóniumhidroxid, 1 t. r. kon-

centrált ammóniumhydrokarbonát és 2 t. r. desztillált víz) öntöttük. A gázt azáltal, hogy *F* csap megfelelő állítása után, az *A* tölcserbe helyezett *M* csap közvetítésével, az olajra szánkkal nyomást gyakorlunk, az elnyelető edénybe szorítjuk; néhány perczig ott hagyjuk, majd visszaszívjuk és ez eljárást kétszer, háromszor megismételjük. Ezután újból leolvassuk a bürettában levő gáz térfogatát. Megjegyzendő, hogy a gáz térfogatának helyes leolvasása megkívánja azt, hogy az *U* alakú cső tölcseres szárában és a mérőcsőben az olaj egy szintájön álljon. *L* csap arra szolgál, hogy azon a fölösleges olajat a szintáj beállítása céljából leereszthessük.

A gáz térfogatának kétszeri leolvasása közötti különbség adja az oxigén térfogatát ismert hőmérséken és nyomáson. Ebből a kísérletileg megállapítható adatból már most a $v_0 = \frac{vp}{T} \frac{T_0}{p_0}$ egyenlettel kiszámíthatjuk az elnyelt oxigén mennyiségét normál térfogatra vonatkoztatva. Az elnyeletés után fennmaradó gáz mennyisége az abszorbeált nitrogénnek felel meg. Ennek térfogatát leolvassuk és azután szintén 0C⁰-ra és 760 mm. nyomásra redukáljuk.

Kísérleteimnél, melyeket dr. Korbuly Mihály állomásvezető úr megbízásából végeztem, kizárólag a vízben elnyelt oxigén meghatározására szorítkoztam. Kísérleteimet egyrészt Winkler módszere, másrészt pedig a Tenax-készülékkel végeztem és a kétféle úton nyert adatok egymásmellé állításából iparkodtam következtetést vonni a Tenax-készülék megbízhatóságáról. A következtetéseknel Winkler módszerével nyert adatok teljesen megbízhatóknak tételezhetők fel, annál is inkább, mert a módszer természeténél fogva rendkívül pontos eredményeket szolgáltat, továbbá vízvezetéki vízről lévén szó, semmiféle zavaró körülmény sem szerepel, mely a módszer pontosságát befolyásolná. Nagy gondot kellett fordítani a jód mennyiségének megmérésére szolgáló nátriumtioszulfátoldat titerének és a meghatározásnál szereplő palackok térfogatának pontos ismerésére, nemkülönben a felhasznált kém szerek tisztaságára, hogy az innen eredő hibák az eredmények értékét ne szállítsák.

A vízvezeték vizét előzőleg vízlégszivattyún folytatva keresztül a végből, hogy levegővel telítődjék, azután két-két mintát vettem abból Winkler illetve Müller módszere kiviteléhez. Müller utasításai szerint a vizet 10 perczig kell forralni, mire a benne foglalt gázok teljesen kiüzetnek. Tapasztalhatjuk azonban, hogy 10 percznyi forralás után a gázbuborékok fejlődése még nem szünik meg, sőt az még 30—40 perczig tartó intenzív kifőzés után is észlelhető. Ezért a kísérletek egy részénél a vizet 30—40 perczig forraltam.

A kétféle módszerrel talált eredményeket az alábbi táblázat tartalmazza :

A vízminta forralásának időtartama 10 perc.

| Winkler módszerével talált normál cm ³ oxigén literenként | | <i>Tenax</i> -készülékkel talált normál cm ³ oxigén literenként | |
|--|---------|--|--|
| I. | 1. 6:39 | 1. 10:60 | |
| | 2. 6:20 | 2. 6:05 | |
| II. | 1. 6:28 | 1. 8:38 | |
| | 2. 6:32 | 2. 8:38 | |
| III. | 1. 6:07 | 1. 6:43 | |
| | 2. 6:12 | 2. 6:90 | |
| IV. | 1. 6:06 | 1. 6:36 | |
| | 2. 5:98 | 2. 6:49 | |
| V. | 1. 5:81 | 1. 6:79 | |
| | 2. 5:80 | 2. 5:93 | |
| VI. | 1. 6:01 | 1. 5:96 | |
| | 2. 5:69 | 2. 5:97 | |

A vízminta forralásának időtartama 30—40 perc.

| Winkler módszerével talált normál cm ³ oxigén literenként | | <i>Tenax</i> -készülékkel talált normál cm ³ oxigén literenként | |
|--|---------|--|--|
| VII. | 1. 5:42 | 1. 8:17 | |
| | 2. 5:64 | 2. 7:33 | |
| VIII. | 1. 5:25 | 1. 3:06 | |
| IX. | 1. 5:56 | 1. 4:57 | |
| | 2. 5:34 | 2. 4:35 | |
| X. | 1. 4:54 | 1. 6:74 | |
| | 2. 4:35 | 2. 5:84 | |
| XI. | 1. 6:04 | 1. 4:55 | |
| | 2. 5:90 | 2. 4:49 | |

Röviden összefoglalva kitűnik e táblázatból, hogy a *Tenax*-készülékkel végzett kísérletek eredményei nemcsak Winkler módszerével nem egyeznek, hanem igen gyakran egymás között sem. Különösen szembetűnő ez a VII—XI. számú kísérleteknél. Ezeknél ugyanis a vízpróbát 10 percnél tovább forraltuk. Feltűnő, hogy az eltérések nem következetesen egyirányúak, hanem az adatok hol nagyobbak, hol kisebbek a valódi oxigénmennyiséget kifejező számnál, miből a módszer tökéletlenségére lehet következtetni, mert ez azt mutatja, hogy a kísérleti hibák nem egy bizonyos tényezőtől függenek, hanem több tényező együttes közreműködéséből erednek és így javításképpen tekintetbe sem vehetők.

A módszer tökéletlenségének okait keresve, első sorban azt találjuk,

hogy 100 cm³ víz kevés ahhoz, hogy az abból kiforralt néhány cm³-nyi gáz leolvasásokor kellő pontossággal járassunk el. A leolvasás ugyanis az $\frac{1}{10}$ cm³-es osztályzatú bürettában történik és így a századköbcentimétereket már csak becslés útján állapíthatjuk meg, holott a gáznak századköbcentiméternyi pontossággal való leolvasása ez esetben kiváló fontosságú, a mint azt az alábbiak megfontolásából megérthetjük. Nem szólva amaz esetekről, midőn a víz igen kevés oxigént tartalmaz, az oxigénnel telített víz 1000 cm³-e átlag 7—8 cm³ oxigént tartalmaz. Ez esetben, mint azt a táblázatból is láthatjuk, 0·7—0·8 cm³ oxigén jut 100 cm³-re. Tudjuk, hogy a becsléssel mintegy 0·5 cm³-nyi hibát követünk el, annál is inkább, mert a vazelinolaj forraláskor erősen habzik, és így meniszkusza hosszas várás után sem annyira határozott, hogy a pontos leolvasást lehessen végezni. Tehát a gáz térfogatának megállapításánál már mintegy 6—7%-os hibát követünk el. Az eredményeket egy liter vízre vonatkoztatva szokás kifejezni. Így a kísérleti hibákat még megtízszerezzük, és csupán a leolvasásból eredő hiba is 0·5 cm³-re növekszik. A kísérleti hibák egy része továbbá onnan ered, hogy 30—40, sőt még 50 perczig tartó forralás után is fejlődnek gázbuborékok, miért a kísérlet befejezését mi sem jelzi. Már pedig a közölt táblázat adataiból láthatjuk, hogy a 10 percnél tovább forralt esetekben (VII—XI. kísérlet) a kétféle módszer közötti eltérések fölülte nagyok. A kísérletek kivitelénél különösen arra kell tehát ügyelni, hogy a vizet túl ne forraljuk, viszont pedig a gáz zömét már kiforraltuk legyen. Minthogy a kísérlet befejezéséről a készülék nem nyújt felvilágosítást, ennek az időpontnak eltalálása szerfölött nehéz és minden esetben a körülményektől függ, nevezetesen: a forraló lámpa lángjának nagyságától, a légnyomástól, stb. Ezért pusztán a forralás időtartamára sem támaszkodhatunk.

Azonfelül éppen bizonyos vízszennyezési esetekben is használhatatlan a módszer, mert pl. rothadó anyagokkal szennyezett vizekből a levegőn kívül egyéb gázok is szabadulhatnak föl, melyeket az elnyelető folyadék esetleg abszorbeálhat, s így az eredményt meghamisíthatja. Továbbá a fenolftaleinnel való titrálás sem oly egyszerű művelet, hogy kezdetleges készültségű halázmesteremberekre rá lehetne bízni, nem is szólva arról, hogy a széndioxid lekötéséhez a nátriumhidroxidoldattal való alapos elkeverés volna szükséges, már pedig a vizsgálandó vizet nem szabad sem ráznunk, sem kevernünk, nehogy levegőt vigyünk belé. Alapos keverés nélkül pedig a CO₂ le nem köthető s igen valószínű, hogy szintén belekerül a kiüzött gázokkal az elnyelető csőbe. Ha pedig ezeket az említett hibákat vak kísérletekkel ki akarjuk küszöbölni, a módszer oly nehézkéssé válik, hogy gyakorlati alkalmazása a kitüzött célznak többé nem felel meg és még körülményesebb lesz, mint Winkler eljárása.

Kísérleti hibát okozhat végül még az is, hogy a lombikban képződő gőztér feszítő ereje a legóvatosabb forralás dacára, lökészerűen annyira kimozdítja a vazelinolajat, hogy az gázbuborékokat ragad magával és azokat heves mozgása folytán nem a bürettába, hanem *A* tölcséren keresztül a szabadba juttatja. Az *A* tölcséren azonban nemcsak légbuborékok távozhatnak a készülékből, hanem a vazelinolaj igen gyakran kifolyik, a mi a tiszta munka rovására van.

A felsorolt hibákkal ellentétben előnye a készüléknek, hogy azon esetekben, midőn nagyobb laboratóriumi felszerelést nélkülözünk, pl. a mintavétel helyszínén, gyorsan, de csak közelítőleg tájékozódhatunk általa a kérdéses víz oxigéntartalmáról. A kik azonban a vízszennyezés kiderítési módjának gyakorlatát ismerik, azok előtt e módszernek semmi értéke sincs, mert állítólagos egyszerűsége ellenére is vajmi ritkán van arra mód, hogy a szabad ég alatt a legváltozatosabb időjárásnak kitéve, minden segítség nélkül, egy ily bonyolult eszközt használni lehessen. Ezen eljárás exakt kémiai módszernek nem tekinthető, és csakis akkor tehet szolgálatokat, ha az illető ügy természetének megfelelőleg közelítőleges eredményekkel megelégszünk és e közelítő eredmények is csak akkor állnak a valósághoz legközelebb, ha a vízmintát 10 percnél tovább nem forraljuk.

Ha a vízben elnyelt oxigén mennyiségének csak közelítőleges megismeréséről van szó, sokkal ajánlhatóbbnak tartjuk a *Hof er módosította Winkler-féle eljárást*. Ennek lényege az, hogy a manganihydroxid színárnyalatából egy tapasztalati úton készített színfokozat segítségével kolorimetriás módszerrel puhatóljuk ki a víz oxigéntartalmát. Ez az eljárás is természetesen csak közelítőleges eredményeket szolgáltat, de a *Tenax*-készülékkel elérhető eredmények pontosságát mindenestre túlhaladja, előnye pedig egyszerűségében és a kivitel gyorsaságában rejlik. Mint-hogy pedig ez a meghatározási mód egyszerűen összehasonlításra van alapítva, a kémiai előismereteket nélkülöző mesteremberek is könnyen elvégezhetik.

Nitrogéntartalmú szerves anyagok égetéséről.

Irta : *Starha József*.

A nitrogént tartalmazó vegyületeknek elégetése rézoxiddal redukált réztekercs segítségével csak bizonyos esetekben sikerül. Így pl. ez a módszer nem használható oly vegyületeknél, amelyekben a nitrogénhez oxigén is van kapcsolva. *E p s t e i n F.* és *D o c h t R.* szerint¹ igen alkalmas a nitrogén-oxidok redukálására ezüstspirális, azonban *D e n k s t e d t M.* kísérletei alapján

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1907. 771. 1.

kimutatta, hogy legalább a gázkemenczékben elérhető hőfokon, a redukálás tökéletlen. Nitrogéntartalmú vegyületek elégetésekor, ha szén és hidrogén meghatározásáról van szó oxigénáramban, réztekercset nem lehet használni.

Klopper szerint az ólomperoxid nagyon alkalmas a nitrogénoxidok elnyelésére.¹ Azonban ezt használva is, nitrogéntartalmú vegyületek égetésekor gyakran több szenet és hidrogént találunk, mint a mennyit találnunk kellene. Eltérés $1/2^0/0$ -nál nagyobb. Még nagyobb az eltérés nitrogén- és chlór-tartalmú vegyületek égetésekor, mert néha a szén $1^{1/2}0/0$ -kal, a hidrogén $1/2^0/0$ -kal nagyobb, mint a számított érték. Ez onnét van, hogy ólomperoxid használata mellett is, a calciumchloridos csőben összevegyült víz savanyú hatású, még pedig salétromsavtól.

A salétromsav keletkezése úgy magyarázható, hogy égetéskor nitrogén-dioxid létesül, melyet az ólomperoxiddal szabályos ólomnitrátot eredményez. A szabályos ólomnitrátot a keletkezett vízgőz lúgos ólomnitráttá és szabad salétromsavvá változtatja, mely utóbbit az ólomperoxid már nem tudja lekötni. Nagy mértékben következik ez be, ha a vegyületben sok hidrogén és nitrogén fordul elő. Ilyen pl. a carbamid. Ez a hiba kiküszöbölhető, ha az ólomperoxidhoz a salétromsav lekötésére alkalmas anyagot: így ólomoxidot vagy miniumot keverünk, mikor már kezdetben bázisos nitrát keletkezik és ilyen alakban marad vissza a salétromsav is.² Miniumot ajánlatosabb használni azért, mert az ólomoxid hidegen is könnyebben köt meg a levegőből szénsavat, melyet melegítéskor elbocsát.

Az eredmény annál tökéletesebb, mennél több miniummal keverjük az ólomperoxidot és az égetést lehetőleg lassan végezzük. Ha az ólomperoxidot 50⁰/o miniummal keverjük, akkor még oly anyagoknál is, melyeknél sok nitrogénoxid és víz keletkezik, a salétromsavnak nyoma sem megy át az elnyelő csövekbe, hacsak túlságosan nem gyors az égetés.

Hátra van még megmagyarázni, hogy miért nagyobb az eltérés akkor, ha chlór-tartalmú vegyületeket égetünk. A chlór tapasztalat szerint az ólomoxidot ólomperoxiddá változtatja, ha az ólomoxid csekély mennyiségben van jelen, teljesen nitráttá alakul, mely vízgőzzel teljesen átváltozik bázisos nitráttá, mely a már említett okoknál fogva szintén szabad salétromsavat keletkeztet, még pedig nagyobb arányokban. Azért, ha ilyen anyagokat égetünk, czélszerű két, körülbelül 14 cm. hosszú, ólomperoxid és minium keverékkel telt csónakot egymás mögé tenni, hogy mindig elég sok ólomoxid legyen jelen. Így ólomperoxid csak az első csónakban keletkezik, míg a másokban lévő keveréket a chlór már nem éri, tehát a salétromsav megkötése végbemehet. Ilyen berendezéssel a chlór- és nitrogéntartalmú vegyületek égetése is pontos adatokat eredményez.

Ha a minium elegendő gyorsasággal nyelne el a nitrogénoxidokat, akkor főlsleges volna az ólomperoxid; a tapasztalat azt bizonyítja, hogy a kettő keveréke a legmegbízhatóbb.

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1903. 419. I.

² M. Denksedt, F. Hassler: Chem. Ztg. 1909. 133.

A magyar borsosmenta-olaj fizikai és chemiai értékszámairól.¹

Irta: *Dr. Irk Károly.*

Az illanó olajok valódiságát, valamint ipari (szappan-, illatszer-ipar, likőr- és bonbon-gyártás stb.) és orvosi használhatóságát, egyszóval mind gyakorlati chemiai, mind tudományos értékét, az illanó olajok vizsgálati módszere, az illanó olaj külsőjét valamint belső szerkezetét jellemző fizikai és chemiai állandókban állapítja meg, melyek megjelölik azokat a határértékeket, melyek között az egyes illanó olajok az említett különféle célokra értékesíthetők.

Fizikai tájékoztatóként első sorban fontos állandók: főleg a fajsúly, a fagyáspont, forráspont, törési együttható (n_D), optikai forgató tehetőség (α_D), oldhatóság, továbbá az íz és szag.

Chemiai tulajdonságait pedig, melyek az illatos anyagok ipari alkalmazhatóságánál az egyes illatos anyagok minőségének értékmérőül tekinthetők, a szagos anyagok („osmophor“-ok), vagy zamatos anyagok tana („aromatophor“-ok) oly határszámokkal írja körül, vagy gyógyhatás esetében a különböző gyógyszerkönyvek olyan értékeket közölnek, a melyek az illanó olajok jellemző illatos, vagy gyógyítólag ható anyagának (alkohol, aldehyd, sav, keton, összetett éter, phenol, phenoléter, lacton és oxid, továbbá sulfid; nitro s nitril stb. vegyületek és csoportok) mennyiségéről tájékoztatnak.

A chemiai tulajdonságok ellenőrzésére minőségi próbák, vagy színreakciók már csak elvétve, nagyon ritkán, vagy csak egyes meghatározott esetekben részesülnek figyelemben. Ezeket legtöbbször csak mint gyors, tájékoztató próbákat alkalmazzák.

Az egyes külföldi illanó olajok fizikai és chemiai állandói — a külföldi illanóolaj-ipar hatalmas fellendülése folytán — már nagyjából ismeretesek. Annál kevésbbé ismeretesek a magyar származású és termelésű illanó olajokot tartalmazó növények s ezek termékei. A kolozsvári m. kir. gazdasági akadémiaival kapcsolatos kísérleti gyógynövénytelep éppen a hazai viszonyaink között okszerűen termelhető gyógy- és illanó olajat tartalmazó növények termelésével foglalkozván — termelési és laboratóriumi érték-meghatározások útján állapítja meg az egyes gyógyászatilag vagy iparilag felhasználható növények gyakorlati, vagy tudományos értékét, mely kísérletek közül jelenleg a magyar borsosmenta-olaj fizikai és chemiai állandóit közlöm, összehasonlítva néhány külföldi — nagy ipari alkalmazásnak örvendő — illanó olajjal. Minden egyes adat több összehasonlító kísérlet középeredménye.

Az I. táblában a már fentebb említett fizikai állandókat közlöm, összehasonlítólág a tábla fajsúly, n_D , α_D s oldhatósági viszonyait feltüntető rovatok alatt, melyhez csatolva hözlöm a magyar *Mentha piperita* illanó olaj tartalmát is.

¹ Közlemény a kolozsvári m. kir. gazdasági akadémia kísérleti gyógynövénytelep chemiai laboratóriumából.

I. tábla: Fizikai tulajdonságok:

| Sorszám | A borsosmenta-olaj megnevezése | Fajsúly | | n_{D20} | α_{D20} | 1 cm ³ illanóolaj oldódik | | | Kiadóképesség: | |
|--|---|----------------|----------------|-----------|---------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| | | d_{40}^{150} | d_{40}^{200} | | | 70 ^{0/0} -os | 80 ^{0/0} -os | 90 ^{0/0} -os | | |
| | | | | | | alkoholban — cm ³ -ekben | | | | |
| <i>a) Külföldiek:</i> | | | | | | | | | | |
| 1. | Oleum Menthae piperitae | | | | | | | | | |
| | Mitscham | 0·90750 | 0·90371 | 1·4640 | —32·55 ⁰ | opalisál | 2 cm ³ -ben | 0·5 cm ³ -b. | | |
| 2. | H. G. Hotchkiss | 0·90423 | 0·90011 | 1·4590 | —24·74 ⁰ | 4 cm ³ | 1 " | " | | |
| 3. | Americ. rectific. | 0·90037 | 0·89665 | 1·4632 | —32·09 ⁰ | nem old. tisztán | 2 " | " | | |
| 4. | Japonic. liquid. | 0·89299 | 0·88963 | 1·4624 | —31·80 ⁰ | 4 cm ³ | 2 " | " | | |
| 5. | Germ. rectific. | 0·89997 | 0·89567 | 1·4581 | —25·97 ⁰ | 3 " | 1 " | " | | |
| 6. | rect. Schimmel & Co. Ph. Austr. VIII. | 0·90588 | 0·90130 | 1·4589 | —21·16 ⁰ | 3 " | 1½ " | " | | |
| 7. | Ph. Germ. IV. Heine & Co. | 0·90026 | 0·89596 | 1·4576 | —25·48 ⁰ | 4 " | 1½ " | " | | |
| 8. | Menthe Mondée | 0·90553 | 0·90181 | 1·4689 | — | nem old. | 3 " | " | | |
| 9. | Bouquets } Paris* | 0·90832 | 0·90385 | 1·4698 | — | " " | 2 " | " | | |
| <i>b) Belföldiek:</i> | | | | | | | | | | |
| <i>I. Laboratoriumi desztillátumok:*</i> | | | | | | | | | | |
| 10. | Oleum Menthae piperitae Hungar. | | | | | | | | | |
| | Kolozsvár. M. kir. gazd. akadémia | 0·91918 | 0·91436 | — | —32·38 ⁰ | opalisál | 2 cm ³ | 0·5 cm ³ -b. | 0·862 ^{0/0} | |
| 11. | Botanikuskert | 0·910025 | 0·90785 | — | —32·23 ⁰ | " | 2 " | " | 1·364 ^{0/0} | |
| 12. | Aranyos Polyán | 0·90980 | 0·90494 | 1·4662 | —26·83 ⁰ | 3½ cm ³ -ben | 2 " | " | 1·112 ^{0/0} | |
| 13. | Szilbács | 0·90967 | 0·90602 | — | —29·36 ⁰ | 5 " | 2 " | " | 1·1172 ^{0/0} | |
| 14. | Lúgos | — | — | — | — | 5 " | 2 " | " | 1·2746 ^{0/0} | |
| 15. | Makó | 0·90917 | 0·90590 | 1·4690 | — | opalisál | 1 " | " | 1·284 ^{0/0} | |
| <i>II. Magyar gyári termékek:</i> | | | | | | | | | | |
| 16. | Oleum Menthae pip. Hungar. eplant. optim. cultiv. | 0·90142 | 0·89705 | 1·4632 | —30·43 ⁰ | 4 cm ³ -ben | 2 cm ³ -ben | 0·5 cm ³ -b. | | |
| 17. | — Nádudvar I. rect. | — | 0·92 | — | —29·01 ⁰ | 2 " | 1 " | " | | |
| 18. | — Böös I. rect. | 0·90352 | 0·8990 | 1·4632 | —30·30 ⁰ | 3 " | 2 " | " | | |
| 19. | — Böös II. rect. | 0·9157 | 0·9113 | 1·4655 | —32·40 ⁰ | 3 " | 1·5 " | " | | |
| 20. | — Bácska II. rect. | 0·9065 | 0·9024 | 1·4666 | —30·37 ⁰ | opalescál | opalescál | " | | |
| 21. | — Erudum | 0·9349 | 0·9306 | 1·4771 | —28·74 ⁰ | " | 2 cm ³ -ben | " | | |
| 22. | Oleum Menthae pip. rect. ipse } Illanóolajgyár | 0·90558 | 0·89920 | 1·4645 | —26·72 ⁰ | 4–5-re opalesc. | 2 " | " | | |
| 23. | dest. ex herba ipse cultiv. } (Privigye) | 0·9062 | 0·9020 | 1·4648 | —26·51 ⁰ | " " | 2 " | " | | |

* A gyógynövénytelep kémiai laboratóriumában készültek.

Az illanó olaj mennyiségét, némi változtatással M a n n K.* módszere szerint határoztam meg. Erre a célra kőolajból párolt 18—25 C⁰ forrponú rhigolent használtam összehasonlító kísérletek alapján.

A II. táblában a borsosmenta-olajat leginkább jellemző állandókra tértem ki, úgy mint az elszappanosítási számra; a borsosmenta-olaj fő ható anyagára: a mentholra [menthan-ol (3)] s annak előfordulási formáira (szabad menthol és észter-menthol), továbbá a menthollá redukálható keton-termékére: a menthonra [p-menthanon (3)].

A közölt adatok szerint a magyar borsosmenta-olaj értékszámai a következő határértékek között ingadoznak:

fajsúly 0·89705—0·92,

optikai forgató képesség $\alpha_{D20} = -26\cdot51^0$ -tól $32\cdot40^0$ -ig,

oldhatóság: 70⁰/o-os alkohol 2—4 cm³-ében (fenti kivételeket nem tekintve) tisztán oldódik.

80⁰/o-os alkoholból 1—2 cm³-ben }
90⁰/o-os „ 0—5 cm³-ben } tisztán oldódnak.

Chemiai állandói határérték-számainak bemutatására közlöm a III. táblát, melyben összehasonlítólag képviseli a szabad és összmentholra való tekintettel a közölt sorrend chemiai határértékszámok csökkenését az egyes termelő helyek szerint.

II. tábla: *Chemiai tulajdonságok:*

| Sorszám | A borsosmenta-olaj megnevezése: | Elszappano- sítási szám: V. Z. | Észter- tartalom | Észter- menthol | Szabad menthol | Össz- menthol | Menthon | |
|---|---|--------------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------|------------------------|
| | | | | | | | | százalékban kifejezve: |
| <i>I. Laboratoriumi desztillátumok:</i> | | | | | | | | |
| 1. | Oleum Menthae piperitae Hungar. Kolozsvár. M. Kir. gazd. akad. | 36·7 | — | 10·25 | 48·15 | 58·4 | — | |
| 2. | Aranyos-Polyán | 21·28 | 7·32 | 5·928 | 49·452 | 55·38 | — | |
| 3. | Szilbács. | 31·6 | 11·17 | 8·80 | 55·9 | 64·7 | — | |
| 4. | Lúgos | 19·6 | 6·93 | 5·46 | — | — | — | |
| <i>II. Magyar gyári termékek:</i> | | | | | | | | |
| 5. | Oleum Menthae piperitae Hung. e plant. optim. cultiv. | Laib Rezső (Böös, Pozsonym.) | 28·56 | 10·098 | 7·97 | 48·51 | 56·48 | — |
| 6. | — Nádudvar I. rect. | | 45·99 | 16·26 | 12·82 | 50·16 | 63·48 | 13·21 |
| 7. | — Böös I. rect. | | 30·615 | 10·824 | 8·528 | 50·64 | 59·14 | 7·74 |
| 8. | — Böös II. rect. | | 44·52 | 15·741 | 12·402 | 42·815 | 65·19 | 9·799 |
| 9. | — Bácska II. rect. | | 32·76 | 11·58 | 9·126 | 55·38 | 64·53 | 11·397 |
| 10. | — Crudum | 44·76 | 15·826 | 12·468 | 45·357 | 57·825 | — | |
| 11. | Oleum Menthae pip. rect. ipse dest. ex | Illanóolajgyár Privigye | 37·19 | 13·15 | 10·36 | 48·64 | 58·99 | 7·379 |
| 12. | herba ipse cult. ... | | 37·3 | 13·18 | 10·39 | 48·88 | 59·27 | — |

* Chem. Zeit. 1900. 24. 124.

III. tábla: *Különböző származású borsosmenta-olajok kémiai határérték-számairól:*

| Sorszám | A borsosmenta-olaj származása és neve | Észtermenthol | Szabad menthol | Összes menthol | Menthon | Az elemzési adatokat megállapította: |
|---------|---------------------------------------|---------------|----------------|----------------|--|--------------------------------------|
| | | | | | | |
| 1. | Japán ... | 3—6 | 65—85 | 70—91 | — | — |
| 2. | Angol ... | 3—14 | 50—60 | 58—66 | 9—12 ⁰ / ₀ | Umney |
| 3. | Szász ... | 5·7—8·2 | 46·5—61·2 | 54·7—67·5 | 15·7 ⁰ / ₀ | Bericht v. Schimmel & Co. |
| 4. | Magyar ... | 5·46—12·82 | 42·815—55·90 | 55·38—65·12 | 7·38—13·21 ⁰ / ₀ | Irk |
| 5. | Amerikai ... | 8—14 | 40—45 | 59·6 | 12 ⁰ / ₀ | Power és Kleber |
| 6. | Olasz ... | 3·35 | — | 50·5 | 17·2 ⁰ / ₀ | Bericht v. Schimmel & Co. |
| 7. | Orosz ... | 3·4 | 46·8 | 50·2 | — | „ |

A növény illanóolaj tartalma-átlagosan: 1·17⁰/₀; a német nyers Mentha piperitából termelhető: 0·1—0·25⁰/₀, szárából: 0·5—1·5⁰/₀, a száraz amerikaiból pedig 0·67⁰/₀.¹

Gyógyszerészeti chemia.

Rovatvezető: *Szell László.*

A vasalbuminát oldhatósága. Börner B. E készítmény nemcsak nátronlúgban, vaszcukorban és a phosphorsav, glicerinphosphorsav, pyrophosphorsav, citromsav, borkősav, tejsav, eczetsav, hangyasav nátrium- és káliumsóinak vizes oldataiban, hanem a felsorolt savakban magukban is oldható.

(Apoth.-Ztg. 23. 842.)

A pyramidon azonosságai reakciója. Fiora Paolo. Szerző káliumbromidból, theriakvizből, borostyánmeggyvizből, szirupból és pyramidonból álló elegy készítésekor azt tapasztalta, hogy ibolyaszínű folyadék létesül. A színeződést a theriakviznek s a borostyánmeggyviznek a pyramidonra való hatása okozza. A hatással még 0·01 g. pyramidon is kimutatható nagyon híg és összetett oldatokban. A pyramidonsalicylat, -camphorat, az antipyrin, a salipyrin s az acetopyrin ugyanezt a színeződést nem idézik elő.

(Giorn. Farm. Chem. 57. 484—85.)

A bőrt nem színesítő jódvasoliment előállítása. Wippern. 20 sr. Spir. Drondiából, 40 sr. Olein. redest.-ból s 40 sr. Paraffin liq.-ből álló vasolimentben 6 vagy 10⁰/₀ jódot oldunk föl s az egészet annyi porított nátriumthiosulfáttal rázzuk össze, a mennyi a kívánt elszíntelenítéshez szükséges. A készítmény színesítéséhez valamely olajban oldott barna anilinfestéket használjuk.

(Apoth.-Ztg. 23. 913—14.)

A Semen Strophanti vizsgálata. Schaub Fr. Szerző annak megállapítása céljából, hogy a Strophantus-magvának kénsavval előálló ismeretes reakciójában (zöld színeződés) a sav töménységének mily fontossága van, hatféle töménységű savval kísérletezett. A folyadékok töménysége 95⁰/₀-ostól 70⁰/₀-osig 5—5⁰/₀-onként különbözött egymástól. Az eredmények szerint legcélszerűbb a vékony magkeresztmetszeteket kb. 75⁰/₀-os kénsavval

¹ A dolgozat egyes adataira, valamint a használt módszerek bővebb leírására nézve lásd a Kísérletügyi Közlemények 1910. évfolyamát.

lecseppenteni. A metszetek gyorsan előállíthatók s korántsem kívánnak annyi időt, mint a magvak lehámozása.

(*Apoth.-Ztg.* 23. 920—22.)

Helkomen. Zernik F. Az e készítményt gyártó Richter Gedeon budapesti cég szerint a helkomen a $C_{10}H_6O_5Br_2Bi_2$ összetételű dibrom- β -oxynaphthoesavas bizmut lenne. A cég által föllállított képlet nemcsak valószínűtlen, de a szerző végezte közelebbi vizsgálat azt is kiderítette, hogy a készítmény 19·52% brómtartalma s valódi 72·88%-os bizmuttartalma a chemiailag lehetséges $C_{11}H_4O_5Br_2Bi_2$ képlet követelte 20·15% brómmal és 52·59% bizmuttal sem egyezik, jöllehet a helkomenben dibrom- β -oxynaphthoesav kimutatható volt. E szerint a helkomen egy dibrom- β -oxynaphthoesav nagyobb mértékben bázisos bizmut-sója, mint a milyennek a cégtől hirdetett képlet szerint kellene lenni.

(*Apoth.-Ztg.* 23. 898.)

Keserű narancshéjből előállított tinktura üledékének vizsgálata.

Goris A. és Fluteaux G. 700 cm³ tinkturából bizonyos idő alatt kb. 1·5 g. részben kristályos csapadék váltott ki, mely a közelebbi vizsgálat szerint hesperidinnek és ezzel kevert még erősebben balra forgató vegyületeknek bizonyult. E csapadék kiválása annak tulajdonítható, hogy a tinkturát túlgöngye borszeszszel — az elemzés 59%-os borszeszt derített ki — készítették, vagy hogy a borszesz elpárolgását nem kellőleg akadályozták meg a készítésekor. A narancshéjtinkturát szerző szerint 80%-os borszeszszel kell készíteni.

(*Bulletin d. Sciences Pharmacol.* 16. 103—6.)

A Cola-dióról. Bernegau L. Részletesen ismerteti a kereskedelemben előforduló különböző Cola-dióárúkat, továbbá termelésüket, alkalmazásukat, földolgozásukat, fertőtlenítésüket s forgalomba hozatalukat. Említésre érdemes, hogy a Cola-pasták 1·5% coffeint tartalmaznak. A friss Coladióból előállított fluidkivonat vaschloridtól, vízzel való fölhígítás után, zöldre színeződik, a száraz dió készítménye szennyes színeződést ölt. A Colavörösről is vannak adatok a dolgozatban. Ezt a kameruni Cola acuminatadióból készítik. A Cola-vörös vízzel phloroglucinra és Cola-festanyagra bomlik, minélfogva a phloroglucidok csoportjába tartozó glükozidnak bizonyult.

(*Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges.* 18. 468—91.)

Liquor ferri albuminati. Beysen. 126 g. ferr. oxyd. dialys. liqu. ver. és 200 gr. víz elegyébe 10 g. album. sicc.-nak 200 g. vízzel készült oldatát öntjük vékony sugárban. A még nedves, kimosott csapadékot 120 g. cukorral dörzsöljük össze s 2·5—3·0 g. nátronlúg és 50 g. víz elegyében feloldjuk. Ez oldatot gyakori kavarással közben 5 óráig hagyjuk állni, 100—100 g. fahéjvizet és borszeszt, továbbá 6 g. tinct. ferri comp.-hoz használt aromás esszenciát öntünk hozzá, az egészet vízzel 1000 g.-ra hígítjuk s állni hagyjuk. Szerző egyébként ajánlja, hogy a liqu. ferri album.-t úgy állítsuk elő, hogy az édesített és lúgosított ferr. oxyd. dialys. liqu.-ot friss tojás-habbal elegyítsük. Ha ugyanis a tinct. ferri. arom. előírata szerint 126 g. ferr. oxyd. dialys. liqu.-ot 200 g. fahéjszирuppal s 3·5 g. nátronlúggal elegyítjük s az elegyhez kis részletekben 80 g. vert friss tojás-habot keverünk, melyet előbb 200 g. vízzel fölhígítottunk, akkor egynemű folyadékot kapunk, melyben a következő tények bizonyítják a vas és tojásanyag vegyülését: 1. Az elegy borszeszszel megzavarodás nélkül elegyíthető; és 2. az édesített dializált vastartalmú folyadékból tojásanyag nátronlúg hozzáadása nélkül csapadékot választ le, a mely lúg hozzáadására feloldódik.

(*Pharm.-Ztg.* 53. 1023.)

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*i, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)


- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközi képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.
- Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor. — Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1909, évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor. — A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor. — Rovartani műszótár. 1.40—1 kor. — A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a végények köréből. I. kötet. 12—5 kor. — Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor. — Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor. — A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor. — A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért). — A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor. — A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor. — A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor. — A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Ilosvay**, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor. — Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor. — Ungarns Tabaksorten. 1 kor. — A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Krümmler**, Az óceán. 66 rajzzal. 4—2 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 kép-pel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyvnyomatú táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- 'Sigmund**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfaradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
- Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 9. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak haladékosan áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megvizsgált utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmund Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia”. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó ikeit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály ülésait (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Hósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA .

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. OKTÓBER

XVI. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| Az elegyek fagyásjelenségeiről, telített zsírsav és vízelegyek kapcsán. Irta: <i>Balló Rezső</i> | 145 |
| A nickel titrimetriás meghatározása. Irta: <i>Misner Rudolf</i> | 152 |
| A mesterséges lakmuszról. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 153 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ELEKTROCHEMIA.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon.*

| | |
|--|-----|
| A kobalt gyors meghatározása. — Pozitív ólomakkumulátorlemezek gyors formálása | 157 |
| A túlfeszültség organikus oldószerekben. — A sósav elektrolizise. — A 2-nitrotoluol-4-sulfochlorid elektrolitikus redukciója | 158 |

GYÓGYSZERÉSZETI CHEMIA.

Rovatvezető: *Szell László.*

| | |
|---|-----|
| Néhány vonadék alkaloidtartalmának ingadozásáról | 158 |
| Aspirin és acidum acetylosalicylicum. — Mandolagyurma és mandolatejpasztillák. — Fontos újabb gyógyszerek | 159 |
| Fluidglycerátok | 160 |

ORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|---|-----|
| Módszer a nem helyettesített β -ketonsavamidok szintézisére | 160 |
|---|-----|

MELLÉKLET:

| | |
|--|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 177—192 |
|--|---------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. OKTÓBER.

10. FÜZET.

Az elegyek fagyásjelenségeiről, telített zsírsav és víz-elegyek kapcsán.*

Irta: *Balló Rezső.*

I. Általános rész.

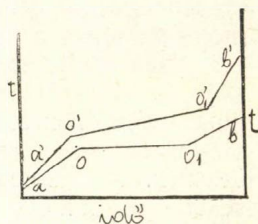
Az anyagok szilárd halmazállapotát állandó nyomás alatt kétféle módon alakíthatjuk át cseppfolyóssá: vagy a hőmérsékletet emeljük fel az olvadásfokig, vagy az olvadásfokot süllyesztjük valamely más anyag, rendszerint folyadék hozzákeverésével a kísérleti hőmérsékletre. Az első folyamatot olvadásnak, az utóbbit oldásnak szoktuk nevezni.

Az elegykristályok oldási jelenségeiről éppen három évvel ezelőtt szóltam,** a (Mn Mg) SO₄ elegyek és a Fauserit keletkezésére vonatkozó vizsgálataimmal kapcsolatban. Jelen alkalommal az elegyek fagyásjelenségeivel foglalkozom, a telített egyvegyértékű zsírsav és vízelegyek kapcsán. Hogy a kérdést ily, a gyakorlati életben is fontos szerepet vivő anyagokon tanulmányozhattam, Weszelszky Gyula egyetemi tanársegéd úrnak köszönhetem, a ki szíves volt azokra a sajtóságos eredményekre figyelmeztetni, a melyeket Netzssek Adolf doktori értekezésében a zsírsavak vizes oldatainak fagyáspontcsökkenése gyanánt közöl.

* * *

Ha valamely homogén szilárd állapotú anyaggal állandóan, egyenletesen közlünk hőt, hőmérséklete emelkedik. Ha a hőmérséklet emelkedést valamely tengelyrendszer egyik pl. függőleges, az emelkedésnek megfelelő időt a másik tengelyére mérjük (1. rajz), azt fogjuk tapasztalni, hogy a hőmérséklet bizonyos ideig egyenletesen emelkedik és vele a görbe (*a—o*); egyszerre teljesen megszűnik az emelkedés (*o—o₁*), mindaddig, míg az anyag egész tömege megolvad. Teljes megolvadás után újból tovább emelkedik, a már most folyékony anyag hőmérséklete. (*o₁—b*).

Egyes esetekben azonban tapasztalhatjuk,



1. rajz.

* Dolgozat a tudomány-egyetem II. vegytani intézetéből.

** M. Chem. F. 1907.

hogy bár a szilárd anyag teljesen egynemű, olvadás megkezdésével nem szűnik meg a hőmérséklet emelkedése, hanem ha kisebb mértékben is, de olvadás alatt is emelkedik, hogy teljes megolvadás után újból nagyobb mértékben folytassa.

Ennek megfelelőleg az idő és hőmérséklet görbájében az olvadás idejét nem vízszintes, hanem a két meredek között lévő kisebb lejtésű ív jelöli, mint ez, az 1. rajz felső olvadási ($a' o' o' b'$) görbájén látható.

Természetesen a megolvadt anyag hűlésekor is megtaláljuk a megfelelő különbségeket. A különbség oka abban rejlik, hogy az állandó hőmérsékleten történi olvadás, illetve fagyás esetében a megolvadó, vagy a kifagyó rész összetétele teljesen megegyezik az eredeti részszel, míg a második esetben pl. a megszilárduló résznek más összetétele van, mint a folyadékknak és ez által annak összetétele folyton változik, a mivel természetszerűleg együtt jár a fagyás és így az olvadáspont folytonos változása. Az olyan anyagok, *a melyek egyneműségük veszélyeztetése nélkül változtathatják összetételüket, elegyek.*

Az olvadáspont folytonos változása egynemű szilárd fázis esetén, pedig éppen arra figyelmeztet bennünket, hogy szilárd eleggyel van dolgunk. Az elegyek fagyásjelenségeit kutató tanulmány czélja egyelőre a folyékony és szilárd elegyek összetétele közötti viszony és a halmazállapotváltozás hőfoka között lévő törvényszerű összefüggés felderítése.

* * *

Talán két teljes évtizedre sem terjed az elegyek fagyásjelenségeinek tudatos kutatása. Két anyag együttes olvadásának jelenségei pedig már a 18. században feltűntek (Bladgen), de csak a múlt század vége felé keltette fel a buvárok különösebb, majd mindinkább fokozódó érdeklődését. Főleg a vizes oldatokkal foglalkoztak és számos kutató (Rüdorff, Coppet, Raoult, Van't Hoff stb.) tüzetes munkájának eredménye, hogy ma már a fagyáspontcsökkenés elméletével nagyon sok jelenség indokolt magyarázatát adhatjuk. Midőn azonban a fagyáspontcsökkenés és a koncentráció között, az elméletnek megfelelő összefüggést kísérleti úton kerestek, azt tapasztalták, hogy sok esetben töményebb oldatok, más jellegű eltéréseket is mutatnak, mint a melyek a koncentrációval együtt járó változásokkal magyarázhatók volnának. Nevezetesen, mindinkább több oly anyagpár akadt, a melyeknek fagyáspontcsökkenése, az eredeti egyenlet mindenféle javítása után is, feltűnő kicsiny volt és így molekulásúlyuk a kelletténél nagyobbak adódtak ki.

Nemsokára ezekre is találtak magyarázatot, Eötös (felületi feszültségre vonatkozó) törvénye módot nyújtott a folyékony anyagok molekulásúlyának közvetlen meghatározására. Ramsay és Schields ily irányú vizsgálatai pedig normál és anomál folyadékok megkülönböztetésére vezettek. Az anomál folyadékok asszociációja indokolhatja az eltéréseket. Az „oldott“ anyag asszociációjával pedig minden eltérés kényelmesen magyarázható, mert az nemcsak 2, 3 vagy talán még több egyszerű molekula egyesülését engedi meg, hanem ez megfordítható folyamat lévén, a molekulásúlynak nem is kell a molekula egyszerű egész számú többszörösének lennie. Az indokolást, mint egyedüli helyeset elfogadták és ezentúl az abnormis fagyáspontcsökkenésből

mindjárt az asszociáció fokát is kiszámították. Mint ezt pl. a hangya- és eczetsav „vizes oldatával“ Jones és Murray¹ és legutóbb pedig Benesch Flach és Kerschbaum² is tették. Az abnormis fagyáspontcsökkenésnek pedig még más oka is lehet. Okozhatja, hogy a kifagyó rész nem tiszta „oldószer“, mint ezt a fagyáspontcsökkenés elmélete megkívánja, hanem szilárd oldat.

A legelső buvárok egyike Küster,¹ a ki vizsgálataival a szilárd és folyékony oldatok analógiáját akarta megvilágítani. Kísérleteiből azt következtette, hogy az elegyek olvadáspontja a molekulák arányának megfelelően, a két összetevő olvadáspontja közé esik.

Föltevésében megerősítette Retgers kutatásainak az az eredménye, hogy az elegykristályok térfogata egyenlő az összetevők térfogatának összegével. Első kísérleteit hexachlór- α -keto-R-penten C_5Cl_6O és pentachlór monobrom-keto-R-penten C_5Cl_5BrO anyagpárral végezte. Sajátságos véletlen, hogy a kísérleti adatok közel esnek a tiszta anyagok olvadáspontját összekötő egyeneshez. Azonban az egyeneshez csak közel, nem reá, hanem mind alá esnek a kísérleti adatok. Ennek dacára következtetéseiben tovább menve kimondja, hogy a folyékony és kifagyó elegyek egyenlő összetételűek. Későbbi kísérleteinek adatai már sokkal távolabb estek a két tiszta anyag fagyáspontját összekötő egyenestől. Az eltérések okát keresendő megvizsgálta a kifagyó szilárd oldatok összetételét, azokban a nehezebben olvadó összetevőkből állandóan többet talált, mint a folyékony oldatban. E ténynyel már okát is adhatta volna az eltéréseknek, ha nem lett volna annyira rabja feltevésének, hogy az eltéréseket véletlen mellékjelenségeknek tudja be. Feltevése pedig teljesen tarthatatlan, mint ezt annak idején Bodländer² bebizonyította, midőn megjegyzéseivel reámutatott a Küster kísérleti tényei és következtetése közötti ellentmondásra. Azonban az ellentmondásokból még nem következik a szilárd oldatok elméletének helytelensége, mint ezt Bruni³ pontosabb kísérleteiből is kitűnt. Bruni kísérleteinek végeredménye, hogy a kifagyó szilárd fázis mindig magasabb, a visszamaradó folyadék alacsonyabb fagyáspontú, mint az eredeti elegy.

Az elegyek fagyásjelenségeinek elméletével először Beckmann⁴ foglalkozott. Levezetésében ugyanazt a körfolyamatot használja, melyet Van't Hoff a fagyáspontcsökkenés egyenletének levezetésénél alkalmazott, azzal az eltéréssel, hogy nem félig áteresztő, hanem olyan hártást alkalmaz, a mely nemcsak az egyik összetevőt, az ú. n. „oldószert“, hanem az arányok megfelelő változtatásával, mind a kettőt át bocsátja. Levezetésének eredménye a normális fagyáspontcsökkenés egyenletének
$$A = C_1 \frac{RT^2}{\lambda}$$
 következő módosítása:
$$A = (C_1 - C_2) \frac{RT^2}{\lambda}$$
. Az egyenletben C_1 a folyékony, C_2 a szilárd oldat koncentrációját fejezi ki, a két összetevő molekuláinak $\left(\frac{n}{N}\right)$ arányában. Ebből az egyenletből bizonyos

¹ Am. Chem. Journ. 30, p. 193, 1903.

² Sitzungber. der. Wien. Ak. II. b) oszt. V. p. 798, 1908.

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 1890. és 6. p. 577, 1391.

⁴ N. Jahrb. f. Miner. Beilage Band. 12. p. 52, 1898.

⁵ Rendic. Acc. dei Lincei 7. II. 138.1878.

⁶ Zeitschrift für phys. Chemie. 17. p. 107. (1895.)

következések levonhatók, de nem alkalmazhatók ugyanazon okoknál fogva, miként a Van't Hoff-féle egyenlet az egész olvadás görbére.

Foglalkoztak még mások is az elegyek fagyásjelenségeinek elméletével, de a Beckmann után következők közül csak Roozeboom¹ és Van Laar² munkáját emelem ki. Roozeboom mint első igyekezett a kémiai energia funkciójának alkalmazásával a lehetséges eseteket megállapítani és azt áttekinthetőn csoportosítani. Van Laar pedig thermochemiai alapon, nagy matematikai segítséggel is ezt és az egyensúlyi görbék egyenleteinek levezetését czélozza. A két dolgozattal nem akarok tüzetesen foglalkozni, hanem a valószínű esetek lehető rövid és áttekinthető csoportosítását kísérelm meg. A csoportosításnál első sorban a folyékony fázis viselkedését veszem osztályozó jellemül.

Ily módon az esetek három csoportba oszthatók: folyékony állapotban az összetevők minden arányban elegyednek, az elegyedésben már folyékony állapotban is hézag mutatkozik, végül folyékony elegykristályok is keletkeznek.

Az első csoportba tartozó eseteknél a folyékony eleggyel egyensúlyban levő szilárd oldatok mutathatnak teljes (0—100%-ig terjedő) elegyedési sort, de az elegyedési sorban egy vagy több hézag is előállhat. Szóval az elegyedés két határeseté, a minden arányban való elegyedéstől kezdve, egészen azokig az esetekig, a melyekben az összetevők egyáltalán nem elegyednek, minden közbeeső eset lehetséges.

Az egyes eseteket rajzban jobban áttekinthetjük. A vízszintes tengelyre g. molekula %-ban a folyékony és a vele egyensúlyban levő szilárd fázis összetételét, a függőleges tengelyre pedig a hőmérsékletét mérjük fel. Az első eset az volna, midőn a folyadék fagyásgörbéje minden maximum és minimum nélkül halad az egyik tiszta összetevő olvadáspontjától a másikig. A folyadék görbéje alatt foglal helyet a szilárd fázisé. (2. rajz.) Az átfektetett vízszintes két metszőpontja mindig a vízszintes magassága által jelölt hőmérséken lehető egyensúly folyékony és szilárd fázis összetételét fejezi ki. Ha a két fázis összetételét egybe vetjük, arra az általános elvre jutunk, *hogy a jégben mindig azon alkotó rész van nagyobb mértékben, a melynek szaporulása a fagyáspontot emeli, úgy hogy a jégkiválás az oldat összetételét mindig az alacsony fagyáspont felé változtatja*. Ugyancsak ebből a kezdetleges esetöbl még azt is látjuk, hogy azonos összetételű elegyek olvadás- és fagyáspontja nem esik össze, hanem az olvadáspont mindig alacsonyabb, mint a fagyáspont, miből következik, hogy a *szilárd fázis görbéjének teljes egészében, a folyadék görbéje alá kell esnie*, mert ellenkező esetben az oldatból kiváló jég olvadáspontja magasabb volna, mint a fagyáspontja mi robbanásra vezetne, és így lehetetlen.

A második esetben a fagyáspont görbéjében minimum van (3. rajz). A minimum pontjában az oldat és a kifagyott jég összetétele egyenlő. Ilyen esetben bármilyen összetételű oldatból induljunk is ki, a kifagyás folytán mindig a minimum összetétele felé közeledik.

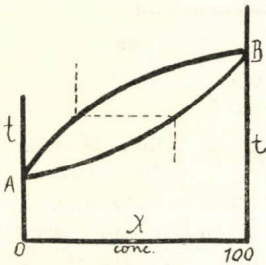
Végül az elképzelhető harmadik eset, a második fordítottja, a mikor az $x-t$ görbében maximum mutatkozik. Grafikonját a negyedik

¹ Zeitschrift für phys. Chemie. 30. p. 385. (1899.)

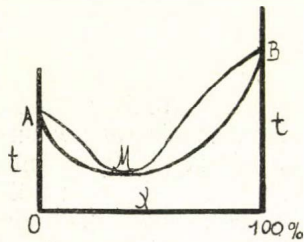
² Zeitschrift für phys. Chemie. 63. és 64. kötetek (1908. és 1909.)

rajzban látjuk. A jég ekkor nagyobb fokú elegyedést mutat, mint a vele egyensúlyban levő oldat, miből következik, hogy szilárd állapotban kisebb munkával járna az elegyedés, mint folyékony állapotban. Ha ily eshetőség nincs is kizárva, mégis a legnagyobb mértékben valószínűtlen.

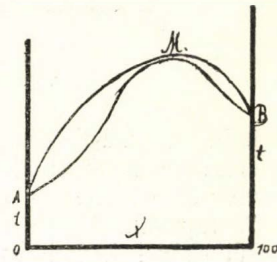
Ezzel a csoporttal élesen szembe állítják azokat az eseteket, a melyeknél a szilárd fázis elegyedési sorában hézag áll elő. Az éles szembeállítás teljesen indokolatlan, mert a két csoport között nem lényegbeli, hanem csak fokozatbeli különbség van. Két határesetet különböztethetünk meg, egyik az, mikor az összetevők minden arányban elegyednek, másik az, mikor egyáltalán nem elegyednek egymással. Az, hogy a két véglet közül melyikkel van dolgunk, vagy hogy az elegyedés foka a két véglet között mily helyet foglal el, csupán csak az elegyedéshez szükséges munkától függ. Mennél nagyobb a munka, annál kisebb az elegyedés foka, úgy hogy két anyag csak végtelen nagymennyiségű munka és így végtelen nagy elegyedési hő esetében nem elegyedik. Ez az eset azonban valószínűtlen, tehát kimondhatjuk, hogy elmé-



2. rajz.



3. rajz.

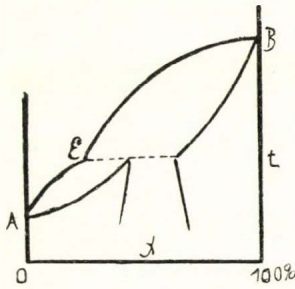


4. rajz.

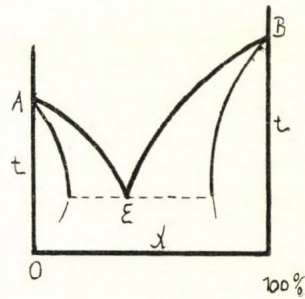
letben nem ismerünk két oly anyagot, melyek szilárd állapotban egyáltalán nem elegyednének. Az már más kérdés, hogy gyakorlatban a legtöbb anyag-pár látszólag egyáltalán nem elegyedik-e. Ez azonban csak látszólagos, mert abban az esetben, ha az elegyedési hő csak kissé nagyobb, mint az olvadási hő, az elegyedési határ annyira visszaszorul, hogy gyakorlati szempontból a kifagyó részt tiszta összetevőknek tekintik, bár a másik, vagy a többi összetevők rendkívül kis mennyisége szintén hozzá keveredett. Azt, hogy ez valóban így van, talán azok bizonyíthatják legjobban, a kiknek abszolút tisztaságú készítményeket kellene előállítaniok, mert tapasztalásból tudják, hogy az ú. n. szennyezésektől mily nehéz megtisztítani a készítményeket.

A két típus között tehát csak fokozatbeli különbség van. A teljes átmenetet Van Laar le is vezette értekezésében és átmeneti típusnak az 5. rajzot állította. Ebből látható, hogy E pontnak megfelelő hőmérsékleten az oldat két szilárd fázissal áll egyensúlyban. A két szilárd elegy az elegyedési hézag két végpontja. De látható az is, hogy E pontban a folyadékgörbe megtörik és törés látható mindannyiszor, valahányszor a szilárd fázis természetében valamilyen ugrásszerű változás történik, úgy hogy a *folyadékgörbe megtöréséből mindig a szilárd fázis nagymérvű változására következtethetünk*. Ennek a csoportnak másik típusa az, mikor a folyadékgörbében minimum mutatkozik. A minimum pontja ekkor nem

folytonos görbületen, hanem a teljesen kettétört folyadék görbék metszőpontján foglal helyet (6. rajz). Ezt a pontot eutektikus pontnak hívjuk és itt is az oldat a hézag a két határ kristályával áll egyensúlyban. A határkristályok oly arányban fagynak ki, hogy együttes összetételük az oldatéval egyenlő. A második csoportban ezt a két típust különböztethetjük meg, a mi azonban nem jelenti, hogy többféle eset nem lehetséges. Az eseteknek nagy száma lehetséges, mert a két típus kombinálód-

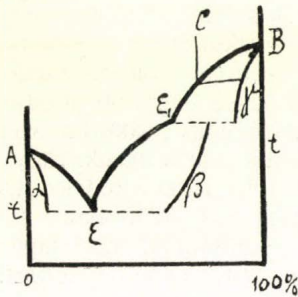


5. rajz.

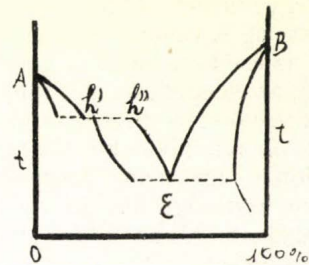


6. rajz.

hatik, a szilárd fázis elegyedési sorában több hézag is lehet, sőt az elegykristályok mellett még a *kettős sóknak* megfelelő állandó stöchiometriai összetételű jég is válhat ki. Ily kombinált esetet láthatunk a 7. rajzban. Az ily bonyolult esetenél nem fölösleges talán, ha egykét szóval leolvassom a rajzból, hogy mi történik fagyáskor. Ha pl. C pontnak megfelelő összetételű oldatot hűtünk, hőmérséklete addig fog



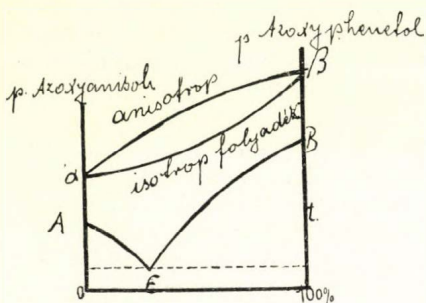
7. rajz.



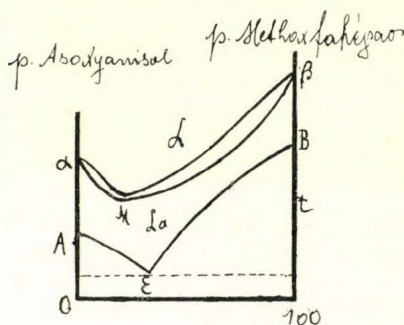
8. rajz.

csökkenni, míg el nem éri a fagyáspontot. Ekkor γ típusú jég kifagyása folytán, az oldat összetétele az E_1 pont felé halad, a hol egyszerre egészen más összetételű, β típusú jég válik le. Ekkor az oldat hőmérséklete mindaddig nem süllyed, míg az összes γ típusú jég át nem alakult β típusúvá, hogy azután ismét tovább süllyedjen egészen E pontig, a melynek hőmérsékletén teljes megszilárdulásig marad. Az eutektikus pontban kiváló jég nem homogén, mert β és α típusú kristályok halmaza.

A második nagy csoportba azok az anyagpárok tartoznak, melyek a kísérlet hőmérsékletén már folyékony állapotban sem elegyednek minden arányban. Ezek csak abban térnek el, hogy a folyadék görbéjében is találunk hézagot (8. rajz). Van Laar azt állítja, hogy a két határ-folyadékából ugyanazon összetételű elegykristály válik le és a folyékony fázis összetételében történt ugrásszerű változás, a jég típusára nem volna hatás-

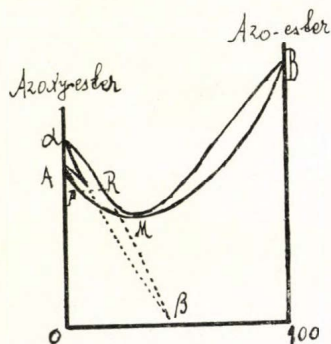


9. rajz.

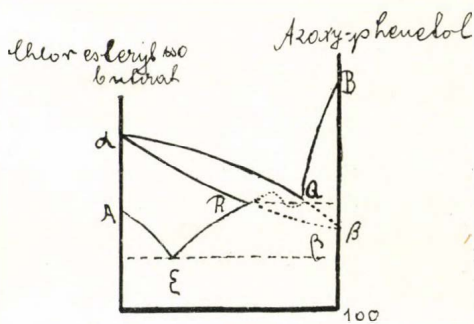


10. rajz.

sal. E feltevést valószínűtlennek tartom, mert ha a sokkal több szabadsággal rendelkező folyékony fázisban nem elegyednek a molekulák minden arányban, akkor valószínűtlen, hogy nagyobb kötöttségű szilárd fázisban egyszerűen tovább elegyednének. De tudjuk azt is, hogy a folyadék görbéjében már a törés is a szilárd fázis ugrásszerű változását jelenti,



11. rajz.



12. rajz.

minélfogva a legnagyobb mértékben valószínűtlen, hogy ily nagy ugrás ne a szilárd fázis hirtelen megváltozásával járna együtt. A normális vajsav- és vizegyekre vonatkozó eddigi kísérleteim is e felfogásom mellett szólnak.

Végül hátra volna az anyagpárok harmadik csoportja, a melyek folyékony elegykristályokat is létesítenek. Az ide tartozó esetek megint két csoportba oszthatók, 1. a folyékony elegykristályok keletkezési hőmérséklete a két összetevő szilárdulási hőfoka fölé esik, 2. alá esik. Az első esetben a folyékony elegykristály egyensúlygörbéje teljes egészé-

ben a szilárd kristályok görbéje fölé esik; a második esetben pedig metszi. A folyékony elegykristályok, tekintve, hogy fizikai állandóik közel állanak az anizotrop folyadékok állandóihoz és így elegyedési hőjük csak kevéssel nagyobb mint folyadékoké, mindig teljes elegyedési sort létesítenek. Néhány tipos esetet a 9—12. rajzon láthatunk. Mind a négy eset hála Schenk, de Kock, Prins és mások munkájának, mint a rajzokon is látható, már ténylegesen ismert.

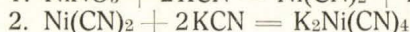
Az elmondottak nagyjában felölelik a lehetséges egyensúlyfajokat. Mielőtt azonban a kísérleti rész tárgyalására térnék át, szeretnék rámutatni néhány szóval arra a fontos szerepre, a melyet az elegykristályok egyensúlytana és általában a szilárd oldatok elmélete a tudomány más ágaiban és a gyakorlati életben is visz. Az ötvözetek tulajdonságait az utóbbi években ez alapon tanulmányozták, mint ezt főleg a Zeitschrift f. anorg. Chemie legutóbbi évfolyamaiban olvashatjuk. A tanulmányok eredménye az a sok indokolt szabály, mely az ötvözetek összetétele, előállítás módja és tulajdonságai közötti összefüggést magyarázza. Ily irányú tanulmányoknak köszönhetjük, hogy a vasfajok tulajdonságai között tapasztalható óriási különbségeket ezen az alapon már indokolhatjuk és magyarázhatjuk. Legnagyobb hatása talán a geológiának azon ágára lesz, a mely a tűzeredetű kőzetek keletkezésével foglalkozik. Ha elgondoljuk, hogy a tűzeredetű kőzetek keletkezésénél a magma összetételén, az elnyelt, legtöbb esetben „agent mineralisateurs“ gyanánt szereplő gázok hatásán kívül a fizikai és még más tényezők mily fontos és változatos szerepet visznek, megérthetjük azt a fontos szerepet, mely az elegyek egyensúlytanára a tűzeredetű kőzetek képződésének magyarázásánál vár.

(Folytatása következik.)

A nikkeltitrimetriás meghatározása.

Irtta: *Misner Rudolf.*

Ismeretes, hogy a nikkelsók káliumcyaniddal csapadékot létesítenek, mely a káliumcyanid fölöslegében feloldódik.



e két egyenlet alapján végbemenő chemiai átalakulást már felhasználták titrimetriás meghatározásra, mit Treadwell-lel megvizsgáltunk és kedvező eredményeket kaptunk.

Szükséges oldatok: $\text{Ni(NO}_3)_2$, vagy NiSO_4 oldat, $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 $\frac{1}{10}$ n. KCN és egy 10%-os káliumjodid-oldat, továbbá híg $(\text{H}_4\text{N})\text{OH}$ és $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ oldatok.

Hogy a fenti titrálást elvégezhessek, öntsünk 10—10 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. nikkeldoldathoz 20—20 cm^3 $(\text{H}_4\text{N})\text{OH}$ -ot, 10 cm^3 $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ -t, indikátorul 6 csepp káliumjodid-oldatot és mindig ugyanannyi (0.5—1.00 cm^3 AgNO_3 -ot. A kezdetben kékeszínű complexsóoldat megzavarosodik az AgI kiválása miatt. Ha most addig csepegtetünk az oldatba $\frac{1}{10}$ n. KCN-t, míg az oldat ismét tiszta lesz, az elhasznált cm^3 -ekben foglalt KCN-ből kiszámíthatjuk a nikkeltartalmat.

Nem szabad elfelednünk, hogy ismernünk kell az indikátor által elhasznált KCN cm³-einek számát, mit az összes cm³-ekből le kell vonnunk.

A fenti egyenletek szerint 4 molekulasúly KCN egy atom nikkelt jelez.

A mesterséges lakmuszról.¹

Irta: Scheitz Pál.

De Luynes² az orcin keletkezésének feltételeit tanulmányozva, orcinból nátriumcarbonát és ammonia hatására egy festőanyagot állított elő, mely lúgokkal és savakkal a lakmuszhoz hasonló színváltozást mutat. De Luynes ezen anyagot lakmusznak minősíti.

A lakmusz festőanyagaival foglalkozva³ érdekelt, hogy vajjon a De Luynes-féle mesterséges lakmusz tényleg azonos-e a lakmusz hatóanyagával: az azolitminnel?

A De Luynes eljárását ismételve, sikerült az általa leirt festőanyagot előállítani, melynek tulajdonságai is mindenben megegyeztek az általa leirt tulajdonságokkal. A De Luynes adatai alapján azonban nagyon kevés anyagot kaptam és minthogy ezen az alapon a további vizsgálatot folytatni nem lehetett, mindenekelőtt azon feltételeket kellett tanulmányozni, a melyek mellett a legtöbb festőanyag keletkezett. Kísérleteimből a következő eredményekhez jutottam:

1. Tömény oldatban nagyon kevés festőanyag létesül, tehát a víz mennyiségének szaporítása kedvez a festőanyag keletkezésének.

2. Az ammonia mennyiségének növelése lényegesen elősegíti a reakciót. Nagyon sok ammonia jelenlétében azonban a festőanyag lúgokkal szemben nem érzékeny.

3. Ha nátriumcarbonát helyett káliumcarbonátot használunk, a termelés százaléka tetemesen javul.

4. A levegő jelenléte lényeges feltétele a festőanyag keletkezésének. Beforrasztott csőben végzett kísérlet alkalmával csak kevés festőanyag keletkezett és a csőben légritkított tér volt.

5. A hőfokra nézve kitűnt, hogy a 90—100° közti hőmérséklet a legkedvezőbb.

6. A reakció lefolyása igen lassú, sok időt igényel és ha már bizonyos mennyiségű termék keletkezett, akkor a reakció még nagyon sok ideig tartó hatás után is alig halad előre.

A fenti körülményeket figyelembe véve, a festőanyag előállítására nézve a következő eljárás a legcélszerűbb: 125 g. kristályos káliumcarbonátot és 50 g. orcint feloldunk egy liter vízben és 125 cm³ 0.910 fajsúlyú ammóniával elegyítjük. A vöröses színű oldatot széles nyakú lombikban vízfürdőn 90—100°-on melegítjük. A hatás már néhány óra múlva mutatkozik, a mennyiben az oldat színe ibolyáskék lesz. Az oldatot gyakran összerázva, az oldat színe folytonosan sötétül. körülbelül 50 óráig tartó melegítés után az oldat észrevehetően sűrűbb lesz és ha lehült, kocsonyás csapadék válik ki.

¹ A kir. József-műegyetem általános chemiai laboratoriumában készült dolgozat.

² Cemical News XI. 1865. Jahresbericht 1864. 551.

³ Mathematikai és Természettudományi Értesítő XXVII. k.

Ekkor már 3—4 g. festőanyag keletkezett. A melegítést még gyakori rázás közben 50 óráig folytatjuk és az elpárolgó vizet időnként pótoljuk. A kihűlt oldatból dús, kocsonyás csapadék válik ki. A 100 órai melegítés után a reakció még nincsen befejezve és az orcin főtömege még változatlanul maradt. A kísérletekből kiderült, hogy a további melegítés alkalmával csak kevés festőanyag létesül.

A kocsonyás csapadékot az oldattal együtt nagyobb hengerüvegbe öntjük és óvatosan sósavval elegyítjük, ügyelve, hogy fölösleges savat ne használjunk. A sósav hatására vörösbarna színű pelyhes csapadék válik le, mely gyorsan ülepedik. A csapadékot szűrjük, kevés vízzel mossuk és szárítjuk. A csapadék némelykor egyáltalában nem akar száradni, ez esetben az anyagot forró vízzel jól szétdörzsöljük és azután szűrjük. A forró víz hatására, az anyag mellett gyakran nagyobb mennyiségben jelenlevő gyantás, olajszerű anyag oldódik ki, mikor a maradék már könnyen szárad.

A száraz és porított anyag vörösbarna színű, zöldes árnyalattal; a zöldes árnyalat akkor szembetűnő, ha az anyag még darabos. Az anyag igen jól oldható hidegen is alkoholban, acetoneban és hangyasavban, vörös színnel; vízben és aetherben nehezen, benzolban egyáltalán nem oldható. Platinalemezre hevítve elég és sok hamút hagy hátra. Az anyag nem egynemű és az anorganikus szennyezések mellett egy, vízben könnyen oldható festőanyagot és kevés orcin is tartalmaz. A két anyagot a következő eljárás szerint választhatjuk el: A finoman porított anyagot vízzel (10 g-ot 500 cm³ vízzel) 5—10 percig forraljuk. Ha a csapadék leülepedett, a sötétvörös színű oldatot leöntjük és a maradékot újlag vízzel forraljuk. Ha az eljárást négyszer ismétljük, akkor az oldat már csak gyengén vörös színű és a visszamaradt anyag hideg vízzel összerázva, alig oldódik. Forró víz hatására nemcsak a vízben jól oldható, hanem az egyébként vízben nehezen oldható anyag kis része és a jelenlevő változatlan orcin is oldódik. A vizes oldatokból a vízben könnyen oldható anyag elválasztása nem sikerült. 50 g. orcinból 18 g. hamútartalmú anyagot kaptam.

A vízzel extrahált anyag még hamútartalmú. Ennek eltávolítása céljából az anyagot először forró acetonnal, az acetone elűzése után visszamaradt részt pedig még egyszer hideg acetonnal oldjuk ki. Az acetone elpárolgatatása után 12 g. zöld színű és fémfényű terméket kapunk, mely porítva sötét színű, zöldes árnyalattal. Az anyag jól oldódik methyl-, aethyl-, amylalkoholban, acetoneban, hangyasavban, eczetsavban, pyridinben; vízben és aetherben nehezen, benzolban egyáltalában nem oldódik. Tömény kénsavban szintén jól oldható és sok víz hatására megint kiválik. Ammonióban, káliumhydroxidban ibolyáskék színnel oldódik, megsavanyítva sárgászöld színű oldat keletkezik, melyből az oldat töménysége szerint hosszabb, vagy rövidebb idő múlva, vörös színű csapadék alakjában válik le az anyag. A vegyület alaktalan és kristályosítani nem sikerült. Ha az anyag tömény alkoholos oldatát egyenlő térfogatú vízzel elegyítjük, akkor rövid idő múlva finom porszerű, alaktalan csapadék keletkezik.

A vegyület nitrogéntartalmú és káliumhydroxiddal melegítve, ammoniát fejleszt. Az anyag platina-lemezen óvatosan melegítve, a széleken megolvad, de azonnal bomlik is, fehér színű gőzök távoznak el, az anyag elszenesedik és egyben erősen felfúvódik. A keletkezett szén nehezen ég el. Az anyag olvadásfokát, minthogy hő hatására könnyen bomlik, megállapítani nem lehetett; 210⁰ körül elszenesedik.

A vegyület százalékos összetétele a következő:

- I. 0·5905 g. anyag 21·2 cm³ nitrogént adott (C⁰ = 22, b = 758 mm.)
 II. 0·2443 g. anyag 0·1082 g. vizet és 0·6066 g. szénsavat adott.

| C ₂₀ H ₁₈ NO ₅ képletre számított érték: | Talált érték: |
|--|-----------------------------------|
| C = 68·18 ⁰ / ₀ | 67·70 ⁰ / ₀ |
| H = 5·11 ⁰ / ₀ | 4·91 ⁰ / ₀ |
| N = 3·97 ⁰ / ₀ | 4·05 ⁰ / ₀ |

Az anyag elemzése némi nehézséggel jár; ugyanis kezdetben rohamosan bomlik, azután nehezen eléghető szén válik ki. A nitrogén meghatározásakor, ha a rézoxidréteg nem elég hosszú, a cső hidegebb részein fehér színű szálladék rakodik le.

A vegyület, lúgos közegben, szőlőcukorral redukálható. Ha az anyagot kaliumhydroxid jelenlétében szőlőcukorral forraljuk, már rövid idő múlva az oldat kék színe eltűnik és vörösbarna színű oldat keletkezik. Ha az oldat levegővel érintkezik, vagy ha vízbe öntjük, azonnal oxidálódik és megint előáll a kék szín. Kéndioxid-oldat az anyagot nem redukálja, ellenben hidrokénessav (kénessav, zink jelenlétében) gyorsan redukálja. Kálium, nátrium-, ezüst-, réz-, vas stb. fémekkel téglavörös, vízben oldhatatlan vegyületet létesít. Ha az anyagot fokozatosan 250⁰-ra hevítjük, akkor részben bomlik; az edény falára a szárazpárlás termékei rakodnak le és az anyag ammoniában már nem oldható. Ha a kémcsőben visszamaradt anyagot szabad lángon hevítjük, erős cyanhydrogén-fejlődés észlelhető.

Az anyag ammoniát tetemes hőfejlődéssel köt meg. A szárított anyagot üvegcsőben elosztjuk és lassú áramban száraz ammonia-gázt hajtunk át az anyag fölött. Rövid idő múlva a cső erősen fölmelegszik, jelül annak, hogy az anyag az ammoniát tetemes hőfejlődéssel köti meg. A hatás néhány perc alatt lefolyik, de azért a gáz-áramot nem szakítjuk meg, hanem addig bocsátjuk át, míg a cső tökéletesen lehült. Az anyagot, mely erősen ammoniaszagú, nagy felületre osztjuk el és 2—3 óráig léghijjas térben tartjuk. Az ammonium-vegyület sötét sárgásbarna színű fémfényű, vízben, alkoholban és acetonban kékes színnel oldódik, 70⁰-on bomlik és az eredeti zöldes árnyalatú vegyületté alakul át; vízzel forralva szintén bomlik. Zárt edényben változatlanul eláll. Platinalemezen melegítve úgy viselkedik, mint az eredeti anyag.

Az eredeti anyag mint indikátor, különösen lúgok iránt, felette érzékeny. Az anyag alkoholos, vagy acetonos oldata a színváltozások előidézésére nem alkalmas, ellenben a vizes oldat teljesen megfelelő. Egy-két gramm anyagot 50—100 cm³ vízzel forralunk és a halványvörös színű oldatot leszűrjük. 100 cm³ forralt vizet egy-két csepp indikátorral elegyítünk, tehát a festék oldatából csak annyit alkalmazunk, hogy éppen gyengén sárgás színű oldatot kapjunk. Sok festőanyag jelenlétében az indikátor érzékenysége lényegesen csökken. Jellemző az anyagnak nagy érzékenysége lúgok iránt. Ha hideg vízbe öntjük a kémszert, akkor színe szembetűnőleg nem változik, ha ellenben a vizet 1—2 percig forraljuk, akkor a hozzáöntött festékdolat az üveg anyagától nyert lúgosságot már megérzi és kék színű lesz. Ezen kék színű oldat 0·3 cm³ $\frac{1}{100}$ n. HCl hatására vörös színű lesz. A vörös

színű oldat $0.15 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n$. KOH hatására megkékül és ez $0.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n$. HCl hatására vörös színű lesz. A lakmuszból előállított azolitminhez ugyan-ezen hatások elérésére $0.8 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n$. KOH és $0.4 \text{ cm}^3 \frac{1}{100} n$. HCl szükséges. Az anyag tehát az azolitminnél érzékenyebb. Ha savat lúggal titrálunk, akkor már a telítés határa közelében előtűnik a kék szín, ez azonban egy-két másodperc múlva eltűnik; ez a színváltozás addig tart, míg az oldat teljesen telítve van. Az indikátor széndioxid hatására megvörösödik; ennek jelenlétében tehát csak forró oldatban lehet titrálni.

Chlór hatására a festőanyag nagy változást szenved. Ha a vízben lebegő anyagra chlörgázt bocsátunk, akkor már rövid idő múlva beáll a hatás. Az anyag bomlik és két termék keletkezik. Az egyik termék világos-sárga színű, pelyhes és a vízben lebeg. A másik termék sötétbarna színű (kékés árnyalattal) és gyorsan az edény aljára süllyed, úgy hogy a két anyagot már mechanikailag is elválaszthatjuk. A sárga színű anyag oldható alkoholban, acetonban, aetherben és benzolban; vízben nem oldható. Lúgokban sárga árnyalattal oldódik és ha az oldatot megsavanyítjuk, sárgavörös színű oldatot kapunk, melyből az anyag rövid idő múlva kiválik. Az anyag chlór-tartalmú, ellenben nitrogént nem tartalmaz. A sötétbarna színű anyag lúgokban mályvavörös színnel oldódik és megsavanyítva vörös színű oldat keletkezik, melyből az anyag kiválik. A termék chlórt és nitrogént is tartalmaz. Az anyag oldásviszonyai hasonlóak az előbbi anyagéihoz, azzal a különbséggel, hogy ez hideg benzolban nem oldódik; tehát a két anyagot benzollal elválaszthatjuk. Platinalemezen melegítve mindkét anyag úgy viselkedik, mint az eredeti anyag.

A de Luynes-féle lakmuszkészítményt összehasonlítva a lakmuszból előállított azolitminnel,* kiténik, hogy a két anyag *nem azonos*.

A különbségek a következők:

1. Az azolitmin 390° -on még nem olvad meg, a de Luynes-féle készítmény ellenben már 210° körül elszenesedik. Az azolitmin platinalemen óvatosan melegítve olvadás nélkül bomlik és elég; a de Luynes-féle platinalemen melegítve részben megolvad és azután szénkiválás mellett gyorsan bomlik.

2. Az azolitmin vízben, alkoholban és acetonban alig oldható, a de Luynes-féle ellenben vízben nehezen, de alkoholban és acetonban igen jól oldható.

3. Molekulaösszetételük különböző. Az azolitmin összetétele $C_{13}H_{12}NO_5$; a de Luynes-féle készítményé $C_{20}H_{18}NO_5$.

4. Az azolitmin káliumhidroxiddal melegítve nem fejleszt ammoniát, a de Luynes-féle készítmény ellenben fejleszt ammoniát.

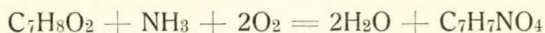
5. A két anyag elnyelési színe teljesen különböző.

A felsorolt adatokból tehát határozottan kiténik, hogy a de Luynes-féle lakmusz és a lakmuszból előállított azolitmin nem azonos. Ha a két anyag nem is azonos, de mindenesetre közel áll egymáshoz. A lakmusz készítése céljából ugyanis a zuzmókat mész, hamuszír és ammonia jelen-

* Matematikai és Természettudományi Értesítő. XXVII. k.

létében több hétig a levegőn erjesztik. Ekkor a zuzmókban levő lecanorasav, erythrinsav és rocellasav bomlása következtében orcein keletkezik és ebből az erjesztés további tartama alatt orcin és azután lakmusz keletkezik. (Lásd *Henrich és Dorschky*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904. 1416.)

A lakmuszból előállított azolitmin molekula-képlete, a melyet a negyvenes években állapítottak meg, hasonló volt az orcin képletéhez; ugyanis az azolitmin a nitrogéneen kívül csak két atóm oxigénnel tartalmazott többet, mint az orcin. Ezen körülményből *Gerhard* azt következtette, hogy az azolitmin orcinból létesül, ammonia és oxigén hatására. *Gerhard* a chemiai folyamatot a következő egyenlettel érzékíti:



Az irodalomban a $C_7H_7NO_4$ összetételű vegyület gyakran szerepel az azolitmin képlete gyanánt. Ezen képlet azonban nem az azolitmin képlete, sőt az orcinból előállított készítmény összetételének sem felel meg, mert orcinból ammonia hatására, a mint láttuk, egy sokkal bonyolultabb összetételű vegyület keletkezik, mely bár némely sajátságában az azolitminhez hasonló, de azolitminnek nem tekinthető.

A de Luynes által orcinból előállított festőanyag, mint általában az orcinból előállított minden festőanyag, nagyon bonyolult összetételű. Az anyag szerkezetére nézve még nem rendelkezem a kellő adatokkal és ez irányban a vizsgálatot még folytatom.

Lakmuszhoz hasonló készítményeket előállított még *Zulkovszky* és *Peters*,* továbbá *Henrich* és *Meyer*** is.

Elektrochemia.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon*.

A kobalt gyors meghatározása. *Bruylants*. A nikkelt gyors, elektrolitikus kiválasztására szolgáló módszerek csak bizonyos feltételek mellett használhatók a kobalt meghatározására is. A kobalt meghatározása ammoniás oldatban jó eredményeket ad, ha 1.35 volt katódpotenciál mellett történik a leválasztás. A kimosást árammegszakítás nélkül kell végezni. Az oxálsavas oldatból végzett leválasztás nem pontos. A kobalt és zink elválasztása ammoniás oldatban, Na_2SO_3 jelenlétében, nem lehetséges; ellenben ammoniás oldatban, 1.35 volt katódpotenciál esetében, a két fém közelítően elválasztható.

(*Bull. Soc. Chim. Belg.* 23. 383.)

Pozitív ólomakkumulátorlemezek gyors formálása. *Just G.*, *Askenasy P.* és *Mitrofanow G.* A pozitív lemezek kapacitása növekedik, ha a kénsavhoz a formálásnál chlorátot, vagy nitrátot alkalmazunk. A nitrát mennyiségének fokozásával a kapacitás tetemesen növekedik, de az ólom-superoxid tartóssága a sima lemezekén csökken és $PbSO_4$ is keletkezik. Legjobb elektrolit 30 g. KNO_3 és 218 g. H_2SO_4 egy literben. Nagyfelületű lemezekén a peroxidréteg tartóssága kielégítő.

(*Zeitschr. f. Elektrochem.* 15. 872.)

* Wiener Monatshefte, 11. 238.

** Zeitschrift für Farben- u. Textilchemie, I. 599.

A túlfeszültség organikus oldószerekben. Carrara G. A túlfeszültség nemcsak az elektród anyagától, hanem valószínűleg az oldószer-től is függ. Szerző kénsavnak és káliumhydroxidnak normál aethylalkoholos és methylalkoholos oldatát vizsgálta. A görbék törése nem elég éles s ezért a bomlásfeszültség pontosan nem határozható meg. Általában alkoholban kisebb a túlfeszültség, mint vizes oldatban. Az oldószert anyagának a túlfeszültségre való hatásával magyarázható meg némely savnak anomális viselkedése nem vizes oldatban a fémekre.

(*Zeitschrift f. phys. Chem.* 69. Arrhenius-Festband, 75.)

A sósav elektrolizise. Pfleiderer G. Ha sósavat platinaanóddal elektrolizálunk, az anód lassanként megváltozik, a mi a feszültségnek 0.5 voltal való emelkedésében nyilvánul. Ennek oka valószínűleg egy oxidrétegnek keletkezése. Észrevehető oxigénfejlődés csak akkor látható, ha az anódon ilyen oxidréteg van. A tüneteknek magyarázata a túlfeszültségre vezethető vissza.

(*Zeitschr. f. phys. Chem.* 68. 49.)

A 2-nitrotoluol-4-sulfochlorid elektrolitikus redukciója. Fichter Fr. Bernouilli W. Aromás sulfochloridoknak elektrolitikus redukciója által sulfinsavakhoz és mercaptánokhoz juthatunk. A reakció legsimábban a nitrószármazékoknál megy végbe, mert ezek előbb amidóvegyületekké redukálódnak, melyek könnyen oldhatók. A 2-nitrotoluol-4-sulfochloridot alkohol és tömény kénsav elegyében osztották szét és a folyadékot, a katódtérül szolgáló agyagcellában, állandóan keverték. Katódul lyukas ólomhenger, anódul ólomkigyócső szolgált, melyben hideg víz keringett. Anódfolyadék 2 n. kénsav, áramsűrűség 7 amp. dm.²-ként. Végtérmekekül 2-aminotolyl-4-mercaptan keletkezett; levegőn a folyadékból a 2-aminotolyl-4-diszulfid kénsavas sója (CH₃. C₆H₃. (NH₂). S. S. (NH₂). C₆H₃. CH₃, H₂SO₄) váltott le fehér csapadék alakjában.

(*Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 42. 4308.)

Gyógyszerészeti chemia.

Rovatvezető: Széll László.

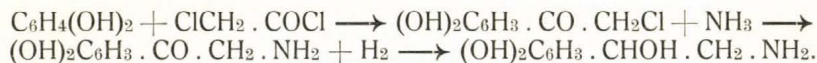
Néhány vonadék alkaloidtartalmának ingadozásáról. Fricotel Jean. Ribaut megfigyeléseivel egyezően szerző is észlelte, hogy a francia gyógyszerkönyv szerint készült néhány vonadék alkaloidtartalma állás közben csökkenni szokott. Ez értékvesztés azonban nemcsak a solanaceák vonadékaira szorítkozik, hanem a cicuta-, aconitum- és opiumvonadékokra is kiterjed. A lágy vonadékokban az alkaloidok lassan elbomlanak, akár nyitott, akár jól zárt edényben tartjuk is el őket. A tisztított nedvekből előállított, valamint a belladonna-gyökérből és a hyosciamus-magból előállított vonadékokban az alkaloidok bomlását még a vonadék víztartalmának gyarapodása is elősegíti, úgy hogy e vonadékok értéke már friss állapotban is nemsokára csökken. A datura- és cicuta-magvak kivonatainál ellenben az értékcsökkenés szabályos lefolyású, minthogy a víztartalom ingadozásai elenyészők. Másrészt a jelenséget az aconitum és opiumvonadékoknál eleinte az hátráltatja, hogy ezeknek víztartalma az első időben apadóban van. A száraz vonadékokban az alkaloidoknak ilyenmő bomlását nem tapasztalták.

(*Bull. d. Sciences Pharmacol.* 15. 687—91.)

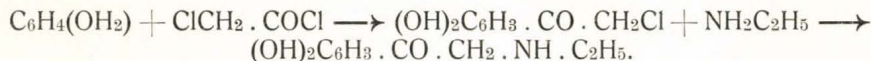
Aspirin és acidum acetylosalicylicum. Höst Madsen E. E készítmények gyakrabban bebizonyult különböző élettani hatásától indítatva, szerző a Beyer-féle aspirint és egy másik czég acidum acetylosalicylicumát összehasonlítólág megvizsgálta. Mindkét készítmény szintelen por; az aspirin selyemfényű pikkelyekből, az acetylsalicylsav apró tükből áll. 20⁰/₀-os borszeszből való átkristályosításra mindkét készítmény mikroszkóp alatt ugyanazon széles hasáboknak, vagy oszlopoknak látszott. Forró chloroformból selyemfényű kristályok váltak ki. Mindkét gyógyszer kevés szerves vegyületű chlórt tartalmaz s vaschloridoldattal csak melegítés után színeződik, míg a Milton-féle kémszerrel, melegítésre narancsszint ölt. Mindkettő elemzési adatai közelítőleg egyenlők. Az aspirin, ellentétben az acetylsalicylsavval, melegítéssel szárítva, nem zsugorodik össze; 97⁰-on indul meg bomlása, a mely az acetylsalicylsavnál erősebb. Az olvadáspont eltérő adatai az olvadást megelőző részleges bomlással magyarázhatók. (Pharm. Ztg. 54. 209—10.)

Mandolagyurma és mandolatejpasztillák. Utz F. A münchen-thalkircheneri Andrae-féle gyár mandolamasszájának összetétele a következő volt: nedvesség 9·91⁰/₀, zsír 26·63⁰/₀, zsirtól mentes száraz anyag 63·46⁰/₀, ásványi anyag 1·27⁰/₀, nádcukor 15·0⁰/₀, tejcukor 15·77⁰/₀. A zsír refrakciójá 1·4806, és sem a Kreis-féle, sem a Bellier-féle reakciót nem adta. A további vizsgálatból kiderült, hogy a készítmény se barackmaggal, se liszttel, se kókuszdióval nincs hamisítva. A belőle készült mandolatejpasztillákban 2·31⁰/₀ nedvesség, 23·96⁰/₀ zsír, 73·73⁰/₀ zsirtól mentes száraz anyag, 0·98⁰/₀ ásványi anyag, 19·49⁰/₀ nádcukor s 19·51⁰/₀ tejcukor volt. Hamisító anyagok ebben sem voltak kimutathatók s a zsír vizsgálata is ugyanazon eredményekhez vezetett, mint a gyurmánál. A pasztillákból előállított mandolatej kellemes ízű s nem karczó, mint a közönséges úton előállított mandolatej. (Pharm. Centralhalle 49. 1038—39.)

Fontos újabb gyógyszerek. Zernik F. *Autoform.* Az autanhoz hasonló fertőtlenítő szer, melyből formaldehydgáz szabadul fel akkor, ha káliumpermanganát hat festoformra, azaz nátronszappannal szilárdított formaldehyddalatra. A hatás a legkifogástalanabb, ha a káliumpermanganát, festoform és víz egyenlő mennyiségekben hatnak egymásra. — *Phenostat.* Diphenyloxalsavaeterből álló karbolsavtabletták. — *Radiogen.* Radioactiv iszap, a mely rheumás bántalmak ellen részben közvetlenül külsőleg, részben a belőle emanatorokban előállított *aqua radiogeni* alakjában úgy külsőleg, valamint belsőleg használható. — *Acoïn-olaj.* 1⁰/₀-os arachis-olajos oldata a szabad acoïn-bázisnak, melyet előzőleg borszeszszel s más oldószerekkel szabad zsírsavaitól megtisztítanak. — *Physostal.* Physostigmin-olaj. — *Arterenol,* aminoethanolpyrocatechin (OH)₂C₆H₃.CHOH.CH₂.NH₂. A 191 fokon olvadó vegyület keletkezésének menete:



— *Homorenon.* A suprarenin aethylhomológjának megfelelő ketónszármazék: (OH)₂C₆H₃.CO.CH₂.NH.C₂H₅. A 185⁰-on olvadó vegyület előállításának egyenlete:



— *Digipuratum*. Folyékony digitalisvonadékból készül, a melyet tejczukorral szilárdítanak. Állítólag az összes gyógyításra értékes digitalis-alkotórészeket természetes arányukban tartalmazza, menten a levelek hatástalan alkotórészeitől. — *Diaczellóz*. Agar-agarból készített porszerű hemiczellulóz-készítmény; világossárga színű, közömbös hatású. Hideg vízben nehezen oldódik s oldata ragacsos, malátaszagú és ízű folyadék. — *Albanon*. Nagyon enyhe hashajtószer, mely phosphorborkősavnak magnesiumsója. A magnesium mennyisége 12⁰/₀. — *Tanargan*. Tannin, ezüst és fehérje vegyülete. Úgy állítják elő, hogy vizes fehérjeoldatot tannin, továbbá ezüstnitrát vizes oldatával elegyítik s a folyadékot addig hagyják átszüremkedő nappali világosságon, míg a csapadék szürkésfekete színt ölt. A készítmény 11⁰/₀ ezüstöt tartalmaz. — *Arsacetin*. A p-aminophenilarsinsavas nátrium ez acetyl-származéka fehér por, mely hideg vízben 10⁰/₀-nyi, forró vízben 30⁰/₀-nyi mennyiségben oldható; oldatai sterilizálhatók. A készítmény azonos az acetylatoxyllal. — *Soamin*. Angliából származó készítmény, mely öt molekula kristályvizet tartalmazó arsanilsavas nátrium. — *Kharsin*. Az atoxylnak megfelelő m-toluidinszármazék: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{AsO}_3\text{Na} + 3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. — *Orsudan*. Az arsacetinnak megfelelő m-toluidinszármazék: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{AsO}_3\text{Na}$.
(Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 89—116.)

Fluidglycerátok. Beringer M. George. A fluidglycerátok a galenikus készítmények új csoportját alkotják. A fluidvonadékokhoz hasonlóan úgy állítják elő őket, hogy a droguából 100 g.-ot esetleg sav, vagy lúg jelenlétében, 50 cm³ gliczerinnel s 150 cm³ vízzel éztatják, majd chloroformmal tökéletesen kioldják. 1 cm³ készítmény 1 g. droguával egyenlő értékű.
(Pharm. Review 26. 321—25.)

Organikus chemia.

Rovatvezető: *Bittó Béla*.

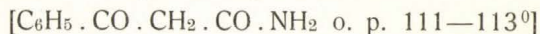
Módszer a nem helyettesített β -ketonsavamidok szintézisére.
Moureu Ch. és Lazennee J. Az alifás acetylenamidoknak alkoholos oldata másodrendű aminekkel, különösen piperidinnel, visszacsepegő hűtőlombikban hevítve, a β -ketonsavamidok keletkezése mellett hidratálható. Ekkép az amylopropionsavamid simán caprocyacetamidá



a hexylpropionsavamid heptylacetamidá



a phenylpropionsavamid végül benzoyl acetamidá



alakul át. Ez átalakulás az alifás acetylenamidoknál aránylag könnyen, egy pár csepp piperidin hatására is végbement, ellenben nehezebben ment a phenylpropionsavamidnál, minthogy ekkor a hidratáláshoz molekuláris mennyiségű piperidinre volt szükség. Szerzők véleménye szerint átménetileg az acetylenamid és piperidin kondenzációs terméke keletkezik, melyet a phenylpropionsavamidval dolgozva, leválasztaniok is sikerült. E részben az eredeti közlemény bővebb adataira utalunk.
(Compt. rend. 144, 806—808.)

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi március hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolli*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

Alföldy, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

Állattani közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Almásy, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

Andorko, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

Bartal, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

Bereczki, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.

Bergét, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor. — Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

Botanikai közlemények, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.

Bozóky, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

Buchböck, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

Chemiai Folyóirat, 1895—1909, évfolyamonként 10—6 kor.

Chernel, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzeve 40—15 kor., vázsonkötésben 3 részben 18 kor., félbőr-kötésben 3 részben 21 kor.

Csopey-Kuppis, A viláfgalaglom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

Daday, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

Darwin G. H., A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

De Candolle, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.

Emlékkönyv, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

Entz, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

Felletár-Jahn, Törvénykezési chemia. 6—2 kor.

Filarszky, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

Freycinet, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.

Graber, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

Guillemin, A mágnesség és elektromosság 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.

Hartmann, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

Hegyfoky, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

Héjas, A zivatatok Magyarországon. 4—2 kor.

Heller, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

Herman, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

Houzeau, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

Ilosvay, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

Inkey, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

Kalecsinszky, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

Klug, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

Kohaut, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

Kosutány, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.


Kurländer, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezéseken. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A péterváradí hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel táblával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
— Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigetegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, cukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 10. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímezett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia”, Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzeshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó iveit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály ülésait (a nyári szünidő kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Ilósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a múgyetem új chemiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. NOVEMBER

XVI. ÉVFOLYAM. 11. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| Az elegyek fagyásjelenségeiről, telített zsírsav és vízelegyek kapcsán. Irta: <i>Balló Rezső (Vége)</i> | 161 |
| A réz, a vas és az ólom mennyiségi meghatározása elektrolízis segítségével. Irta: <i>Misner Rudolf</i> | 169 |
| A kereskedelmi azolitminről. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 170 |
| A bróm és hangyasav egymásra hatásának mechanizmusa vizes oldatban. Irta: <i>Bognár Gusztáv</i> | 172 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|--|-----|
| A dehydracetsav izomer átalakulásáról. — Chemiai fényhatások. — Megjegyzések a borókaolajról. — Mi a borókaolaj? | 175 |
| A histidin megbontásáról és szerkezetéről. — Az alifás diazoszénhidrogének hatásáról a cyánra és származékaira. — Javított módszer alkyl-chloridok előállítására | 176 |

MELLÉKLET:

| | |
|--|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> | 193—208 |
|--|---------|

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. NOVEMBER.

11. FÜZET.

Az elegyek fagyásjelenségeiről, telített zsírsav és vízelegyek kapcsán.

Irta: *Balló Rezső.*

(Vége.)

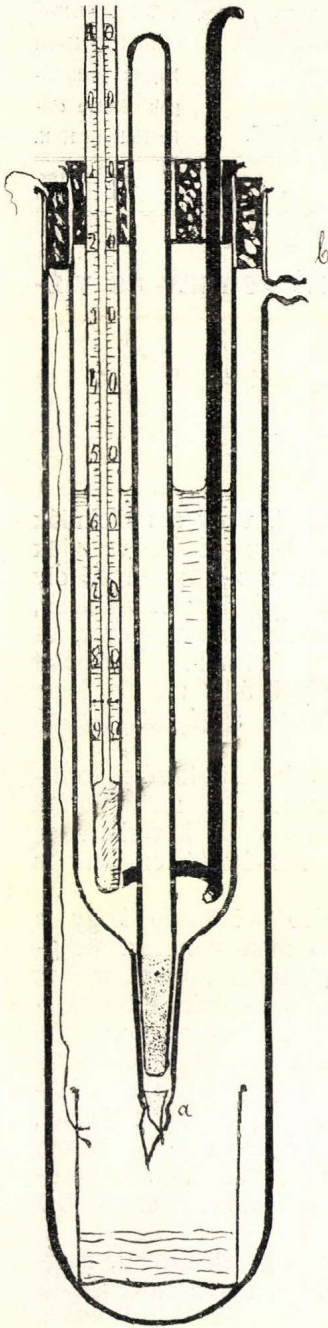
II. Kísérleti rész.

Az oldatok rendellenes fagyáspontcsökkenését, vagy a molekulák nagyságának változására, vagy a szilárd elegyek képződésére vezetjük vissza. Hogy vajjon egyes esetekben az utóbbi ok visz-e szerepet, oly módon dönthetjük el, hogy megvizsgáljuk a kifagyó jég összetételét, mert ez csak abban az esetben tartalmazhatja mind a két összetevőt, ha azok szilárd elegyet, vagy kettőszerű vegyületet alkotnak. A vizsgálat azonban csak akkor döntő erejű, ha az egyensúly beállta után a jeget az oldattól tökéletesen elkülönítjük, mert különben a jéghez tapadó oldat könnyen tévútra vezethet.

Kísérleteimnél a fõgondot az említett feltételek teljesítésére fordítottam. Ez okból oly fagyasztókészüléket használtam, a mely módot nyújtott, hogy a kifagyott jeget az anyalúggal ne csak keverhessem, hanem a lehetőleg állandósított egyensúlyi hőmérsékleten el is választthassam.

A készüléket a 13. rajz tünteti fel. A rajzból látható, hogy a tulajdonképpeni fagyasztó-edény bővebb üvegburokban van. Az üvegburokra, nyitott vége mellett, rövidke üvegcsövet (*b*) forrasztottam, melyet a kísérlet alatt gummicsővel zártam el. Jól záró dugó erősíti a burokba a fagyasztó-edényt. Az edény alsó vége nem zárt, hanem vékony csőbe megy át. A vékony csőbe jól köszörült üvegdugó illik, melynek szára oly hosszú, hogy jóval ki ér a készülék szája fölé. A dugó alatt a hirtelen összeszűkülött üvegcsőbe kicsike kis fölcserke (*a*) foglal helyet, melyben üveggyapot-szűrő van. A fagyasztó-edény száját pedig három furatú parafadugó zárja el. A középső nyíláson az üvegdugó, a jobb-oldalin üvegpálczából készült keverőszára áll ki. A baloldali furatba 0.1 fokig pontos hőmérő illik.

A kísérletet oly módon végeztem, hogy az előre elkészített, meghatározott összetételű folyadékelegyből 50—60 g.-t a fagyasztó-edénybe öntöttem. Ezután az egész készüléket a hűtő keverékbe helyeztem. A hűtő keverék az elegy fagyáspontjának megfelelően jégből, jég és só, jég és kristályos calciumchlorid keverékéből, vagy pedig szilárd



13. rajz.

szénsavból állott. Az elegy lassan hült le a fagyás hőmérsékletéig. A folytonos keverés folytán apró kristályok alakjában kifagyó jég nem állhatott össze és így lehetőleg megakadályoztam, hogy nagyobb mennyiségű anyalúgot zárjon be. Elegendő jég (6—8 g) kifagyása után még legalább is félóraig érintkeztek a kristályok az anyalúggal. Közben néhány percre abba hagytam a keverést, hogy a nyugvó jég helyzetéből megállapítsam az oldathoz viszonyított fajsúlyát és külsőjét. Ismételt keverés után a fagyasztó-edényt egy-két pillanatra kiemeltem, hogy a drótra erősített kis gyűjtő-edényt a készülékbe elhelyezhessem. A visszatett készülékbe a dugót kis mértékben felemelve, az anyalúg a vékony csövön át az edénykébe folyhatott. A kristályok, ha esetleg az üveg dugó mellett leszaladtak, a tölcserke üveggyapotján fennakadtak. Az első néhány köbczimentimétert, az edényke kiöblítése után, rendszerint elöntöttem, hogy azok esetleg az eleinte még nem eléggé összeállott üveggyapoton átment láthatatlan kicsinységű kristályokról lefolyt oldat összetételét meg ne hamisíthassák. Az oldat teljes lefolyása és az edényke kivétele után, a fagyasztó-edényt mérsékelten centrifugáltam, hogy a kristályokhoz tapadt oldat, a vékony csőbe gyűljön össze, a mit onnan a burok oldalcsövéhez kapcsolt légszívó segítségével szívtam le. Ennek megtörténte után a fagyasztó-edényt kivettem és kb. $1-1\frac{1}{2}$ g. jeget megolvastottam. Az így előállított folyadékkal a jeget leöblítettem, majd centrifugálás után a folyadékot leszívtam. Az öblítést még vagy 2—3-szor ismételtam az olvadékot azonban már csak centrifugálással távolítottam el, hogy a szivattás közben átfutó levegőből víz a hideg jégre le ne csapódhassék, mert ez az összetételt ugyancsak megváltoztatta volna. Ily módon a szilárd fázisból kb. 2 g.-nyi anyagom maradt az elemzés céljaira. Nem igen hiszem, hogy ennél tökéletesebben lehetne a szilárd kristályokat az oldattól elválasztani, mert hiszen a kristályokról saját anyagukkal mostam le az anyalúgot.

Tudom, hogy az ily módon végzett kísérletet kifogások érhetik. Kifogások közül talán egyik legszármottevőbb, hogy az alig 50—60 grammnyi oldatból 6—8 g. jeget

választottam le, a mi az egyensúlyt meglehetősen eltolja. Azonban, ha szem előtt tartjuk, hogy az oldat összetételét a kísérlet előtt is meghatároztam, a jég pedig kb. középértéket adja, módunkban áll e hibát számításokkal javítani. A kísérletet pedig nagyobb tömegekkel nem végezhettem, mert a hangyasav $-40-50^{\circ}$ -nál fagyó elegyeinél már így is 7—8 óra hosszat tartott egy-egy kísérlet. Ennél sokkal nagyobb eltérést okoz azonban egy más körülmény, melyre tekintve az elválasztás gondosságát, nem is igen gondolnánk. Nevezetesen, daczára a gondos elválasztásnak, a jéghez még mindig aránylag nagy mennyiségű oldat tapad, miről az eczetsav és vízelegyeknél győződtem meg, melyeknél bizonyos fogás alkalmazásával sikerült a jéghez tapadt oldatot meghatároznom. A meghatározásnak eredménye, hogy a leggondosabb elválasztásnak daczára a kristályokhoz egyenletesen 15—20% oldat tapadt. A hozzá tapadt oldat mennyisége oly egyenletes, hogy a szilárd fázis izothermájában egyáltalán nem okoz ugrásszerű, rendszertelen változásokat, hanem csak egyenletes fokozottságú elhajlást, úgy hogy nem is tűnik fel. Elgondolhatjuk, hogy a régi (pl. KNO_3 és TlNO_3 -ra vonatkozó van E y k-féle) kísérletek, melyeknél az anyalúgot rendszerint egyszerűen csak leszívták, az elegykristályok összetétele gyanánt, mily hamis adatot adtak.

Ezek után áttérek kísérleteim eredményének közlésére. Kísérleteimet a legtisztább, külön e célra hozatott Kahlbaum és Merck-féle savakkal és kiforralt desztillált vízzel végeztem. A fagyáspontot hitelesített toluol 0.5° -os osztályzatra osztott hőmérővel mértem. A folyékony elegy összetételét fagyás előtt is megállapítottam. A meghatározásokat a savak tartalmától függőleg kb. $0.05-0.3$ n., de természetesen pontosan ismert titerű káliklúggal, oly módon végeztem, hogy Erlenmayer-féle lombikban, phenolphthaleinnel indikált vízbe, elemzőmérlegen mértem le az anyagot.

A kísérletek eredményét táblázatokban és grafikonokban közlöm. A táblázatokban a folyékony elegy savtartalmának sorrendjében közlöm az adatokat súly- és g. molekula-százalékokban. A grafikonokat az általános részben használtaknak megfelelően oly módon szerkesztettem, hogy az abszcissa-tengelyre a mol.-%-ban kifejezett összetételt, az ordináta tengelyre pedig a hőmérsékletét mértem, úgy hogy a ceppfolyós és szilárd fázis görbéjét összekötő vízszintes metszőpontjai mindig a magasságnak megfelelő hőmérsékleten lehetséges egyensúly két fázisának összetételét adják.

Az eczetsav és a víz elegyei.

A 4 sav vizes elegyei között az eczetsavéval foglalkoztak legtöbben és legtöbbet. Meghatározták az elegyek fajsúlyát különböző hőmérsékleten, továbbá forráspontját és fagyáspontját. Így csak fagyáspontok meghatározásával foglalkoztak: Archenius,¹ Jones,² Abbe,³ Roloff,⁴ Dahms,⁵ Lommis,⁶ de Coppet,⁷ Hausrath,⁸ Roth,⁹ Jonnes és Murray,¹⁰ Netzasek¹¹ és Bennesch.¹² A nagy érdeklődést azzal magyarázhatjuk, hogy az eczetsav vizes „oldata” a

¹⁻¹² 1888. évtől kezdve a Zeitschr. f. phys. Chem., Ann. phys., Wied. Ann., Amer. Chem. Journ., Bericht d. Wien. Akad. folyóiratokban jelentek meg.

legelsők egyike, melyen a fagyás- pontcsökkenés törvényének alkalmazását megkísérelték, de attól nagymértékű eltérést mutatott. Az eltérések okát keresendő, újból és újból meghatározták a fagyáspontokat, majd a többi fizikai állandók vizsgálatával akarták az eltérés nyitját megtalálni. A vizsgálatok mind érdekesebb színben tüntették fel ezt az anyagpárt. A rendellenes viselkedés magyarázatát Ramsay és Schields¹³ a folyadékok molekuláinak nagyságára vonatkozó vizsgálataiban vélték megtalálni, melyekből kitűnt, hogy mind a víz, mind az eczetsav anomál folyadék, a mennyiben többszörös (3—4- szeres) komplex molekulákat alkotnak. Jones és Murray, legutóbb Bennesch ki is számították a Van't Hoff törvényétől való eltérés alapján, az *asszociáció fokát*. Az *utóbbi leghatározotabban ki is mondja*, hogy az eltérések oka egyedül csak az asszociáció.

Tekintve a közérdeklődést, melyet az eczetsav iránt tanusítottak, kísérleteimet különös gonddal végeztem. Minden elképzelhető tévedést megelőzendő, a Bilfert-féle műfogás alkalmazásával, a jéghez tapadt oldatot is meghatároztam. A műfogás lényege, hogy az elegyhez, oly harmadik anyagot, ú. n. indikátort keverünk, mely se az egyik, se a másik összetevővel nem alkot elegykristályt, úgy hogy a kristályokban csak a hozzájuk tapadt oldat révén találhatjuk. Ha már most az elegykristálylyal egyensúlyt tartó folyadék indikátortartalmát ismerjük, a jégben pedig meghatározzuk, utóbbi adatból kiszámíthatjuk a kristályokhoz tapadó oldat mennyiségét. Az eczetsav és vizelegy esetében még legjobbnak az eczetsavas báriumot találtam. A bárium ugyanis nagy pontossággal határozható meg, a mi a csekély mennyiségeket tekintve, elsődrendű fontosságú.

Az eczetsavra vonatkozó adatok táblázatába külön rovatot illesztettem, melyben az indikátor segítségével meghatározott tiszta kristályok összetételét jegyeztem. A grafikonban pedig ez adatokat eredményes vonal köti össze. (Lásd az I. táblázatot.)

A grafikonot megtekintve, láthatjuk, hogy szilárd fázis izothermája 2—2 darabra tagolódik széjjel, miből következik, hogy négyféle elegykristály keletkezik. Az izothermából vont következtetésemet megerősítik a jég fajsúlyára vonatkozó észleléseim is. Az α típusú elegykristályok 0—40 súlysúlyalékos töménységű oldatból, 0—12°-nyi hőmérsékleten váltak le, az oldatnál jóval kisebb fajsúlyúak, minthogy kiválás után rögtön felemelkedtek a folyadék felszínére. A β típusú kristályok 40—50%-os oldatból —12°-tól egész eutektikus pont hőmérsékletéig (—26·5°) válnak le, az oldathoz viszonyított fajsúlyuk egyenlő, vagy csak kevéssel kisebb, mert lebegnek. A kryoponton túl szintén kétféle kristálytípust találunk, az egyik (γ) 59—77%-os, a másik (δ) 77—100% oldatból, —26·5—9°, illetve —9—+16°-nyi hőmérséklet között. A fajsúlyban is megtaláljuk a megfelelő különbségeket, a mennyiben a δ típusú kristályok fajsúlyja jóval, a γ típusúaké kevésbé nagyobb mint az oldaté. A kiváltott kristályok alakjában is különbségeket találtam. Így például a δ típusú kristályok inkább egyirányban megnyúlt tű-, a γ pedig főleg lemezalakú képződményekből állottak.

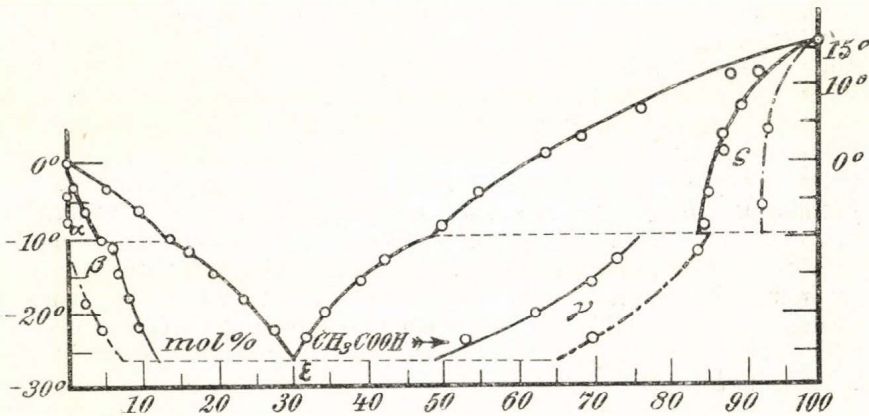
Az elegykristályok összetételének határértékeit nem adhatom meg,

¹³ Zeitschr. f. phys. Chem. 12.

I. táblázat.

Ecetsavra vonatkozó kísérletek adatai.

| A kísérlet sorszáma | Az elegykristály- oldatra vonatkozó fajtsúlya | Fagyás- pont | Súly % | | | Mol % | | A Biljert-féle fogás révén talált kristályösszetételek | | | Megjegyzések |
|---------------------|--|-----------------|--------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|--|-----------|----------|--------------|
| | | | Fagyás előtt | Fagyás után | | Fagyás után | | E kísér- letek fagy- pontjai | Súly % | Mol % | |
| | | | | oldat | elegy- kristály | oldat | elegy- kristály | | | | |
| 1. | A kristá- lyok súlya az oldat- nál jóval kiseb- b | - 3·6 | 13·77 | 15·92 | 2·82 | 5·37 | 0·86 | - 4·3 | 0·11 | 0·03 | α |
| 2. | | - 6·5 | 22·8 | 25·6 | 7·69 | 9·36 | 2·44 | - 8·0 | 0·267 | 0·08 | |
| 3. | | -10·5 | 31·9 | 34·80 | 14·85 | 13·80 | 2·97 | | | | |
| 4. | A kristályok fajtsúlya közel áll az oldat- hoz | -11·75 | 36·56 | 39·38 | 17·86 | 16·31 | 6·12 | | | | β |
| 5. | | -15·0 | 40·94 | 44·31 | 19·04 | 19·27 | 6·61 | | | | |
| 6. | | -18·25 | 46·81 | 50·63 | 22·87 | 23·52 | 8·18 | -18·5 | 7·34 | 2·323 | |
| 7. | | -22·0 | 51·24 | 55·93 | 25·87 | 27·57 | 9·48 | -22·0 | 14·44 | 4·82 | |
| 8. | A kristályok fajtsúlya alig nagyobb az oldaténál. | -23·2 | 62·7 | 60·87 | 78·96 | 31·82 | 52·97 | -23·5 | 88·63 | 70·04 | γ |
| 9. | | -20·0 | 65·4 | 63·72 | 84·60 | 34·51 | 62·23 | | | | |
| 10. | | -16·0 | 69·65 | 68·39 | 88·60 | 39·36 | 69·98 | | | | |
| 11. | | -13·0 | 72·1 | 71·1 | 90·5 | 42·46 | 73·08 | -12·0 | 94·26 | 83·97 | |
| 12. | A kristályok fajtsúlya jóval nagyobb az oldaténál. | - 8·75 | 77·76 | 76·86 | 94·76 | 49·91 | 84·44 | - 6·0 | 97·73 | 92·81 | δ |
| 13. | | - 4·0 | 82·0 | 80·36 | 95·50 | 55·11 | 85·20 | | | | |
| 14. | | + 1·0 | 86·71 | 85·44 | 95·68 | 63·72 | 86·92 | | | | |
| 15. | | + 3·5 | 89·07 | 87·91 | 95·81 | 68·57 | 87·28 | + 4·0 | 97·82 | 93·08 | |
| 16. | | + 7·0 | 91·85 | 91·46 | 96·6 | 76·26 | 89·50 | | | | |
| 17. | +11·6 | 96·31 | 96·24 | 97·51 | 88·48 | 92·16 | | | | | |



14. ra.

mert a mint az adatokból látható, az egyszerű elválasztás mellett minden esetben tapadt annyi (15—20%) oldat a kristályokhoz, hogy elméleti számításokra az adatokat alkalmatlanná tegye; a Biljert-féle fogások segítségével talált adatok elegendők ugyan arra, hogy az elegykristály keletkezését igazolják, de sokkal kisebb számúak, semhogy akár extrapolációval is megállapíthassuk a végérvényes határ értékét.

A hangyasav, a propionsav és a normális vajsav vizes elegyei.

E 3 sav vizes elegyeire vonatkozó vizsgálatok eredményeivel csak röviden foglalkozom és főleg oly megjegyzésekkel kísérem, melyek a következő vizsgálatoknál tájékozásul szolgálhatnak.

Való, hogy mind a 3 sav a vízzel elegykristályokat alkot. A hangyasav az ecetsavhoz teljesen hasonló módon viselkedik, úgy hogy semmi különös megjegyzésre nincs szükség.

* * *

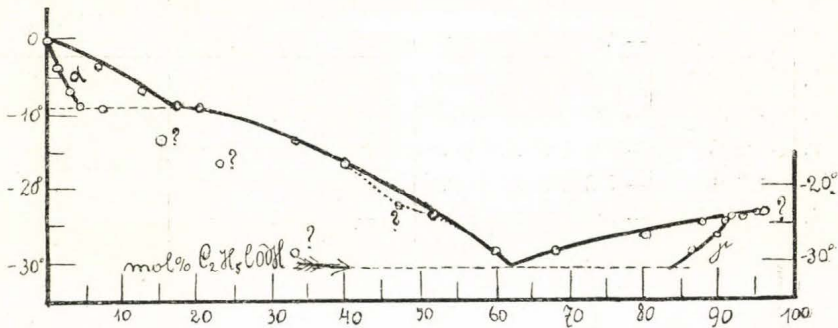
A propionsav és a normális vajsav viselkedése azonban rendkívül érdekes. Ezeknél közlöm az adatokat is, mert az elsőknek adják meg a teljes olvadásgörbét. A propionsav eutektikus hőmérséklete -29° , 87 százalékos savtartalom mellett. A 0° — 87° savtartalmú folyadékból kétféle elegykristály válik le. Az egyik lemezalakú és az oldatnál jóval kisebb faj súlyú, 0 — 47° -os oldatból 0° és 8.7° -nyi hőmérséklet között válik le. A második típus az, mely 47 — 87° -os oldatból válik le, oly apró por-szemű túalakú kristálykák, melyeket egyáltalán nem lehet az oldattól elkülöníteni. Az elválasztást még az is megnehezíti, hogy a kristályok fajszálya közel áll az anyalúgéhoz, úgy hogy még hosszas állás után is csak lebegnek. Ez okból a β típusú kristályokra vonatkozó adatokat nem is közlöm mind, a rajzban pedig nem is kötöttem össze ível az adatokat. A propionsav érdekes viselkedése azonban csak most következik. Az eutektikus ponton túl keletkező kristályok szép tűk, melyek, ha nyugodtan válnak le, nagyon szép rózsákká csoportosulnak. A jég savtartalma természetesen nagyobb. A 98.66° -os oldatból kiváló kristályok savtartalma azonban kisebb, mert a kivált jégben csak 97.83° sav van. Ez a feltűnő eredmény nem elemzési hiba, bizonyítja ezt az, hogy a párhuzamos meghatározások 0.06° -on belül egyeznek, de bizonyítja az is, hogy kifagyás után az oldat savtartalma szaporodott, a mennyiben 98.66° -ról 98.81° -ra emelkedett. A következő adat szintén e mellett bizonyít. E sajátságos jelenséget csakis kettösszerű hidrat keletkezésével magyarázhatjuk. A hidrat összetétele valószínűleg $H_2O + 11C_2H_5COOH$ volna. Kettösső keletkezésekor valószínűleg még egy eutektikus pont jelentkezik. *Hangsúlyozom, hogy az elmondottak csak következtetések*, melyeket még a fagyáspontváltozásokkal sem támogathatok, mert az eszközeim nem voltak alkalmasak ily kis egységekre észlelésére. Külön, ily irányú kísérleteket nem végezhettem. E feltevést csakis rendkívüli óvatossággal, legalább is $\frac{1}{100}$ foknyi pontossággal végzett kísérletek igazolhatják, minthogy az egész csak néhány tized százaléknyi koncentrációváltozás körül forog.

A propionsav és a víz elegyekre vonatkozó adatokat a következő táblázatban mutatom be.

II. táblázat.

Propionsavra vonatkozó kísérletek adatai.

| A kísérlet sorszáma | Az elegy-kristály-oidatra vonatkoztatott fajsúlya | Fagyáspont | Súly % | | | Mol % | | Megjegyzések |
|---------------------|--|------------|--------------|-------------|----------------|-------------|----------------|---|
| | | | Fagyás előtt | Fagyás után | | Fagyás után | | |
| | | | | oidat | elegy-kristály | oidat | elegy-kristály | |
| 1. | A kristályok fajsúlya az oldatnál sokkal kisebb | - 3·4 | 20·33 | 22·67 | 5·19 | 6·65 | 1·32 | } Lemezes kristályok |
| 2. | | - 6·5 | 33·63 | 37·64 | 11·77 | 12·80 | 3·14 | |
| 3. | | - 8·5 | 42·22 | 46·65 | 16·29 | 17·54 | 7·52 | |
| 4. | A kristályok fajsúlya közel áll az oldatéhoz, nem igen állanak össze | - 8·8 | 49·37 | 51·73 | 27·76 | 20·68 | 7·77 | } Tüalaku kristályok |
| 5. | | -10·0 | 57·37 | 58·54 | * | 25·78 | * | |
| 6. | A kristályok közet áll az oldatéhoz, nem igen állanak össze | -13·6 | 64·61 | 67·20 | 43·51 (?) | 33·26 | 15·78 (?) | } Porszerű kristályok, melyeket nehezen (?), vagy egyáltalán nem lehetett az anyalúgtól teljesen elkülöníteni |
| 7. | | -16·7 | 70·14 | 73·55 | 55·43 (?) | 40·35 | 23·22 | |
| 8. | | -23·7 | 78·85 | 81·40 | * | 51·57 | * | |
| 9. | | -28·3 | 84·82 | 86·47 | 67·40 | 60·86 | 33·48 | |
| Eutektikum | | | | | | | | |
| 10. | A kristályok fajsúlya sokkal kevessebb mint az oldaté | -28·2 | 90·62 | 89·87 | 96·33 | 68·33 | 86·46 | } Anagyon szép tükből álló kristálycso. (rózsák) } A jég kásás |
| 11. | | -26·7 | 95·08 | 94·39 | 97·44 | 80·35 | 90·27 | |
| 12. | | -24·8 | 97·15 | 96·77 | 97·75 | 87·9 | 91·35 | |
| 13. | | -23·6 | 98·66 | 98·813 | 97·834 | 95·29 | 91·66 | |
| 14. | | -23·5 | 98·96 | 99·00 | 98·27 (?) | 96·01 | 93·26 (?) | A valószínű, $1H_2O + 11C_2H_5COOH$ összetételű hidrat. (?) Az elválasztás nem tökéletes |



15. rajz. Propionsav.

A normális vajsav és vízelegyek egyensúlyi viszonyai viszont azért érdekesek, mert a két anyag már folyékony állapotban sem elegyedik minden arányban. Körülbelül 33·5%-os oldatnál tapasztaltam, hogy a fagyás hőmérsékletére (-1·7°) hűlve, elvesztette átlátszóságát. Hasonló jelenséget tapasztaltam a 40·28%, valamint az 54·11%-os oldatnál,

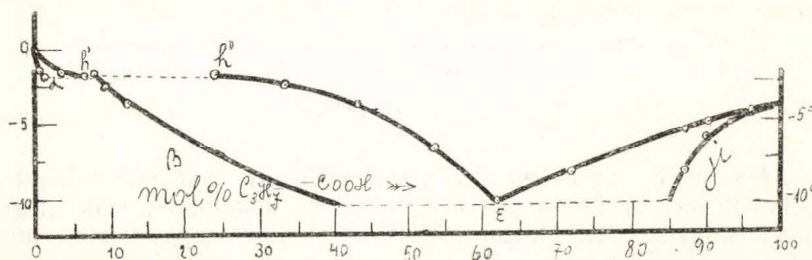
melyeknek fagyáspontja ugyancsak -1.7 körül van. A 58.68% -os oldat azonban bár még -1.7° -nál fagy, már nem veszette el átlátszóságát. A kritikus koncentráción kívül levő oldatokból pedig különböző habitusú kristályok váltak le. A 12.64 és 25.58% -os oldatból levált kristályegyének nagyon szép tűkben válnak le, melyek az anyalúgnál jóval kisebb fajsúlyúak, ellentétben a többi (58.68 — 88.91% -os) oldatból levált lemezalakú, pehelyszerű kristályokkal, melyeknek fajsúlya alig valamivel kisebb. *A kristályok ez eltérő viselkedése erősíti meg, az általános részben van L a a r-ral szemben tett azon megjegyzésemet, hogy a nem minden arányban elegyedő folyampárok, folyékony határelegeiből nem válhatnak le ugyanazon típusú kristály.*

A mint a táblázatból és a 16. ábrából látható, az eutektikus pont, ha a súly $\%$ 88.91 , -10.4° -nyi hőmérsékletre esik.

III. táblázat.

Normális vajsavra vonatkozó kísérletek adatai.

| A kísérlet sorszáma | Az elegy-kristályoldatra vonatkoztatott fajsúlya | Fagyás-pont | Súly $\%$ | | | | Mol $\%$ | | Megjegyzések |
|---|--|-------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------------|--|-----------------|
| | | | Fagyás előtt | Fagyás után | | Fagyás után | | | |
| | | | | oldat | elegy-kristály | oldat | elegy-kristály | | |
| 1. | sokkal | -1.45 | 12.65 | 13.76 | 2.08 | 3.16 | 0.434 | Igen szép tűalakú kristályképződmények | |
| 2. | | -1.7 | 25.58 | 27.59 | 5.19 | 7.23 | 1.11 | | |
| Folyékony állapotban sem elegyednek ez arányokban a összetevők. | | | | | | | | | |
| 3. | Kisebb oldaté | -1.7 | 58.68 | 60.86 | 28.79 | 24.13 | 7.94 | Lemez-, majd pehelyszerű kristályok Az elválasztás nehézkes | |
| 4. | | -2.4 | 69.04 | 71.32 | 33.94 | 33.71 | 9.54 | | |
| 5. | | -3.55 | 74.73 | 78.90 | 40.76 | 43.34 | 12.34 | | |
| 6. | | -7.1 | 83.68 | 84.96 | 62.07 | 53.60 | 25.08 | | |
| 7. | | -10.4 | 89.24 | 88.91 | 89.38 | 62.14 | 63.25 | | Eutektikus pont |
| 8. | | -8.5 | 92.86 | 92.68 | 97.06 | 72.14 | 87.10 | | Lemezes |
| 9. | -6.1 | 97.32 | 97.24 | 97.60 | 87.81 | 89.30 | tűalakú kristályok | | |
| 10. | -5.2 | 98.24 | 97.9 | 98.65 | 90.35 | 93.75 | | | |
| 11. | -4.5 | 99.3 | 99.30 | — | 96.67 | — | | | |



16. rajz. A hőmérséklet léptéke az eddigiekhez 2-szeres.

Összefoglalás.

A telített egyvegyértékű zsírsavak vizes elegyeinek fagyáspontcsökkenése rendellenes. Az összes eddigi bűvárok e rendellenes jelenséget asszociációval magyarázták és az eltérés mértékéből az asszociáció fokát is kiszámították. Kísérleteim annak a kérdésnek eldöntésére irányultak, hogy a szabálytalan fagyáspontcsökkenésnek nem az-e egyik, még pedig főoka, hogy elegykristály keletkezik. A válasz, szemben az eddigi kutatókkal, *igenlő*.

Az elegykristályok összetételére vonatkozó adataim bár nem matematikai értékűek, minthogy Biljert fogásának alkalmazása folytán kitűnt, hogy a leggondosabb elválasztás ellenére is jelentős mennyiségű anyalúg tapadt a kristályokhoz, a kérdést azonban még is kétségtelenül eldöntötték.

Azt hiszem, hogy jelenlegi módszereinkkel nem igen találhatnánk pontosabb adatokat; még Biljert módszerének alkalmazása sem eredményezne abszolút értékű adatokat, mert ekkor rendkívül kis mennyiségek, még kisebb, sok esetben a megengedett elemzési hibák határához közel eső különbségei szolgáltatják a számítási alapot. Azonban szükséges volna, hogy ily irányú kísérletek is kiegészítsék adataimat.

* * *

A dolgozat tudtommal az első, mely vizes oldatok szabálytalan fagyáspontcsökkenését ebből a szempontból vizsgálja. Hiszem, hogy hasonló vizsgálatok a vizes oldatok, sok esetben rendellenes viselkedését, új világításba helyezik és az oldatok belső, molekuláris szerkezetének megismeréséhez értékes adatokat fognak szolgáltatni.

Kísérleteimet a tudomány-egyetem II. számú chemia intézetben végeztem. Nem mulaszthatom el, hogy őszinte köszönetet ne mondjak az intézet igazgatójának, dr. Lengyel Béla tanár úrnak, áldozatkészségeért és jóindulatú érdeklődéséért, melylyel módot nyújtott költséges kísérleteim végzéséhez. Köszönettel tartozom Weszelszky Gyula tanársegéd úrnak is, kinek jóindulatú támogatása és tanácsai tették lehetővé, főleg a kezdet nehézségeinek leküzdését. Telkessy Iván tanársegéd úr szívélyes előzékenysége, pedig nagy mértékben megkönnyítette munkálkodásomat.

A réz, a vas és az ólom mennyiségi meghatározása elektrolízis segítségével.

Irta: *Misner Rudolf.*

Kezdetben csak egyes fémek elektrolites leválasztásával foglalkoztak, ma azonban már megkísérlik többnek mennyiségi meghatározását is és pedig sikerrel.

E végett a salétromsavas vas-, réz- és ólomoldatot nagyobb platina csészébe öntjük, melyet a pozitív sarkokkal kötünk össze, a negatív sarkot egy másfélmilliméter vastag platinalap alkotja, mely körülbelül 10—15 cm²-nyi felületű és a csésze fenekétől 1—2 cm.-nyire ér.

0·2 g. ólomra számítva 15 cm³ salétromsavat öntünk (1·40) az oldathoz s felhígítjuk 150—200 cm³-re és 15—20 órán át 0·05 ampère gyenge áramot bocsátunk át.

A pozitív sarkon kiválik az ólom, mint ólomperoxid, a negatív sarkon a szín réz.

A vas oldatban marad és mint oxalát elektrolizálható, vagy mint hydroxid leválasztható.

Hasonlóan járunk el bismuth-, zink- és ón-oldatokkal.

A kereskedelmi azolitminről.*

Irta: Scheitz Pál.

A kereskedésben 1884 óta azolitmin néven egy fekete színű, kékes árnyalatú, alaktalan, pikkelyes készítmény kerül forgalomba. Ez az azolitmin kevés hamut hagy hátra és vízben jól oldódik. Ha azonban 3—4 óráig 100⁰-os hőmérsékletnek teszszük ki, oldhatóságát teljesen elveszti. Ammoniában kék színnel oldódik s ha az oldatot megsavanyítjuk, vörös színű lesz, de a festőanyag *nem* válik le.

Az azolitmin vizes oldata fémsókkal nem létesít oldhatatlan vegyületet. Az azolitmin káliumhydroxiddal melegítve ammoniát fejleszt. Az ammonia azonban nem a vegyület bomlástermékeképpen keletkezik. Ha ugyanis a káliumhydroxiddal huzamosabb ideig melegített sötétkék színű oldatot megsavanyítjuk, akkor vörös színű oldatot kapunk, s ha ezt káliumhydroxiddal, vagy ammoniával lúgosítjuk, megint előáll az eredeti kék színű oldat. Tehát az anyag lényeges változást nem szenvedett és a káliumhydroxid hatására csak az azolitminhez kötött ammonia szabadul fel. A kereskedelmi azolitmin tulajdonképpen *ammoniumvegyület*. A vegyület ammoniatartalma a különböző helyről beszerzett készítményekben csekély ingadozást mutat s átlag 8·6⁰%. A vegyület, dacára annak, hogy lúgokban szép kék színnel oldódik, még sok olyan festőanyagot tartalmaz, mely lúg hatására sárga, vagy vörös színű lesz. Hogy milyen eljárás szerint készül a kereskedelmi azolitmin, s hogy vajjon tényleg lakmuszból készül-e, erre nézve az irodalomban semmiféle adat sem található. Az azolitmin előállítását sok szerző leírja ugyan, de ezen eljárások szerint aligha készülhet, mert ezek egyike sem alkalmas a majdnem hamútól mentes készítmény előállítására. Trommsdorff** azt hiszi, hogy a Kanne és Wartha eljárásai szerint készül.

A kereskedelmi azolitmin nem egynemű anyag, tisztítása a következő eljárással történik:

A finoman porított azolitmint ammoniában oldottam, fölösleges mennyiségű sósavval elegyítettem és vízfürdőn addig melegítettem, míg csapadék vált le. (Egy óra alatt biztosan leválik.) Ha a csapadék leülepedett, a sötét-vörös színű oldatot leöntöttem és a csapadékot 10⁰%-os sósavval forraltam. A csapadék leülepedése után az oldatot leöntöttem és a csapadékot újlag és addig forraltam 10⁰%-os sósavval, míg a sósav már csak alig vörös és ammoniával közömbösítve kék színű lett. (A sósavas oldatok lepárolgatása

* A kir. József-műegyetem általános chemiai laboratóriumában készült dolgozat.

** Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. III. kiad. I. k. 120.

után sárgás-barna színű csapadék vált le, mely ammonia hatására mályva-vörös színt öltött). Az anyagot most forró vízzel addig mostam, míg a só-savat teljesen eltávolítottam. A szárított anyagot azután két rész alkohol és egy rész víz elegyével forraltam. A vizes alkohol téglavörös színű festéket oldott ki, mely ammonia hatására kékes-vörös színű lesz. Az oldást addig folytattam, míg az alkohol csak alig színeződött. Az alkoholban oldhatatlan anyag fekete színű, zöldes árnyalatú, kékes, alakatlan test. Nitrogén tartalmú és 390° -on még nem olvad meg.

Az anyag nyomokban hamút tartalmaz. 50 g. kereskedelmi azolitminből 12 g. tiszta anyagot sikerült előállítani. Ez vízben és alkoholban csak nyomokban oldható, acetonban egyáltalában nem oldható, ellenben tömény hangyasavban és kénsavban jól oldódik s ezen oldatokból sok víz hatására megint leválik pelyhes csapadék alakjában. Vízzel hígított piridinben nagyon jól oldódik. Ammoniában igen szép kék színnel oldódik s megsavanyítva pelyhes csapadék alakjában válik le. Ammoniat, methyl- és dimethylamint tetemes hőfejlődéssel köt meg.

Az ammoniavegyületet a következő eljárással állítjuk elő: a megszáritott anyagot üvegcsőben egyenletesen elosztjuk és lassú áramban száraz ammoniagázt hajtunk át az anyag fölött. Az anyag sötétkék színű lesz és rövid idő múlva a cső erősen felmelegszik, jeléül annak, hogy az azolitmin az ammoniat tetemes hőfejlődéssel köti meg. A hatás néhány perc alatt lefolyik, de azért a gázáramot nem szakítjuk meg, hanem addig bocsátjuk át, míg a cső tökéletesen lehűlt. Az anyagot, mely erősen ammonia szagú, óraüvegen nagy felületre osztjuk el és 2—3 óráig (míg az ammonia csak alig érezhető) légritkított térben tartjuk.

Az ammoniavegyület csillogó, sötétkék színű por és kissé ammonia szagú. Vízben biborvörös színnel oldódik.

A vizes oldatból széndioxid nem választ le azolitmint, de az oldat színe vörösebb lesz. A vegyület elég állandó és jól elzárt edényben huzamosabb ideig is eltartható. Kénsav felett gyorsan bomlik. $145-150^{\circ}$ -on bomlik a nélkül, hogy megoldvadna.

Az azolitmin lúgos közegben, szőlőcukorral redukálható. Ha kevés azolitmint káliumhydroxid jelenlétében szőlőcukorral forralunk, már rövid idő múlva az oldat kék színe eltűnik és mályvavörös színű oldat keletkezik. Ha az oldat levegővel érintkezik, vagy ha vízbe öntjük, azonnal oxidálódik és megint megkékül.

Az azolitminammonia vegyülete mint indikátor felette érzékeny s érzékenység tekintetében jóval felülmúlja a használatos lakmusz-készítményeket. Ha ugyanis 0.1 g.-ot 100 cm^3 vízben oldunk s ebből egy cm^3 -t elegyítünk 100 cm^3 kiforralt vízhez, akkor 0.8 cm^3 $1/100$ n. KOH hatására az oldat határozottan megkékül. 0.5 cm^3 $1/100$ n. HCl hatására határozottan vörös színű lesz. Az azolitminammonia vizes oldata nagyon állandó és jól elzárt edényben évekig eltartható anélkül, hogy bármiképpen megváltoznék.

A bróm és hangyasav egymásra hatásának mechanizmusa vizes oldatban.¹

Irta: *Bognár Gusztáv.*

Bevezetés.

A bróm hatásáról hangyasavra csupán egy közleményt² sikerült találnom, de itt a szín bróm hatott 0⁰ alá hűtött, kristályos hangyasavra, kevés széndisulfid jelenlétében. Hell és Mühlhauser észlelése szerint ekkor egy rendkívül bomlékony, addicziós termék keletkezett, mely már hidegen is széndioxidra és hidrogénbromidra esett szét. Vizes oldatban — tudomásom szerint — a reakciót még nem tanulmányozták s ezért első kísérleteim a chemiai reakcióegyenlet felállítására irányultak.

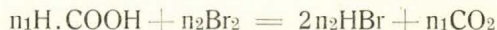
A reakcióegyenlet megállapítása.

Hogy a bróm hatása hangyasavra vizes oldatban miben áll, oxidációban-e avagy szubsztituálásban, a reakciótermékek vizsgálata dönti el.

Ha a hidrogénbromid mennyisége egyenlő értékű a brómnak lemért mennyiségével, akkor brómszubsztitucziós termékek a reakció folyamán nem keletkeznek.

Ennek eldöntése végett a reakció befejeztével (Volhard szerint) meghatároztam a bróm-ion koncentrációt, de tekintetbe vettem természetesen a brómnak csekély, még át nem alakult mennyiségét is.

E mérések azt eredményezték, hogy brómszubsztitucziós termékek nem keletkeznek és a bróm teljesen átalakul a következő egyenlet értelmében:



a hol n_1 a hangyasav, n_2 pedig a bróm molekula száma még ismeretlen és így meghatározandó.

Az eljárás, melyet a másik reakciótermék, a széndioxid mennyiségi meghatározására felhasználtam, abban állt, hogy a fejlődött széndioxidot időnkint átengedtem egy ismert töménységű baritvizet tartalmazó, elnyelő edénybe. Azonkívül a reakció végén, széndioxidtól mentes levegővel, még felfogtam az oldatból és a felette levő térből a mechanikailag kiűzhető széndioxidot is eltávolítottam. A reakcióelegyben még oldva maradt széndioxid mennyiségét pedig külön meghatároztam.

A reakcióegyenlet pontos fölállítására vonatkozó mérések kiterjeszkedtek tehát: 1-szor a még át nem alakult, (Br₂ állapotú) szabad bróm, 2-szor a brómion koncentrációjának s végül 3-szor az összes aciditás meghatározására. Az összes aciditást természetesen a hidrogénbromid és széndioxid mennyiségéből adódik ki, míg a hidrogénbromid koncentrációjának értékét a Volhard-féle titrálás szolgáltatja. A széndioxidot, az előbbieket szerint, a közvetlenül felfogott és a reakcióelegyben oldva maradt részletek összege adja.

¹ Előadatot a chemiai-ásványtani szakosztály 1909. május 4-iki ülésén; készült a magy. kir. állatorvosi főiskola chemiai intézetében.

² Hell u. Mühlhauser: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 11. 245.

Ily módon eljárva, a végzett kísérletekből kiderült, hogy a hidrogénbromid és széndioxid egyenértékű mennyiségben keletkezik, miért is a reakció-egyenletet



egyirányú változás fejezi ki.

Hátra van még, hogy n értékét, a molekula-számot meghatározzuk.

A molekula-számnak (a reakció rendjének) megállapítása.

Az e célból végzett és alább közölt összes méréseimet 25C^0 ($\pm 0\cdot04^0$) hőmérsékleten végeztem. Thermostátul egy körülbelül 14 liter vizet tartalmazó s elektromos motor által állandó és egyenletes mozgásba hozható kavaró készülékkel ellátott, Ostwald-féle thermoregulátorral felszerelt edény állott rendelkezésemre.

Ha feltesszük azt a legegyszerűbb esetet, hogy $n = 1$, akkor a chemiai kinetika idevágó törvényeire szerint, zavaró hatásoktól mentes reakciónál, a változás időbeli lefolyását

$$\frac{k}{2}(t - t_0) = \frac{T_0 - T}{T_0 \cdot T}$$

egyenlettel fejezhetjük ki, hol k a bimolekulás reakció sebességi állandója, s T jelenti a folyó t időhöz tartozó brómkoncentrációt normaltartalommal kifejezve.

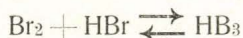
A trimolekulás reakció esetén érvényes sebességi állandó értékei pedig

$$\frac{k}{2} = \frac{1}{2(t - t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^3 \cdot T^2}$$

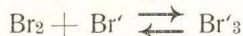
egyenlet segítségével számítható ki.

Az aequimolekulás kezdeti koncentrációra vonatkozó ezen egyenletek alapján kiszámítottam két kísérletben (0·02, majd 0·01 mol. per. lit. kezdeti konc.-nál) a k értékeit, de azokat nem találtam állandóknak. Ennek oka vagy n helytelenül választott értékeiben rejlik, vagy pedig valamilyen zavaró hatásban keresendő.

A zavaró befolyást illetőleg Roloff,¹ Jakowkin² és Bugarszky³ vizsgálatai alapján okom volt föltenni, hogy azt az egyik reakciótermék, a hidrogénbromid okozza. Az említett búvárok vizsgálatai szerint a bróm és hidrogénbromid vizes oldatában ez az egyensúly-állapot következik be:



vagyis



melynél fogva a bróm egy része inaktiválódik. A brómnak ez az inaktiválódása a koncentrációktól függ, a mennyiben a baloldali tagok nagyobb koncentrációja esetén, a felső nyíl irányában tolódik el az egyensúly. A III. és IV. táblázatban levő kísérleteknél olyanok voltak a koncentráció viszonyok, hogy ott ez a zavaró hatás csak 7⁰/₀, illetve 10⁰/₀-nyira érvénye-

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 13, 341. (1894.)

² U. o. 20., 19. (1896.)

³ Math. és TT. Értesítő XIX. 128. (1901.) és XX. 412. (1902.)

sülhetett,¹ mert a brómnak aktív, Br₂ állapotban levő része, mintegy 93⁰/₀, illetve 90⁰/₀-át tette ki az összes brómmennyiségnek.

Ezért oly kísérleteket is végeztem, a melyeknél majdnem egészen teljesült az a feltétel, hogy a hidrogéntribromid disszociációja révén, az összes bróm aktív állapotban legyen. A kezdet koncentrációja az első esetben 0·004666, a másodikban pedig 0·002105 mol. per. lit. volt.

A hidrogéntribromid képződésében rejlő zavaró hatás bár itt többé már nem szerepelt, állandó értéket még sem kaptam. Ennelfogva más zavaró oknak is kell jelen lennie. Ennek bővebb fejtegetésére a zavaró hatásoktól kísért reakciók molekulaszámának meghatározására vonatkozó módszerekkel végzett kísérleteim ismertetése után még visszatérek.

A van't Hoff-féle differenciális módszer a reakció kezdő fázisának megfigyelésére van alapítva, mikor a zavart okozó, új reakciótermékek koncentrációja még kicsi. Különböző kezdetkoncentráció mellett a kezdetsebesség meghatározásával dönthető el a reakció rendje.

Két kísérletet végeztem a bróm molekulaszámának meghatározására, azonban a reakció oly gyors, az átalakulás oly rohamos, hogy egyáltalán nem mérhető, *a kezdeti fázis megfigyelése, vagyis a kezdetsebesség megállapítása meg éppen lehetetlen.*

Ostwald izolálási módszere azon alapszik, hogy az egyik ható anyag koncentrációját oly magasnak választjuk, hogy a másik anyag teljes átalakulása után is, az első anyag koncentrációjában beálló változás elhanyagolható kicsiségűvé válik. Ekkor a legegyszerűbb esettel állunk szemben: egy anyag átalakulásának rendjét vizsgáljuk:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

a változás időbeli lefolyására jellemző differenciálegyenlet segítségével. Ha ugyanis ezen egyenletben n -nek 1, 2 stb. értéket tulajdonítunk s az integrálást elvégezzük, a megfelelő k értékeinek állandósága eldönti a reakció rendjét.

Három kísérletet végeztem a bróm és a hangyasav molekulaszámának megállapítására. A reakció azonban még mindig oly gyors volt, hogy csak durva közelítéssel mérhettem.

E pontatlan mérések alapján legfeljebb csak sejteni lehet, hogy a reakció bimolekulás, miért a kérdés szabatos eldöntése céljából más, pontosabb módszerről kellett gondoskodnom.

A bróm és aethylalkohol egymásra hatásának sebességéről című dolgozatában Bugarszky István egy fogást közl, melylyel a napokig, sőt hetekig tartó reakciót pár óra leforgása alatt teljesen befejezhetette. Az általa tanulmányozott reakcióban az átalakulás sebességét a HBr-nak brómot inaktíváló befolyása csökkentette és ezért apró részletekben kalilúggal közömbösítvén, elérte, hogy a reakció mérhető időben, gyakorlatilag teljesen lefolyt.

Nálam fordítva állt a dolog s ezért a reakció lassításáról kellett gondoskodnom. Erre HBr-ot használtam, úgy hogy zavaró hatása állandó maradjon az Ostwald elvén alapuló kísérletek alatt.

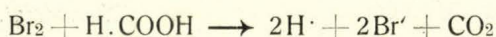
Két mérésorozatot végeztem (összesen 8 kísérlet).

A mérés ily módon tényleg sikerült is és a végzett kísérletekből kitünt,

¹ Bugarszky István: A bróm hatásáról acetaldehydre vizes oldatban L. c. XX. 413.

hogy mind a bróm, mind a hangyasav *egységnyi* molekula számmal vesz részt a reakcióban.

Ezek alapján a reakció rendje ismeretes és így felírhatjuk, hogy



vagyis egy molekula bróm meg egy molekula hangyasav hatnak egymásra.

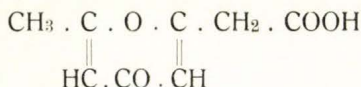
Minthogy azonban még aránylag nagy hígításnál (0.002 mol. per. lit.) sem folyik le a reakció, tapasztalásom szerint, bimolekulás típus módjára, a *zavaró hatás* ismerete nélkül, *k*-nak a sebességi állandónak *abszolút* értéke nem határozható meg.

(Vége következik.)

Organikus chemia.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

A dehydracetsav izomer átalakulásáról. Norman Collie John és Pereie Hilditch Thomas. A dehydracetsav 85⁰/₀-os kénsav hatására, részben egy izomersavvá (C₈H₈O₄) alakul át. Ennek o. p. 99⁰ és 200⁰-on majdnem mennyilegesen CO₂-re és dimethylpyronra bomlik. Fölös mennyiségű bariumhydroxiddal eczetsavra, acetona és malonsavra bomlik. Közömbös nátrium sójának oldata főzve, a dehydracetsav sójává alakul. Ez új sav valóságos pyroncarbonsav, melynek szerkezete a



képlettel fejezhető ki.

(*Journ. Chem. Soc.* 91, 787—789.)

Chemiai fényhatások. Ciamiciam Giacomo és Silber P. Szerzők korábban már azt találták, hogy az acetona fény hatására methanná és eczetsavvá alakul át. Újabb kísérleteiknél kitűnt, hogy a kiforralt vízben methylaethylketon CO₂-dal telt és befórasztott edényben, nyáron át a fény hatásának kitéve, aethanná és eczetsavvá, a laevulinsav pedig ugyancsak hasonló módon eljárva, provionsavvá és látszólag hangyasavvá alakult át. A menthon víztartalmú alkoholban oldva decylsavvá s a menthol összetételével bíró új aldehyde (C₁₀H₁₈O) bomlik szét. Ez az új aldehyd valószínűleg azonos a Wallach-féle menthocitronellallal.

(*Ber. d. deutschen Chem. Ges.* 40, 2415—2424.)

Megjegyzések a borókaolajról. Bird F. C. J. A Magyarországból bevitt borókabogyó-olaj lényegesen különbözik attól, melyet Angolországban desztillálnak borókabogyókból. Legszembetűnőbb eltérések a fajsúlyban, az optikai tulajdonságokban és a forrásnál való viselkedésben mutatkoztak. Ez eltérések abban lelik magyarázatukat, hogy a magyar olaj csakis a könnyen illó részletekből áll, míg ellenben az angol olaj a borókabogyók összes illanó részeit tartalmazza.

(*Pharmaceut. Journ.* 25, 130—131.)

Mi a borókaolaj? Umney John C. és Bemat C. T. A borókabogyó-olaj hatékony alkatrészét ez idő szerint nem ismerjük még. Szerzők szerint a borókaolajra vonatkozó ismereteink eddigi állása mellett a boróka-

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai” című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázzal. 20—15 kor.
- Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor. — Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemai Folyóirat**, 1895—1909, évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Füzve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A viláfgörgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánraja. 3 táblával. 4—2 kor. — A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor. — Rovartani műszótár. 1.40—1 kor. — A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor. — Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor. — Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvényészeki chemia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor. — A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor. — A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfáunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért). — A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor. — A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor. — A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor. — A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Ilosvay**, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor. — Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tava). 0.50 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor. — Ungarns Tabaksorten. 1 kor. — A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 189³/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Tárgymutató a Természettudományi Közlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemia kísérletezéseiben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A pétervári hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolása 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissié**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle büntügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
- Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 11. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőségi elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényeségi chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia”, Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó ivateit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Ilósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasználásuk irva.

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON
LENGYEL BÉLA
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTIK

ILOSVAY LAJOS ÉS MOLNÁR NÁNDOR

1910. DECZEMBER

XVI. ÉVFOLYAM. 12. FÜZET

I IV MELLÉKLETTEL
SCHEITZ PÁLTÓL

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1910

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|-------|
| Egy új, radioaktív mérésekre való készülékről. Irta: <i>Weszelszky Gyula</i> ... | 177 |
| A bróm és hangyasav egymásra hatásának mechanizmusa vizes oldatban. Irta: <i>Bognár Guszláv (Vége)</i> ... | 185 |
| Nitrátok nitrogéntartalmának meghatározása elektrolizissel. Irta: <i>Misner Rudolf</i> ... | 190 |

A CHEMIA HALADÁSA.

ORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Bittó Béla.*

| | |
|--|-----|
| Az alifás diazoszénhidrogének hatásáról ... | 190 |
| A zsírok alkoholizéséről. — Vicianin, új cyanglükózid a bükkönymagban — Új módszer redukálására ... | 191 |
| Organikus foszforvegyületek új keletkezési módja. — A szénsboxidról ... | 192 |

ORGANIKUS FESTÉKEK.

Rovatvezető: *Sz. Szathmáry László.*

| | |
|--|-----|
| Dichlordibromindigó. — Tetrachlorindigó. — Indoxyl előállítására ... | 192 |
|--|-----|

MELLÉKLET:

| | |
|--|---------|
| A minőségi elemzés módszerei. Irta: <i>Scheitz Pál</i> ... | 209—224 |
|--|---------|

Czímlap és tartalomjegyzék a folyóirat 1910. évfolyamához.

Fölszólítás!

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

Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVI. KÖTET.

1910. DECEMBER.

12. FÜZET.

Egy új, radioaktív mérésekre való készülékről.¹

Irta: *Weszelszky Gyula.*

A keszthely-hévízi tó vizének és a tó egyéb képződményeinek chemiai vizsgálatával foglalkozva, miután a vizsgált termékek radioaktívoknak bizonyultak, vizsgálataim ez irányban is kiterjesztettem. Különösen felkeltette érdeklődésemet a tó fenekét vastag rétegben borító turfaserű képződmény, mely a fangoiszapnál körülbelül másfélszeresen aktívabb, s aktivitása, mint méréseim mutatták, radium jelenlététől származik. A nyers iszap 6—7 kilogrammjából sósavas oldatot készítve, az oldatból hidrogénsulfidos vízzel mintegy 0.2 g. csapadék vált ki. E csapadékról kétségen felül kimutathattam, hogy bizmuttól származik. Az oxiddá átalakított test aktivitása körülbelül fél akkora volt, mint az uranoxidé. Emanáció jelenlétét benne nem állapíthattam meg. Legerősebb vezető-képességet akkor észleltem, mikor a kondenzátorlemezek 3—6 cm. távolságban állottak. 0.06 mm. vastag alumíniumlemez sugarait, a mennyire azt a használt készülékkel kimutathattam, teljesen elnyelte. Ezek az adatok polonium jelenlétére vallanak. Szándékom volt a radioaktív anyag bomlási sebességét is meghatározni, de sajnos, intézetünk a kísérlet ideje közben átalakítás alatt volt s hurczolkodás közben az a platinalemez, a melyen e test, mérés céljaira elterítve volt, elkallódott. A kísérletek megisméltésére most 44 kilogramm iszap van munkában, de ilyen nagy tömeg földolgozása hosszabb időt igényel. Az első alkalommal feldolgozott iszaptól mintegy 0.5 g. ólomchloridot is állítottam elő. Ez teljesen inaktív volt s a tó másik két helyéről gyűjtött iszapban nem volt fellelhető. Ezért kétséges, hogy az nem máshonnan került-e oda. A bizmutot azonban egyszer kisebb, másszor nagyobb mennyiségben, minden esetben, sőt a forrás helyéről mintegy 18 méter mélységben a víz szintje alatt, bűvár által egy meredek függőleges falról lefeszített agyagban, valamint az agyagnak sósavval oldhatóan részében is felleltem. A bizmut mellett még a nehéz fémek közül rezet sikerült valamennyi próbában kimutatnom.

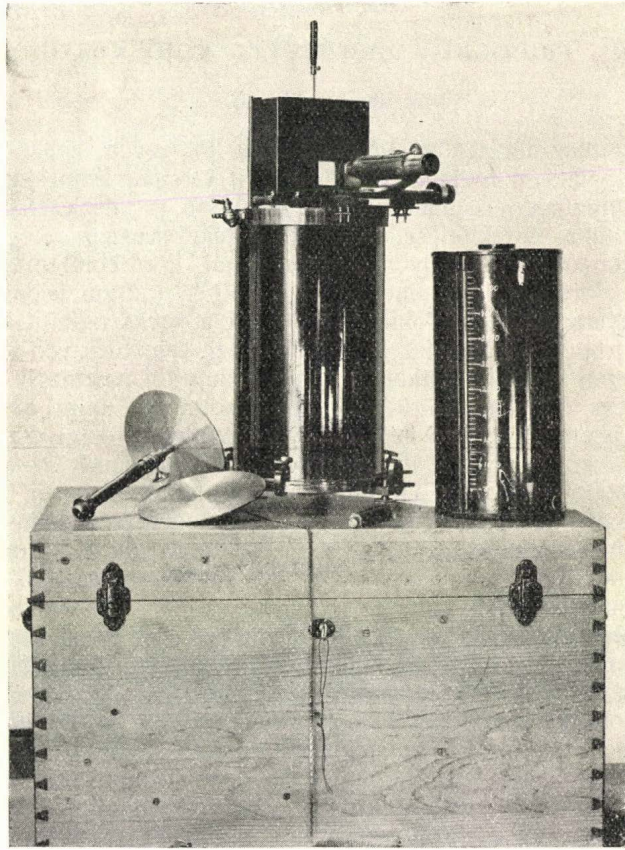
E vizsgálataim folyamán hiányát éreztem egy olyan könnyen kezelhető készüléknek, melylyel méréseimet gyorsan végezhettem volna, s minthogy a víz és gáz emanációtartalmának meghatározására használt E x n e r-féle elektroszkóppal felszerelt készülék adatai nem elégitettek ki,

¹ Előadta a k. m. Term.-tud. társulat chem. szakosztályának 1910. évi október 25-én és a brüssellesi radiológiai kongresszus 1910. szeptember 15-én tartott ülésén.

elhatároztam, hogy szerzett tapasztalataim alapján ilyen vizsgálatokra alkalmasabb készüléket szerkesztek.

Készülékem (1. rajz)¹ lényegileg az Elster I. és Geitel H.² azonkívül Engler és Sieveking³ készülékeinek egyesítése, azzal a különbséggel, hogy mérőeszközü nem az Exner-féle elektroszkópot, hanem egy egylemezű alumínium elektroszkópot alkalmazok, melynek esését okulármikrométerrel ellátott mikroszkóppal olvasom le:

A készülék részei: három, csavarható lábon álló tömör fémalap,



1. rajz.

erre köszörülten ráillik körülbelül 18 cm. átmérőjű, 35 cm. magas, két oldalán gázok ki és bebocsátására szolgáló, csapokkal ellátott fémhenger, melynek tetején van elhelyezve a borostyánnal izolált elektroszkóp s ennek szóróteste az átfűrt borostyánon keresztül a fémhengerbe nyúlik. Szemben az elektroszkóppal, oldalt mikrométer csavarral mozgathatóan

¹ A készülék teljes felszerelésével Budapesten Szűsz Nándor mechanikai műhelyében készült.

² Physik. Zeitschrift, 4. p. 137. 1902. 5. p. 321. 1904.

³ Physik. Zeitschrift, 6. p. 700. 1905.

van elhelyezve az okulármikrométerrel felszerelt mikroszkóp. A fémhenger fedelén, derékszögben egymással, két libella van elhelyezve. Az elektroszkópot tartó borostyán, alul felül, szárító edényekkel van ellátva. Szárító anyagul nagyon jónak bizonyult a kihevített calciumchlorid, csak ügyelnünk kell, hogy az a szárító edény peremén felül ne érjen.

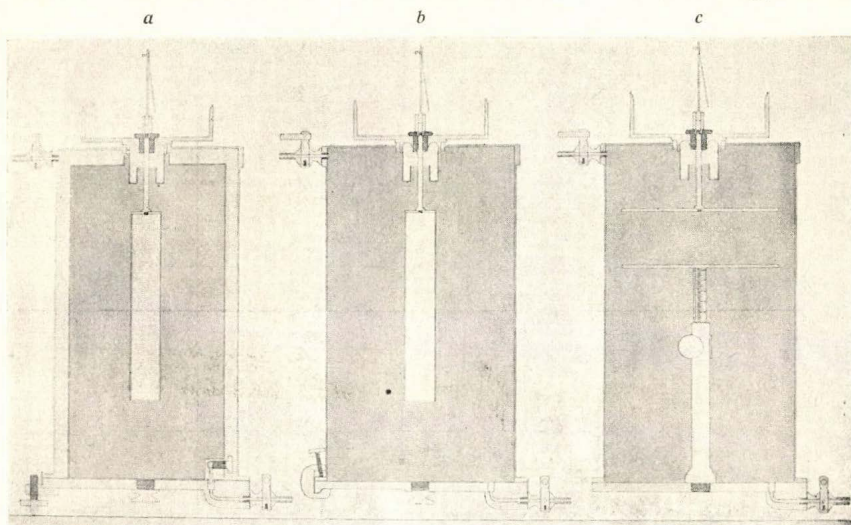
Arra nézve, hogy a borostyán szárítása előnyös, Götz Irén kisasszonynak a készülékkel végzett néhány kísérletét említem:

1. A készülék közönséges szobalevegővel töltve, szárító alkalmazása nélkül az átlagos kisülési sebesség öt percenkint 1·3 *voltot* mutatott.

2. Ugyanakkor az alsó henger vízzel megnedvesítve, a kisülési sebesség emelkedett s megfelelt öt percenkint 2·3 *volt*-nak.

3. Ugyanazon nedves hengert használva, de szárító alkalmazásával, a lemez esése lassabbá lett s megfelelt öt percenkint 0·9 *volt*-nak.

A fönt elsoroltakon kívül a készüléknek részei két, mintegy öt liter



2. rajz.

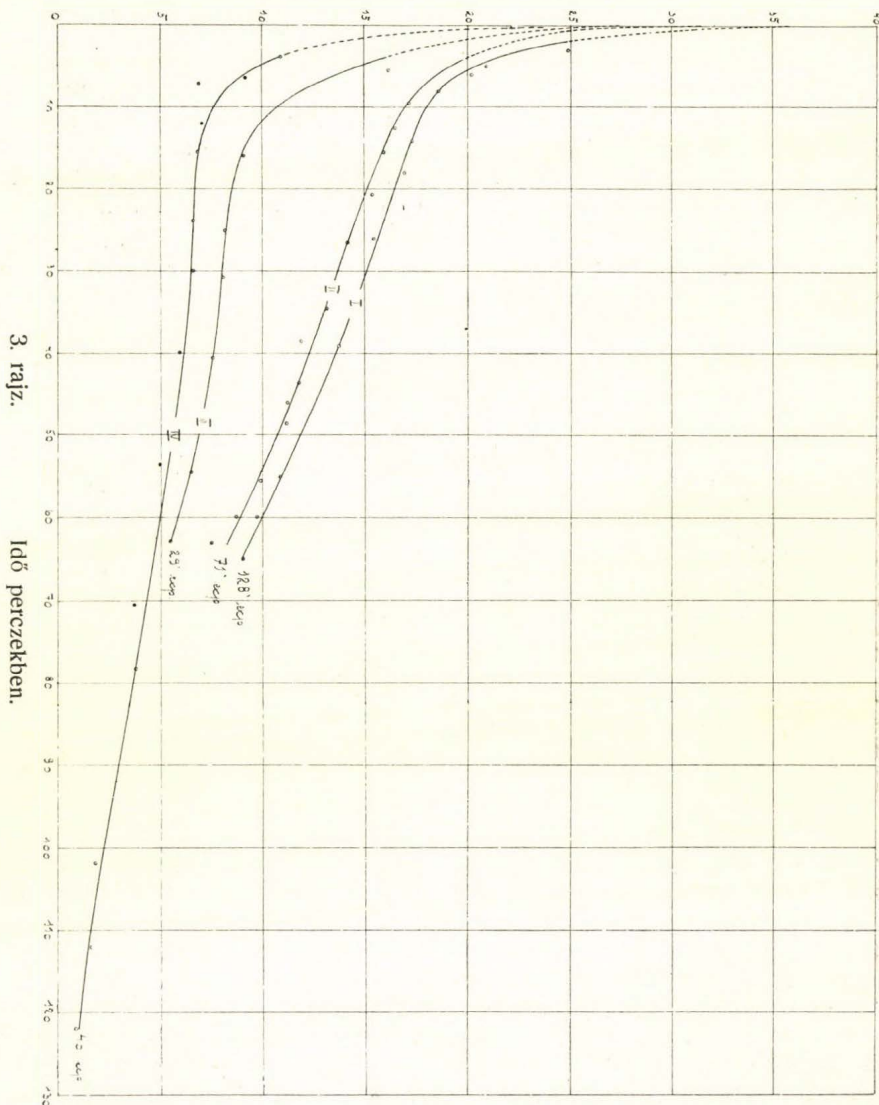
ürtartalmú fémfalaczk, melyek vagy oly módon használhatók, mint az az Engler és Sieveking-féle fontaktoszkópnál történik (2. rajz *a*), vagy kétforratú dugóval ellátva rázóedényül szolgálnak. Ekkor a készülék melléklet részei nélkül kell összeállítani (2. rajz *b*), s oly módon dolgozunk vele, mint az Elster és Geitel készülékével, ha az oldatok és gázok amanczió tartalmának meghatározására használjuk.

Végül hozzátartozik még két fémtányér, melyek egyike a szóró test helyébe csavarható, a másika egy milliméter osztályzattal ellátott szárra van erősítve, ez csavarral állíthatóan fémhüvelyben mozog s az egész a készülék alsó lapjára erősíthető (2. rajz *c*). A milliméter osztályzás úgy van alkalmazva, hogy az a két kondenzátorlemez egymástól való távolságát mutatja.¹

¹ E berendezéshez még egy szítaszövet tartozik, mely a felső kondenzátorlemezről kb. 5 mm-re, azzal párhuzamosan helyezhető el s így módon az egész berendezés az α sugarak ható távolságának meghatározására szolgál.

A készülék, miután az okulármikrométer egy-egy osztályvonása átlagosan 0,6 volt-nak felel meg, meglehetősen érzékeny. Érzékenységét különben legjobban mutatják a 2-ik rajzon föltüntetett görbék.

Vezetőképesség volt-okban.



A rajzon karikával jelölt pontok, egy a karlsbadi vizekéhez hasonló aktivitású forrás vizével, a helyszínén, kényelmetlen, szűk, lazapadlós helyiségben, közönséges másodperczmérő órával végzett kísérletek közvetlen adatai. A készülék kísérletezés közben egy rozoga asztalkán állott, melyet a vizsgálónak minden elmozdulásakor újra függőleges

helyzetbe kellett hoznia. A radioaktív lecsapódást oly módon lehetett megkapni, hogy 2—3 liter vízben oldott emanációt a készülék burájába fújtatott, miután az emanáció sugárzóképeségét meghatározta, a készüléket a görbéken megjelölt idő után szétszedte, kiszellőztette, hogy kész legyen új megfigyelésre.

A feltüntetett görbéken tipusosan látszik a radiumemanáció radioaktív lerakódásainak bomlási módja.

Az IV. számú görbe kísérleti adatainak megfigyelése előtt a készülék szétszedésekor a szűrő test kicsavarodott s leesett. A megfigyelések e nélkül történtek, úgy hogy az egyik kondenzátort csak az elektroszkóp tartójának a hengerbe nyúló része alkotja. Ez az oka annak, hogy az adatok a többinél kisebb értékűek s a görbe, jól lehet, hogy az expozíció ideje a II. és III. görbe expozíció ideje közé esik, a III. görbe alatt vonul el.

A IV. számú görbe megszerkesztéséhez a megfigyeléseket egy órán túl is folytattuk s az egy órán túl talált négy utolsó adatot a következő táblázatban láthatjuk.

| A készülék kiszellőztetésétől számított idő percekben | A táblázat első adatától számított idő percekben | Az idő másodpercekben, mely alatt a lemez 10 osztályvonás előtt elhaladt | volt percenként | λ |
|---|--|--|-----------------|--|
| 78.5 | — | 95.2 | 3.57 | |
| 102.0 | 23.5 | 163.6 | 1.94 | $4.3 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ |
| 112.0 | 33.5 | 188.0 | 1.64 | $3.9 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ |
| 122.0 | 43.5 | 277.0 | 1.01 | $4.8 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ |

A táblázatban felsorolt adatokból λ értéke, középértékben $4.3 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ -nek adódik ki. Ez a radium B λ értékét annyira megközelíti, hogy tekintetbe véve a kísérlet tökéletlen körülményét, az indukció fokának csekélységét, tehát azt, hogy a megfigyelési hibák erősen érvényesülhettek, a készüléket nemcsak utazásnál kisegítő eszköznek, hanem kényesebb laboratóriumi vizsgálatokhoz is használhatjuk, annál is inkább, mert berendezése olyan, hogy a legkülönbélebb vizsgálatokra alkalmas.

A készüléket oldatok emanáció tartalmának meghatározására oly módon használhatjuk, mint azt Engler és Sieveking a fontaktoszkópnak elnevezett készülékük leírásánál említik, használhatjuk a kiforralási, vagy a Meyer és Mache ajánlotta keresztülfuvarító módszerrel.

Az Engler és Sieveking ajánlotta módszer kétségkívül a legkényelmesebb és leggyorsabb, de magasabb hőmérsékletű vizek vizsgálatára nem tartom föltétlenül megbízhatónak. Arról, hogy a borostyánra rácsapódható víz, esetleg zavarokat okozhat, oly módon győződtem meg, hogy a rázó edénybe forró inaktív vizet öntve, összerázás után a készülékbe helyeztem. Ha ilyenkor az alsó szárító edényt elhagytam, a

borostyánra annyi víz csapódott le, hogy az elektroszkóp töltését rögtön elvesztette. Szárító edény alkalmazásakor, a víz javarésze a fémből készült szárító dobozra és az elektroszkóplemez tartójának a hengerbe nyúló fém folytatására csapódott le; magára a borostyánra már csak kevés pára került. Hogy a borostyán is megnedvededett, mutatta az alumíniumlemeznek kezdetben való gyorsabb esése. A nedvesség azonban a szárító test hatására gyorsan eltűnt, de akkor újabb rendellenességet tapasztaltam, ugyanis a lemez emelkedni kezdett. Ez utóbbi jelenséget hajlandó vagyok annak tulajdonítani, hogy a hőváltozás következtében a lemez fémtartója és a borostyán egyenletlenül terjedtek ki, s a dörzsölődés következtében elektromosság keletkezett; de nem lehetetlen az sem, hogy a fémrészek fölmelegedése következtében az elektroszkópot védő szekrénykében légáramlások keletkeztek, s ezek okozták a lemez szabálytalan mozgásait. Azonban bármi legyen e zavarok oka, meleg vizek vizsgálathoz e berendezést használni nem mertem; közönséges vagy alacsonyabb hőmérsékletű vizek vizsgálatánál szépen levált, különösen jó szolgálatot tesz azonban, ha tömeges vizsgálat alkalmával tájékoztató adatra van szükségünk.

Megjegyzem még, hogy e berendezést használva, az adatok kiszámításánál célszerűnek tartom azt az eljárást követni, hogy hosszabb megfigyelési sorozatból számítsuk a kezdeti értéket. A másik eljárást, hogy az oldat kiöntése után a készülék indukáltságát nézzük, s ennek levonásával számítsuk az emanáczióknak megfelelő értékeket, a jelen esetben már csak azért sem tartom egészen megbízhatónak, mert az indukció a nedves falakra rakódik le s ennélfogva a víz kiöntésekor ez is részben eltávozik.

Mayer és Mache¹ keresztülfuvató módszerével számtalan esetben szépen összevágó értéket kaptam. Ez eljárásnak azonban szintén megvannak a maga hibái. Szerzők leírása szerint ugyanis, mintegy 15 perczig kell a készülékben levő levegőt a vizsgálandó oldaton áthajtani. E szerint a megfigyelések kezdete és az emanáczióknak a készülékbe jutása között meglehetősen idő telik el, s még hozzá nem tudjuk, hogy mely időpontot vegyük az emanáczióknak a készülékbe kerülése idejéül. Igaz ugyan, hogy a hibaforrás elesik, ha számításunkat nem arra alapítjuk, hanem a kiszellőztetés után a készülék indukáltságát megállapítva, annak kezdeti értékét levonjuk a kapott értékekből, de én ez eljárás szerint még kevésbé összevágó értékeket kaptam.

Elesik, illetve aránytalanul kisebbre csökken a fentebb említett hibaforrás, ha Schmidt H. W.² eljárását követjük. Szerinte az oldat és a fölötte levő levegő között erős összevágással egyensúlyi állapotot létesítünk, s most egyszerűen a rázóhenger és a mérőkészülék levegőjét keverjük el egyenletesen. A szerző szerint az emanáczióknak a rázó- és mérőedény hengerében lévő levegő egyenletesen elosztható, ha a levegőt fél perczig fújtatással elkeverjük. Az itt leírt készüléket használva, mint-hogy mérőhengere sokkal nagyobb, az emanácziót a két edény között ennyi idő alatt egyenletesen eloszlatni lehetetlen. A készülék hengerének kisebbitésétől azonban, nem tekintve, hogy a készülék egyéb berendezése nehezítené, már csak azért is tartózkodtam, mert kicsi mérő- és nagyobb rázóedényt használva, a meghatározandó emanáczióknak aránylag

¹ Wien. Ber. 113. Abt. IIa. 1329. 1904.

² Physik. Zeitschr. 6. p. 561. 1905.

kisebb része kerül a mérőhengerbe, tehát a megfigyelési hibák sokszorozódnak.

Ezen eljárásnak előnyeit kihasználva, oly módon segítek magamon, hogy a mérőhenger levegőjét körülbelül fél atmoszférára ritkítom, majd a rázóedényvel összekötve, ezen keresztül bocsátom vissza a kiszivatott levegőt. Minthogy a készülék hengerének űrtartalma körülbelül 8 liter, a rázókészüléké pedig 5 liter, ha az utóbbiba a megvizsgálandó oldatból 4 liternyi töltünk, az előbbiben a levegőt fél atmoszférányira ritkítjuk, a rázókészülékben levő levegőt, s ezzel együtt a benne levő emanációt is nemcsak egész mennyiségében átvesszük a mérőhengerbe, hanem azt még mintegy három liter levegővel utána is öblítjük, mi által még gyengébben aktív vizek emanációtartalmát is könnyen meghatározhatjuk. Erősebben aktív oldatoknál kisebb rázóedényt használva, az emanációt még annál biztosabban vihetjük át. Ezzel az eljárással az adatok átszámítása is egyszerűbbé válik. Ugyanis, ha:

l = a záróedényben lévő levegő literekben,

W = " " " " víz " "

α = az emanáció abszorpcziós együtthatása,

V = a készülékbe vitt emanáció okozta *volt*-csökkenés, percekben: akkor az egy liter oldatban az emanáció okozta *volt*-csökkenés =

$$= \frac{V(l + W\alpha)}{l W.}$$

Ha a készüléket ismert mennyiségű rádiumot tartalmazó oldattal kalibráljuk ki, akkor a fent felsorolt módszerek bármelyike egyformán jól használható, illetve az említett hibaforrások kiküszöbölődnek. Ha a kalibrálásra használt oldat térfogata és hőmérséklete akkora, mint a megvizsgálandó oldaté, továbbá ha ügyelünk, hogy mind a két esetben, azaz a kalibrálásakor és a vizsgálatkor a kísérletezés kezdetének és a megfigyelési idők pontjai egymástól egyenlő távolságra essenek: a kapott értékek egymással közvetlenül összehasonlíthatók. Természetesen az ilyen közvetlen összehasonlítást csak akkor végezhetjük, ha meggyőződünk, hogy a vizsgált oldat aktivitása tisztán rádiumtól származik.

Tekintettel azonban arra, hogy több esetben találtak természetes vizeket, melyek aktivitásukat nem, vagy nem tisztán rádiumnak köszönik, a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért szívesebben találom, hogy a közvetlenül rádiumos oldattal való összehasonlítás esetében is a vizek aktivitását a mérőkészülék méreteinek számbavételével, a *Mache* ajánlotta mértékben is kifejezzük. Megjegyzem, hogy a régebben használt készülékekkel dolgozva, én is találtam gyengébben aktív vizeket, melyeknél a rádiumtól különböző radioaktív test jelenlétére gyanakodtam. Mikor e kísérleteket leírtam, e készülékkel megismételtem a kísérleteket s meggyőződtem, hogy az aktivitás minden esetben rádiumtól származott.

Iszapok és forrásüledékek aktivitásának meghatározására különböző eljárást ajánlanak. A hévvízi iszap, illetve egy turfaszzerű tóképződmény vizsgálatakor tapasztaltam, hogy az az emanációt óriási mértékben okludálva tartja. Intézetünkben *Hajdu Árpád*⁶ végzett méréseket,

⁶ Iszapok radioaktivitásának meghatározásáról. Doktori disszertáció a kir. m. tud.-egyetem II. számú kémiai intézetéből.

melyeknek célja az ajánlott eljárások összehasonlítása volt és azt tapasztalta, hogy a vizsgált termékeket sósavval főzve, az oldat majd mindig nagyobb értéket adott, mintha az eredeti száraz iszap emanáló képességét határozta meg; de az így nyert értékek sem voltak egymással összevágók.

Hajdu Árpád adataiból azokat, melyeket sósavas oldattal végzett, a következő táblázatban közlöm.

| Vizsgált anyag | Sugárzó képesség <i>voltok</i> -ban, 15 perczenként |
|-------------------------------|---|
| Pöstyéni iszap I. | 52·7 |
| II. | 35·9 |
| Hévvízi iszap I. | 74·5 |
| II. | 56·0 |
| Buziási víz üledéke I. | 179·6 |
| II. | 182·7 |

A táblázatban felsorolt forrástermékek 100—100 g.-os részletét tömény sósavval főzte, a visszamaradt oldatlan részt kiszáritotta s egy havi állás után ennek, valamint az oldatnak aktivitását meghatározta. Minthogy e megfigyeléseket mind egy készülékben végeztük s céljuk csak egymással való összehasonlítás volt, a fenti táblázatban a 100 gramm iszaptól talált összes emanáció okozta és 15 perczenkénti *volt*-csökkenést tüntettem fel.

A fenti táblázatban felsorolt forrástermékek közül az első kettőt sósav csak részben oldja, a visszamaradt rész az eredeti termék aktivitásának egy részét megtartotta. A buziási víz üledékének főttömege vasoxid, kevesebb calcium- és magnesiumcarbonat, aluminiumoxid és silicium dioxidból állt; főttömege sósavban oldódott, a sósavban oldhatatlan rész natriumhydroxidban csaknem tökéletesen feloldódott. Ez utóbbi forrástermékek két különböző részletével végzett megfigyelések adatai, miként a fenti táblázatból kitűnik, a kísérleti hibák határain belül összevágának, míg a másik két termék különböző részleteivel végzett kísérletekből talált adatok meglehetősen különböznek egymástól. Ezekből következik, hogy forrástermékeket és közeteket, ha emanáló képességüket meg akarjuk határozni, a mennyiben laboratóriumi eszközeinkkel lehetséges, tökéletesen feloldjuk; ha ez nem volna lehetséges, nem elegendő azokat egyszerűen sósavval kifőznünk, hanem a műveletet többszörösen meg kell ismételnünk, míg aktiv részét teljesen feloldottuk.

*

Kísérleteimet a budapesti kir. magy. tudomány-egyetem II. számú chemiai intézetében végeztem s kedves kötelességemnek tartom, hogy az intézet igazgatójának, dr. Lengyel Béla tanár úrnak szíves támogatásáért e helyütt is hálás köszönetemet fejezzem ki.

A bróm és hangyasav egymásra hatásának mechanizmusa vizes oldatban.

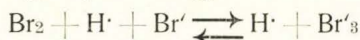
Irta: *Bognár Gusztáv.*

(Vége.)

A zavaró hatások elmélete.

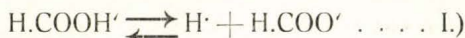
Nyilvánvaló, hogy két zavaró hatás szerepelhet a tanulmányozott reakciónál.

Közepes koncentráció viszonyok mellett itt is mutatkozik a hidrogénbromid zavaró befolyása, a mint azt említett értekezéseiben Bugarszky István mennyiségileg¹ megállapította. Ugyanis a

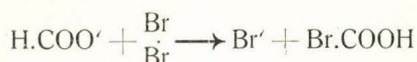


megfordítható reakció értelmében a bróm egy része inaktív állapotba jut s ezért nem az összes bróm, hanem csak *aktív* része hat. Azt találtam, hogy oly nagy hígításoknál, melyeknél a hidrogénbromid már nem zavarhat, azért mégis szerepel egy bonyodalmat előidéző ok, mely a következő megfontolások alapján volna megmagyarázható.

Az elektrolites disszociáció elmélet szerint vizes hangyasavas oldatban a következő egyensúlyállapotot kell feltennünk:



Ennélfogva feltehető, hogy a bróm tulajdonképpen a hangyasavas oldatban levő formiat-ionra, H.COO'-ra hat:

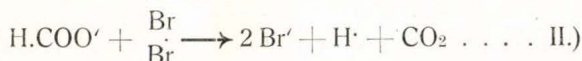


mikor első fázisként rendkívül kevésbé állandó reakciótermék, valószínűleg *monobrómhangyasav* keletkezik, mely végtelen sebességgel, tehát gyakorlatilag pillanatszerűleg szétesik a

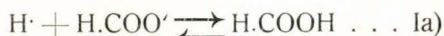


reakcióegyenlet értelmében.

Mindezek alapján a bróm és hangyasav közti hatás, a két szakaszt egy egyenletben egyesítve, így írható fel:



De ezen II. egyenlet szerint a H-ionok koncentrációjának az időben, a reakció előrehaladásával növekednie kell, a mi azonban csak részben következik be, mert ez a hangyasav disszociációjára vonatkozó I.) egyenlettel kifejezett egyensúlyt



változás felső nyila értelmében tolja el. Ez által nem disszociált hangyasav keletkezik, a melyre — a föltevés szerint — már nem hat a bróm, vagyis

¹ L. c.

ennek folytán az aktív hangyasavnak — a formiát anionnak — koncentrációja csökken, tehát a reakció *meglássúl*, a mint azt tapasztaltam is.

E föltevés szerint nagyobb higításoknál csak a formiát anion koncentrációnak oly értelmű csökkenése idézi elő a zavaró hatást, mely nem a brómra, hanem a hydrogenbromid hydrogenionjára vezetendő vissza.

Csupán a reakciók *coexistálása*, vagy a fizikában *superpositio* néven ismert elvnek figyelembevételével oldható meg az a kérdés, hogy a formiát-ionnak, a bróm hatására bekövetkező eltűnésének sebessége mekkora?

A molekulaszám meghatározásánál is, az eleve alkalmazott hydrogenbromid, nemcsak azzal a befolyásával lassította meg s tette mérhetővé a reakciót, hogy hydrogentribromid keletkezett, hanem azzal is, hogy a hydrogenionok a *gyenge hangyasav disszociáció fokát visszanyomták*. Így kell tehát más jól disszociáló savnak is viselkednie.

A két zavaró hatás figyelembevétele mellett tehát a következő differenciális egyenletnek kell érvényesnek lennie:

$$-\frac{dT}{dt} = k c c'$$

vagyis a hangyasav és a bróm egymásra hatásánál az átalakulás sebessége nem az összes bróm- és az összes hangyasavnak, hanem az aktív bróm- (c') és az aktív hangyasavnak (c) a koncentrációjától függ.

Mint már hivatkoztam rá az *aktív bróm koncentracióját* Bugarszky István határozta meg¹ és értékét (c') a következő négyzetgyökös függvény által hozta kapcsolatba a brómtitlerrel (T) , a hydrogentribromid disszociáció-egyensúlyi állandójával (K') és a sav és brómtitler összegével (Σ) :

$$c' = \frac{1}{2} \left[-(\Sigma + K' - \frac{3}{2} T) + \sqrt{(\Sigma + K' - \frac{3}{2} T)^2 + 2 K' T} \right]$$

A differenciálegyenletben szereplő aktív hangyasav (c) koncentrációját kell még minden időpillanatban ismernünk, hogy az integrálás elvégezhető legyen.

Az I.) egyenlet alapján, ha ismerjük a hangyasav disszociáció-egyensúlyi állandóját:

$$K = \frac{C_H \cdot c}{\varepsilon} \dots 1.$$

hol C_H a hydrogenion, C a formiátion és ε a nem disszociált hangyasav koncentrációját jelöli: akkor a C kiszámítható. E végből ε és C_H értékeire van még szükség.

Ha a reakció *meglássítására*, előre jól disszociált savat öntöttünk a reakcióelegyhez s ennek disszociációja folytán megadott hydrogenion koncentrációt A_0 -val jelöljük: akkor

$$C_H = A_0 + T_0 - T + c \dots 2.$$

C_H és C -re vonatkozó fontos kapcsolat áll fenn.

Végül, ha a hangyasavként előre lemért (hatás előtti) hangyasavoldat koncentrációját H_0 jelöli, akkor az *összes-*, tehát a nem disszociált $+$ a formiát-ionokra bomlott *hangyasav* koncentrációja kifejezhető a

¹ Math. és Term. Értesítő XIX. 149. és XX. 414.

$$c + \varepsilon = H_0 - \left(\frac{T_0 - T}{2} \right) \dots \dots 3.$$

egyenlettel.

Az 1., 2. és 3. egyenlet C-re egy másodfokú egyenletet szolgáltat:

$$c^2 + c[A_0 + T_0 - T + K] - K \left[H_0 - \left(\frac{T_0 - T}{2} \right) \right] = 0$$

hol K a hangyasav disszociációs egyensúlyállandója.

Ha aequimolosan hat bróm és hangyasav, vagyis

$$H_0 - \frac{T_0}{2} = D = 0$$

és még az

$$A_0 - T_0 = \Sigma$$

már egyszer elfogadott jelölést használjuk, akkor a másodfokú egyenlet a

$$c^2 + c(\Sigma + K - T) - \frac{KT}{2} = 0$$

alakot veszi föl, mely az aktív hangyasav koncentrációját c-t szolgáltatja:

$$c = \frac{1}{2} \left[-(\Sigma + K - T) + \sqrt{(\Sigma + K - T)^2 + 2KT} \right]$$

Ez az egyenlet teljesen analog összefüggést nyújt a c'-re vonatkozólag találttal, csakis K a hangyasav disszociációs egyensúly állandóját jelenti.

Ha c és c' ezen értékei alapján akarjuk az általános érvényű differenzialegyenletet megoldani, akkor a következő differenzialegyenlethez jutunk: $k dt =$

$$-4 [3u^2 + 2 K'u + 2 K's']$$

$$u \left[K' + 3u \right] \left[u^2 + 2u(s' - 3s) - 2K's + \sqrt{[u^2 + 2u(s' - 3s) - 2K's]^2 + 16K(D + \frac{T}{2})(K' + 3u)^2} \right] du$$

a hol $s = \Sigma + K$

$$s' = \Sigma + K'$$

$$D = H_0 - \frac{T_0}{2}$$

$$u = -\left(s' - \frac{3}{2}T\right) + \sqrt{\left(s' - \frac{3}{2}T\right)^2 + 2K'T}$$

A felső differenzialegyenlet megoldása elliptikus integrálokra és rendkívül bonyodalmas számításokra vezet, azért ezen legáltalánosabb esettel nem foglalkoztam, hanem bizonyos speciális, de az elmélet helyességének ellenőrzésére kiválóan alkalmas eseteknek megvizsgálására tértem át.

1. eset. (Közelítő tárgyalás.)

Ha $D = 0$ és az aktív bróm koncentrációja $c' = \frac{T}{2}$ (kellő hígítás esetén), akkor a differenzialegyenlet az egyszerűbb

$$-\frac{dT}{dt} = k.c.\frac{T}{2} \dots \dots a)$$

alakot vesz föl, a hol c értékét

$$c = \frac{1}{2} \left[-(\Sigma + K - T) + \sqrt{(\Sigma + K - T)^2 + 2KT} \right]$$

egyenlet fejezi ki.

Hasonlóan ahhoz a módhoz, melylyel Bugarszky István a hydrogen-tribromid disszociációs egyensúlyállandóját előbb *közelítően* meghatározta,¹ hogy t. i. fölös hydrogenbromid alkalmazásával Σ értékét oly nagygyá tette, a mely mellett c' el volt hanyagolható, én is A_0 kellő megválasztása által $\Sigma + K - T$ mellett elhanyagolva c értékét, mint összeadandóét

$$c [c + \Sigma + K - T] - \frac{KT}{2} = 0$$

alakban írt másodfokú egyenlet helyett joggal

$$c = \frac{KT}{2(\Sigma + K - T)}$$

értékét hozhattam be a) differenciálegyenletbe, mely integrálás után a *sebességi állandónak*

$$k = \frac{1}{(t - t_0) K} \cdot \left[\frac{T_0 - T}{T} \cdot \frac{1}{T_0} 4(\Sigma + K) + 4 \ln \frac{T}{T_0} \right]$$

közelítő értékét szolgáltatta.

T_0 az első titrálásnál (t_0 időben) talált s normális tartalom által kifejezett brómtiter, $K = 0.000214^2$ a hangyasav disszociáció egyensúly állandója.

Három kísérletet végeztem, az egyiknél hydrogenbromid, a másiknál salétromsav volt a reakciót lassító sav; a harmadiknál bróm és hangyasav közvetlenül hatott egymásra. A sebességi állandónak k -nak középértéke: 3320.

Különösen az első és harmadik esetben kaptam szép, megegyező értékeket; de a mikor HNO_3 volt a reakcióelegyhez előre hozzáelegyített sav, k értékei meglehetősen nagyobbak, minek okául azt tartom, hogy a salétromsav némileg szintén oxidálja a hangyasavat.³ Jóllehet itt nem *koncentrált* sav szerepelt, de némi oxidálás mégis történhetett, mert tudvalevő, hogy míg koncentrált HNO_3 káliumjodid oldatából azonnal, a híg sav csak állás után választ ki jódot, itt pedig hosszabb ideig állt hangyasav és salétromsavas oldat 25^0 C-os hőmérsékleten.

II. eset. (Közelítő tárgyalás.) Fölös HBr alkalmazása.

Fölös hydrogenbromid az aktív bróm koncentrációját így alakítja:⁴

$$c' = \frac{K'T}{2\Sigma}$$

Ugyanezen elhanyagolással az aktív formation koncentrációja

$$c = \frac{KT}{2A_0}$$

¹ L. c. 20. 416.

² Nernst: Theoretische Chemie. V. Auflage. 1907. S. 506.

³ Balló: Ber. der d. chem. Geschaft. 17. 9.

⁴ Bugarszky István: L. C. XIX. 156. o.

Ha $-\frac{dT}{dt} = k \cdot c \cdot c'$ differenzial egyenletbe helyettesítjük c' és c ezen értékeit, az integrálás után

$$k = \frac{4 A_o' \Sigma}{(t-t_0)KK'} \cdot \frac{T_0-T}{T_0T}$$

megoldást kapjuk. A_o' szerepel itt A_o helyett, melylyel azt jelzem, hogy a közepes koncentrációban szereplő HBr disszociációja révén keletkező H^- -ionok veendőek — az elmélet szerint — számításba. Mint látható itt k értékét egyként befolyásolja $K' = 0.0665$,¹ a hydrogentribromid és $K = 0.000,214$ a hangyasav egyensúlyi állandója.

Több kísérletből k -nak középértékeül 3460 adódott, mely nagyon jól megegyezik az első közelítő kísérletek eredményével.

III. eset. (Pontos tárgyalás.)

A közelítő tárgyalás után a pontosabb számítással végzett kísérleteimet ismertetem: a mikor t . i. nem hanyagolom el c értékét, mint összeadandót.

Ha aequimolosan hat bróm és hangyasav ($D = 0$), de az aktiv bróm koncentrációját még mindig $c' = \frac{T}{2}$ -nek vehetem és

$$c = -\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right)^2 + \frac{K T}{2}}$$

értéket a 7. oldalon levő *a*) differenzialegyenletbe hozom, a következő pontos egyenlet fejezi ki integrálás után a reakció sebességi állandóját:

$$k = \frac{2}{t-t_0} \left[\frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{1}{C_0} + \left(-\frac{2}{K} + \frac{1}{\Sigma + K}\right) \ln \frac{C_0}{C} + \frac{2}{K} \ln \frac{C_0 + \frac{K}{2}}{C + \frac{K}{2}} - \frac{1}{\Sigma + K} \ln \frac{C_0 + \Sigma + K}{C + \Sigma + K} \right]$$

A sebességi állandó tehát az aktiv hangyasav koncentrációjával van minden pillanatban, ezen egyenlettel kifejezett, kapcsolatban.

Természetesen K' nem szerepel itt többé, mert $c' = \frac{T}{2}$ csak K , a hangyasav disszociáció állandója.

Ennek az egyenletnek kell kifejeznie, ha az elmélet helyes, a k állandó értékét, HBr, (HNO₃) alkalmazása esetén, vagy jelen nem létükkör is.

A sebességi állandó értékét — savas reakcióközegben, vagy sav nélkül is — tényleg *állandónak találtam*, vagyis az *elmélet helyes*.

A pontosan számított kísérletekből k középértéke: 3280 adja a formiátion eltűnésének *sebességi állandóját* 25⁰ C hőmérsékleten és mol. liter perczegységekben kifejezve.

Végezetül leghálásabb köszönetemet fejezem ki Bugarszky István tanár úrnak, kinek intézetében végeztem vizsgálataimat, ama számtalan jó tanácsért és útbaigazításért, a melylyel munkám egész folyama alatt támogatni szíves volt.

¹ Bugarszky István méréseinek adatát használtam. L. c. XX. 419.

Nitrátok nitrogéntartalmának meghatározása elektrolizissal.

Irta: *Misner Rudolf.*

Ismeretes, hogy ha nitrobenzolt elektrolízisnek vetünk alá, végeredményképpen anilint kapunk; hasonló az eredmény, ha anorganikus nitrátot elektrolízisnek vetünk alá, mikor végeredményképpen ammoniát kapunk.

Ingham, majd Luckow arra az eredményre jutottak, hogy ha savanyú oldatban káliumnitrátot, rézsulfát jelenlétében elektrolizálunk, közbeeső termékként „rézhydrogén“ keletkezik, mely felbomlik, a réz a katódon kiválik, míg a leváló hidrogén a nitrátot ammoniává redukálja.

Ha a fenti redukciót diafragmával végezzük, közbeeső termékképpen hydroxylamint (Tafel) kapunk.

Ingham, Treadwell szerint a nitrát nitrogéntartalmát következőleg határozhatjuk meg.

Platina-csészében, mely a negatív sarkot alkotja, öntünk körülbelül 0.5 g. káliumnitrátot, 40 cm³ 1/5 n. kénsavat, 40 cm³ 1/5 n. rézsulfátot és az oldatot 120—150 cm³-re hígítjuk fel.

Mótor segítségével vastag platina-drótot, mint anódot forgatunk, mely az oldatot folyton keveri, miközben 4 ampère erősségű áram hatol az oldaton át. Miután az ellenállás eleinte folyton változik, gondoskodni kell a 4 ampère állandóságáról. A folyadék fölmelegszik és a redukció 30—40 perc alatt tökéletes. A nélkül, hogy az áramot megszakítanók, kiszívjuk kellő kimosással az oldatot egy lombikba, 1/5 n. kálilúggal a sav fölőslégét titráljuk.

A 40 cm³ 1/5 n. kénsav + 40 cm³ 1/5 n. rézsulfát az elektrolízisnél 80 cm³ 1/5 n. szabad kénsavoldatot ad, melyet részben az elektroredukciókor keletkező ammonia telít, a fennmaradó rész pedig titrálható, mely adatból a nitráttartalom kiszámítható.

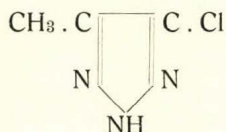
Az eljárás nagyon jó eredményeket ad.

Igy méltán mondhatjuk, hogy az ammoniának elektromos áram segítségével új előállítását valósíthatjuk meg, mely technikailag is alkalmazható, tekintve, hogy a nitrátok előállítása a levegőből nem ütközik nehézségbe, a nitrátokat pedig könnyű szerrel redukálhatjuk ammoniává.

Organikus chemia.

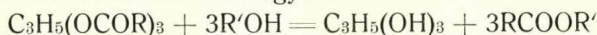
Rovatvezető: *Bittó Béla.*

Az alifás diazozénhydrogének hatásáról a cyanra és származékaira III. Tamburello A. és Milazzo A. A cyanhoz hasonlóan hatnak a cyan halogén származékai is, mi közben ugyancsak N.-alkylaetherek keletkeznek. Az eképpen előállított új ozotriazol származékok nagyon állandó vegyületek, melyek csökkentett nyomás alatt bomlás nélkül desztillálhatók. Carius módszere szerint a halogéntartalom csak nagyon nehezen határozható meg. Ily módon, egyebek között előállították a 3 chlor- 4 methyl-osotriazolt (C₃H₄N₃Cl):



mely víztől mentes benzolból 77—78°-on olvadó, fehér tűkben kristályosodik. Ezüstnitráttal pelyhes fehér, HgCl₂-el ugyancsak fehér, de porszerű, CuSO₄-al pedig kék csapadékot létesít. (Atti R. Acead. elei Livcei 16. 11. 412—418.)

A zsírok alkoholiziséről. Haller A. A zsírok csekély mennyiségű savat tartalmazó alkoholok hatására akként bomlanak meg, hogy a keletkezett sav az alkohollal észterré vegyül:



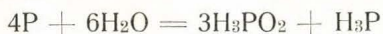
Ez az alkoholizis szerző szerint a legjobban akként fogatosítható, hogy 1=2% víztől mentes sósavat tartalmazó abszolút methyalkokolt alkalmazunk. Általában e reakciónál a kisebb molekulású glyceridek könnyebben bomlanak meg, mint a nagyobb molekulásúak, úgyszintén az alkoholban oldhatók könnyebben, mint az abban oldhatatlanok, miből viszont az is következik, hogy zsírokat oldó szer jelenlétében az alkoholizis könnyebb. Így egyes észterek előállítására könnyen sikerül. (Compt. rend. 143. 657—661.)

Vicianin, új cyanglükozid a bükkönymagban. Bertrand Gabriel. A porrá tört vicia augustifolia magvakból 85—90% alkohollal hidegen (12—15 l. alkohol 1 kg. magok) zöld oldat állítható elő. Ezt szerző léghijjas térben szirupsűrűségig bepárolta, a vonadékot éterral kioldotta, ezt az oldatot 24 órai állítás után leöntötte, mire a maradékot még 2—3-szor éterral kimosta. Az ekkép tisztított oldhatatlan maradék volt a vicianin, melyet szerző még hideg vízzel, azután alkohollal mosott ki. További tisztítás céljából a terméket langyos vízben oldotta, aztán ólomacetáttal és H₂S s el színtelenítette, végre vaciumban besűrítette. A forró vízben átkristályosított vicianin szintelen fényes tűkből álló pamatokban kristályosodik, olvad 160° körül. E kristályok forró vízben nehezen, hideg vízben alig oldódnak. Még nehezebben oldhatók alkoholban. Más organikus oldószerekben oldhatatlan. Telített vizes oldata a poláros fény síkját 16—18°-on 20·7°-al forgatja el. Nitrogéntartalma 3·2%, mely emulzin hatására mint nitrogényánid teljesen leválik. Szerző szerint a vicia augustifolia magja kilogrammonként körülbelül 0·75 g. HCN-t keletkeztet, miért takarmányozásra teljesen alkalmatlan. (Compt. rend. 143. 832—834.)

Új módszer redukálásra. Weyl Th. A vörös foszfor vízzel (alkalival valamint savval pl. HCl és H₂SO₄) hevítve PH₃-á alakul át. Szerző a keletkező hidrogénphosphidot alkalmazza a redukálásra úgy, hogy a reakciót jól zárható szódavizes palaczkban hagyja végbemenni, forró vízfürdőben. Egy alkalommal ilyenképpen 25 g. nitrobenzolt 25 g. foszforral és 100 g. vízzel 35 órán át hevített 100°-ra; ekkor az elméletileg számított termék 86·2%-át kapta meg. Szerző szerint az anyagok egymásra hatása a következő egyenlettel fejezhető ki:



mi mellett a kivált foszfor a



egyenlet értelmében újból H₃P-vé alakul.

Ellenben, ha a nitrobenzolt P és H₂O-val Pfungst-féle csőben hevítette több órán át 110—115^o-ra, a redukálás végtermékeként ammóniát kapott.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4340—4343.)

Organikus foszforvegyületek új keletkezési módja. Berthaud J. Ha fehér foszfort (1 atom) 2 molekula faszeszszel több órán át zárt csőben, 250^o-ra hevítünk, a foszfor eltűnik s H₃, PH₃PO₄, phosphinek, phosphinsavak s tetramethylphosphoriumhydrat keletkezik. Hasonlóképpen megy végbe a reakció alkohollal is, azzal a különbséggel, hogy ekkor a monoalkylphosphinok nagyobb mennyiségben képződnek.

(Compt. rend. 143, 1166—1167.)

A szénszuboxidról. Otto Diels és Georg Meyerheim. A malonsav diaethylészterén kívül még vannak egyéb észterek is, a melyek P₂O₅-dal szénszuboxiddá alakíthatók át. Ez utóbbi cseppfolyósított levegővel lehűtve, sugárszerűen csoportosult kristályokká dermed meg, melyek —107^o-on olvadnak; a szuboxid csakis alacsony hőmérsékeken állandó, a mennyiben 15—17^o-on már néhány napon belül szilárd, fekete szíárú polimerré változik (C₃O₂)_x, ez levegőn gyorsan vizet szí, mi mellett CO₂ keletkezik. Szerzők szerint a szuboxid szerkezete chemiai úton alig állapítható meg; némely tulajdonságai, különösen fizikai állandói a Diel és Wolf-féle OC:C:CO képlet mellett szólnak.

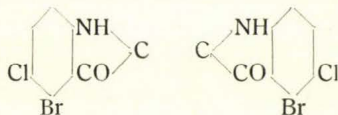
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 355—363.)

Organikus festékek.

Rovatvezető: Sz. Szathmáry László.

Dichlordibromindigó. P. Julius, V. Villiger, P. Naviaski, Badische Analin- und Sodafabrik. Am. Pat. 957,683.

E vegyület előállítása chlorbromindoxylcarbonsav észterének elszappanosítása és oxidálása következtében keletkezik és szerkezete:

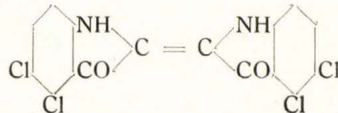


Zöldes kék por, mely kénsavban és dimethylanilinban oldható. Csávéból festhető, s a gyapotot nagyon tartósan, erős zöld árnyalatú kékre festi.

(A kereskedésbe, brilliantindigó 49 névvel kerül. Referens.)

Tetrachlorindigó. P. Julius, V. Villiger, P. Nawiasky, és a Badische Analin- und Sodafabrik. Am. Pat. 955,410.

E vegyület előállítása a 3—4 dichlorphenylglycin-2-carbonsav észteréből állítható elő. Szerkezet:



Indoxyl előállítása. Martin Mugdan. Am. Pat. 960,671.

Az arylvegyületek maró alkáliakkal melegítve, csak nagyon csekély mennyiségben alakulnak át indoxyllá, illetőleg indigóvá. Az átalakulás sokkal simább és gazdaságosabb, ha víztől mentes, lúgos silicideket használunk. Legjobb a calciumsilicid e célra, mely lúgos közegben, hidrogén fejlődés közben oldódik.

Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

Ezt a kedvezményt az 1905. évi áprilisi választmányi ülés Chernel „Magyarország madarai“ című munkájára is kiterjesztette.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a fitkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltni*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)


- Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.
- Állattani közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvezérlattal. 20—15 kor.
- Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítás. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.
- Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II., IV. kötet, 10—6 kor.
- Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.
— Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.
- Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1909, évfolyamonként 10—6 kor.
- Chernel**, Magyarország madarai. Két kötet, 40 színes műlappal, 16 táblával, 58 szövegrajzzal. Fizve 40—15 kor., vászonkötésben 3 részben 18 kor., félbörkötésben 3 részben 21 kor.
- Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.
— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.
— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.
— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.
- Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.
- De Candolle**, Termesztett növényeink eredete. 61 képpel. 8—3 kor.
- Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.
- Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.
- Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.
- Freycinet**, A természettudományi megismerés. 4—2 kor.
- Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.
- Guillemin**, A mágnesség és elektromosság 579 rajzzal, 18 táblával. 14—6 kor.
- Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.
- Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.
— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.
- Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.
- Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.
— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.
- Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).
— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.
— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.
— A madarak hasznáról és káráról. 100 képpel. 3—2 kor.
— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.
- Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.
- Hosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.
— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.
- Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szóvata meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.
- Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.
- Kohaut**, Magyarország szitakötőfélei. 3 táblával. 3—2 kor.
- Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.
— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.
— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.
- Kurländer**, Földmágnességi mérések 189²/₄. 3 táblával. 3—2 kor.

- Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.
- Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.
- Lengyel I.**, Targyutató a Természettudományi Közönlönyhöz 1841-től 1883-ig. 2—0.40 kor.
- Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.
- Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán**, Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő**, A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegek közötti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits**, Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré**, Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics**, A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur**, A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer**, Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Róna**, A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf trónörökös**, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska**, Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Schenzl**, Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl**, Magyarország földmágnességi viszonyai. 2 táblával és 6 térképpel. 18—10 kor.
— Útmutató földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.**, A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Sigmond**, Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky**, A zempléni szigethegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi**, Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz**, A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közönlöny.** Kapható az I—XLI. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Thanhoffer**, Anatómia és divat. 114 ábrával, 4 táblával. 5—3 kor.
- Tissie**, Az elfáradás és a testgyakorlás. 6—3 kor.
- Todd**, Népszerű csillagászat. 323 rajzzal, 6 táblával. 12—10 kor.
- Török**, A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapszméjéről. 0.50 kor.
- Wichelhaus**, Népszerű előadások a chemiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky**, Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén**, A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.
— Az elektromosság és gyakorlati alkalmazásai. 400 képpel. 18—12 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

Mondanivalók.

1.  A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatodik évfolyamának 12. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A minőség elemzés módszerei” című munka közlését. Szerzője Scheitz Pál.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn, Törvényszéki chemia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutató a chemiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska

Béla „Élelmiszervek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia”. Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása.” Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerzethetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi chemia” című munkájának még hiányzó íveit s Wartha Vincze „Chemiai technológiájának” folytatását időnként szintén küldjük t. előfizetőinknek.

3. A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Hósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be, s hozzá vagy Dr. Molnár Nándor társszerkesztőhöz (Budapest, VIII., Aggteleki-utca 8) küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasználva a

FIGYELMEZTETÉS. A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.