

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXVI. ÉVFOLYAM 1920.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1920.

A Pesti Lloyd-társulat könyvsajtója.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXVI. évfolyam. 1920.

## TARTALOM.

	Oldal
Andriska Viktor: A levegő salétromossav- és salétromsav-tartalmának meghatározása ... ..	76
Döhrmann Henrik: Fajhő és atómhő... ..	64
Hevesy György és Zechmeister László: Egynemű atomok intermolekuláris kicserélődéseiről... ..	58
Ilosvay Lajos: A chemia-ásványtani szakosztály vázlatos története 1892-től 1916-ig ... ..	1
Incze György: A titrimetriai alapanyagok használatának története ... ..	40
Kazay Endre: Folyadékok és oldatok felületi feszültségének súlyszerinti mérése ... ..	9
— Az alkotórész befolyása az optikailag aktív anyagok forgatótehetségére ... ..	23
Mauthner Nándor: A metadimetoxibenzaldehyd szintézise 67,	73
Plank Jenő: Előfizetőinkhez ... ..	57
Polányi Mihály: Adatok a chemiai átalakulások elméletéhez... ..	14
— Az atomok és a molekulák közt működő vonzóerők abszolút telítődéséről ... ..	26
Putnoky László: A mágneses tér hatása a passiválás folyamatára ... ..	20
Szécsi Pál és Zechmeister László: A bursa pastoris néhány alkotórészéről ... ..	69

	Oldal
Szilágyi Gyula: A kaliumarsenothiosulfat tulajdonságai és a trithionsav szerkezete ... ..	78
Vásárhelyi László: Az Ilosvay-féle kémszer felhasználása az acetylen mennyiségi meghatározására ... ..	86
Zechmeister László: I. Hevesy György ... ..	58
— I. Szécsi Pál ... ..	69

---

4125

~~195.~~  
~~1920.~~

192

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

1920. JANUÁRIUS—JUNIUS

XXVI. ÉVFOLYAM. 1—6. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1920

## TARTALOM.

	Oldal
A chemia-ásványtani szakosztály vázlatos története 1892-től 1916-ig. Irta: <i>Ilosvay Lajos</i> .....	1
Folyadékok és oldatok felületi feszültségének súlyszerinti mérése. Irta: <i>Kazay Endre</i> .....	9
Adatok a kémiai átalakulások elméletéhez. Irta: <i>Polányi Mihály</i> .....	14
A mágneses tér hatása a passiválás folyamatára. Irta: <i>Putnoky László</i> dr.	20
Az alkotórész befolyása az optikailag aktív anyagok forгатótehetségére. Irta: <i>Kazay Endre</i> .....	23
Az atomok és a molekulák közt működő vonzóerők abszolút telítődéséről. Irta: <i>Polányi Mihály</i> .....	26
A titrimetriai alapanyagok használatának története. Irta: <i>Incze György</i> .....	40
Bibliographia .....	56

Címlap és tartalomjegyzék a folyóirat 1919. évfolyamához.

### Mondanivalók.

**1.** Ezzel a füzettel a **Magyar Kémiai Folyóirat** 26. évfolyamának 1—6. számát nyújtjuk át olvasóinknak. Ezt a füzetet még az 1919. február 25-én megválasztott szerkesztő bizottság és az előző szerkesztő: **Incze György** rendezték sajtó alá. Minthogy azonban ez a tisztikar az 1920. július 2-án tartott szakosztályi ülésen együttesen lemondott, a következő számot már az új bizottság és **Dr. Planck Jenő** műegyetemi adjunktus úr, az újonnan megválasztott szerkesztő, fogják szerkeszteni. A folyóirat részére szánt kéziratokat tehát hozzá (Budapest, I. ker., Gellért-tér 4) sziveskedjenek beküldeni.

Az előző füzetek mellől, a szerző megbetegedése miatt, elmaradt **Buchböck Gusztáv** „Physikai-kémiai mérő módszerek“ című munkája; hátralékos néhány ívét később megküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szives beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók évfolyamonként 20 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: a harmadik évfolyamhoz **Felletár-Jahn** „Törvénytudományi kémia“, a negyedikhez, **Nuricsán** „Utmutatás a kémiai kísérletezésben“, a hetedikhez és nyolcadikhoz **Wartha Vince** „Kémiai technológia. I. rész“, a kilencedik és tizedikhez **Sigmond Elek** „Mezőgazdasági kémia“, a tizedik és tizennegyedikhez **Ruzitska Béla** „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz **Kosutány Tamás** „Mezőgazdasági kémiai technológia“, a tizennegyedik és tizenötödikhez **Bartal Aurél** „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz **Scheitz** „A minőségi kémiai analízis módszerei“, a tizenhetedik és tizennyolcadikhoz **Gsell János** „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei“, a tizenkilencedikhez és huszadikhoz **Zemplén Géza** „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, a huszonharmadikhoz **Weszelszky Gyula** „A rádióaktivitás“.

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

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ár 50 K.

XXVI. KÖTET.

1920. JANUÁRIUS—JUNIUS

1—6. FÜZET.

## A chemia-ásványtani szakosztály vázlatos története 1892-től 1916-ig.

Irta: *Ilosvay Lajos.*

A természettudományok művelésének történetében Magyarországon nevezetes az 1892-ik év. Azoknak a természettudományoknak képviselői és munkásai, amelyeknek hatásosabb művelésére társulatok még nem keletkeztek, a Természettudományi Társulat keretén belül, ebben az évben tömörültek külön csoportokban, a szakértekezetekben. Szervezésükből némelyek a Társulat egységének megbomlását jósozták; már eddig is bebizonyosult, hogy a szaktudás erősödése a Társulat tekintélyét gyarapította.

A szakértekezetek szervezése annak az indítványnak volt következménye, amelyet a Kir. M. Természettudományi Társulat 1891. januárius 27-én tartott közgyűlésén *Ilosvay Lajos* terjesztett elő. Indítványával a szigorúan szakszerű tudományos munkálkodás iránt kívánt szélesebb körben kelteni érdeklődést. Ezért javasolta, hogy a Társulat egymástól függetlenül működő szakosztályokat létesítsen, melyekben a Társulat minden önálló munkára előkészült tagja alkalmat kapjon kisebb-nagyobb megfigyeléseinek, tanulmányainak közlésére.

A Közgyűlés az indítványt a Választmányhoz utasította, megfontolás és javaslatlétel végett. A Társulatnak akkori elnöke: *Szily Kálmán* és első titkára: *Lengyel Béla* elismerték az indítvány életrevalóságát s gyorsan hozzáálltak a gondolat megvalósíthatásának előkészítéséhez. A chemiai szakosztály létesítésének gondolatát buzgón támogatta *Than Károly* is. A Választmánytól kiküldött bizottság, egyelőre nem szakosztályok, hanem szakértekezetek megalakításában állapodott meg, és célszerűnek látta egymásik tudományág művelésére szolgáló szakértekezet elhagyását, vagy két tudományág összekapcsolását. — Elhagyható volt az a tudományág, amelynek művelésére, terjesztésére már önálló társulat alakult; valamely más tudományággal kapcsolható volt az, mely magában nem lett volna elég erős a szakértekezet folytonos munkásságát biztosítani.

A chemia-ásványtani szakértekezet 1892. januárius 5-én alakult meg és első ülését januárius 23-án tartotta. Minthogy az ásványtan művelőinek száma kisebb volt, hogysen külön testületet alakíthattak volna, a tárgy rokonságánál fogva ők is a chemikusokhoz csatlakoztak. A két tudományág egyesülését kifejezte a tisztikar megalkotása is. A két elnöki és a két al-elnöki állás egyikét chemikus, másikát mineralógus töltötte be. Az ügyrendnek ezt az intézkedését 1898-ban a szakosztály megváltoztatta; az ásványtan-

művelőinek fenntartott elnöki és alelnöki állást többé nem töltötte be, mert a szakosztály munkássága iránt a mineralógusok érdeklődése lassankint el-lanyhult.

A szakértekezlet elnevezés csak 1894. november hónapjáig tartott; ekkor már szakosztálylyá alakult át. E változás bekövetkezését hathatósan elősegítette Thán Károlynak 1894-ben a Természettudományi Közlöny februáriusi füzetében közölt szózata a chemia pártolóihoz. Thán a szakértekezletek élénk munkásságára utalva, hangoztatja, hogy a szakosztályokká való átalakulás ideje elérkezett; ebben az irányban a Választmány elébe terjesztett indítványát a Társulatnak 1894. évi januárius 17-én tartott közgyűlése is elfogadta és elhatározta a szakosztályok erkölcsi és anyagi támogatását. Véleménye szerint közművelődési érdekeinket fogja szolgálni, ha a Természettudományi Társulat kebelében működő chemia-ásványtani szakértekezlet is autonom osztálylyá alakul, melyben a hazai chemikusok külön bizottságban tárgyalják a chemiai működés terén felmerülő ügyeket, szakelőadásokat tartanak és gondoskodnak arról, hogy a Természettudományi Társulatnak chemiai vonatkozású, közérdekű működése előrehaladjon. Kifejti, hogy a chemiai szakosztálynak legfontosabb feladata egy magyar chemiai folyóiratot is megindítani. A folyóiratnak főfeladata volna, hogy azoknak, akik a chemiai pályára készültek és mint chemikusok működnek, a tudomány újabb haladásainak közlése által tudományos szintájukat emelje, bennük a tudományos munkálkodásra kedvet keltsen és ezt fenntartsa. Ajánlja, hogy a folyóirat neve legyen *Magyar Chemiai Folyóirat*; kijelöli rovatait és azokat a mellékleteket, amelyekkel a magyar chemiai irodalom hézagai kitölthetők, és e mellékletekre nézve hat évre terjedő munkatervet állapít meg. Megszabja a Folyóirat előfizetési díját, buzdít alapítványok tevésére és minthogy a folyóiratot nem kockázattal kívánja megindítani, felhívja azokat, akik készülségsügnél, munkakörüknél fogva a vállalkozás iránt érdeklődnek, hogy a hozzájuk küldött aláírási lapon 1894. április végéig nyilatkoztassák ki: hajlandók-e a vállalatot támogatni, mert ha 500 biztos előfizető jelentkeznék, a folyóiratot az 1895—1900-ik ciklusra, 1895. januárius havában meg lehetne indítani.

A szakosztály szervezésére, hatáskörének szabályozására kiküldött bizottság Thán Károly elnökle alatt megkezdte működését. Tagjai voltak: Ilosvay Lajos, Jármay Gyula, Karlovszky Geyza, Lengyel Béla, Wartha Vince, Winkler Lajos.

Thán a Magyar Chemiai Folyóirat megindításának ügyét nemcsak elvben támogatta, hanem első volt azok között is, akik chemiai alap gyűjtésével kívánták a folyóirat jövőjét biztosítani. Az alap javára 1894. februárius 5-én 2000 koronát adományozott, mely összeget újabb alapítványok az év végéig 4200 koronára növelték. Az aláírás ügye szépen haladt előre és 1894. október 17-én, a választmányi ülésen, Wartha Vince első titkár már jelenthette, hogy a Magyar Chemiai Folyóiratnak 455 aláírója a lap megindítását biztosítja. Első száma 1895. januárius havában meg is jelent. A szerkesztés gondjait Winkler Lajos vállalta el, ki a felelősségben egy választott bizottság osztozott. Az első bizottság tagjai voltak Thán Károly elnökle alatt: Franzénau Agoston, Ilosvay Lajos, Jármay Gyula, Karlovszky Geyza, Lengyel Béla és Wartha Vince. A szakosztály tagjait munkára buzdította nemcsak annak tudása, hogy a Folyóiratot eredeti közleményekkel ellátni az ő kötelességük, hanem az is, hogy a közleményekért aránylag elég jó díjazás járt.



A chemia-ásványtani szakértekezlet, illetőleg szakosztály elnökeit és jegyzőjét a tagok háromévenként, titkos szavazással választják. A szakértekezlet elnökei voltak 1892-től 1894 végéig: Than Károly és Szabó József, alelnökei: Wartha Vince és Schmidt Sándor. 1895-től 1897 végéig az elnöki tisztet viselték: Than Károly és Krenner József; alelnök csak egy volt: Lengyel Béla. E szerint a második ciklusban az ásványtannak csak egy képviselője volt az elnökségben. 1898-tól kezdve chemikus volt az elnök és az alelnök is, még pedig 1908. év július 5-ig einöknek Than Károlyt, alelnöknek Lengyel Bélát választották. Than Károly elhunytá után az elnöki szék betöltetlen maradt a ciklus végéig. 1910-től kezdve Lengyel Béla volt az elnök 1913. március 13-án bekövetkezett haláláig. 1910-től 1915-ig terjedő időszakban az alelnöki tisztséget Helvey Tivadarra ruházták. 1914. februárius havától kezdve elnök Illosvay Lajos, 1915. március 23-ika óta alelnök Buchböck Gusztáv.

A jegyzői állást 1892-től 1914-ig mindig Illosvay Lajossal töltötték be. Az ő elnökké történt megválasztása után Zemplén Géza, 1915. március 23-ika után pedig Halmi Gyula látta el a jegyzői teendőket.

A Magyar Chemiai Folyóiratot Winkler Lajos 1896 végéig szerkesztette; tőle a szerkesztést Illosvay Lajos vette át, kikötvén, hogy melléje Molnár Nándort válasszák meg társszerkesztőnek. Molnár Nándor 1912. március 18-án elhalálozván, 1914-ig a szerkesztő teendőit Illosvay Lajos végezte; ekkor a szerkesztést Zemplén Géza vette át, s mikor ő a jegyzőségről leköszönt, ezzel együtt a szerkesztés is Halmi Gyulára szállott.

A szerkesztőbizottság összetétele 1897-ben csak annyiban változott, hogy Illosvay Lajos helyét, aki a szerkesztést vette át, Winkler Lajos foglalta el. Ez a bizottság változatlanul megmaradt 1901-ig, mikor Winkler Lajost Nuricsán József, 1904-ben Nuricsánt Kossutány Tamás, 1907-ben Jármay Gyulát Szarvas Imre, 1914-ben Wartha Vincét Weszelszky Gyula és 1916-ban Kossutány Tamást Pfeifer Ignác váltotta fel.

Than Károly után a szerkesztőbizottság elnöke Lengyel Béla, ő utána pedig Illosvay Lajos lett.

Than Károly nagy érdemeit azzal hálálta meg a szerkesztőbizottság, hogy 1908. augusztus havától kezdve a Magyar Chemiai Folyóirat címlapjára nyomatja: „Megindította Than Károly 1895-ben“.

Íme a chemia-ásványtani szakosztály és a Magyar Chemiai Folyóirat keletkezésének, vezetésének rövid története. A szakosztály 1892. januárius havától 1916. december végéig, összesen 154 ülésben 423 tárgyról tartott előadást, melyek mellett, alkalmilag, chemikusokat érdeklő ügyekkel is foglalkozott.

Lehetőleg összevont tárgykörök szerint az előadások megoszlása ez: fizikai chemia: 24, szervetlen chemia: 93, szerves chemia: 61, chemiai analysis: 90, chemiai technologia: 42, photographia: 3, mezőgazdasági chemia: 19, borászati chemia: 11, élelmiszer és háztartási eszközök vizsgálata: 38, bakteriologia: 1, ásvány- és kristálytan: 9, készülékek, szerkezetek, kísérleti anyagok: 21, előadási kísérletek: 3, irodalmi művek ismertetése: 6, emlékbeszédek: 2.

Az elektrochemiai természetű előadásokat, a tárgy természete szerint, a szervetlen-, a szerves chemia, vagy a chemiai analysis tárgyai közé iktattam.

A szerzők száma 147; közülök Fischer Emil, Herissey és Zeisel S. *külföldiek*. 72 szerző csak egy-egy tárgyat, 22 kettőt, 13 hármat, 14 legalább ötöt, de tíznél kevesebbet, 9 legalább tizet, vagy tíznél többet adott elő. A többiek 3—4 tárggyal vettek részt az üléseken.

Megelégedéssel állapíthatom meg, hogy a chemia csaknem minden fontosabb ágának akadt művelője. Miként minden országban, a chemia fejlődésének első időszakában, Magyarországon is az tapasztalható, hogy a chemikusok legnagyobb részét főleg a szerves chemia és a chemiai analysis feladatai foglalkoztatták. Tekintve, hogy Magyarországon a chemiai iparvállalatok saját laboratoriumukban kevés chemikust alkalmaznak, érthető, hogy a szakosztály üléseit állami vagy községi laboratorium alkalmazottjai, magánlaboratorium tulajdonosai, főiskolai tanítótestületek tagjai és kezdő chemikusok látogatták. Remélhető, hogy a chemiai ipar fejlődésével, a szakosztály ülésein nagyobb számmal fognak megjelenni a chemiai technologia haladása iránt érdeklődők is.

A szakosztály ügyeinek vezetője nemcsak előadások tartásáról gondoskodott, hanem alkalmat szerzett, hogy kezdő-chemikusok gyakorlati érteke és tapasztalata fejlődhessenek. E végett a tagok 1903. november 24-én Balló Mátyás igazgató kalauzolása mellett megtekintették Budapest székesfőváros chemiai és élelmiszervizsgáló intézetét; 1904. március 22-én a szakosztály ülését, Kossutány Tamás igazgató szívességéből, az Országos Chemiai Intézet és központi vegyikísérleti állomáson tartotta meg; 1908. május 26-án Istvánffi Gyula igazgató mutatta be a M. kir. szőlészeti központi kísérleti állomást és Ampelologiai Intézetet és helyet adott a szakosztályi ülés megtartására is. Végre 1916 május 30-án Ripka Ferenc, a székesfővárosi gázgyár vezérigazgatója, lehetővé tette, hogy a szakosztály tagjai, tájékoztató szakelőadások meghallgatása után, az óbudai gázgyár berendezését és üzemét megismerjék.

\*

A szakértekezletnek, illetőleg a szakosztálynak inkább gyakorló chemikusokat érdeklő tárgyalásai közül megemlítem a következőket:

1893. januárius 31-én Ilosvay Lajos indítványozta bizottság kiküldését a közgazdaságilag fontos anyagok egyöntetű vizsgálatának megállapítására és javaslat készítésére aziránt, hogy az eredmények könnyebb áttekintése és összehasonlítása milyen elvek szerint történjék. A szakértekezlet 1893. május 30-án megbizta László Edét, Muraközy Károlyt és Neumann Zsigmondot azoknak az anyagoknak összeírásával, amelyeknek chemiai vizsgálatára mindenkit kötelező módszereket kell kidolgozni.

1894. januárius 30-án László Ede indítványozta, hogy a szakértekezlet a már megjelent bortörvénnyel, a bor chemiai vizsgálatára és egyéb gyakorlati intézkedésekre vonatkozó rendeletekkel tüzetesen foglalkozzék s róluk tudományos szempontokból véleményét nyilvánítsa. A kiküldött bizottság tagjai voltak Schenek István elnökön kívül László Ede és Neumann Zsigmond.

1895. május 28-án a szakosztály elhatározta, hogy ha hazai szerzők vizsgálatának eredménye tudományos folyóiratban már megjelent, a szakosztály ülésén nem tárgyalható és a közlemény csak rövid kivonatban jelenhetik meg a Magyar Chemiai Folyóiratban.

1898. október 25-én Bernauer Zsigmond ismerteti a földművelés-

ügyi miniszternek 16,026/1898. számú rendeletét magánosok kémiai és mikroszkopiai laboratóriumai tárgyában és indítványozza, hogy a szakosztály küldjön ki bizottságot, mely e rendelettel foglalkozva, a kétes részletekre nézve szerezzen fölvilágosítást, megállapítható sérelmek esetében szerezzen orvoslást és hasson oda, hogy képesített kémikusok jogosítva legyenek hatóságok részére jogilag érvényes kémiai vizsgálatokat végezni. A megválasztott bizottság tagjai voltak Than Károly elnöklete alatt: Balló Mátyás, Bernauer Zsigmond, Illosvay Lajos és Karlovsky Geyza. A bizottság működéséről Bernauer Zsigmond tett jelentést a szakosztálynak, az 1899. januárius 31-én tartott ülésen.

1899. április 25-én a nemzetközi atomsúlyt megállapító bizottságba tagokat választ; elnök lett: Than Károly, tagok: Illosvay Lajos, Lengyel Béla, Tóth Gyula, Wartha Vince. A szakosztálynak Than Károly tett jelentést a munkálat eredményéről, 1910. április 24-én. A szakosztály Than-t kérte fel, hogy a magyarországi bizottságot a központi bizottságban képviselje.

1904. április 26-án Illosvay Lajos indítványozza, hogy jövőben a tagok a sók összetételét ne a dualistikus, hanem az újabb felfogás szerint közöljék. A szakosztály az indítványt elfogadta, de végrehajtásával vár addig, amíg ebben az ügyben a nemzetközi kémiai kongresszusok végleges állást foglalnak.

1904. október 25-én Kossutány Tamás jelenti, hogy a mezőgazdasági termények és termékek vizsgálatának módszereit már összeállította, kinyomatta és egy-egy példányt minden laboratórium vezetőjének megküldött, hogy észrevételét megtehesse. Javasolja, hogy a szakosztály, a módszerek ellenőrzése végett, kisebb bizottságokat és egy szövegező bizottságot válasszon meg. A szakosztály Kossutányt bizza meg a szakbizottságok megalakításával és az ellenőrzendő anyag kiosztásával.

1909. november 30-án Pfeifer Ignác felhívja a szakosztályt, hogy foglalkozzék azzal a kérdéssel: miként lehetne az élelmi- és élvezeti szerek, valamint egyéb kereskedelmi cikkek kémiai vizsgálatát országosan, a közönség és a kémikusok érdekeinek szemmel-tartásával fejleszteni? Javaslatételre bizottságot választott a szakosztály, melynek Kossutány Tamás elnökön kívül tagjai voltak: Illosvay Lajos, Pfeifer Ignác, Szilágyi Gyula, Weiser István és Sigmund Elek. A bizottság tárgyalásai közben, 1910. februárius 22-én, dr. Steinecker Ferenc mint vendég, az élelmiszer-törvényről tájékoztató előadást tartott és hangsúlyozta, hogy a hamisítás megakadályozása érdekében a kémiai vizsgálatnak nemcsak az élelmiszerekre, hanem minden hamisítható árra és gyógyszerre ki kell terjeszkednie. Különböző szélesebb körű vizsgálatokra az eddig hozott törvény és kibocsátott rendelet is megadja az alkalmat, ha gondoskodhatunk elégséges kémiai laboratóriumról.

Illosvay Lajos indítványozza, hogy az élelmiszer-törvény ügyében működő bizottság alakítsa át a földművelésügyi miniszterhez intézendő fölterjesztésének szövegét a Steinecker Ferenc előadásában fölvetett eszmék értelmében és megállapodásait minél előbb közölje a szakosztálynak.

1910. június 14-én Illosvay Lajos felolvasta az élelmi- és élvezeti szerek kémiai vizsgálata ügyében kiküldött bizottság jelentését. A szakosztály a tagoknak, különösen Bem Lászlónak a mikroszkopiai vizsgálatra és a svájci élelmiszer-törvényben a kantoni laboratóriumokra vonatkozó

intézkedésekre tett észrevételeit tekintetbe véve, a jelentést átadta a Társulat választmányának, hogy terjessze föl a földművelésügyi miniszterhez.

1910. április 19-én *Sigmond Elek* az agrogeológiai kongresszuson tapasztaltak hatása következtében felszólítja a hazai kemikusokat, hogy társuljanak egységes kémiai talajvizsgáló módszerek kidolgozására.

1916. október 31-én a szakosztály bizottságot küldött ki, hogy egységes eljárást állapítson meg a hadiszappan zsírsavtartalmának meghatározására. Tagjai voltak: *Dubovitz Hugó*, *Halmi Gyula*, *Szilasi Jakab* és *Szilágyi Gyula*. A bizottság már november 28-án beszámolt az eredményről és javaslatát a Társulat választmánya azonnal a kereskedelemügyi miniszterhez juttatta.

\*

A kémia-ásványtani szakosztályról tudomást vettek a külföldi kémiai szaktestületek, nemkülönben a hatóságok is; meghívták tagjait nemzetközi kongresszusokra és felszólították nemzetközi pályázatokban való részvételre.

1902. október 28-án *Liebermann Leó* felhívta a szakosztályt, küldjön ki bizottságot, mely előkészítse a tagok részvételét a Berlinben 1903-ban tartandó V-ik nemzetközi alkalmazott kémiai kongresszusban. A bizottság tagjai voltak: *Liebermann Leó*, mint indítványozó, *Bernauer Zsigmond*, *Bugarszky István*, *Muraközy Károly*, *Neumann Zsigmond*, *Pfeifer Ignác* és *Szilágyi Gyula*. Ugyanakkor *Ilosvay Lajos* jelentette, hogy ő a kongresszust rendező bizottságnak Berlinbe megküldötte a magyar kemikusok névjegyzékét.

1904. december 20-án *Than Károly* jelentette, hogy *Paterns E.* felhívta a szakosztályt, hogy vegyen részt 1906-ban a Rómában tartandó VI. nemzetközi alkalmazott kémiai Kongresszusban. Az előkészítő bizottság tagjai voltak: *Kossutány Tamás* mint elnök, továbbá *Balló Mátyás*, *Jármay Gyula*, *Pfeifer Ignác*, *Szilágyi Gyula*.

1909. november 30-án *Ilosvay Lajos* megismertette az 1910-ben Bruxellesben tartandó II. nemzetközi radiológiai és elektromosságtani kongresszus tervezetét és a részvétel feltételeit.

Egyes kongresszus tanulságairól értesült a szakosztály. 1906. május 29-én *Konek Frigyes* beszámolt a Rómában tartott VI. nemzetközi alkalmazott kémiai kongresszus lefolyásáról. 1907. november 27-én *László Ernő* ismertette a Bukarestben tartott III. nemzetközi petroleum-kongresszuson szerzett tapasztalatait. 1910. október 25-én *Weszelszky Gyula* tartott előadást a bruxellesi II. radiológiai és elektromosságtani kongresszusról.

1910. november 29-én *Konek Frigyes* előterjesztette az 1910. július havában Párisban tartott nemzetközi értekezlet megállapodásait arról, hogy az élelmiszervizsgálatok eredményeit, minden államban, milyen egységes elvek szerint állítsák össze. Ha erre nézve megegyezés létesülne, következne az élelmiszerek vizsgálatára alkalmas egységes módszerek kidolgozása. Az értekezleten megfogalmazott egyes szakaszokat a szakosztály 1910. december 20-án megvitatta, általánosságban elfogadta és *Konek*-et megbizta, hogy a szakosztály észrevételeit közölje a párisi központi bizottsággal.

Említésre méltók a szakosztálylyal közölt nemzetközi pályázatok. Bámulatba ejt, hogy kifejtett kémiai iparú államokban mennyire értékesnek ítélnék a mi szemünkben csekélynek látszó feladatokat.

1904. december 20-án ismertette *Ilosvay Lajos* a porosz közmunkák

miniszterének pályázati hirdetését, mely a hidraulikus kötőanyagok tanulmányozására hívja fel az érdeklődők figyelmét. A pályadíj 15,000 márka.

1906. május 29-én ugyanő terjesztette elő a francia kormány két pályázati hirdetését. 20,000 frankkal jutalmazza azt, aki Franciaországban használt denaturáló szernél jobbat ajánl a szesz denaturálására, és 50,000 frankkal jutalmazza egy olyan szerkezet feltalálóját, a melylyel a szeszt petroleumhoz hasonlóan lehet világításra vagy fűtésre felhasználni.

\*

A szakértekezlet, illetőleg a szakosztály a chemia művelése és a szakügyek megvitatása mellett, nem zárkozott el teljesen az érzelmi mozzanatok tiszteltében tartásától és alkalmmal megünnepelte azt, aki erre érdemeket szerzett. 1893. januárius 7-én ünnepi ülésen üdvözölte Than Károlyt abból az alkalomból, hogy Ő Felsége a főrendiház örökös tagjává nevezte ki. Beszédet mondott Szabó József, mint elnöktársa, Wartha Vince, mint a szakértekezlet, Jármay Gyula, mint a budapesti gyógyszerészi testület képviselője. 1902. október 28-án 40 éves tanárságának, 1906. március 27-én a „Kísérleti chemia elemei“ II. kötetének megjelenése alkalmából ismét meleg ünneplésben részesítette a szakosztály Than Károlyt. 1899. december 22-én van't Hoffról emlékezett meg 25 éves doktorjubileuma alkalmából; és 1908. januárius 30-án üdvözölte a 90 éves Görgey Arthurt, az első magyar kemikust, kinek önálló kutatása megjelent a világ-irodalomban.

A szakosztálynak nemcsak örömben, hanem bánatban is volt része. Az országos gyászt említem elsőnek. A szakosztály 1916. november 28-án tartott ülésén róttá le a kegyelet adóját Ő cs. és apostoli királyi Felsége Első Ferenc József dicső emlékezetének. Fájdalom, a szakosztálynak és a magyar tudományosságnak is érzékeny veszteségei voltak. 1908. október 27-én tartott ülésén nagyérdemű első elnöke: Than Károly, 1913. április 29-én második elnöke: Lengyel Béla, 1914. október 27-én első alelnöke: Wartha Vince felejthetetlen emlékezetének áldozott. És gyászolta az ásványtan képviselői közül választott első elnökön: Szabó Józsefen, első alelnökön: Schmidt Sándoron kívül még több munkás és rokonszenves tagját: Balló Mátyást, Brandenburg Róbertet, Kalecsinszky Sándort, Kiss Károlyt, Kossutány Tamást, Melczer Gusztávot, Messinger Józsefet, Nuricsán Józsefet, Schenek Istvánt.

A szakosztály nagyon jól érezte, hogy mivel tartozik Than Károlynak, a magyar chemiai tudomány megalapítójának; ezért elhatározta, hogy gyűjtést indít egy az ő kimagasló érdemeihez méltó emlék felállítására. 1908. október 27-én megválasztotta a Than Károly-emlékszobor-bizottságot a következő tagokkal: Bernauer Zsigmond, Bugarszky István, Deér Endre, Fabinyi Rudolf, Ilosvay Lajos, Karlovszky Geyza, Kiss Károly, Kossutány Tamás, Lengyel Béla, Neumann Zsigmond, Pfeifer Ignác, Szarvasy Imre és Winkler Lajos.

Az 1914-ig begyűlt összeg még nem fedezte volna az emlékmű költségeit; azután az országos bajok terelték el róla a figyelmet. 1916. december végén a szoboralap 10,922.09 korona volt, melynek gyümölcöző elhelyezéséről a Társulat választmánya gondoskodott.

A szakosztály működésével szorosan kapcsolatos a Magyar Chemiai Folyóirat ügye. Már a Folyóirat megindítóinak az lebegett szeme előtt, hogy a szakosztályban tárgyalt önálló dolgozatok akadálytalanul közölhetők legyenek. Ilyen sajtószervre, azonkívül, hogy a munkakedvet éberségben tartja, még az a szép feladat is hárult, hogy a magyaros chemiai műnyelv kialakulását segítse elő. Az idegen és főleg német nyelvű chemiai művek használata, az éppen nem kifogástalan napisajtó nyelvezete, nagyon megérezte a tudományos közlemények stilusán is, és ezen segíteni kellett. A Magyar Chemiai Folyóirat igyekezett kielégíteni a hozzáfűzött várakozásokat, de távol vagyunk még attól, hogy olyan megállapodott, általánosan használt chemiai műnyelvünk volna, mint van például a franciáknak. A szakosztály a Folyóirat szerkesztőinek teljes függetlenséget biztosított és előzékenyen segíti őket feladatuk megoldásában. Vítás eset ritkán merült fel. Elvi határozathozatalra egyszer nyílt alkalom, és pedig 1906. januárius 30-án, mikor Ilosvay Lajos szerkesztő arra nézve kért döntést, hogy a doktori értekezéseket milyen feltételekkel közölheti a szerkesztő?

A szakosztály kimondotta, hogy a doktori, vagy a vegyészeti oklevél szerzése céljából készült értekezések szerzői attól az időtől kezdve, amikor értesültek róla, hogy az illetékes főiskolai hatóság értekezésüket a szóbeli szigorlat alapjául elfogadta, három hónapon belül beküldhetik a szerkesztőségnek értekezésük rövid ismertetését, melyért az ismertetésekért megállapított tiszteletdíjban részesülnek. Ha a szerzők nem küldenek be ismertetést, de a bírálók az értekezés ismertetését kívánatosnak ítélik, az értekezést a szerkesztő figyelmébe ajánlják: ekkor a kivonatot a szerkesztő készítteti el, a szerző pedig tiszteletdíjra igényt nem tarthat. Ilyen ismertetés 3—4 nyomtatott oldalnál hosszabb nem lehet és az értekezés egyes helyeit szóról-szóra nem tartalmazhatja.

A Magyar Chemiai Folyóiratban 1895. januárius 1-től 1916. december 31-ig megjelent 3576 közlemény, melyek következőleg oszlottak meg: önálló vizsgálat 341, eredeti közlemény 258, ismertetések általános és physikai chemiából 128, szervetlen chemiából 280, szerves chemiából 490, chemiai analysisből 274, chemiai technológiából 211, gyógyszerészeti chemiából 333, eszközökről és chemiai technikáról 15, physiologiai chemiából 9, mezőgazdasági chemiából 185, élelmi- és élvezeti szerek vizsgálatáról 62, erjedéssel kapcsolatos jelenségekről 94, elektrochemiából 80, doktori és egyéb eredeti értekezések ismertetése 771, könyvismertetés 37, emlékbeszéd 6, nemzetközi pályázat és kongresszusi hirdetés 2.

Tekintve, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat megindítása nélkül valószínűleg tetemesen kisebb lett volna az önálló kutatásra vállalkozók száma és kevesebb lett volna az olvasásalkalom is: elfogulatlanul megállapítható, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat a chemiai kutatás és a chemiai ismeretek terjesztése tekintetében jó szolgálatot tett hazánkban.

Még értékesebb, mert szélesebb körre terjedt ki az a hatás, melyet a Magyar Chemiai Folyóirat mellékleteként kiadott hézagot pótló munkák idéztek elő. 1916. végéig megjelent 13 munka; megjelenésök sorrendje szerint a mű szerzőjének neve és címe:

1. Than Károly: A qualitativ chemiai analysis elemei. Két kiadás. 1895, 1904.
2. Lengyel Béla: A quantitativ chemiai analysis elemei. 1896.
3. Felletár Emil és Jahn József: Törvénytörvényi chemia. 1897.

- 4. Nuricsán József: Útmutatás a kémiai kísérletezésben. Két kiadás. 1906.
- 5. Winkler Lajos: Gyógyszerészi kémia.
- 6. Wartha Vince: Kémiai technológia. I. r. 1906.
- 7. Sigmond Elek: Mezőgazdasági Kémia. 1904.
- 8. Ruzitska Béla: Az élelmiszerek kémiai vizsgálata. 1905.
- 9. Kossutány Tamás: A mezőgazdasági kémiai technológia alapelvei. 1908.
- 10. Bartal Aurél: Szerves készítmények előállítása. 1909.
- 11. Scheitz Pál: A minőségi kémiai analízis módszerei. 1911.
- 12. Gsell János: A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi elemzésének módszerei. 1913.
- 13. Zemplén Géza: Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk. 1915.

Meggyőződésem, hogy a kémia-ásványtani szakosztály szervezése erősítette a Társulatot, mert sok tagot vonzott a Társulathoz az a tudat, hogy hajlamait kielégítő működési kört talál a kémiai szakosztályban; de meggyőződésem az is, hogy a kémiai szakirodalom fejlődését meg a Társulat mozdította elő. Az, akit érdekel az ország közművelődése, csak örülhet ennek a kölcsönhatásnak, de örülhet az is, akiben a lelkesedés lángja csak a kémia ügyéért dobog, mert a Társulat országos tekintélyével és összeköttetésekkel kettős szolgálatot teljesített: megkönnyítette a kémiai munkák kiadását és biztosította elterjedésüket.

## Folyadékok és oldatok felületi feszültségének súlyszerinti mérése.

Irta: Kazay Endre, Vértesacsa.

Beérkezett 1919. 12. 15.

A folyadékoknak és oldatoknak felületi feszültségéből, Eötvös alapvető vizsgálatai szerint, a kísérleti anyagok chemicalag is fontos molekuláris állapotára következtethetünk, amennyiben a felületi feszültség és a molekulafelület szorzata — azaz a molekuláris felületi energia — az adott hőmérséklettel állandó viszonyban áll.<sup>1</sup>

Ha ugyanis  $\frac{\mu}{d} =$  valamely folyadék molekulásúlya } akkor  $\frac{\mu}{d} =$  a gömb-  
 $\frac{\mu}{d} =$  sűrűsége }  
 alakú molekula térfogata és  $\left(\frac{\mu}{d}\right)^2 = \lambda^2$  annak felülete; tudvalevő továbbá, hogy a folyadékok felszine az edény falának capillaris vonzása  $= a^2$  ellenében bizonyos feszítő erővel  $\frac{a^2}{2} \cdot d = f$  munkálkodik; ennek a feszítő erőnek a molekulafelülettel való szorzata  $\left(\frac{\mu}{d}\right)^{2/3} \cdot \frac{a^2}{2} \cdot d = f \cdot \lambda^2$  a molekuláris felületi energia. Eötvös vizsgálatai szerint a folyadékoknak két hőmérsékleten kifejtett felületi energiakülönbsége állandó viszonyban áll a hőmérsékülönbséggel, azaz:

$$\frac{\Delta f \lambda^2}{\Delta t} = k = 0.233,$$

<sup>1</sup> Az eredeti vizsgálati módszereket bőven ismertette Pékár D. „Oldatok molekuláris felületi energiájáról“ című dolgozata. M. Chem. Folyóirat, 1902, 3—4. sz.

amiből a vizsgált folyadék molekulásúlya:

$$\mu = \left[ \frac{k(\Delta t)}{\Delta \frac{f}{d^{2/3}}} \right]^3$$

Eötvös, majd Pekár D. a folyadékokon és oldatokon végzett észleleteiket nagy temperatura-közökben  $20\text{C}^0$ — $100\text{C}^0$  hajtották végre, s ezért az  $a^2$  és ebből az  $f$  értékét üvegcsőbe forrasztott anyagon kellett megállapítaniok. Az ehhez szükséges módszerek annyira körülményesek, hogy az elért tájékoztató értékű molekulásúly miatt a gyakorlatban aligha találnak alkalmazást. Mivel a fontos törvény alapján a folyadékoknak mint ilyeneknek határozhatjuk meg a molekulásúlyát, megkísérletem, hogy a molekulásúlyképlethez szükséges  $f$  és  $k$  értékeket más úton határozzam meg.

Ugyanis valamely folyadék felszínére fektetett vékony üveglemez — Archimedes törvényétől eltekintve — akkor fog a folyadékba lemerülni, ha súlya legyőzi a folyadék felszínén összesűrűsödött molekulák felületi feszítőerejét; de ha a lemezt a folyadék felszínéről függélyes irányban el akarom távolítani, ez szintén bizonyos erőt vesz igénybe, mert a lemeznek a folyadék molekuláira gyakorolt vonzása ellenében a folyadékmolekuláknak egymásközötti vonzása is működik úgy, hogy ezt emelőkar segélyével súllyal is legyőzhetem, illetve mérhetem.

Evégből egy kis analitikai mérleg egyik karjára egy  $4\text{cm}^2$  felületű, vízszintes helyzetben függő tejüveglemezt függesztettem úgy, hogy annak felülete a mérleg nyugalmi állapotában az aláhelyezett tágas üvegcsészében levő folyadék felületét érintse. Ha a mérlegkart óvatosan emelem, az üveglemez a kölcsönös vonzás folytán mindaddig a folyadék felszínéhez tapad, míg a csészébe rakott súlyok a vonzást le nem győzik. Természetesen a mérlegcsészének mérés közben is nyugodt állapotban kell lennie, mert már igen csekély lengés vagy a súlyoknak vigyázatlan felrakása is kellenél hamarabb szakítja el egymástól a két felületet.  $4\text{cm}^2$  lemezzel a felületi vonzást  $0.005\text{g}$  pontossággal lehet megmérni. A súlyokat  $0.03$ — $0.04\text{g}$  híján néhány hozzávetőleges mérés után lehet megállapítani és felrakni, a

Anyag	$\mu$	$d$	$\frac{\mu}{d}$	$a^2$	$f = \frac{a^2}{2} \cdot d$	4 cm <sup>2</sup>	10 cm <sup>2</sup>
						vonzása	vonzása
						grammokban	
Aethylaether	74.1	0.75	98.8	5.4 *	2.025	0.78	1.95
Aethylalkohol	46.0	0.82	56.1	6.24	2.55	0.94	2.35
Terpentin	136.0	0.86	158.1	6.76	2.90	1.07	2.67
Benzol	78.0	0.88	88.6	6.93	3.044	1.12	2.80
Szénsulfid	76.0	1.27	59.8	5.10 *	3.24	1.41	3.55
Víz	18.0	1.00	18.0	15.33**	7.66	1.64	4.10
Kénsav	98.1	1.84	53.0	8.40**	7.72	1.58	3.97
Tejsav	90.0	1.21	74.3			1.55	3.87
Chloroform	119.0	1.48	80.1			1.47	3.67
Paraldehyd	132.0	0.995	121.8			1.12	2.80
Citromolaj		0.83		7.23		1.15	2.87

\* Ezeket az értékeket Pekár D. idézett dolgozatában magasabbaknak találta; \*\* folyadékok Eötvös szerint asszociált molekulákból állanak.



hiányzó mennyiség pedig a mérleg visszaállított nyugalmi helyzetében 0 005—0 01 grammonkint rakható fel.

Néhány folyadékon szobahőmérséklet mellett végzett mérési adataimat más úton számított irodalmi adatokkal együtt az előző oldalon lévő táblázatban közlöm.

Mint az adatok összehasonlításából kitűnik a folyadékoknak súllyal mért tapadóképesége nem más, mint maga a felszín-feszültség, illetve azzal arányos mennyiség.

Ezek után azt szándékoztam eldönteni, vajjon fennáll-e a súlymérés adataira is Eötvös temperatura-törvénye, és hogy ezenkívül mennyiben befolyásolják a folyadékban oldott anyagok a súlymérés adatait?

A hőmérséklet befolyásának megállapíthatására az Eötvös által normális molekula-összetételűnek talált benzol-lal végeztem a rendelkezésemre álló eszközökhöz mért pontosságú méréseket, három különböző hőmérsékletű helyiségben; a fajsúlyt piknometerral mértem, a vizsgálat alatt a folyadék hőmérsékletét a beleállított hőmérőről olvastam le.

Benzol  $\mu = 78.03$   $T = 274 \text{ C}^0$

$t$	$d$	$\left(\frac{\mu}{d}\right)^{2/3}$	10 cm <sup>2</sup> felület vonzása grammokban	$f \cdot \left(\frac{\mu}{d}\right)^{2/3}$	$\frac{\Delta \lambda^2}{\Delta t} = k$	
					egyenként	közép
8°	0.897	19.687	2.875	56.600	0.182	
13°	0.880	19.890	2.800	55.690	0.216	0.212
21.5°	0.875	19.954	2.690	53.676	0.237	0.226

Az eredmény azt mutatja, hogy ezzel az egyszerű móddal — főleg ha nagyobb tapadófelülettel dolgozunk és a fajsúlyméréshez, sőt magához a feszültség méréséhez is Westphal-mérleget használunk — egészen pontos eredményt lehet majd elérni. A talált adatokból a benzol közelítő molekulásúlya:

$$\mu = \left[ \frac{0.226 [21.5 - 13]}{2.8} - \frac{2.69}{\left(\sqrt[3]{0.885}\right)^2} \right]^3 = 73; \text{ kritikus } T = \frac{f \lambda^2 + k \cdot t}{k} = 259$$

tempera-  
turája

Az eredmények P e k á r adatai mögött csak pár egységgel maradnak el és így tájékoztató gyanánt, főleg a molekulásúlyok meghatározására, már csak nagy egyszerűsége miatt is alkalmasabb ez a módszer Eötvös-énél.

Különböző hőmérsékleten nemcsak a benzollal, hanem más folyadékokkal is tettem mérési próbákat; mivel e kísérleteknél a fajsúlyt nem mértem, a molekulásúly meghatározását nem végezhettem el.

A folyadékok között némelyik az alacsonyabb hőmérsékletekre nem mutatott a feszültség mérése alkalmával nagyobb változást, a víz pedig nagyon szabálytalanul viselkedett; magasabb temperatura mellett az eltérések már szabályszerűbbek voltak, amit már Eötvös is megfigyelt.

Víz  $3^{\circ} = 1.94$ ;  $4^{\circ} = 1.95$ ;  $7^{\circ} = 1.50$ ;  $10^{\circ} = 1.54$ ;  $12^{\circ} = 1.64$ ;  $20^{\circ} = 1.50$ ;  $25^{\circ} = 1.48$ ;  $27^{\circ} = 1.46$ ;  $30^{\circ} = 1.44$ ;  $35^{\circ} = 1.41$ ;  $37^{\circ} = 1.38$ ; a víz tapadóképesége följebb nem változott

Paraldehyd	5 <sup>o</sup> = 1.18;	8 <sup>o</sup> = 1.17;	15 <sup>o</sup> = 1.12
Aethylalkohol	3 <sup>o</sup> = 1.00;	8 <sup>o</sup> = 0.94;	13 <sup>o</sup> = 0.94
Chloroform	13 <sup>o</sup> = 1.47;	19 <sup>o</sup> = 1.47;	22 <sup>o</sup> = 1.45; 24.5 <sup>o</sup> = 1.43; 33.5 <sup>o</sup> = 1.37
Tejsav	4.5 <sup>o</sup> = 1.64;	7.5 <sup>o</sup> = 1.61;	13.5 <sup>o</sup> = 1.55
Terpentin	5 <sup>o</sup> = 1.20;	8 <sup>o</sup> = 1.18;	14.5 <sup>o</sup> = 1.07
Széndisulfid	4.5 <sup>o</sup> = 1.50;	6.5 <sup>o</sup> = 1.46;	10.5 <sup>o</sup> = 1.41; 13 <sup>o</sup> = 1.41

Kísérletsorozatomban záradéka gyanánt közlöm néhány vízben oldott gáz, folyadék és szilárd test hatását a víz felületi feszültségére.

*Sósavgáz:*

$t = 12^{\circ}$	$d = 1.151$	HCl <sup>o</sup> / <sub>o</sub> = 32 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	10 cm <sup>2</sup> -re számított feszültség	grammokban	3.725
$11.5^{\circ}$	$d = 1.125$	HCl <sup>o</sup> / <sub>o</sub> = 25 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	10	"	3.925
$12^{\circ}$	$d = 1.05$	HCl <sup>o</sup> / <sub>o</sub> = 10 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	10	"	4.025

*Ammonia:*

$t = 10^{\circ}$	$d = 0.926$	NH <sub>3</sub> <sup>o</sup> / <sub>o</sub> = 20 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	10 cm <sup>2</sup> -re számított feszültség	grammokban	3.70
$t = 12^{\circ}$	$d = 0.958$	NH <sub>3</sub> <sup>o</sup> / <sub>o</sub> = 10 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	10	"	4.075

A megmért két gáz oldat eseteiben tehát a feszültség az elnyelt gázmennyiséggel fordított arányban változik.

*Aethylalkohol:*

$t$	$d$	Súly %	10 cm <sup>2</sup> -re számított feszültség grammokban
$12^{\circ}$	0.811	94.38	2.35
$13^{\circ}$	0.890	62.00	2.517
$12^{\circ}$	0.92	47.20	2.85
$14^{\circ}$	0.956	31.00	3.12

*Salétromsav:*

$t$	$d$		10 cm <sup>2</sup> -re számított feszültség grammokban
$11.5^{\circ}$	1.315	HNO <sub>3</sub> = 50 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	3.29
$12^{\circ}$	1.153	HNO <sub>3</sub> = 25 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2.88
$12^{\circ}$	1.056	HNO <sub>3</sub> = 10 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2.514

A megvizsgált két folyadék-oldat eseteiben az oldat feszültsége az oldott folyadék mennyiségével az alkoholos oldatnál fordított, a salétromsavnál egyenes arányban változik; úgy a gáz-oldatoknál, mint ez utóbbiaknál a faj-súly nem játszik szerepet.

Amíg a vízben elnyelt és feloldott folyadékok, mint láttuk, a vizsgált esetekben az oldat felületi feszültségét a százalékos tartalommal fordított mértékben változtatták meg, addig a só-oldatok vizsgált eseteiben másféle magatartást figyelhetünk meg. A méréseket disszociálódó haloidokkal, sulfátokkal és nem disszociálódó szénvegyületekkel eszközöltem oly módon, hogy a molekulaszúlyok arányában mért sómennyiségeket vízben oldva, az oldatot 25 cm<sup>2</sup>-re egészítettem ki; másrésztől egyenlő töménységű oldatokkal is kísérleteztem.

1. táblázat.

Azonos fémü haloidok felszin-feszültsége =  $f$ , 12 C<sup>0</sup>-nál. H<sub>2</sub>O =  $f = 4.1$  g.

Oldott haloid	$c = \frac{g}{25 \text{ cm}^3}$	$d_{12}$	$f_{12} = \frac{a^2}{2} \cdot d$	$c$	$d_{12}$	$f_{12}$
NaCl, $\mu = 58.5 \dots$	$\frac{5.85}{25}$	1.150	3.675 g	5.85 25	1.15	3.675 g
NaBr, $\mu = 103.0 \dots$	$\frac{10.3}{25}$	1.247	4.475 g		1.14	4.575 g
NaJ, $\mu = 150.0 \dots$	$\frac{15}{25}$	1.356	4.750 g		1.50	4.850 g

Mint látható, bizonyos határnál a hígabb oldatok  $f$  értéke magasabb mint a tömény oldatoké; az egyenlő volum-töménységű oldatok eseteiben az oldott anyag molekulásúlya az oldat felszin-feszültségének köbével közel arányos:<sup>1</sup>

$$\mu : \mu_1 = f^3 : f_1^3, \text{ még pedig}$$

$$\text{NaCl, } \mu = 58.5 \dots \dots \dots f^3 = 49.61$$

$$\text{NaBr, } \mu = 103.0 \dots \dots \dots f^3 = 95.75$$

$$\text{NaJ, } \mu = 150.0 \dots \dots \dots f^3 = 114.07$$

Még feltűnőbb az egyezés a megvizsgált sulfatok eseteiben. A sulfatokat jegecvizük beszámításával mértem ugyan, a táblázatba azonban a kristályvíz nélkül számított molekulásúlyokat írtam. A ferrosulfatnak  $\frac{5.85}{25}$  arányú oldata nem volt tökéletes, a mérés eredménye ennél fogva csak megközelítő értékű.

2. táblázat.

Sulfatok felszin-feszültsége =  $f$ , 12 C<sup>0</sup>-nál. H<sub>2</sub>O = 4.1 g

Oldott sulfat	$c = \frac{g}{25 \text{ cm}^3}$	$d_{12}$	$f = \frac{a^2}{2} \cdot d$	$c$	$d_{12}$	$f_{12}$	
MgSO <sub>4</sub> = 120.5 ...	$\frac{6}{25}$	1.205	4.95 g	5.85 25	1.203	4.850 g	
FeSO <sub>4</sub> = 152.1 ...	$\frac{7.6}{25}$	—	—		—	—	4.980 g
ZnSO <sub>4</sub> = 161.6 ...	$\frac{8.08}{25}$	1.272	5.25 g		1.210	5.075 g	

A sulfatoldatoknál azok nagy töménysége miatt dissociatio csak kis mértékben léphet föl, a hígabb oldatok  $f$  értéke nem nagyobb a tömény oldatokéinál, mint azt a haloidoknál tapasztaltam; a molekulásúly és a feszültség köbe közötti összefüggés igen közeli:

$$\text{MgSO}_4 \mu = 120.5 \dots \dots \dots f^3 = 114.08$$

$$\text{FeSO}_4 \mu = 152.1 \dots \dots \dots f^3 = 133.51$$

$$\text{ZnSO}_4 \mu = 161.6 \dots \dots \dots f^3 = 156.16$$

Vízben oldódó organikus vegyületeknél hasonló töménységek mellett alacsony fajszúlyt és a vizénél alacsonyabb felületi feszültséget találtam.

Az 1. és 2. táblázat adatai szerint a disszociálódó só-oldatok a víz felszínfeszültségét emelik talán azért, hogy ellentétes töltésű ionfajtaik a

<sup>1</sup> A méréshez használt NaJ nem volt tökéletesen száraz, az  $f$  értéke ezért alacsonyabb, természetesen a mérési hiba szintén a köbön áll, innen az eltérés.

vízzel secundaer hatás folytán lúgot és savat alkotnak s ezek mint ilyenek fejtik ki a felületi feszültséget megváltoztató hatásukat. Az organikus vegyületek és a víz kölcsönös hatást nem fejtenek ki s nincsen eldöntve, nem

3. táblázat.

	$\mu$	$c$	$d_{12}$	$f_{12}$
Resorcin.....	110·0	} 5·85 25	1·052	3·78 $\frac{\text{g}}{\text{cm}}$
Natr. salicylat ...	160·1		1·094	3·80 $\frac{\text{g}}{\text{cm}}$
Chloralhydrat ...	165·0		1·110	3·90 $\frac{\text{g}}{\text{cm}}$
Antipyrin.....	188·1		1·041	4·02 $\frac{\text{g}}{\text{cm}}$

viselkednek-e E ö t v ö s „associált molekulájú“ folyadékjai módjára; a 3. táblázat  $f$  értékei legalább azt mutatják, hogy a feloldott anyagok molekulásúlya a felületi feszültségek köbének egészszámú többszörösével arányos:

Resorcin... ..	$\mu = 110$	$f^3 = 54$	$\times 2 = 108$
Natr. Salicylat ...	$\mu = 160\cdot1$	$f^3 = 54\cdot87$	$\times 3 = 166\cdot6$
Chloralhydrat ...	$\mu = 165$	$f^3 = 59$	$\times 3 = 177\cdot0$
Antipyrin ... ..	$\mu = 188\cdot1$	$f^3 = 64$	$\times 3 = 192\cdot0$

#### Összefoglalás.

A folyadékokon és oldatokon végzett súlyszerinti felületi feszültségmérések alkalmával a következő törvényszerűségeket állapíthattam meg:

1. A felületi feszültség a capillaris állandón kívül a folyadék felszínének súllyal legyőzhető tapadóképeségével is megállapítható, amikor a feszültség  $f = \frac{a^2}{2} \cdot d$ , vagy azzal arányos;

2. az így nyert  $f$  értékből képzett molekuláris felületi energia a temperaturaváltozások alkalmával az E ö t v ö s által megállapított törvény szerint változik, az együttható ez esetben is  $k = \frac{\Delta \lambda^2}{\Delta t} = 0\cdot226$ , amiből a molekulásúly közelítőleg szintén kiszámítható;

3. A víz felszínfeszültségét a benne oldott gázok és organikus vegyületek csökkentik, a disszociálódó anorganikus sók emelik. A vízben egyenlő volum-töménységben oldott anyagok molekulásúlya a felületi feszültség köbével vagy annak egész számú többszörösével arányos.

### Adatok a chemiai átalakulások elméletéhez.<sup>1</sup>

Irta: *Polányi Mihály* (Karlsruhe).

#### I. KÖZLEMÉNY.

Beérkezett 1920. 2. 15.

Eddig még a legegyszerűbb reactiókra vonatkozólag sem sikerült oly sebességtörvényt elméletileg megalapozni, amely az általános reactio- isochorával összhangban állana.<sup>2</sup> A következőkben csak röviden akarunk utalni

<sup>1</sup> Német nyelven beküldött kézirat alapján. A fordítás szövegeért a szerkesztőség vállalja a felelősséget, miután a szerző át nem javíthatta.

<sup>2</sup> Ennek a ténynek történeti megvilágítását mellőzzük más helyen (Z. f. Elektrochem.) pótoljuk majd.

arra: milyeneknek kell a kémiai átalakulásokról alkotott legegyszerűbb képzeteknek lenni, hogy thermodynamikailag helytálló kinetikai törvényekhez jussunk. Egyelőre azonban nem térünk ki e képzetek kémiai és fizikai megvitatására, és különösen sugárzási jelenségekkel való kapcsolatukat nem érintjük.

## I. A CHEMIAI FOLYAMATOK NEM MECHANIKAI TERMÉSZETE.

### 1. A quantum-hypothesis.

Gyakran halljuk, hogy a quantum-hypothesis nem egyeztethető össze a mechanikával; a valóságban azonban ez nem így van, amint P. Ehrenfeld\* azt kimutatta, amennyiben a quantum-hypothesis csak akkor ellenkezik a mechanikával, ha egyszersmind az ergoda-hypothesis is elfogadjuk.

Kérdéses marad, vajjon az ergoda-hypothesis megváltoztatása által kiegyenlíthető-e a mechanika és a quantum hypothesis közti ellentét. Csupán azt akarjuk kimutatni, hogy bizonyos folyamatoknál, nevezetesen a *kémiai átalakulásoknál* és a *halmazállapot-változásoknál* a quantum-hypothesis minden további föltételezés nélkül összeütközik a mechanikával.

A vizsgálandó kémiai reactiót válasszuk úgy, hogy  $Z$  különböző atom bizonyos csoportja és pedig:

$$\mu_1 \text{ atom } A_1, \mu_2 \text{ atom } A_2 \dots \mu_k \text{ atom } A_k \dots \dots \dots (1)$$

az  $I$ -el jelölt kémiai állapotból egy  $II$ -vel jelölt állapotba menjen át. A

$$\mu_1 \text{ atom } A_1, \mu_2 \text{ atom } A_2 \dots \mu_k \text{ atom } A_k \dots \dots \dots (2)$$

atomokból álló rendszert, aszerint, amint az  $I$  vagy  $II$  állapotban van,  $I$  vagy  $II$  atom-rendszernek nevezzük.

A mechanikai felfogás szerint a kémiai átalakulásnak határozott időn belül szükségszerűen be kell következnie, ha az  $I$  atom-rendszert a  $6Z$  általános helyzet és impulsus koordinátáinak bizonyos kezdeti értékeknél bizonyos ideig önmagára hagyjuk. Hasonlók a viszonyok az ellenkező folyamatnál.

Helyezkedjünk először az első Planck-féle hypothesis állásponjtjára és képzeljük el az  $I$  atom-rendszernek, a  $6Z$  helyzet és impulsus koordinata által quantumszerűen meghatározott állapotát, amely olyan tulajdonságú, hogy bizonyos meghatározott időn belül mechanikai szükségszerűséggel a  $II$  atom-rendszerre kell átalakulnia. Nevezzük ezt  $P_I$  quantum-állapotnak. Energiája legyen  $\varepsilon_{n_1}$ . A  $P_I$  quantum állapotból keletkező  $II$  atomrendszer megint egy egészen határozott quantum-állapotnak felel meg, amelyet  $P_{II}$ -vel jelölünk; energiatartalma legyen,  $\varepsilon_{n_2}$ .

Ha  $P_I$  állapot átalakulása  $P_{II}$  állapotba mechanikailag szükségszerű, amint azt föltételezzük, akkor

$$\varepsilon_{n_1} = \varepsilon_{n_2} \dots \dots \dots (3).$$

Az  $I$  illetve  $II$  atom-rendszer energiája már most függvénye az  $I$  illetve  $II$  atom-rendszer egész sor jellemző állandójának és a pillanatnyi állapot  $3Z$  quantum-számának. Ha az  $I$  atom-rendszer jellemző állandóit  $k^I_1, k^I_2, \dots, k^I_i$ -el, a  $II$  atomrendszereit  $k^{II}_1, k^{II}_2, \dots, k^{II}_j$ -vel jelöljük, akkor (3)-ból következik, hogy

$$f(k^I_1, k^I_2 \dots k^I_i, k^{II}_1, k^{II}_2 \dots k^{II}_j, f, g \dots s) = 0 \dots (4),$$

\* *Enz. d. Math. Naturw.*, IV. 32, No. 26, 1907.

ahol  $f, g, \dots, s$  a  $P_I$  és  $P_{II}$  állapotok  $3Z$  kvantumszámának összességét jelenti.

Vizsgáljuk pl. a gázalakú brom disszociációját. Azt találjuk, hogy az egyes brom-molekulák energiája a quantum-számokon kívül négy jellemző állandótól függ: *tétlenségi nyomaték* ( $T_{Br_2}$ ), *rezgésszám* ( $\nu_{Br_2}$ ), *tömeg* ( $m_{Br_2}$ ) és *gáztérfogat* ( $V$ ).  $T_{Br_2}$  a forgási energia,  $\nu_{Br_2}$  a rezgési energia, továbbá  $m_{Br_2}$  és  $V$  a transzlációs energia-quantumok feltétele következtében lép fel.

Ezzel szemben azt találjuk, hogy a *brom-atom* energiája a quantum-számokon kívül csak a brom-atom tömegétől ( $m_{Br}$ ) és a gáztérfogattól függ. Ha tekintetbe vesszük, hogy

$$m_{Br_2} = 2 m_{Br}$$

és a (4)-ik egyenletbe behelyettesítünk, a következő egyenlethez jutunk:

$$f(m_{Br_2}, T_{Br_2}, \nu_{Br_2}, V, f, g, \dots, s) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

Ez utóbbi kapcsolat olyan quantum-feltételt jelent, amely a brom-molekula tömegét, tétienségi momentumát és rezgésszámát, valamint a gáztérfogatot hozza vonatkozásba egymással. E feltételnek már azért is lehetetlennek kell lennie, mert  $m_{Br_2}$ ,  $T_{Br_2}$  és  $\nu_{Br_2}$  és  $\nu_{Br_2}$   $V$ -től független és ezért  $V$  (5) értelmében csak ugrásszerűen volna változtatható. Ennek azonban nincs értelme.

A következőkben azt fogjuk kimutatni, hogy Planck *második* hypothesis szintén rávezet a kémiai átalakulás mechanikai értelmezésének (3) és (4) feltételeire.

E célból az  $I$  atomrendszer amaz állapotainak összességéből, amelyek olyan tulajdonságúak, hogy meghatározott időn belül mechanikai szükség-szerűséggel a  $II$  atomrendszerre kell átalakulnia, ki kell keresnünk azokat az állapotokat, amelyeknek  $3Z$  helyzet és ugyanannyi impulzus koordinátája az  $I$  atomrendszer  $6Z$  méretű állapot-tér  $d_{I\sigma}$  infinitesimális körzetére esnek, hol  $d_{I\sigma}$ -t a valószínűség elemi kiterjedéséhez képest végtelen kicsinek kell választanunk. Az így kiválasztott állapotokat a  $d_{I\sigma}$  állapotoknak nevezzük.

A  $d_{I\sigma}$ -állapotokból meghatározott időn belül mechanikai szükség-szerűséggel a  $II$  atomrendszer állapotainak olyan csoportja keletkezik, amelyek helyzet és impulzus koordinátái a  $d_{II\sigma}$  határok közé esik. Ezt a csoportot a  $d_{II\sigma}$  állapotoknak nevezzük. Lionville tétele szerint:

$$d_{I\sigma} = d_{II\sigma} \dots \dots \dots (6)$$

Ezenkívül a  $d_{I\sigma}$  és  $d_{II\sigma}$  állapotok valószínűségének (stationár állapotban) egyenlőnek kell lennie. Planck második hypothesis szerint pedig e két valószínűség viszonya a következő:

$$\frac{d_{I\sigma} \cdot e^{-\varepsilon'_{n_1}}}{d_{II\sigma} e^{-\varepsilon'_{n_1}}} \dots \dots \dots (7)$$

ahol  $\varepsilon'_{n_1}$  ill.  $\varepsilon'_{n_2}$  a  $d_{I\sigma}$  ill.  $d_{II\sigma}$  állapotok valószínűségeinek elemi területeihez tartozó átlagos energiákat jelenti. Ha a (7) tört *eggyel* egyenlő, akkor (6) értelmében:

$$\varepsilon'_{n_1} = \varepsilon'_{n_2} \dots \dots \dots (8)$$

és miután  $\varepsilon'_{n_1}$ -t és  $\varepsilon'_{n_2}$ -t ugyanolyan módon  $3Z$  quantumszám határozza meg, mint  $\varepsilon'_{n_1}$ -t és  $\varepsilon'_{n_2}$ -t, ismét a (4) egyenlet következik.

Miként Planck első hypothesis, úgy a második is arra az ered-

ményre vezet, hogy a quantum-hypothesis nem engedi meg, hogy a chemiai átalakulás törvényei a mechanikának legyenek alávetve. Ugyanez áll érthető okokból a halmazállapot változásokra.

Miután ezideig nem sikerült még az általános reactio-isochorát a quantum-hypothesis nélkül levezetni, ezidőszert reménytelennek látszik, hogy a reactiosebesség mechanikai értelmezése alapján jussunk a reactio-isochorához.

## 2. A brom-dissociatio mechanikailag lehetséges és kísérletileg talált sebessége.

A chemiai folyamatok nem mechanikai természetét egészen függetlenül bebizonyíthatjuk, ha concret esetet vizsgálunk, például a következő dissociatiót:



E folyamat feltételezett mechanikai természetéből egyrészt kiszámítható (minden concentrációra és hőfokra) a folyamat sebességének *felső* határa, másrészt a BrH-képződés megfigyelt sebességéből meghatározható ennek a sebességnek (meghatározott concentrációnál és hőfoknál érvényes) *alsó* határa.

A HBr-képződés M. Bodenstein és S. C. Lind<sup>1</sup> szerint a Br<sub>2</sub> concentratio négyzetgyökével arányos, amiből szükségszerűen következik, hogy a *szabad* Br atomok reagálnak a H<sub>2</sub> molekulákkal. A HBr képződésnek előfeltétele tehát a Br<sub>2</sub>-nek Br atomokra való hasadása. A Br hasadási sebességének tehát legalább akkorának kell lennie, mint HBr képződési sebességének. Ez utóbbi sebesség a kísérlet feltételei mellett a Br<sub>2</sub> dissociatiosebességének alsó határát jelenti.

Az említett felső határt a következő megfontolások alapján nyerhetjük: nem bomolhat szét több Br<sub>2</sub> molekula másodpercenként, mint ahány abba a helyzetbe jut, hogy a bomláshoz szükséges energiát más brommolekulákkal való összeütközése révén felvegye. Azt kell tehát kiszámítanunk, hogy hány molekula ütközik össze egy másodperc alatt olyan módon, hogy a lökés következtében lehetőleg felvegye a brommolekula dissociatio-hőjét és azt a molekulakapcsolat felbontására használja.

A Br<sub>2</sub> molekulákat olyan alakulatoknak képzeljük, amelyek két, egymástól merev távolságra lévő tömegpontból állanak. A két Br<sub>2</sub> molekulából álló rendszernek tehát tíz független feltétele van. Azonban céljainknak megfelelően az is, ha a rendszer súlypontját nyugvónak vesszük fel, amiáltal a független feltételek számát hétre csökkentjük.

Ezek után annak a valószínűségét kell kiszámítanunk, hogy a hét független feltétel energia-összege nagyobb egy bizonyos határnál, a brom-molekula dissociatiós hőjénél; ezt a valószínűséget azután meg kell szoroznunk a brom-molekulák egymásközi egy másodperc alatt bekövetkezett összeütközések számával. A számítás egyszerűsítése végett használjuk fel itt az aequipartitios elvet. Ezt annál is inkább tehetjük, mert a quantumok elhanyagolása a kiszámított sebességhatárt csak felfelé tolhatja el.

Ha  $N$  jelenti a 2Br<sub>2</sub> molekulából álló rendszerek számát, továbbá ha  $Q = \frac{E}{RT}$  ( $E$  = energia;  $R$  = gázállandó;  $T$  = hőfok), akkor azoknak a

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 57, 168 (1907).

2Br<sub>2</sub> molekulákból álló rendszereknek a  $\frac{dN_Q}{N}$  tört értékét, amelyeknek Q értékei Q és dQ közt vannak, a következő képletből kapjuk:\*

$$\frac{dN_Q}{N} = \frac{e^{-Q} Q^{\frac{f}{2}-1} dQ}{\int_0^\infty e^{-Q} Q^{\frac{f}{2}-1} dQ} \dots \dots \dots (10)$$

ahol f a független feltételek számát jelenti, tehát jelen esetben 7. Ezt helyettesítve, a következő általános összefüggés segítségével:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^{2k} dx = \frac{1 \cdot 3 \dots \dots 2(k-1) \sqrt{\pi}}{2^{2k+1}} \dots \dots \dots (11)$$

kapjuk

$$\frac{dN_Q}{N} = \frac{8}{15 \sqrt{\pi}} \left( e^{-Q} Q^{2.5} dQ \right) \dots \dots \dots (12)$$

vagy közelítőleg:

$$\int_Q^\infty \frac{dN_Q}{N} = \frac{1}{3 \cdot 3} \int_Q^\infty e^{-Q} Q^{2.5} dQ \dots \dots \dots (13)$$

és ebből

$$\int_Q^\infty \frac{dN_Q}{N} = \frac{1}{3 \cdot 3} e^{-Q} (Q^{2.5} + 2 \cdot 5 Q^{1.5} + 2 \cdot 5 \cdot 1.5 Q^{0.5}) - \frac{2 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 5}{3 \cdot 3} \int_{x=\sqrt{Q}}^\infty e^{-x^2} dx (14)$$

M. Bodenstein\*\* szerint a brom disszociációs hője 46,160 caloria. T-nek válasszuk egyszer az M. Bodenstein és S. C. Lind\*\*\* legmagasabb kísérleti hőfokát: T=574, másszor pedig a legalacsonyabb kísérleti hőfokukat: T=499. Mindkét esetben

$$= x \sqrt{Q}, \text{ és az } x \text{ a következő integrálban } \int_x^\infty e^{-x^2} dx$$

elegendő nagy arra, hogy a

$$\int_x^\infty e^{-x^2} dx = \frac{e^{-x^2}}{x} \left( 1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2x^2)^3} + \dots \right) \dots (15)$$

semiconvergens sorral kiszámíthatjuk. (14) tehát a következő formában is írható:

$$\int_Q^\infty \frac{dN_Q}{N} = \frac{e^{-Q}}{3 \cdot 3} \left[ Q^{2.5} + 2 \cdot 5 Q^{1.5} + 2 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 5 Q^{0.5} + 2 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 5 Q^{-0.5} \left( 1 - \frac{1}{2Q} + \right. \right.$$

\* Lásd: H. A. Lorentz: Theories statistiques en thermodynamiques. Leipzig et Berlin, 1916, Chap. 3. Az ott megadott képletbe  $Q = \frac{E}{RT}$  helyettesítendő.

\*\* Zeitschr. f. Elektrochemie, 22, 327 (1916).

\*\*\* id. h.



$$\left. + \frac{1.3}{4Q^2} \dots \right] \dots \dots \dots (16)$$

Ennek az egyenletnek a megoldása  $T = 499$  esetében

$$\int_{46.5}^{\infty} \frac{dN_Q}{N} = 10^{-16.6} \dots \dots \dots (17)$$

és  $T = 574$  esetében

$$\int_{40.5}^{\infty} \frac{dN_Q}{N} = 10^{-14.1} \dots \dots \dots (18)$$

Másrészt a gázelmélet képlete\* alapján kiszámítjuk a  $Br_2$ -molekula másodpercenkénti összeütközéseit ( $z$ ).

$$z = 2s^2 n \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \dots \dots \dots (19)$$

ahol  $s$  a molekula-átmérő,  $n$  a molekulák száma egy  $cm^3$ -ben, és  $M$  a molekulasúly,  $z$ -t még kettővel kell szorozni, mert minden hatékony összeütközésnél az összeütközött molekuláknak csak egyike eshet szét.

$Br_2$  esetében\*\*  $s = 32 \cdot 10^{-9}$   $M = 160$ , és így  $T = 499^0$ -on  $1 \frac{\text{Mol.}}{22.4 \text{ liter}}$  koncentració mellett

$$\frac{Z}{2} = 10^{8.1} \dots \dots \dots (20)$$

ami  $T = 574^0$ -on is észrevehetően helyes.

Ezzel szemben nézzük a  $T = 499$  és  $T = 574^0$ -on végbenő  $HBr$  képződésnél Bodenstein és Lind által talált másodpercenkénti relatív bromfogyasztást. Természetesen olyan kísérleteket választunk, amelyeknél a kísérleti feltételek a növekedett fogyasztásnak kedveznek, tehát lehetőleg kis brom-concentrációt és lehetőleg nagy hydrogen-concentrációt.

Ilyen módon a relatív átalakulás sebességét a  $T = 499^0$ -on végzett kísérletsorozat végén másodpercenként  $10^{-4}$ -nek találjuk; máskor a  $T = 574^0$ -on végzett „2” kísérletsorozat végén másodpercenként  $10^{-2}$ -t találjuk.

Az első esetben a  $Br_2$  koncentració  $0.155 \frac{\text{Mol.}}{22.4 \text{ liter}}$ , a második esetben  $0.032 \frac{\text{Mol.}}{22.4 \text{ liter}}$ . Ezért az első esetben a relatív  $Br_2$  átalakulásnak mechanikailag lehetséges felső határa

$$\frac{Z}{2} 0.155 \int_{46.5}^{\infty} \frac{dN_Q}{N} = 10^{-9.3} \dots \dots \dots (21)$$

tehát  $10^{5.4}$ -szer kisebb mint a talált érték; a második esetben

\* Lásd pl. Boltzmann: Vorl. über Gastheorie, Bd. I. S. 69. 1896.  
\*\* Landolt und Börnstein: Tabellen.

$$\frac{Z}{2} 0.032 \int_{40.5}^{\infty} \frac{dN_Q}{N} = 10^{-7.5} \dots \dots \dots (22)$$

tehát  $10^{5.5}$ -ször kisebb mint a talált érték.

Ezáltal megkaptuk azt a kívánt bizonyítékokat, hogy a dissociatio mechanikailag lehetséges legmagasabb értéke jóval kisebb, mint a tényleg talált dissociatiós sebesség.

A felhasznált kísérleti adatok bizonytalanságának megvitatását a talált eltérések óriási nagyságára való tekintettel elhagyhatjuk; nyilvánvaló lévén, hogy az eltérések oka nem a felhasznált adatok hibáiban keresendő.

## A mágneses tér hatása a passiválás folyamatára.

(I. Előadási kísérlet.)

Irta: *Putnoky László* dr.

Beérkezett: 1918. 8. 19.

A következőkben leirt berendezés a vas activ és passiv állapotának, továbbá annak bemutatására szolgál, hogy a passiv állapot fellépése mágneses térben hátráltatást szenved.

Mint tudjuk, a rendes lágy vas — az ú. n. virágrdrot — n/10 kénsavoldatba helyezve az oldattal szemben negativ elektromos töltést vesz fel.

Ha e rendszer (n/10  $H_2SO_4/Fe$ ) potenciálját a normal hydrogenelektrod ( $H_2/1$  n. H.) potenciáljára mint nullapontra vonatkoztatjuk, kb.  $E_h = -0.2$  volt potenciált észlelünk. Nevezzük ezt a kiinduló állapotot kezdőállapotnak az és ekkor észlelt potenciált kezdőpotenciálnak.

Kezdőállapotban a vaselektrodon gázfejlődés nem észlelhető.

A kezdőpotenciál értéke a vas activ ( $E_h = -0.43$  volt) és a passiv potenciálja (a kísérleti berendezéstől függően kb.  $E_h = +1.89$ ) volt közé esik.

Megfelelő áramsűrűségű külső polározó áramkör segítségével, az áram irányának megfelelően, akár az activ, akár a passiv végállapot elérhető.

Megfelelő anodos polározás a passiv állapothoz vezet, melynek beállta végül a vaselektrodon közvetlen is észlelhető azáltal, hogy oxygen válik szabaddá.

Hasonlóképpen gázfejlődéshez vezet az activ végállapot elérése is: megfelelő kathodos polarozásnál hydrogenfejlődést észlelünk.

A mágneses tér a passiv állapot fellépését hátráltatja.

### A kísérleti berendezés.

Az említett tények szemléltetésére a következő berendezés használható (l. az ábrát).

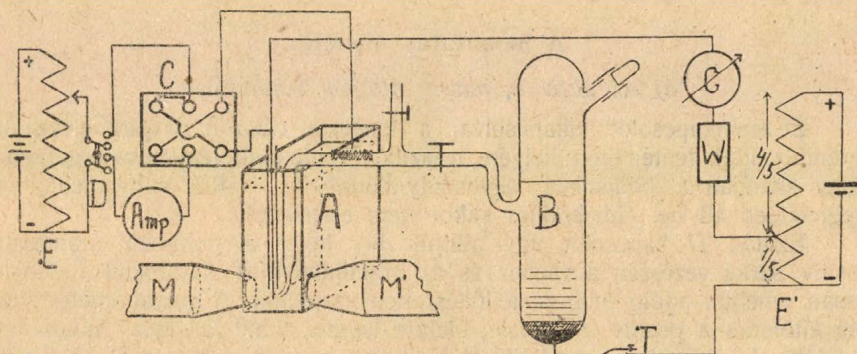
„A“ planparallel üvegedény felénk eső, alsó részében van a passiválandó elektrod elhelyezve, úgy hogy az elektrod szabad fémfelülete  $MM'$ , mágnes-pólusok közepén foglaljon helyet.

A szabad fémfelület egy 1 mm átmérőjű lágy vasdrótnak kb. 5 mm hosszú vége; a drót kivezető része hajszálüvegcsőbe paraffinnal van be-rögzítve. Közvetlen közelében torkollik  $B$  segédelektrod, mely higany, illetve higanyulfat és n/10 kénsavoldatot tartalmaz. ( $E_h = +0.687$  volt.<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> n-kénsavoldattal feltöltött segédelektrod is használható, ennek potenciálja csak két millivolttal kevesebb (V. ö. Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. 1915., 149. old.)

„A” edény  $n/10$  kénsavoldatot tartalmaz. Ebben, az ábrán árnyékosan jelzett, platina (-drót vagy lemez), elektrod, mely a vaselektroddal a polározó áramforráson át van összekapcsolva, a vaselektroddal diagonális helyzetben van (tehát közel az elektrolit felszínéhez).

A polározó áram feszültségét két, egymásután kapcsolt és kb. 1500 ohm változtatható ellenálláson rövidre zárt ólomaccumulator áramköréből szabályozhatóan ágaztatjuk le. Passiválásnál úgy szabályozzuk az ellenállást, hogy Amp milliamperemérő kb. 15–20 MA-t mutasson (az accumulator pozitív sarká vezet a vaselektroddal). C áramfordítót átkapcsolva, katódosan polarizálhatunk s ekkor kb. 5 MA áramerősség is elégséges.



A kísérleti berendezés vázlatos rajza: A = planparalell oldalú csiszolt üveg-edény; B = merkurosulfat – segédelektrod; C = áramfordító; D = kétsarkú áramkapcsoló; E, E' = leágaztatható ellenállások; T = billentyűs kapcsoló; Amp = milliamperemérő; G = tükrös galvanometer; M, M' = az elektromágnes sarkai. — A gázfejlődéseket bemutató vetítő berendezés az ábrán feltüntetve nincsen; a vetítő készülék (az ábra síkja mögött) úgy képzelendő el, hogy a vetítő kép közepét a vaselektrod elektrolytba mártott vége foglalja el.

A vaselektrod és a B segédelektrod szolgáltatják a feszültségére megfigyelendő áramkört. A feszültség megfigyelésére bármely kellő érzékenységu, szemléltető előadásra alkalmas voltmérő szolgálhat. Ennek alkalmazása és kapcsolása oly egyszerű, hogy leírása mellőzhető. Ha ily voltmérővel nem rendelkezhetünk, úgy tükrös vetítő galvanometer is használható. Ha a rendes érzékeny műszert (érzékenység  $10^{-7}$ – $10^{-9}$ ; belső ellenállás kb. 100 ohm) használjuk, úgy megfelelő nagy (kb. egy megohm) ellenállást kapcsolunk eléje, ezzel érzékenységét akkép csökkentjük, hogy a fellépő potentialváltozások (kb. –1 voltól +2.5 voltig) egész menetét egy beállítással szemléltethetjük.

Célszerű a mérendő potenciál ellen kapcsolt feszültséget egy accumulator kb. 3000 ohm-on rövidre zárt áramköréből akként leágaztatni, hogy kb.  $E_h = +0.3$  volt és  $E_h = +0.5$  volt közé essen a galvanometer nulla-pontja. (Két voltot véve<sup>1</sup> az accumulator kapocsfeszültségét, a 3000 ohm ellentállásnak megközelíthetőleg egyötödét ágaztatjuk le akként, hogy az accumulator negatív sarkához a segédelektrodot, pozitív sarkához a vaselektrodot kapcsoljuk.)

A mágneses tér előállítására bármilyen elektromágnes alkalmas, mely

<sup>1</sup> A relativ viszonyok bemutatásánál e pontosság elegendő.

a passiválendő elektrod helyzetében kb. 5000 gauss-nyi mágneses teret szolgáltat.

Há az elektromágnes kb. 5 méter távolságyira van a galvanometertől, úgy az ily intenzitású mágneses tér a galvanometer kilengéseit nem befolyásolja.

A két mágnespólus végsíkjai a planparalell üvegoldalakat ( $A$  edény) érinthetik.

A vas-elektrodon a végállapotok gázfejlődését vetítőkészülékkel mutatjuk be, melyet  $A$  edény mögött helyezünk el úgy, hogy a vetített kép közepét a szabad vas-elektrod foglalja el. Fényforrás és  $A$  edény közé esetleg planparalell vízhűtőt alkalmazhatunk.

### A bemutatás menete.

#### a) Az aktív és passív állapot bemutatása.

$D$  áramkapcsolót kikapcsolva, a fényesre csiszolt szabad elektrodot berendezésünk fentemlített helyére tesszük.  $T$  billentyűt lenyomva a galvanometer skáláján a ballistikus egyensúly körülbelül  $-0.9$  volt-potenciálnak megfelelően áll be. Gázfejlődés ekkor nem észlelhető.

Ezután  $D$  kapcsolót úgy állítjuk be, hogy a polározó áramforrás pozitív sarka vezessen a vashoz és az áramintenzitást körülbelül  $1$  MA-tól lassan emeljük addig, míg gázfejlődést nem észlelünk. A galvanometer fényjele eltolódik a pozitív irány felé, eleinte lassan, majd a skála nullpontja közelébe érve (mely mint beállítottuk  $+0.4$  volt-nak felel meg), a kitérés gyorsul. Az így elért állapotban rendszerünk  $+2$  volt-nál magasabb potenciált mutat.

A kísérlet menetét egyébként a következő táblázat szemlélteti:

$P$	$I$	$R$	$E_h^{**}$	Észlelés
Kikapcsolás ...	kezdő-potenciál	$-0.90$ volt	$-0.21$ volt	—
Anód-növelés...	kb. $10$ MA-nél	$+1.70$ volt*	$+2.39$ volt*	$0$ fejlődés
Anód-csökkenés...	$0.1$ MA	$+1.20$ volt	$+1.89$ volt	" "
Kikapcsolás ...	kezdő-potenciál	$-0.90$ volt	$-0.21$ volt	" "
Kathód-növelés...	kb. $4$ MA	$-1.30$ volt*	$-0.61$ volt*	H. fejlődés
Kathód-csökkenés	$0.1$ MA	$-1.12$ volt	$-0.43$ volt	" "
Kikapcsolás ...	kezdő-potenciál	$-0.90$ volt	$-0.21$ volt	" "

\* A polározó áramsűrűséggel változó értékek.  
 \*\* A  $H_2/n. H.$  elektrodra mint nullapontra vonatkoztatva.  
 $P$  = polározó áram kapcsolása.  
 $I$  = polározó áramerősség.  
 $R$  = a vas-elektrod és  $B$  segéd-elektrod láncpotenciálja.  
 $E_h$  a vas-elektrod potenciálja.

Hogy a passív végállapot függ az áramsűrűségtől, azt akként bizonyíthatjuk be, hogy a polározó áram intenzitását lassan csökkentve, a fény-sáv lassan a negatív irány (tehát a galvanometer nullpontja felé) tér el. Körülbelül  $+1.2$  voltig e menet alatt oxygenfejlődés folyton észlelhető.

Mintegy  $1.0$  MA intenzitásnál  $D$  kapcsolóval a polározó áram hatását megszüntetve: a fény-sáv gyorsan megközelíti kezdőpotenciálunkat ( $-0.9$  volt) és gázfejlődést többé nem észlelünk.

C kapcsoló segítségével megfordítjuk a polározó áramot. D kapcsolót zárva és az áramintensitást lassan, körülbelül 4 MA-ig növelve: ismét gázfejlődést látunk. Most hydrogen fejlődik, mely az aktív vasnál nemesebb lévén, rajta színállapotban kiválik.

Ismét csökkentve az áramsűrűséget, kis intenzitással (körülbelül 0.1 MA) megközelítjük a  $-1.12$  volt értéket, mely az aktív vas potentialjának felel meg. [Az aktív vas potenciálját ( $E_h = -0.43$  volt) megkapjuk, ha a  $-1.12$  volthoz a kapcsolásnak megfelelően hozzáadjuk a segédelektrod:  $+0.69$  volt potenciálját.]

E menet alatt folyton észlelhető hydrogenfejlődés.

D kapcsoló segítségével a polarozó áram hatását megszüntetve, ismét a kezdőpotential beállítását észlelhetjük.

#### b) A mágneshatás bemutatása.

Ez legszemléltetőbben ballistikus módszerrel eszközölhető.

(Természetesen az anodos polarisatio követelményeinek megfelelően a passiváló áramkör pozitív sarka a vas-elektroddal kapcsolatik!)

E ellentállást úgy szabályozzuk, hogy a passiváló áram bekapcsolása után a galvanometer fénycsávjának lassú haladását a vetítő skálán egész a végállapot eléréséig megfigyelhessük. Kísérleti berendezésünknel e körülmény beáll, ha passiváló áramkörünk intenzitása körülbelül 5 v. 8 MA.

Közvetlenül a passiváló áram bekapcsolása után, mikor a fénycsáv a skálán lassú mozgását megkezdte, hirtelen bekapcsoljuk az elektromágnest. A hirtelen fellépő erős mágneses tér passiválástgátló hatása akkép jelentkezik, hogy a folytonosan haladó fénycsáv a bekapcsolás pillanatában irányát megváltoztatja.

Kis idő múlva a fénycsáv nyugvópontra jut, majd ismét eredeti irányban folytatja útját. A mágneses teret gerjesztő áramkört megszakítva, a haladó mozgás (eredeti értelemben) gyorsul.

A mágnest gerjesztő áramkör ismételt be- és kikapcsolása által egy egyetlen passivitási folyamat vizsgálatánál a mágneses tér behatása többször egymásután is megfigyelhető.

(Folytatása következik.)

## Az alkotórész befolyása az optikailag aktív anyagok forgatótehetségére.

Irta: Kazay Endre (Vértesacsba).

Beérkezett, 1919. 12. 13.

Jóllehet Oudemans és Landolt törvénye<sup>1</sup> számos kísérleti adatra támaszkodik, amelyből az optikailag aktív anyagok forgatótehetségének számbeli értékeire lehet következtetni, még mindig merülnek fel olyan jelenségek, amelyek amellet szólnak, hogy a vegyületek forgatótehetsége és számbeli értéke nem csupán az aszimmetriás szénatom és a körülé elhelyezett gyökök helyzetétől és szerkezetbeli tényezőitől függ, hanem az alkotórészek és az oldóközeg más, főleg elektrolytos tulajdonságaitól is.

Az a körülmény, hogy a legtöbb anyag fajlagos forgatótehetsége az

<sup>1</sup> Van't Hoff, „Lagerung der Atome im Raume“ VII. Cap.

oldószertől és az oldat töménységétől függ, amelyből kiszámították, nem teszi a tüneményt minden esetben alkalmassá mennyiségi vizsgálatokra. Az irodalomban az  $[\alpha]_D$  értékére vonatkozólag már a kámforoldatok töménységének meghatározásakor is különböző adatokat találunk: az alkoholos oldatra Hager az  $[\alpha]_D = +44^\circ 30'$ , Beilstein 8%-os oldatból a  $+42^\circ 40'$ , Landolt pedig a  $47.82^\circ$  értéket közli, magam pedig egy 10%-os oldatból  $43^\circ 30'$ -et kaptam, amelyet kísérleteimnél fel is használtam. Ha a szesz kámforoldat még vizet is tartalmaz, akkor ez utóbbi értékkel sem kapunk helyes eredményt, mert az ily oldatok alacsonyabb forgatótehetséggel bírnak, mint amennyit az oldatban levő kámfornak mutatnia kellene.<sup>1</sup> A forgatótehetség csökkenésének a víztartalommal való összefüggését tanulmányozandó, 10 gramm kámfort oldottam fel a különböző víztartalmú szesz-mintákban úgy, hogy az oldatok mindegyike  $100 \text{ cm}^3$  volt, az elforgatás nagyságát pedig a rendelkezésemre álló  $189.4 \text{ mm}$  hosszú csőben mértem; amikor is az oldatok jöllehet a térfogategységben azonos mennyiségű kámfort tartalmaztak, a víztartalom növekedésével csökkenő forgatótehetséget mutattak. Vizsgálat tárgyává tettem ugyanily módon készített ecetsavas és acetonos oldatok magatartását is, amikor is jóval nagyobb értékű rotatio-csökkenéseket mértem:

Alkoholos oldat				Ecetsavas oldat			
víztartalom %	kámfor súly %	$d$	$+\alpha_D$	víztartalom %	kámfor súly %	$d$	$+\alpha_D$
4	12.16	0.822	$8.3^\circ$	4.7	9.57	1.044	$7.4^\circ$
8.1	12.05	0.830	$8.1^\circ$	9.4	9.61	1.040	$7.1^\circ$
18.9	11.73	0.852	$7.7^\circ$	16.0	9.52	1.050	$6.8^\circ$
24.2	11.74	0.852	$7.5^\circ$	25.5	9.61	1.040	$6.3^\circ$
37.3	12.20	0.894	$7.1^\circ$	32.3	9.55	1.046	$6.0^\circ$

A tényleges, és a polarimeter által jelzett kámfortartalom közötti különbség 37.3% vizet tartalmazó oldatban eléggé nagy, az  $[\alpha]_D = 43.6$  érték felhasználásával  $d = 0.894$ ,  $l = 1.894 \text{ dm}$ ,  $\alpha = 7.1^\circ$  mellett

$$p. 0.894 = \left[ \frac{100}{1.894 \times 43.6} \right] \cdot 7.1 = 9.53\%, \text{ holott az oldat tényleg } 12.2\% \text{ kámfort tartalmazott.}$$

Eleinte azt kerestem, hogy vajjon a kámfor hiányzó mennyisége nem alakult-e át a vízzel inaktív terpinhydráttá, amit azonban kémszereivel sem az alkoholos, sem az ecetsavas oldatokban kimutatni nem lehetett. Ezek után a kérdést más aktív anyagoknak hasonló körülmények között végzett vizsgálatával igyekeztem megvilágítani s a menthol, santonin és a nádcukor oldatainak polarimetriás megfigyelésére terjeszkedtem ki.

A 10 térfogat-százalékos tömény alkoholos menthol-oldatot 1 dm hosszú csőben az általam szerkesztett félárnyék-készülékkel<sup>2</sup> vizsgáltam, az oldat  $d = 0.832$  mellett  $\alpha_j = -5^\circ 40'$  balrafordatást mutatott, ami teljesen megfelel az  $[\alpha]_j = -50.59^\circ$  fajlagos forgatótehetségnek, de olyan 10%-os menthol-oldat, amely még 20 térfogat % vizet is tartalmaz, csak  $\alpha_j = -4^\circ 20'$

<sup>1</sup> Van Haaren A., Archiv d. Pharm. 238. sz. 164–166. p.

<sup>2</sup> Magyar Chemiai Folyóirat. 1918. évf., 123. oldal.

forgatótehetséggel bir; a víz tehát a — előjelű forgatótehetséget szintén csökkenti; a + forgatótehetségű kámforoldatban is, a — irányú mentholéban is a csökkenés a 0° felé irányul, azaz irányuk ellentétes. Még nagyobb a menthol-oldat forgatótehetségének csökkenése, ha az oldatban lúg is van jelen, így 20 volum % ammonia-oldat jelenlétében a 10 0/0-os menthol-oldat forgatótehetsége csak  $\alpha_j = -3^{\circ} 30'$ ; ha ellenben a hígító folyadék nem lúg, hanem sav, p. o. jelen esetben 20 0/0 sósav, a változás alig mérhető, mintha az oldat nem is volna hígítva:  $\alpha_j = -5^{\circ}$ . Nagyobb mértékben lép fel ez a szabályszerűség a santonin alkoholos oldataiban. A 2 térfogat 0/0-os, tömény alkohollal készített santoninoldat  $\alpha_j = -4^{\circ}$  elforgatást mutat, már 10 0/0 víz jelenléte az elforgatást  $\alpha_j = -2^{\circ} 30'$ -ra nyomja le, 10 0/0 ammonia  $\alpha_j = -2^{\circ}$ -ra, 10 0/0 nátronlúg pedig meg is szünteti azt, jóllehet az irodalmi adatok nem említik, hogy a lúgok a santonin sterikus szerkezetét egyesülés esetén is megváltoztatnák; ez utóbbi föltézés azért sem valószínű, mert úgy a sósav, mint a phosphorsav az alkoholos santonin-oldat forgatótehetségét 10 0/0 mennyiségben is emeli és az oldat  $\alpha_j = -5^{\circ}$  forgatótehetséget mutat. Hogy e két esetben hígítószerűen használt anionokat és kationokat tartalmazó elektrolitek viselkedését egy más, vízben oldódó aktív anyagon is megfigyeljem, 40 térfogat 0/0-os cukor-oldattal végeztem méréseket: 40 gramm kristályosított répacukrot vízben oldva, az oldatot 100 cm<sup>3</sup>-re egészítettem ki. Az 1.28 f. s. oldat 1 dm hosszú csőben  $\alpha_j = +30^{\circ}$  elforgatást mutatott; ugyaníly töménységű, de 20 0/0 alkoholt is tartalmazó oldat forgatótehetsége emelkedett s azt 31° 30'-nak mértem, 20 0/0 sósav jelenlétében azonban a rotatio értéke csak  $\alpha_j = +27^{\circ}$  volt. Mint látható, ezen jelenségeknél az oldószerekben jelenlevő elektrolitek befolyásolják az aktív anyag forgatótehetségét anélkül, hogy annak sterikus konfigurációja változást szenvedne, még pedig jelen esetekben oly módon, hogy a víz és a fém-hydroxydok az anyagok forgatótehetségét a 0°, azaz az inaktivitás felé irányítják, míg a savak irányító hatása csak egyoldalú: a + forgatást csökkentik, a — forgatást emelik, amit jobban szemlélhetővé lesz ha méréseket grafikailag ábrázoljuk.

Ezen néhány adatból bepillantást nyerve az aktív anyagok oldatainak

A n y a g	t	p	c	$[\alpha]_D$	Megfigyelő
Amylalkohol, activ	15°			-5.6° -5.7°	Le Bell
Amylchlorid	15°	$d = 0.886$		+1.24	"
Amylbromid	15°	$d = 1.225$		+3.75	"
Amyljodid	15°	$d = 1.54$		+5.34 +5.41°	"
Mannit C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>			15	$[\alpha]_j = -0.03^{\circ}$	Pasteur
Nitromannit C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> [NO <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>			7.5	= +40°	Krusemann
Borkősav	20°		15	+15.06	Landolt
" Kalium K <sub>2</sub>	20°		11.59	+28.48	"
" K. Na	20°		10.71	+29.67	"
" Na <sub>2</sub>	20°		9.94	+30.85	"
" [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	20°		9.43	+34.26	"
Savanyú borkősavas K.	20°		0.615	+22.61	"
" " Na	20°		4.4	+23.95	"
" " (NH <sub>4</sub> )			1.71	+25.65	"
Nádcukor			10	$[\alpha]_D +67^{\circ}$	Müntz
" + CaO				+61.3°	"
" + Na <sub>2</sub> O				+66.0	"

rotatíváltozására elektrolytek jelenlétében, kerestem az irodalmi adatok között olyanokat, amelyekből az aktív vegyületekben szereplő pozitív vagy negatív jellegű elemek befolyására lehetne következtetni.

Az adatokat grafikonnal kifejezve azt látjuk, hogy az alkálifémek az aktív anyagokba lépve azok forgatóképességét atomsúlyuk arányában a bal oldal felé, a halogének pedig a jobb oldal irányába terelik és így első sorban nem annyira az asszimmetriás szénatom körül elhelyezett atomcsoportok nagysága, hanem azok elektrochemiai jelleme dönti el az optikai aktivitás irányát és nagyságát.

## Az atomok és a molekulák közt működő vonzóerők abszolút telítődéséről.<sup>1</sup>

Irta: *Polányi Mihály* (Karlsruhe).

Beérkezett 1920. 3. 20.

A physikában és a chemiában sokat használt „telítődés“ szó csak sok jelenség közös vonását jelzi, de semmiképpen sem utal ezen jelenségeknek valamilyen határozott mechanizmusára. Úgy látszik, hogy a telítődés fogalma eddig még nincs tisztázva és molekula-elméleti alapjait eddig nem vizsgálták. Ez arra indított, hogy a következőkben bizonyos molekula-elméleti elgondolásokat fejtsék ki, amelyek a telítésnek bizonyos fajtát, az „abszolút telítődést“ jellemzik.

Törekvésem ezt az abszolút telítődést lehetőleg élesen meghatározni és kimutatni, hogy a természetben is előfordul, továbbá iparkodom néhány elméletileg szükséges kísérő jelenséget levezetni és azok hypothetikus alapjára vonatkozó következtetéseket levonni, végül megkísérlem a nyert eredményeket egy atom-schema segítségével szemléltethetővé tenni. Eközben csak mellékesen érinthetem azt a kérdést, hogy mekkora az abszolút telítődés érvényességének területe és hogy milyen módon határolható el ez utóbbi azokkal az egyéb jelenségekkel szemben, amelyek a vonzóerők működésénél lépnek fel. Ezeket szintén telítődés szóval szokás jelölni (ha pl. vegyérték, iontöltés stb. telítődéséről beszélünk), ámbár nem abszolút telítődésről van szó a meghatározandó értelemben véve. Ezeket a határokat majd csak akkor lehet kijelölni, ha a vonzóerők működését jobban ismerjük.

Megjegyzem, hogy a jelen vizsgálatokra az adsorptio területén tett újabb haladások készítették, nevezetesen *Berényi L.*<sup>2</sup> néhány gáz adsorptiós potenciálra vonatkozó számítása, amely lehetségessé tette, hogy a tárgyalandó jelenségről képet nyerjünk és annak létét a tapasztalat segítségével igazoljuk.

### I. A JELENSÉG ALAKJA ÉS TERÜLETE.

#### 1. Az abszolút telítődés meghatározása.

a) Képzeljünk el egy olyan alakulatot, amely a közelében lévő molekulákra és atomokra vonzó hatást gyakorol. Ez az alakulat, a melyet „I. alakulat“-nak nevezünk, lehet egy atom vagy egy molekula, de lehet

<sup>1</sup> Német nyelven beküldött cikk, melyet a szerkesztőség fordítottat le. A fordítást és a kefelényomatot a postán való közlekedés nehézségei miatt a szerző nem javíthatta át, ennél fogva a felelősséget a szerkesztőség viseli. A cikk különben azóta megjelent a Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 161. lapján is. (1920).

<sup>2</sup> Magy. Chem. Foly. 25, 109 (1919); Z. f. phys. Chem. 294, 640 (1920).



egy atomokból vagy molekulákból álló szilárd fal is. Megkíséreljük most egy határozott vonzási potenciál meghatározását; még pedig ezen azt a munkát értjük, a melyet az I. alakulat vonzóerői végeznek, amikor az AB molekula (amely az A. és B atomokból áll) a vonzóerők hatása alatt a végtelenségből a tér bizonyos pontjába, egy bizonyos határozott nyugalmi helyzetbe jut. Ezt az R nyugalmi helyzetet, az AB molekula P tömegközpontjának helyzete által jellemezzük; az AB molekula P körül szabadon foroghat. Az I. alakulatból az AB molekulára a nyugalmi állapotban ható erők potenciálját  $\epsilon_{AB}$ -vel jelöljük.

Képzeld el már most egymásután az A és B atomokat az R nyugalmi állapotban, amikor is A ill. B tömeg központja P-ben van. A megfelelő vonzási potenciálok  $\epsilon_A$  ill.  $\epsilon_B$ .

A vonzási potenciál tere akkor additív, ha<sup>1</sup>

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_A + \epsilon_B \dots \dots \dots (1)$$

ellenben nem additív, ha

$$\epsilon_{AB} \neq \epsilon_A + \epsilon_B \dots \dots \dots (2)$$

Miután a végtelenben minden vonzás eltűnik, minden nem additív potenciál térnek valahol egy nem additív erőteret is kell ábrázolnia. Ha  $F_{AB}$ ,  $F_A$  ill.  $F_B$  az AB molekulára, az A ill. B atomra ugyanabban a nyugalmi helyzetben gyakorolt vonzóerők, akkor (2) érvényességének következménye, hogy valahol a térben

$$F_{AB} \leq F_A + F_B \dots \dots \dots (3)$$

-nek is érvényesnek kell lenni, még pedig, ha

$$\epsilon_{AB} > \epsilon_A + \epsilon_B \dots \dots \dots (4)$$

akkor valahol

$$F_{AB} > F_A + F_B \dots \dots \dots (5)$$

Fordítva, ha

$$\epsilon_{AB} < \epsilon_A + \epsilon_B \dots \dots \dots (6)$$

akkor

$$F_{AB} < F_A + F_B \dots \dots \dots (7)$$

A térnek azon helyén, amelyen (7) érvényes, azt mondjuk, hogy „az AB molekula keletkezése által az  $F_A$  és  $F_B$  vonzóerők, amelyekkel az I. alakulat a szabad A ill. B atomokra hat, abszolút módon telítődtek“.

Ez az a meghatározás, melyet megadni szándékoztam.

b) A telítés más fogalmával nem akarunk közelebbről foglalkozni, hanem tekintsük egész röviden azt a speciális esetet, amikor az I. alakulat egy natrium-ion, az A atom szintén natrium-ion és a B atom egy chlor-ion. AB ilyen módon egy NaCl molekula. Az egyes ionokat képzeljük homogen, töltött gömböknek, a neutrális molekulát pedig homogen, neutrális gömbnek. Ha az elektromos erőkre szorítkozunk, akkor

$$-F_A = F_B \dots \dots \dots (8)$$

és

$$F_{AB} = 0 \dots \dots \dots (9)$$

<sup>1</sup> Ennek legegyszerűbb esete a gravitációs tér.

Tehát általában a következő összefüggés érvényes:

$$F_{AB} = F_A + F_B \dots \dots \dots (10)$$

amiből az (1) összefüggés következik:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A + \varepsilon_B \dots \dots \dots (1)$$

Az erőter tehát additív.

Ebből azt láthatjuk, hogy amennyiben a közönséges szóhasználatnak megfelelően chlor-ionok és natrium-ionok kölcsönös telítődéséről beszélünk, nem abszolút telítődésről van szó.

Ezzel ellentétben abszolút telítődéssel magyarázható az, hogy két szabad H atom hevesen egyesül, de egy harmadik szabad H atommal nem egyesülnek többé. Ismétetes, hogy ez utóbbi jelenség készítette L. Boltzmann a  $n \cdot n \cdot t^{-1}$  az „érzékeny kerületek“ elméletének felállítására. Ennek az elméletnek a tárgyalásába, amely közel áll az abszolút telítődés jelenségéhez, itt nem bocsátkozhatunk.

## 2. Az abszolút telítődés előfordulásának kimutatása.

A különböző gázokkal végzett ugyanazon adsorbensre vonatkozó adsorptiós mérések lehetővé teszik, hogy összehasonlítsuk azoknak a vonzóerőknek a potenciálját, amelyekkel az adsorbens hat a különböző gázmolekulákra, amelyek tömegközpontjának helyzete azonos: ez az összehasonlítás lehetővé teszi, hogy az abszolút telítődés létezését kimutassuk. Ha az I. adsorbens egy  $G_1$  gázt absorbeál, akkor az összes itt lehetséges adsorptiós egyensúlyokat előre kiszámíthatjuk, ha adva van egy bizonyos tapasztalati görbe, amelynek egyes pontjai az adsorptiós potenciál és a hozzátartozó  $\varphi$  „nívó térfogat“ értékét ábrázolják;  $\varphi$  azt a térfogatot jelenti, amelyet az adsorptiós potenciál azon  $\psi$  nívó felülete zár be, amelyen a  $G_1$  gáz adsorptiós potenciáljának értéke  $\varepsilon$ .<sup>2</sup>

Gondoljuk már most el, hogy az I. adsorbens a különböző  $G_1, G_2, G_3 \dots G_n$  gázokat egymásután absorbeálja; jelöljük ugyanebben a sorrendben a  $\psi$  nívón fellépő adsorptiós potenciálokat  $\varepsilon_{G_1}, \varepsilon_{G_2}, \varepsilon_{G_3} \dots \varepsilon_{G_n}$ -el. Ha az adsorptiós erő additív erő lenne (az előző fejezet értelmében), akkor a  $G_1 \dots G_n$  gázok  $\varepsilon_{G_1}; \dots \varepsilon_{G_n}$  adsorptiós potenciáljainak additív módon kellene bizonyos számú állandó  $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_C \dots$  potenciálból kiadódni, amelyek a  $G_1 \dots G_n$  gázokat képző A, B, C  $\dots$  kémiai elemeknek a  $\psi$  nívó felületen fellépő adsorptiós potenciálját jelentik.

Ha ilyen összefüggést tudnánk találni, akkor ennek nagy jelentősége lenne az adsorptiós egyensúlyok előre kiszámítása szempontjából. Ezt el-érendő, az egész rendelkezésre álló gázadsorptiós anyagot átszámítottam és kétséget kizáró módon arra az eredményre jutottam, hogy az additivitás nem áll fenn; az eltérések mindig egy irányúak voltak, még pedig a vegyület adsorptiós potenciálja mindig kisebb volt, mint a szabad alkotrészek potenciál összege,<sup>3</sup> kitévő tehát, hogy az atomok (vagy más szabad alkotrészek) kapcsolódásánál az abszolút telítődés a szabályos jelenség.

<sup>1</sup> Vorlesungen über Gastheorie, 2. Teil, Leipzig 1898, S. 177. — „Theorie der empfindlichen Bezirke“.

<sup>2</sup> Az adsorptiós elméletből kölcsönzött fogalmakra vonatkozólag lásd a szerző: Verh. d. D. phys. Ges. 18, 55 (1916) alatt megjelent munkájának második fejezetét.

<sup>3</sup> Szabad alkotrészeknek tekinthetünk minden lehető atom vagy molekula fajtát, amely e vegyület molekulájának szétbontása útján keletkezik.

Ennek bizonyítására szolgáljanak a közölt szám adatok, amelyeket Berényi fent említett munkájából vettünk át. Az  $\epsilon_0$  értékek a kérdéses gázoknak caloriákban kifejezett adsorptiós potenciáljai, a melyek egy és ugyanazon, még pedig  $\varphi = 0$  térfogatú nivó felületre vonatkoznak.

	$\epsilon_0$		$\epsilon_0$
$C_2H_4$ . . .	7100,	$CH_4$ . . .	5200,
$NH_3$ . . .	7200,	$CO$ . . .	4800,
$CO_2$ . . .	6100,	$N_2$ . . .	4300,
$O_2$ . . .	4400,*	$H_2$ . . .	kb. 3000.*
$Ar_2$ . . .	4100,		

Ezek a számok egyértelműen mutatják, hogy a térnek egy bizonyos pontjában egy molekulára ható adsorptiós erők semmiképpen sem összegeződnek a térnek ugyanazon pontjában lévő szabad alkatrészekre ható erőkre, a molekulát az adsorbens mindig kevésbé vonzza, mint szabad alkatrészeinek összegét.

Nézzük például a metán esetét: ha megkíséreljük, hogy  $CH_4$   $\epsilon_0$  értékéből a két hydrogen-molekula  $\epsilon_0$ -jának levonásával kiszámítsuk a szénatom  $\epsilon_0$ -ját, akkor negatív érték adódik ki, ami nyilvánvalóan lehetetlen érték: ha ugyanis

$$\epsilon_0^C = \epsilon_0^{CH_4} - 2 \epsilon_0^{H_2} \dots \dots \dots (11)$$

akkor

$$\epsilon_0^C = 5200 - 6000 = - 800 \text{ cal.}$$

Tehát az  $\epsilon_0$  értéknek a (11) egyenlet által kifejezett additivitása hamis, ami akkor is érvényes marad, ha az  $\epsilon_0^{CH_4}$  és  $\epsilon_0^{H_2}$  értékek helyesbítése által esetleg pozitív  $\epsilon_0^C$ -hez jutnánk, amelynek értéke egynéhány 100 vagy 1000 kis caloria lenne.  $\epsilon_0^C$  valódi értékének egész más pozitív nagyságrendűnek kell lennie. Ezt rögtön átláthatjuk, ha meggondoljuk, hogy  $\epsilon_0^C$  azt az energiát jelenti, amely akkor szabadul fel, ha egy szénatomot végtelen távolságból a szén felületére hozunk. Ha a szénatom csak egyetlen egy kötéssel van a felülethez kötve, ez is 90,000 caloriánál nagyobb értékű  $\epsilon_0^C$ -nek felel meg, ugyanis ennyi az egyszerű szénkötés hőértéke.<sup>1</sup> Az összes többi megvizsgált szénvegyület —  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  — hasonló módon eljárva, különböző  $\epsilon_0^C$  értékeket ad, amelyek mind kisebbek a várt értéknél. Nevezetesen az  $\epsilon_0^{C_2H_4}$ ,  $\epsilon_0^{CO}$  és  $\epsilon_0^{CO_2}$ -től a  $2 \epsilon_0^{H_2}$  ill. az  $1/2 \epsilon_0^{O_2}$  és  $\epsilon_0^{O_2}$  levonása által 1100, 1700, 2400 caloriás értékeket kapunk  $\epsilon_0^C$ -re vonatkozólag; ezek tehát túlságosan kis értékek.

A fent megadott számokból még más hasonló példákat is levezethetnénk. Schmidt és Hinteller<sup>2</sup> adsorptiós mérései átszámítva hasonló eredményre vezettek.

Azt mondhatjuk tehát, hogy azokban az esetekben, amelyekben az intra-atomikus (molekuláris) erők additivitását meg lehetett vizsgálni, mindig az absolut telítődés felléptét lehetett megállapítani. Ezért elfogadhatjuk azt,

\* Ezeket az értékeket a szerző számította, másutt közlendő közelítő eljárás segítségével.

<sup>1</sup> K. Fajans, Zeitschr. f. Physik 1, 101 (1920).

<sup>2</sup> Z. f. phys. Chem. 91, 13 (1916).

hogy ez a jelenség az intra-atomikus (molekuláris) erők általános jellemvonása, továbbá, hogy a következő fejezetben összeállított és abszolút telítődéssel magyarázott jelenségek valóban az utóbbin alapulnak.

Az abszolút telítődés elméleti alapjainak későbbi tárgyalásánál egyébként meggyőződhetünk arról, hogy ennek fellépése az intra-atomikus (molekuláris) vonzóerők minden működésénél (molekula-halmazképződés) elmaradhatatlan, amennyiben a szereplő atomok (molekulák) elektromosan semlegesek (lásd a III., 2 fejezet jegyzetét).

### 3. Jelenségek, amelyek valószínűleg az abszolút telítődés által keletkeznek.

Az előző fejezetben felhozott okokra való utalással azt ajánlhatjuk, hogy a következő jelenség-csoportokat az intra-molekuláris erők abszolút telítődésével magyarázzuk.

a) *Jelenség-csoport*: Egy bizonyos számú egyforma atom molekulává kapcsolódik össze, mi által elveszti további molekulaképző képességét; pl. H atomok hevesen reagálnak egymással  $H_2$  képződés közben, ennek megfelelően nem keletkezhet  $H_3$  kimutatható mennyiségben. Ezt a jelenséget már (1) alatt is érintettük és megemlítettük, hogy Boltzmann-nak az „érzékeny kerületekről“ szóló hypothesisével iparkodtak megmagyarázni. Ennek részletezését itt mellőzzük.

b) *Jelenség-csoport*: Atomok molekulákká egyesülnek és eközben elvesztik physikai vonzó (cohaesiós) erők egy részét, amelyekkel szabad állapotban hatottak egymásra.

Ide tartoznak a (2) alatt már megbeszélt összes adsorptiós jelenségek.

Ide kell továbbá sorolnunk azt a tényt is, hogy sok igen nehezen illó elem igen könnyen illó vegyületet alkot, mint amilyen pl. a szén és a könnyű szénhidrogének.

Az elemek cohaesiós erejének vegyületeikben való eltűnésének ezt a módját nemrégiben van Laar<sup>1</sup> mutatta ki igen általánosan és pedig kritikus állapotban egy atomos, tehát vegyileg szabad elemek van der Waals-féle (eddig ismeretlen)  $a$  állandóinak kiszámítása alapján. Számításai a  $C_1$ ,  $Si_1$ ,  $Sn_1$ ,  $Pb$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Ce$ ,  $Th$ ,  $Sb$ ,  $Bi$ ,  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Cs$ -ra vonatkozólag olyan magas  $a$  értékeket eredményeztek, amelyeket ezen elemek vegyületeinél sem lehet megtalálni. Így pl. a szén  $a$  állandóját 23-szor akkorának találta, mint a  $CH_4$ -ét és  $14^{1/2}$ -szer akkorának, mint a  $CO_2$   $a$  állandóját; az  $Sn$   $a$  állandója 3·1-szer volt akkora, mint az  $Sn Cl_4$  állandója.<sup>2</sup>

c) *Jelenségcsoport*: A cohaesiós erők működése (pl. condensatiónál, oldásnál stb.) molekulahalmazok képződését idézi elő; ekkor a molekula halmaz cohaesiós ereje kisebb, mint a halmazt alkotó szabad molekulák cohaesiós erejének összege.

<sup>1</sup> Z. f. anorg. u. allg. Chem. 104, 57—156 (1918).

<sup>2</sup> Igen könnyen azt lehetne hinni, hogy ezeknek a tényeknek nem lehet más magyarázatuk, mint az „abszolút telítődés“ és hogy ezekből egyenesen következtethetünk az abszolút telítődés jelenlétére. A valóságban ilyen következtetést ezidőszerint nem vonhatunk le, sőt a felsorolt tényekből még tiszta képet sem alkothattunk magunknak arról, hogy a molekulaképződésnek milyen lefolyása van az intra-atomikus (-molekuláris) vonzóerőkre. Az  $a$  állandók ugyanis semmiféle felvilágosítást sem nyújtanak az atomok bizonyos kölcsönös távolságára vonatkozó attraktív potenciál nagyságáról, hanem csak statisztikai közepét adják meg ennek az értéknek az egész gáztömegre vonatkozólag és így bonyolult módon függ ez az érték az atomok távolságától a molekulaösszeütközések alkalmával; ez a függés azonban ezidőszerint teljes homályban van még.

Ilyen jelenséget látunk abban, hogy az oldott anyagok molekulái kisebb kölcsönös vonzóképeséssel bírnak, mint gázállapotban.

Ennek bizonyítékát úgy látszik O. Sackur<sup>1</sup> szolgáltatta, aki azt tapasztalta, hogy a CO<sub>2</sub> vizes oldatban sokkal nagyobb koncentrációig követi a gáztörvényeket, mint gázállapotban. Ugyanaz, amit Sackur a CO<sub>2</sub>-ra vonatkozólag talált, érvényes Nernst<sup>2</sup> számításai szerint a nádcukorra; Nernst szerint ezt „talán úgy kell értelmezni, hogy az oldószer molekulái ernyőhatást gyakorolnak az oldott molekulák közt működő vonzóerőkre.“

A cohaesiós erőnek az oldásnál fellépő csökkenése egyébként sokkal általánosabban is mutatkozik, ha azt vizsgáljuk, hogy miként lehetséges az, hogy az anyagok sokkal nagyobb koncentrációjú oldatokat adnak, mint amilyen koncentrációjú az ugyanazon a hőfokon képződő telített gőz.<sup>3</sup> Van der Waals elmélete értelmében az oldott állapot nagyobb stabilitását csakis az oldott anyag  $a$  állandójának az oldásnál bekövetkezett csökkenésével lehet megmagyarázni.

A  $c$  csoportnak megfelelő telitődés egyik további változatának tekintjük azt, hogy a fémeket kolloid állapotban mérhető koncentrációjú (0·1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> nagyságrendű) oldatok alakjában stabil állapotban kaphatjuk, míg ugyanazok a fémek rendszeren semmiféle (nem fémes) oldószerben, még a legkisebb mérhető mennyiségben sem oldódnak. Ez tehát annyit jelent, hogy az oldott fématomok már sokkal kisebb koncentrációnál válnak stabilissá, mint a kolloidálisan összecsomósodott fématomok. Ezt megint minden kényszer nélkül magyarázhatjuk az atomok kolloid conglomeratumainak képződésénél működő intra-atomikus erők abszolút telitődésével. Hasonlóképpen magyarázhatók a védő kolloidok stb.

## II. A NEM ADDITIV ERŐTEREK ELMÉLETI VIZSGÁLATA.

### 1. A molekula képződéshőjének változása a térbeli helyzettel.

Mindenekelőtt az energiaelv egynéhány következményét kell mérlegelnünk, amelyek az I. 1. fejezetben meghatározott nem additív erőtereket érintik. Ilyen nem additív erőeknek ismertük meg az előbbi fejezetben az intra-atomikus (molekuláris) vonzóerőket, amennyiben felismertük, hogy két atom chemiai vagy physikai egyesülésénél az attractiós erők abszolút módon telitődnek. A nem additív erőterek energetikai tárgyalása tehát hozzájárulhat az attractiós erők megvilágításához.<sup>4</sup>

A fogalmak megrögzítése céljából válasszuk a nem additív erőter példaként egy szilárd adsorbens adsorptiós terét. Vegyük tekintetbe az adsorptiós potenciál  $\psi$  nivőfelületét, amelyet az általa lezárt  $\varphi$  térfogat jellemez. Képzeljük el ezen a nivőfelületen az A és B anyagok egy-egy atomját; a két atom legyen annyira távol egymástól, hogy kölcsönös hatás ne lépjen föl. Az A atom adsorptiós potenciálja  $\varepsilon_A$  és a B atomé  $\varepsilon_B$ . Ezt a kezdő állapotot jelöljük I-el.

A II. állapot úgy keletkezik az I-ből, hogy az A és B atomok AB mole-

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 641 (1912).

<sup>2</sup> Theoret. Chemie 7. Aufl., S. 249 (1913).

<sup>3</sup> Így pl. a J<sub>2</sub> CS<sub>2</sub>-ben 40<sup>o</sup>-on 20·3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig oldódik, míg a J<sub>2</sub> telített gőzének sűrűsége ugyanezen a hőfokon csak 2·10<sup>-5</sup>°.

<sup>4</sup> A nem additív erőter példája lehet az egyenlőtlen elektromos tér dielektrikumra való hatása is, mert a dielektrikumra ható erő a dielektrikumban végbemenő chemiai változás esetében megváltozik. A jelen megfontolásoknak erre az esetre való alkalmazása a dielektrikum elektromos szerkezetének bizonyítékát szolgáltatja.

kulává egyesülnek; az AB molekula szintén azon a  $\psi$  nivőfelületen foglal helyet, amelyen az A és B atomok a kezdő állapotban voltak. Az AB molekula felszabaduló képződési hője legyen Q és az AB molekula a  $\psi$  nivőfelületen való adsorptió-potenciálja  $\varepsilon_{AB}$ .

A II. állapotból átmegyünk a III. állapotba, olyan módon, hogy az AB molekulát a  $\psi$  nivőfelületről a  $\psi'$  nivőfelületre visszük, amely a  $\varphi'$  térfogatot zárja le.

Az A és B atomok adsorptió-potenciálja a  $\psi'$  nivőn  $\varepsilon'_A$  és  $\varepsilon'_B$ . Az AB molekula adsorptió-potenciálja a  $\psi'$  nivőn legyen  $\varepsilon'_{AB}$ .

A III. állapotból átmegyünk a IV.-be, amennyiben az A és B atomokat olyan módon választjuk megint szét, hogy mindakettő végeredményben a  $\psi'$  nivőfelületen foglal helyet. Az atomok bomlási hője  $Q'$ .

A IV. állapotból ismét elérhetjük a kiinduló állapotot; ezáltal a körfolyamat bezárul, amennyiben az A és B atomokat elkülönülten visszaviszük a  $\psi$  nivőfelületre.

Ha a számítás egyszerűsítése végett feltételezzük, hogy a körfolyamat az abszolút nullapontnál isothermikusan megy végbe, akkor az energia mérlege a következő tagokból adódik ki:

$$\begin{array}{l} \text{Az állapot-} \\ \text{változásnál} \\ \text{leadott} \\ \text{energia} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{I} \rightarrow \text{II} = Q, \\ \text{II} \rightarrow \text{III} = \varepsilon'_{AB} - \varepsilon_{AB}, \\ \text{III} \rightarrow \text{IV} = -Q', \\ \text{IV} \rightarrow \text{I} = \varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon'_A - \varepsilon'_B. \end{array} \right.$$

Tehát, miután az összes leadott energiák összege nulla:

$$Q' - Q = (\varepsilon_A + \varepsilon_B) - \varepsilon_{AB} - (\varepsilon'_A + \varepsilon'_B - \varepsilon'_{AB}) \quad (12)$$

Most azt a tételt vezetjük be, hogy az AB molekula képződésénél az A és B atomok adsorptió-potenciálok mindig telítődnek. Ezt a következő egyenlőtlenségekkel fejezhetjük ki:

$$\varepsilon_{AB} < \varepsilon_A + \varepsilon_B \quad (13)$$

$$\varepsilon'_{AB} < \varepsilon'_A + \varepsilon'_B \quad (14)$$

Ha  $\varphi'$ -t speciálisan nagyobbak választjuk, mint az adsorptió teret, — tehát  $\psi'$  ezen a téren kívül van — akkor  $\psi'$ -n eltűnik az adsorptió erő és vele együtt a (14) egyenlőtlenség két oldala is. Tehát

$$\lim_{\varphi' \rightarrow \infty} (\varepsilon'_A = \varepsilon'_B = \varepsilon'_{AB} = 0).$$

Ezt (12)-be helyettesítve (13) figyelembevételével azt kapjuk, hogy

$$\lim_{\varphi' \rightarrow \infty} Q' > Q$$

Ha (a tapasztalatoknak megfelelően) a tekintetbe jövő adsorptió erőket hasonló működésűeknek fogadjuk el, akkor azt találjuk, hogy minden

$$\varphi' > \varphi\text{-nél} \quad Q' > Q.$$

Ilyen módon az adsorptió erő nem additív jellege ahhoz az érdekes eredményhez vezet, hogy egy molekula képződéshője az adsorptió tér különböző helyein más és más, és pedig minél jobban benne vannak az atomok (és a belőlük képezett molekulák) az adsorbens hatóterében, annál jobban csökken az AB molekula képződési hője azon érték alá, amely az adsorbens hatóterén kívül érvényes.

Quantitative is meg lehetne vizsgálni, hogy ez a hatás mekkora, de ezzel itt nem foglalkozunk, csak megjegyezzük, hogy a hatás akkora lehet, hogy a molekulának atomaiból való képződési hője az adsorbeáló felület közvetlen közelében általában eltűnik vagy legtöbbször negatív is lehet.<sup>1</sup>

## 2. Az abszolút telítődés okairól.

Az atomok és molekulák közt működő erők, különösen a vonzóerők okát, az atomoknak és a molekuláknak elektromos részekből épült szerkezetében keressük. Két atom (molekula) vonzódását vagy arra vezetik vissza, hogy ellentétes töltésük van, tehát tulajdonképpen ionok, vagy pedig, ámbár semlegeseknek gondoljuk az atomokat (molekulákat), kölcsönös helyzetüket úgyis képzelhetjük, hogy ellentétes töltéseik térbelileg közelebb esnek egymáshoz, mint azonos töltéseik. Ezt a két magyarázatot célszerű a következőképpen jellemezni: „Vonzás ellentétes töltés következtében“ és „vonzás kölcsönös orientálódás következtében“. Ez utóbbi kategóriába tartozik ilyen módon az is, hogy az intra-atomikus erők eredetét mágnesesnek tartjuk, miután két mágnes is csak bizonyos kölcsönös helyzetben vonzza egymást.

Történeti szempontból megjegyzendő, hogy az ellentétes töltést, mint az atomoknak molekulává való egyesülésének okát különösen Kossel<sup>2</sup> használta fel termékeny módon; M. Born és A. Landé<sup>3</sup> kristályelméletében is ez a vonzás alapja. A kölcsönös orientációt, mint a vonzás okát, legelőször van der Waals<sup>4</sup> vezette be a gázok cohaesiójának tárgyalásánál és Reinganum<sup>5</sup> később gázelméletileg tovább fejlesztette.

A jelen fejezet ezekhez a nézetekhez csatlakozik és azt iparkodik kimutatni, hogy az intraatomikus (molekuláris) vonzóerők abszolút telítődése szükségszerűen arra vezet, hogy a vonzóerők okaként a „kölcsönös orientálódást“ fogadjuk el.

A további gondolatmenet folyamán maradjunk meg az abszolút nulla foknál és vegyük a következőt tekintetbe: az 1-ben vizsgált adsorptió s térből különítsünk el egy olyan kis teret, amelyben az erőintenzitás észrevehetően állandó.

Legelőször is ismételjük az előbbi fejezet eredményét, amely szerint az AB molekula képződési hője erőterben való helyzetétől függ;<sup>6</sup> ebből az következik, hogy a homogen erőterben való eltolódásnál a három alakulat (A atom, B atom és AB molekula) közül legalább egyiknek változik meg belső energiataralma és így állapota is.

Azt kérdezzhetjük már most: hogyan lehetséges az, hogy ugyanaz az atom különböző állapotban lehet a tér teljesen egyenlő pontjaiban, mint amilyenek a szóban forgó erőter pontjai? Ennek nyilvánvalóan csak az lehet az oka, hogy a tér csak *látszólag* egyforma mindenütt és a teljesen egyenletesnek látszó erő a valóságban egyenlőtlen componensekből áll.

<sup>1</sup> Világos, hogy ennek a heterogen katalysis magyarázata szempontjából lehet fontossága, legközelebb erre a kérdésre is vissza fogunk térni.

<sup>2</sup> Ann. d. Phys. 49, 229 (1916.)

<sup>3</sup> Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 20, 212 (1918).

<sup>4</sup> Amsterdam Ak.-Vers. Mai 1900, S 46, Junius—okt, 1908, S. 130, 391.

<sup>5</sup> Ann. d. Phys. 38, 649—668 (1912); A. Wassmuth: Grundlagen und Anwendung der statistischen Mechanik. Braunschweig 1915. S. 69.

<sup>6</sup> A képződési hő ugyanúgy kell értelmeznünk, mint az előbbi fejezetben, még pedig úgy, hogy az A és B atomok a kezdeti állapotban ugyanazon a nivófelületen vannak, mint az AB molekula.

A fölvetett kérdés tehát ama feladat elé állít bennünket, hogy megvizsgáljuk ezeket a hypothetikusán egyenlőtlen erőtereket, amelyeknek össze tevődése révén képzeljük a homogen erőter keletkezését.

E célból fogadjuk el a következő egyszerűsítéseket: 1. A hypothetikus erőternek csak azon componenseit vesszük tekintetbe, amelyek az eredeti erőter irányába esnek, miután csak ezek a componensek jöhetnek tekintetbe a kérdéses jelenség szempontjából. 2. Föltételezzük, hogy az adsorbentstől végtelen távolságban minden hypothetikus erőter eltűnik. 3. Az adsorbens, amelynek erőteréről szó van, legyen egy szilárd gömb, elfogadjuk azt, hogy a hypothetikus erők a gömbközponttól való távolsággal állandóan csökkennek.

Állandóan csökkenő párhuzamos erők eredője csak akkor lehet állandó erő, ha a componensek részben pozitív (vonzó), részben negatív (taszító) irányúak. Ez annyit jelent, hogy az adsorbens az adsorbeált atomra egyidejűleg vonzó és taszító erővel hat, azaz a tényleges adsorbeáló erő ilyen erők eredője.

Nem legendő azonban a homogen adsorptiók erőteret ilyen módon inhomogen componensekre szétbontani, ha csak nem gondoskodunk arról, hogy ennek a szétbontásnak physikai értelme is legyen: nevezetesen, hogy ezeknek a componenseknek az egyenlőtlensége és ellentétes iránya az A, B vagy AB alakulatokon tényleg megnyilvánuljon.

Tételezzük fel azt, hogy az A, B és AB alakulatok anyagi pontokból állnak és ekkor nyilvánvalóan lehetetlen a hatóerőcomponens ellentétes irányát felfedezni, ha az egyes anyagi erőpontokra ható erők eredője mind egyirányúak, tehát minden pont vonzásnak volna kitéve. Ennek természetesen az ellenkezője áll fenn: nem minden pont van vonzásnak alávetve és az A, B atomoknak legalább egyike heteropolar szerkezetű.

Azt látjuk tehát, hogy az intra-atomikus (molekuláris) erők nem additív viselkedése minden kényszer nélkül arra a föltevésre vezet, hogy ezeket az erőket az atomban jelenlévő pozitív és negatív részek idézik elő. Ezeket a poláris részeket természetesen elektromos vagy mágneses polusokként kell elképzelnünk.

### III. AZ EREDMÉNYEK SZEMLÉLTETÉSE AZ ELEKTROMOS DIPOLUS VÁZLATOS RAJZÁN.

#### 1. A homogen intra-atomikus (molekuláris) erőterek inhomogen elektromos mezők.

A következőkben e fogalmak rögzítése céljából csak arra szorítkozunk, hogy az atomokat elektromos dipolusoknak képzeljük. Mindenesetre a következő képből nyert eredményeket könnyen át lehet vinni elektromos quadripolusokra, hexapolusokra stb., hasonlóképpen érvényesek akkor, ha elektromos pólusok helyett mágneses polusokat veszünk fel.

Gondoljunk el egy I-el jelölt atomot elektromos dipolusként, amely tengelyével vízszintesen foglal előttünk helyet. A pozitív sarok legyen pl. a baloldalon, a negatív a jobboldalon. Az a rész, amely a dipoltengelyt merőlegesen felezi, a teret egy bal- és egy jobboldali részre osztja, amelyek a polustöltéstől eltekintve, szimmetrikusak. Tekintsük a jobboldali teret: ennek egész terjedelmében a pozitív elektromos töltésre olyan erő hat, amelynek a töltés és az I. atom központját összekötő vonalba eső componense az atom felé irányul. Az atom tehát vonzza a jobb térre eső pozitív



töltést. Fordítva negatívöltések taszításnak vannak kitéve a jobb térben. Természetes, hogy minden egyes pontban a pozitív töltésre ható vonzó erő egyenlő a negatív töltésre ható taszító erővel.

Gondoljunk el már most egy másik atomot, amelyet „A atomnak” nevezünk, képzeljük ezt is elektromos dipolusként, amely valahol az I atomot körülvevő térben foglal helyet. Az I atom elektrostatikai tere hatást gyakorol az A atom két polusára; miután a két polus egyenlően, de ellentétesen van töltve, a rájuk gyakorolt hatás egyenlő és ellentétes, amennyiben az I atomnak köztük levő elektromos tere egyenletes.

Észrevehető erőhatás csak akkor keletkezhet az A atomon, ha az I atom elektrostatikai mezeje az A atom polusai közti térben észrevehetően egyenlőtlen.

Más szavakkal: intra-atomikus erők csak akkor léphetnek fel, ha minden egyes atom elektrostatikus mezeje a másik atom térbeli kiterjedésének határai közt észrevehetően egyenlőtlen. Ez természetesen arra a speciális esetre is érvényes, amikor az intra-atomikus erőter vizsgált része homogen. Ezzel fordított úton megtaláltuk az előbbi fejezetben levezetett tételt és világosan látjuk, hogy milyen módon keletkezik egy láthatóan egyenletes intra-atomikus erőter láthatóan egyenlőtlen erőterek föltételezése folytán.

## 2. Az abszolút telítődés.

A telítődés jelenségét is könnyen megkaphatjuk a dipolus rajzából. Az 1. ábrán láthatjuk az I atomot mint dipolust, ezenkívül az A atomot, valamint egy harmadik B atomot, szintén dipolusokként ábrázolva. A polusok helyzetéből fölismerhetjük, hogy az I atom úgy az A, mint a B atomot vonzza és pedig ha a két atom egyenlő (amit semmi esetre sem tételezünk fel), akkor egyenlő mértékben vonzza. Világos, hogy ha az A vagy B atomot elvesszük, a visszamaradt atomra gyakorolt vonzóerő nem változik.

Kérdés már most, hogy:

1. az A és B molekulák helyzete, amint azt az ábra mutatja, megfelelő-e az AB molekula képének?

2. ha nem felel meg, hogyan kell a kölcsönös helyzetet megváltoztatni úgy, hogy az AB molekulát helyesen ábrázolja?

3. hogyan változik meg az A, B és az I atom vonzása a kölcsönös helyzet megváltoztatásával és vajjon mutatkozik-e a telítődés jelensége?

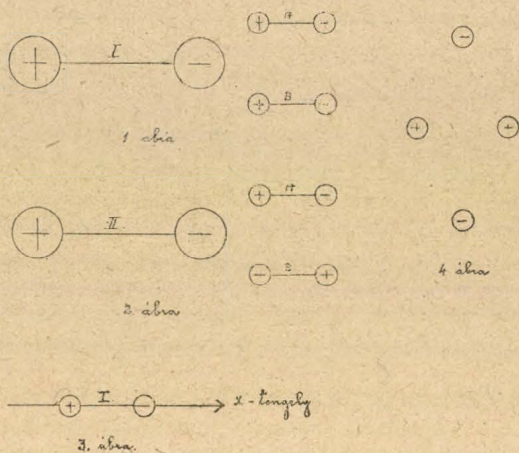
Az első kérdésre az ábrára vetett pillantás adja meg a feleletet: nem! Az A és B atomok az ábrán feltüntetett helyzetben nyilvánvalóan taszítják egymást, ami a molekulaképződés fogalmának ellentmond.

Hogy a második kérdésre megfelelhessünk, az utóbbi fogalmat kissé pontosabban kell meghatározni: molekulaképződésnek nevezzük azt az állapotot, melyet intra-atomikus erők idéznek elő, mikor is ezek működését csak az a föltétel korlátozza, hogy az ellentétesen töltött polusok egymástól csak bizonyos minimális távolságba juthatnak, a mely távolság nagyságrendje egyenlő az egyes atomok polusainak távolságával. Az ezt megakadályozó erők minőségével ne törődjünk, mindenesetre a molekulában is, miként az atomban, centrifugális erők hatásáról van szó. Egyszerűség kedvéért a molekula ellentétes polusainak minimális távolságát egyenlő nagynak vesszük az egyes atomok polustávolságaival.

Könnyen meggyőződhetünk — ha másként nem, elemi próbálgatással — arról, hogy a kiválasztott föltételek mellett a 2. ábrán feltüntetett elhelyezkedés mutatja az AB molekula képét. Ez a molekulamodel elvileg semmi újat nem mutat, ha összehasonlítjuk a 3. ábrán feltüntetett Bohr-féle  $H_2$  modellel.

A harmadik kérdésnél sem bukkanunk nehézségekre. Ha az 1. ábrát a 2. ábrával összehasonlítjuk más különbséget nem találunk, minthogy a B atom polusai fel vannak cserélve. Ez ugyanannyit jelent, mintha a B atom polusai megváltoztatták volna előjeleiket, ami által az összes B-re ható erők ellenkező előjelet kapnak. Nevezetesen az I atom a B atomot a megváltozott helyzetben ugyanolyan erősen taszítja, mint ahogy eredeti helyzetében vonzotta. I atom az egész AB molekulára most olyan erővel hat, amely az A és B szabad atomokra ható erők különbségének felel meg.

Tehát helyesen találtuk meg ismét azt a tételt, mely szerint, ha két atom, melyet egy harmadik vonz, molekulává egyesül, a keletkezett mole-



kulára ható vonzás kisebb, mint az eredetileg szabad molekulákra ható erők összege. Ezek az eredetileg szabad vonzó erők a molekulaképződésnél telítődnek.<sup>1</sup>

Annak a bebizonyítására, hogy az ellentétes töltés által keletkezett vonzóerők működése nem vezet abszolút telítődéshez, az I. 1. b. fejezetben tárgyalt példa, a  $2Na^+$ -ból és  $1Cl^-$ -ből álló rendszer szolgál.

### 3. A képződési hő változása homogen intra-atomikus erőterben való eltolódás esetén.

A dipolusos modellek segítségével még azt is ki akarjuk deríteni, hogy mi a képződéshő molekula térbeli helyzetével való változás oka, továbbá, hogy a homogen intra-atomikus (molekuláris) térben bekövetkezett helyzetváltozás hogyan idézhet elő változást a képződési hőben?

<sup>1</sup> A fenti szemléltetés tulajdonképpen többet nyújt, mint amennyit az elmélet megkövetel: nemcsak azt mutatja, hogy a „kölcsonös orientálódás által” keletkezett vonzóerők működésük esetében egymást telíthetik, hanem annak az elfogadására kényszerít, hogy ez a telítődés szükségszerű. Ez a következtetés természetesen csak akkor érvényes, ha a szövegben elfogadott föltevés, mely szerint az atomok merev alakulatok, helyes.

Ha az AB molekula képződését az 1. ábrán feltüntetett állapotból a 2. ábra állapotába való átmenet ábrázolja, akkor az AB molekulaképződés hője semmi más, mint a B atomnak az 1. és 2. ábrán feltüntetett helyzeteinek potenciális energiabeli különbsége, tehát egyenlő azzal a munkával, amelyet a rendszer akkor végez, ha az 1. ábrán a B atomot  $180^\circ$ -kal elforgatjuk.

Az hogy az AB molekula képződéshője az AB molekula és az I atom távolságától függ annyit jelent, hogy a B atom elforgatására szolgáló munka nagyságát az I atomtól való távolság szabja meg. Képzeljük el, hogy az 1. ábrán az A és B atomoknak az I atomtól való távolságát olyan módon változtatjuk meg, hogy tengelyeik irányában egyenlő mértékben eltőljük őket és azután a B atom átfordítása útján az AB molekulát állítjuk elő; ha az eközben végzett munka más, mint az előbbi, akkor ennek oka csakis az I. atom hatásában lehet, mert az A és B atomok kölcsönös kezdeti és vég-helyzete ugyanaz és így az A atom hatása a B atom átfordítására szolgáló munkára változatlan maradt.

Tehát azt kell vizsgálnunk, hogy miként viselkednek azok a munka-értékek, amelyeket a B atomnak  $180^\circ$ -kal való átfordításánál az I atomtól különböző távolságra, az utóbbi atomból kiinduló erők ellen kell végezni. Különösen azt kell kimutatnunk, hogy az átfordítás munkájának változása általában B atomnak olyan (I. atomhoz relativ) eltolódásánál is észrevehető, amelyeknél az I és B atomok közt ható intra-atomikus tér a kezdeti és vég-állapotban egyenlő, vagyis más szavakkal ez az erőter a megvizsgált tér egész terjedelmében egyenletes.

A kívánt bizonyítékot egyszerűen megkapjuk, ha a B atomot homogen atomos térben képzeljük el és a B atomnak  $180^\circ$ -kal való átfordítására szükséges munkát a tér két helyén kiszámítjuk.

Erre a célra képzeljünk el az x-tengelynek fölvett egyenesen fekvő két pontot, amelyeket I- ill. II-vel jelölünk. Vizsgáljuk már most a B atom két helyzetét egy homogen, az x tengellyel ellentétes irányú intra-atomikus térben. Az 1. helyzetet határozzuk meg úgy, amint az a 2. ábrából kivehető: a B atom központja összeesik az I ponttal; hasonlóképpen összeesik a B atomnak a pozitív polustól a negatív felé vett iránya, és az x tengely iránya. A 2. helyzetet a rajz nem tünteti fel: az I helyzetből úgy jön létre, hogy a B atomot az x-tengely mentén eltőljük, míg központja összeesik az x-tengely II. pontjával.

Az intra-atomikus erő intenzitása az 1. helyzetben nyilvánvalóan ugyanannyi, mint a 2. helyzetben, ha az erőt egy olyan elektromos erőter képviseli, amelynek csökkenése a B atomnak az x-tengelyen elfoglalt 1. és 2. helyzete közt egyenletes. Ha az I. pont abcisszáját  $x_1$ -el, a II. pontét  $x_2$ -el, az elektromos tér-intenzitást általában F-el, és ennek az I. egymástól való ill. II. pontokban lévő értékeit  $F_1$  ill.  $F_2$ -el, továbbá a B atom polusainak távolságát D-vel jelöljük, akkor  $\frac{dF}{dx}$  az  $x_1 - \frac{D}{2}$  és  $x_1 + \frac{D}{2}$  értékek közt állandó és egyenlő  $\frac{dF}{dx}$  azon állandó értékével, amely  $x_2 - \frac{D}{2}$  és  $x_2 + \frac{D}{2}$  közt érvényesül. Ezt így is kifejezhetjük:

$$\left(\frac{dF}{dx}\right)_I = \left(\frac{dF}{dx}\right)_{II} = \text{const.}$$

Ennek következtében  $F$  középértéke az  $x$  tengely mentén  $x_1 - \frac{D}{2}$  és  $x_1 + \frac{D}{2}$  pontok közt  $F_1$  és  $x_2 - \frac{D}{2}$  és  $x_2 + \frac{D}{2}$  pontok közt  $F_2$ . Ezt következőképpen is kifejezhetjük:

$$\frac{1}{D} \int_{x=x_1-\frac{D}{2}}^{x=x_1+\frac{D}{2}} F dx = F_1 \dots \dots \dots (16)$$

$$\frac{1}{D} \int_{x=x_2-\frac{D}{2}}^{x=x_2+\frac{D}{2}} F dx = F_2 \dots \dots \dots (17)$$

Most a B atomnak  $180^\circ$ -al való átfordításánál elvégzett munka kiszámítására férünk át, még pedig először az I. helyzetre vonatkozólag: Ennek célja az, hogy kiszámítsuk azoknak a potenciális energiaváltozásoknak az összegét, amelyek akkor következnek be, amikor a 4. ábrán a B atom polusait fölcseréljük. Ha  $A_1 E'$ -vel jelöljük a pozitív polusnak azt a potenciális energiacsökkenését, amely akkor következik be, amikor a pozitív polust az  $F$  elektromos tér hatása alatt a negatív polus helyzetébe hozzuk; ha analog módon  $A_1 E''$ -vel jelöljük a negatív polusnak azt a potenciális energia változását, amely akkor következik be, amikor a negatív polust ugyanazon  $F$  elektromos tér hatása alatt a pozitív polus eredeti helyzetébe hozzuk, ha továbbá B atom pozitív töltése  $L$  és így a negatív töltés  $-L$ , akkor a  $A_1 E'$  és  $A_1 E''$  értékek az  $x$  tengely irányában a pozitív, illetve a negatív polusra ható  $-LF$ , illetve  $+LF$  erők út-integráljából adódnak ki:

$$A_1 E' = -L \int_{x=x_1-\frac{D}{2}}^{x=x_1+\frac{D}{2}} F dx \dots \dots \dots (18)$$

$$A_1 E'' = L \int_{x=x_1+\frac{D}{2}}^{x=x_1-\frac{D}{2}} F dx = -L \int_{x=x_1-\frac{D}{2}}^{x=x_1+\frac{D}{2}} F dx \dots \dots \dots (19)$$

ebből (16) behelyettesítése által a következő egyenletet kapjuk:

$$A_1 E' = A_1 E'' = -LDF_1 = -MF_1$$

ahol  $M$  jelenti a B atom elektromos momentumát.

Az a munka, amelyet az atom végez, amikor I. helyzetben I pont körül  $180^\circ$ -al elfordul,  $A_1 E'$  és  $A_1 E''$  összegéből adódott ki. Tehát:

$$A_1 E = A_1 E' + A_1 E'' = -2MF_1$$

Analog módon a B atom által a 2. helyzetben II. pont körül végzett  $180^\circ$ -os elforgásánál teljesített munka:

$$\Delta_{II}F = -2MF_2.$$

Homogen intra-atomikus erőterünket egyenletes, az x tengely irányában csökkenő, elektromos térnek képzeltük el. Ebből az következik, hogy  $F_2$  mindig véges értékkel különbözik  $F_1$ -től, amennyiben  $x_2$  és  $x_1$  távolsága véges. Tehát  $\Delta_I E$  és  $\Delta_{II} E$  is végesen különböznek.

A dipolus rajzának szemlélete visszavezetett bennünket ahhoz az eredményhez, hogy az intra-atomikus (molekuláris) erőterben a molekula képződéshője annak helyzetétől függ, még pedig általában akkor is, ha az össze hasonlított helyzetek az intra-atomikus (molekuláris) erőter valamely homogen körzetében fekszenek.

### Összefoglalás.

#### I.

1. Meghatároztuk, mit jelent az, hogy az atomok és molekulák közt működő vonzóerők abszolút telítődést mutatnak.

2. Az adsorptió mérés segítségével kimutattuk, hogy a nevezett vonzóerők abszolút telítődése tényleg fellép, még pedig minden erre vonatkozó megvizsgált esetben.

3. Felsoroltunk egy egész sor jelenséget, amelyeknél az intra-atomikus (molekuláris) erők abszolút telítődése általános szabályként lép föl.

#### II.

1. A nem additív erőterben — különösen az intra-atomikus (molekuláris) terekben, amelyek abszolút telítődést mutatnak — a molekula képződéshője annak térbeli helyzetével változik még akkor is, ha az erőter homogen.

2. Ebből az következik, hogy a nem additív erők — tehát az intra-atomikus (molekuláris) erők is, amelyek abszolút telítődést mutatnak — csak heteropoláris alakulatokból indulhatnak ki.

#### III.

Az elektromos dipolus vázlatán szemléltethető:

1. hogy a homogen intra-atomikus (molekuláris) erők inhomogen elektromos terek;

2. az intra-atomikus (molekuláris) terek abszolút telítődése;

3. hogy a molekula képződéshője az intra-atomikus (molekuláris) erőterben, a molekula helyzetétől függ még akkor is, ha az homogen.

## A titrimetriai alapanyagok használatának története.

— Tanulmányok a titrimetria történetéhez. —

Irta: *Incze György.*

A titrimetria, mint tudjuk, a tizenharmadik század végén, a chemiai ipar kialakulásának korszakában keletkezett, mikor még az elemző chemia gyermekkorát élte. Az első módszerek tisztán gyakorlati célt és pedig a kelmefestésnél használt oldatok koncentrációjának meghatározását szolgálták.

Descroizilles módszere volt a legelső<sup>1</sup> titrimetrikus eljárás.<sup>2</sup> Ez abból állott, hogy a mérésre szolgáló indigó-oldathoz addig öntöttek a megvizsgálandó hypochloridból, míg az indigó elszintelenedett. A mérőoldatot a kereskedelemben kapható idigóból és kénsavból készítették. Descroizilles csak később látta át,<sup>3</sup> hogy tiszta indigót kell használnia, mikor már javított módszerén és fordítva mint előbb, az indigó-oldatot öntötte a meghatározandó hypochlorit-oldathoz.

Az első, aki a mérőoldatok pontos beállításának és valamely alapanyag használatának jelentőségét fölismerte, *Vauquelin* volt. „Essais de différentes espèces de potasses, dans lesquels on donne des moyens simples pour déterminer les quantités d'alcali et de sels étrangers qu'elles contiennent“ című dolgozatában<sup>4</sup> az alkalimetria alapjait rakta le. A hamuzsír alkali-tartalmának meghatározására lakmus vagy ibolyakivonat jelenlétében salétromsavat használt. A salétromsavat előbb kaliumhydroxydra állította be. De keressük fel magát az eredeti értekezést, annál is inkább, mivel, mint később látni fogjuk, ez a dolgozat téves beállítás alapján szerepel az eddigi történeti kutatásokban. *Vauquelin* a következőképpen írja le módszerét:

„On prend une quantité quelconque de potasse purifiée à l'alcool et bien sèche; on la sature exactement avec de l'acide nitrique dont la densité est déterminée soit avec l'aréomètre, soit avec la balance. Cet acide doit ensuite servir d'étalon pour éprouver les diverses potasses du commerce dont on veut connaître

<sup>1</sup> Újabb időben *Lüning F. Home*-nak adta az elsőséget, ki *Experiments on bleaching* Edinburgh 1756 című könyvében egy gyakorlati módszert ír le a kereskedésbeli hamuzsírok „erejének“ megállapítására. Hígított salétromsavat kávéskanállal addig önt hozzájuk, míg pezsgést észlel. Az eredményt kávéskanalakban fejezi ki. Elvi szempontból igaza van *Lüning*-nek, mivel a pontatlanság még nem ok arra, hogy ne tekintsük titrimetriai módszernek. Azonban a valóságban a titrimetria nem ebből a módszerből, hanem *Descroizilles* eljárásából fejlődött ki s így fejlődéstörténeti szempontból az ő módszerét kell a legelsőnek tekintenünk. Az elv azonosága az elv elbírálásánál nem lehet döntő befolyású, mivel egyrészt a kettő között nem volt meg a fejlődéstörténeti kapcsolat, vagyis *Descroizilles* módszere a valóságban nem *Home* módszerének javítása, továbbfejlődése, ezt csak mi látjuk így, kik elvi szempontból a kettőt összetartozónak látjuk, másrészt más a bírálat alapját tevő elvi szempont ma, mikor a titrimetria már teljesen kialakult és más volt kezdetben, mikor még a részletektől nem látták az általánosát. Egy-egy általános módszer kialakulásának kezdetén részleteltéréseket elvi eltéréseknek tekintettek. Ezért van az, hogy a későbbi kor szemében elvileg azonos, a részletekben eltérő ideák egymástól függetlenül születtek, még akkor is, ha egymás kísérleteit ismerik. *Home* és *Descroizilles* eljárása között olyan nagy a különbség a kivitelben, hogy korukban egyáltalán nem tartották együvé tartozóknak. *Home* eljárását pedig ma is csak akkor tartjuk titrimetriai eljárásnak, ha a titrimetria fogalmát nagyon elvontan definiáljuk. (*Lüning* cikke az *Apotheker-Zeitung* 1911. évfolyamában a 402-ik oldalon jelent meg. *Home* eljárását különben *Berthollet* is megemlíti *classikus* munkájában *Éléments de la teinture* I. 231 Paris, 1804.) — Csupán

les quantités de matières alcalines. Cette donnée une fois établie, on fait dissoudre, dans une quantité d'eau suffisante, une masse quelconque, mais connue, de la potasse que l'on desire essayer, l'on verse ensuite dans cette dissolution de l'acide nitrique étalon, jusqu'à ce que les dernières gouttes produisent plus sensiblement d'effervescence. Lorsqu'on est arrivé à ce point, on chauffe quelques instans la liqueur sans la faire bouillir afin d'en chasser l'acide carbonique qui y reste combiné, on mêle quelques gouttes de la liqueur dans un peu de teinture de tournesol pour voir s'il n'y a pas un excès d'acide; on en mêle aussi avec la teinture de violettes, et si elles ne changent point, c'est un signe certain qu'on a saisi exactement le point de saturation. Si le contraire arrivait, il faudrait ajouter de l'acide à la liqueur, et vice versa. — Il ne s'agit plus alors, pour connaître les quantités absolues d'alcali contenu dans les potasses, que de comparer la quantité d'acide absorbée dans cette opération avec celle qui a été nécessaire à la saturation de la potasse pure employée pour servir de base.<sup>5</sup>

Mint látjuk, alapanyagként „potasse purifiée à l'alcool“-t használ. Beckurts és Lünig (Massanalyse, 1034. oldal) ezt *alkohollal tisztított hamuzsír*nak fordítják, holott a hamuzsír nem lehet alkohollal tisztítani. De nemcsak tárgyi alapon deríthették volna ki, mi ez az anyag, hanem magából az értekezésből is, ugyanis azonos értelemben fölváltva használja a már említett kifejezést és a „potasse pur“ elnevezést, egy helyen pedig azt mondja: „il n'y a véritablement que l'alcali pur et combiné à l'acide carbonique qui puisse neutraliser l'acide nitrique“, amiből egészen világos, hogy „tisztá alkali“, vagyis kaliumhydroxydot értett rajta. Közöl azonban Vauquelin egy táblázatot is, melyben megadja, hány rész „alcali pur“ közömbösítésére mennyi salétromsav szükséges. Ha utánaszámítunk, beigazolódik, hogy nem hamuzsír, hanem kaliumhydroxydot kellett használnia. Igaz viszont, hogy Vauquelin nem tünteti föl, súly- vagy térfogatrészeket mért-e, mi fölött Beckurts és Lünig sajnálkozásukat fejezik ki. Vauquelin-nak azonban eszébe sem juthatott akkor, hogy valaha kétség merülhet föl ez irányban, hiszen az ő korában még csak súly szerint mérték. Az elhasznált mérőoldatok térfogat szerint való mérését csak Gay-Lussac honosította meg. Erre különben akkor is rá kell jönnünk, ha nem ismerjük az illető kor felfogását, ellenben ismerjük az abban a korban

az időrendet szem előtt tartva, még egy másik módszert is tekinthetnénk legelső módszernek. Ugyanis Descroizilles egy 1806-ban megjelent közleményében (Ann. de chimie 60, 34.), melyben az alkalimetriai módszert s egy új készüléket ismertet, egy táblázat közlésekor futólag azt mondja, hogy az ott levő adatok a fennebb leírt módszerrel 25 év óta nyer<sup>t</sup> adatok ezreinek átlaga. Descroizillesnek, ki a titrimetrikus mérés gondolatát megadó, úttörő módszerét sem publikálta, elhíhetjük, hogy alkalimetrius módszerét is valóban 25 év óta, azaz 1781 óta használta, azonban ezt nemcsak az irodalomban, hanem a gyakorlatban sem ismerték, eltérőleg később, 1785-ben kelt chlorimetriai módszerétől, melyet Berthollet 1789-ben mint a gyakorlatban elterjedt módszert ismertetett. (Ann. de chimie, 2, 177.) és amelyet a titrimetria fejlődéstörténete szempontjából az első eljárásnak tekintünk. — Beckurts és Lünig egyébként tévesen teszik az alkalimetriai módszert 1786-ra. Az eredeti szövegben ugyanis „vingt cinq“ áll és nem „vingt“, ami huszontöt jelent. (Beckurts Massanalyse, 1033.)

<sup>2</sup> Lásd Berthollet, Annales de chimie 2, 177 (1789) és *Element de l'art de la teinture*, Paris, 1804, I. 250. A pontos évszámot nem lehet megállapítani, miután csak Berthollet közleményéből ismerjük. Azonban a módszer nem lehet idősebb mint maga a chlorral való fehérités, melyet Berthollet 1785-ben ajánlott legelőször (Recueil de l'académie de 1785 és Journal de Physique, 1785—1786). Ha a módszert 1789-ben már általánosan használták, akkor régebben kellett fölfedezni; Berthollet azt is megemlíti, hogy Descroizilles az elsők között volt, aki a fehéritési eljárást gyárába bevezette (Ann. de chimie 2, 162). Mindezek alapján valószínű, hogy Descroizilles a módszert 1785—1786-ban találta fel.

használt mértékeket, amelyek megismerésében korunk kézikönyvei oly bő támogatásban részesítenek.

Vauquelin állandóan 1152 részről beszél, mérései ennyire vonatkoznak. Ez az akkori kereskedői súlymérték (poids de marc) két „grain“-jének felel meg. Egy grain ugyanis 576 „prime“ volt, kétszer 576 pedig 1152-vel egyenlő.

Mindezen kívül az illető kor tudományos irodalma is nyújt felvilágosítást, például Fourcroy „*Système de connaissance chimique*“ II. kötetében a 184. lapon egészen világosan leírja, mi az „*alcali pur*“.

Alkohollal való előállítását Berthollet fedezte föl (Annales de chimie 68, 175). Sőt egy modern könyvben Gemelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie, II. 1. kötetében a 12. oldalon is megtaláljuk, mi az a „*potasse à l'alcool*“.

Beckurts és Lüning még egy harmadik tévedést is követtek el e munka történeti feldolgozásánál: megjelenésének idejét ugyanis 1799-re teszik, holott az illető folyóirat kötet 3-ik füzetének homlokán „30 frimair an X“ áll, ami átszámítva 1801. december 20-át jelent. De az évszámra a forradalmi időszámítás ismerete nélkül is reá lehet jönni, t. i. ugyanabban a füzetben Lampa dius 1801-ben megjelent „*Handbuch zur chemischen Analyse*“ című könyvét is ismertetik, az „Annales de chimie“ pedig pontosan megjelent, nem úgy, mint a „*Memoires de l'Academie*“, melyet tudvalevően egy időben antdatáltak.

Az elmondottak alapján, azt hiszem, kétségtelenül megállapítást nyert, hogy Vauquelin kaliumhydroxydot használt alapanyagul.

Hogy Vauquelin nem csupán célszerűségi szempontból állította be alapanyaggal a mérőoldatot, vagy egyszerűen tapasztalati úton jött reá az alapanyagok használatára, hanem a mérőoldatok pontos beállításának s az alapanyag használatának jelentőségét is felismerte, azt dolgozatának ama sorai bizonyítják, ahol a munkaközben különösen szem előtt tartandókat összefoglalván, a többi között a következőket mondja:

„... 3<sup>o</sup> que toutes les fois que l'on change de degré de l'acide, il faut toujours recommencer l'expérience préliminaire avec la potasse pure, parce que les

<sup>3</sup> Journal des Arts et Manufactures 1795, melyet Beckurts és Lüning, Konick „*Historique de la Methode titrimétrique*“ című műve alapján idéznek (Massanalyse, 825. oldal), ki viszont egy Párisban 1850-ben készült különlenyomatra hivatkozik.

<sup>4</sup> Annales de chimie 40, 273 (1801).

<sup>5</sup> „Alkohollal megtisztított, jól kiszáritott alkali tetszésszerű mennyiségét olyan salétromsavval telítjük szabatosan, amelynek sűrűségét az areométerrel vagy a mérleggel meghatároztuk. Ez a sav szolgáljon azután alapmértékül a kereskedelem különböző hamuzsírjainak megvizsgálásakor, mikor is azok alkalimennyiségét kívánjuk meghatározni. Ezt a mennyiséget egyszer megállapítván, a vizsgálandó hamuzsír tetszésszerűt, azonban ismert mennyiségét elegendő vízben feloldjuk, majd az alapmértékül használt salétromsavból addig öntünk hozzá, míg az utolsó cseppek többé észrevehető pezsgést nem idéznek elő. Ezzel elkészülvén, egy pár pillanatig megmelegítjük a folyadékot anélkül, hogy felforralnánk, avégből, hogy a lekötve maradt szénsavat kiűzzük, majd a folyadék néhány cseppjét egy kevés lakmus-oldattal keverjük, hogy meglássuk, nincs-e fölöslegben a sav; ibolyakivonattal is összehozzuk és ha egyik sem változik, akkor ez annak a jele, hogy a telítési pontot éppen eltaláltuk. Ha az ellenkező eset állana fenn, savat kell a folyadékhoz adni és fordítva. — Hogy a kereskedésbeli hamuzsír abszolút alkalimennyiségét megtudjuk, most már csak annyit kell tennünk, hogy összehasonlítjuk az elhasznált sav mennyiségét avval a savmennyiséggel, melyet az alapul használt tiszta alkali telítésére használtunk el.“ (Annales de chimie et physique 40, 273.)



quantités réelles d'acide ne suivent pas exactement les densités; <sup>40</sup> que c'est surtout de la précision de cette première expérience que dépend l'exactitude de toutes les autres...<sup>6</sup>

Mielőtt tovább mennénk, Beckurts és Lünig még egy téves megállapítására kell reámutatnunk. Ugyanis a történeti kutatás nem elégedhetik meg csupán eredeti adatok tárgyalásával, hanem foglalkoznia kell az eddig publikáltak birálatával és helyreigazításával is. Beckurts és Lünig „Die Methoden der Masssanalyse“ (Braunschweig, 1913) című munkájuk végén ugyanis a titrimetria történetének chronologikus rövid összefoglalását adják és Vauquelin fent tárgyalt munkájának ismertetése után Lampadius-ról a következőket írják:

„Lampadius wog die als Massflüssigkeit dienende verdünnte Schwefelsäure; bei der Bestimmung des Gehaltes an Natriumcarbonat in einer rohen Soda des Handels setzte er zu deren Lösung so lange die Säure tropfenweise zu, bis Kurkumapapier gerade nicht mehr gebräunt wurde. Den Wirkungswert der Säure stellte er auf gleiche Weise gegen reines Natriumcarbonat fest. Nach dem Verbrauch an Säure, der bei obiger Soda 124·5 Gran betrug, berechnete er, dass 98 Gran Natriumcarbonat zugegen seien.“<sup>7</sup>

Szerintök tehát Lampadius is egyik feltalálója lenne az alkali-metriának, ki szintén használt volna alapanyagot: a natriumcarbonatot. Beckurts és Lünig, sajnos, a lapszámot nem adják meg, de Lampadius fentvezett munkáját elejétől végig olvasva, sem találjuk meg a leírt módszert, ellenben a 343-ik lapon a magyar szíksó elemzésének leírásakor találunk olyan számadatokat, melyek a Beckurts és Lünig által adott leírásban foglaltakkal összevágának. Tekintettel arra, hogy Lampadius az egész könyvben nyers szóda elemzéséről sehol máshol nem beszél s a számadatok összevágának, idézetüknek erre a helyre kell vonatkozni. E helyen Lampadius azonban a következőket írja:

„Zerlegung des ungarischen Natrons (alul a következő megjegyzést fűzi hozzá): Ich erhielt diese Salzmasse unter dem Namen: „ungarisches natürliches Sodasalz, so nicht weit von Ofen unter der Dammerde gefunden wird“ durch den nunmehr verstorbenen Hrn. Bergr. Gellert.) — „Nachdem ich eine Quantität dieses Salzes gut, jedoch ohne Verwitterung, hatte abtrocknen lassen, lösete ich 1000 Gran desselben in 16mal so viel kochendem Wasser auf. Es blieb ein erdiger, der Dammerde gleichkommender Rückstand auf dem Filter zurück, welcher getrocknet 92 Gran wog. Die Flüssigkeit färbte das Curcumapapier braun. Sie wurde tropfenweise mit ganz concentrirter Schwefelsäure genau gesättigt. Von der letzteren wurden hierzu 124·5 Gran erfordert, und es entwichen bey dieser Auflösung 44 Gran Kohlensäure. Die Tabelle S. 127 lehrt uns nun, dass durch jene 124·5 Gran Schwefelsäure 98 Gran Natron gesättigt wurden. Mithin enthielten 1000 Gran des untersuchten Salzes 142 Gran kohlensäueretes Natron...“<sup>8</sup> (Ezután a szíksóban foglalt tisztátlanságok meghatározása következik.)

Mint látjuk, az eredeti szöveg és a Beckurts és Lünig által megadott leírás között „lényeges“ eltérések vannak. Lampadius egy ter-

<sup>6</sup> „3-adszor, valahányszor a sav fokát megváltoztatjuk, mindannyiszor meg kell ismételnünk a tiszta alkalival való előzetes kísérletet, mivel a sav valódi mennyisége nem követi pontosan a sűrűséget; 4-edszer, főleg ennek a legelső kísérletnek a szabatoságától függ a többi kísérlet pontossága.“

<sup>7</sup> „Lampadius a mérőoldatul szolgáló híg kénsavat súlyszerint mérte; a kereskedelem valamely nyers szódája natriumcarbonat-tartalmának meghatározásakor annak oldatához addig adta hozzá cseppenként a kénsavat, míg a kurkumapapir éppen nem barnult meg többé. A sav hatásfokát tiszta natriumcarbonattal ugyanúgy határozta meg. Miután a fenti szódánál az elhasznált sav 124·5 grant tett ki, kiszámította, hogy 98 gran natriumcarbonat van benne.“

mészetes productum elemzési eredményét írja le. A használt eljárást sehogyan sem lehet titrimetriai módszernek mondani. Nem hígított, hanem „egészen koncentrált“ kénsavval telíti a szódát s ez mérőoldatnak nem mondható. Van ugyan szó a kurkumapapírról is, azonban nem abban az értelemben, hogy addig adott hozzá kénsavat, míg az többé éppen nem barnult meg, hanem a nyers szóda megszárt oldata megbarnította a kurkumapapírt. A tiszta szódára való beállítás az eredeti szövegben egyáltalában nem fordul elő. Az eredményt sem számítás útján határozza meg, hanem „a 127-ik lapon levő táblázatból írja ki, melyet a könyv egyéb helyeiből itélve, szintén Kirwan „*Additional observations on the proportion of real acid in the three ancien known Mineral acid, Dublin 1799*“ című könyvéből vett át, tehát ezt sem saját kísérletei alapján állította össze. Különben Kirwan is areometerrel és nem titrimetrikus módszerrel dolgozott. — Mint látjuk, L a m p a d i u s-nak semmi köze sincs a titrimetria fejlődéséhez s a natrium-carbonat alapanyagként való használata sem tőle származik.

Vauquelin előbb tárgyalt dolgozatának megjelenésekor a titrimetria még nem volt az analitika külön ága. Az első, *általunk* titrimetrikus módszereknek tekintett eljárásokat, melyekből a titrimetria valóban kifejlődött, *korukban* nem különböztették meg a többi gravimetrikus módszertől, de okuk sem volt, hiszen a mérés ezeknél is súlyszerint történt, csakhogy itt az elhasznált kémszer mennyiségét s nem a csapadékot mérték. A kettő közti különbséget csak akkor kezdték átlátni, mikor már sok ilyen módszer volt, s Gay-Lussac arra is rájött, hogy egyszerűbb az elhasznált oldat mennyiségét térfogat szerint mérni. Ezenkívül, mint többször említettük, ezek az első módszerek a chemiai iparban folyton megismétlődő elemzések elvégzésére készültek. Egy-egy újabb dolgozatnak csak akkor lehetett általános, az összes hasonló módszerekre kiterjedő hatása, ha azokat *korukban* is egyívé tartozóknak tekintették volna, vagy ha olyan könnyen elvégezhető egyszerű eljárást ajánlott volna, melyet a gyakorlati chemikusok azonnal bevezettek volna. Ezért van az, hogy Vauquelin munkája, mely tudományos szempontból oly nagy haladást jelentett, a titrimetria fejlődésére, különösen az oldatok beállítása és az alapanyagok használata terén, oly kevés hatással volt.

A párisi „Poudres et Salpêtres“ vezetősége által 1799-ben közzétett, a hamuzsír kalitartalmát lecsapással meghatározó módszernél a mérőoldatot még mindig areometerrel állítják be, de az 1802-ben kiadott javított módszernél is megelégszenek a reagens egyszerű lemérésével anélkül, hogy a mérőoldat valódi kémszertartalmáról meggyőződnenek; pedig úgy a közlemény szövegéből, mint Vauquelin fent méltatott munkájához csatolt függelékéből kivifáglik, hogy a hivatalos módszer szerzője nemcsak ismerte Vauquelin módszerét, hanem szóbelileg is érintkeztek.

<sup>8</sup> „A magyar nátron szétbontása. (... E sötömeget Gellért bányatanácsos úrtól „természetes magyar szódásó, úgy ahogy Budától nem messze a televény föld alatt találják“ megjegyzéssel kaptam). — „Miótan a só bizonyos mennyiségét alaposan, azonban anélkül, hogy elporlott volna, megszáritottam, 1000 grant 16-szor annyi forró vízben feloldottam. A szűrőn egy földes, humuszos talajhoz hasonló maradék maradt vissza, mely megszáritva 92 grant nyomott. A folyadék a kurkumapapírost megbarnította. Ezután egészen koncentrált kénsavval pontosan telítettem, melyből 124·5 gran használdott el és ennél az oldásnál 44 gran szénsav fejlődött. A 127-ik oldalon levő táblázat azt mutatja nekünk, hogy ama 124·5 gran kénsav 98 gran szódát telített. Ennélfogva a megvizsgált só 1000 grantja 142 gran szénsavas natront tartalmazott...“

E módszer az eddigi irodalomban mindig csak a párisi „Poudres et Salpêtres“ vezetőinek (Les Administrateurs Generaux) módszere szerepelt, szerzőjét eddig nem ismerték. A jelen tanulmány írójának ezt is sikerült megállapítania. Vauquelin fent idézett munkája végén ugyanis a következő sorokat találjuk:

„*Nota.* Le citoyen Riffault, administrateur des poudres et salpêtres, s'occupe depuis longtems à rechercher un moyen simple, qui par une seule expérience, fasse connaître en même tems les quantités de l'alcali libre, et combiné à l'acide sulfurique que contiennent les potasses du commerce. Il croit l'avoir trouvé dans le nitrate de strontiane, dont la quantité nécessaire à saturer les potasses, lui indique celle de l'alcali qu'elles contiennent. C'est à cette occasion qu'il m'invita à faire les expériences, dont je viens de rendre compte, sur les mêmes matières pour contrôler ses résultats; je dois dire qu'ils se sont trouvés d'accord avec les miens dans plusieurs points, et qu'ils n'ont difféié dans aucun, d'une quantité très considérable.“<sup>9</sup>

A fenti idézet alapján kétségtelenül meg lehet állapítani, hogy e nevezetes lecsapási módszer szerzője Riffault volt. Ugyanezen dolgozat megjelenésének éve szintén helytelenül szerepel az irodalomban. Az Annales de chimie 41-ik kötetének azon füzeté, mely ezt a munkát hozza, „30 pluvoise l'an X“ dátummal jelent meg, ami 1802. február 2-ikának felel meg. Beckurts és Lüning a forradalmi naptárt következetesen helytelenül számították át.

Érdekes, hogy Welter<sup>10</sup> eljárásánál (1804), mely tulajdonképpen nem is analitikai módszer, hanem csak arra szolgál, hogy a hamuzsírdatát a kelmefehértő mindig körülbelül ugyanarra a koncentrációra állíthassa be, az előbb tárgyalt lecsapási módszerrel ellentétben, alapanyagot használ a sav beállítására. Mint tudjuk, Welter nem publikálta módszerét, Descroizilles chlorimetriás eljárásához hasonlóan, ezt is Berthollet leírásából ismerjük, ki mint a gyakorlatban használatos módszert tárgyalja. Welter a sav beállítására tiszta, vízfürdőn kiszáritott kréaport használ. Berthollet ezt azért tartja alkalmasabbnak, mert a gyárosok sokkal könnyebben hozzáférhetnek, mint Vauquelin kaliumhydroxydjához, s vízfürdőn kiszáritani is egyszerűbb, mint az izzítás művelete.

Descroizilles 1806-ban közölt alkalimetrikus vizsgálati módszerénél,<sup>11</sup> hol a hamuzsír kalitartalmát a „berthollimètre“ segélyével közvetlenül százalékokban lehetett megkapni, viszont semmi különösebb súlyt nem helyez a mérőoldat koncentrációjának ellenőrzésére, egyszerűen a kereskedésben kapható 66 Baumé-fokos kénsavból úgy készíti, hogy egy tizedsúlyrész kénsavat kilenczted súlyrész vízzel kever.

Tulajdonképpen a következő kutató, Laurens (1808) sem állította be alapanyag segélyével mérőoldatát. Laurens csak a különböző száрма-

<sup>9</sup> „*Jegyzet.* Riffault polgártárs, a puskapor és salétrom kezelője, már régen foglalkozik azzal, hogy valamely egyszerű módot találjon a kereskedésbeli hamuzsírokban foglalt szabad és kénsavhoz kötött alkalimennyiség egyszerre való megismerésére. A strontiumnitrátban véli megtalálni ezt a szert, melynek a telítésig elhasznált mennyisége jelzi a hamuzsír alkalitartalmát. Ebből az alkalomból hívott meg, hogy ugyanazokat a kísérleteket, melyekről fennebb beszámoltam, az ő anyagán is végezzem el és ellenőrizsem ezáltal az ő eredményeit; erre vonatkozólag azt mondhatom, hogy több ponton egyeztek az enyéimmal és sehol sem tértek el egymástól lényegesen.“

<sup>10</sup> Berthollet: *Éléments de l'art de la teinture*, I., 233.

<sup>11</sup> *Notice sur les alcalis du commerce.* Ann. de chimie 60, 17–60.

zású szódák viszonylagos natrontartalmát határozta meg, mindaddig öntvén hozzájuk sósavat, míg pezsgést észlelt. Csak ha a natron abszolút mennyiségére volt szüksége, hasonlította össze az elhasznált sósavmennyiséget a tiszta natriumcarbonat esetében elhasznált mennyiséggel. A tiszta szóda tehát nála sem az alapanyag valódi szerepét töltötte be, mint azt Beckurts és Lüning leírják. Bizonyítékul a munka idevonatkozó alább, eredetiben idézett része szolgál.

Laurens „Observations sur l'emploi des soudes dans les fabriques à savon de Marseille“ című dolgozatában, miután az elemzés szükségességét fejtegette, módszerét a következőképpen írja le:<sup>12</sup>

„Je vais désigner ici, parmi les divers moyens chimiques qu'on peut employer pour atteindre ce but, un procédé que le fabriquant, même étranger à la chimie, pourra mettre en usage. Ce procédé est fondé sur la capacité de saturation de la soude. On prend une quantité donnée de matière réduite en poudre, qu'on lessive avec l'eau, jusqu' à ce que celle-ci ait emporté tout ce qu'elle peut dissoudre. On ajoute ensuite au liquide assez d'acide muriatique pour saturer la soude qu'il tient en dissolution. Lorsque la soude est saturée, ce que l'on reconnaît à la cessation de l'effervescence, on tient compte de la quantité d'acide muriatique absorbé, quantité qui est toujours d'autant plus considérable que le liquide est plus alcalin. En opérant ainsi, sur diverses matières, on parvient à déterminer la masse relative de l'alcali qu'elles contiennent, et si, enfin, on veut déterminer le poids absolu de cet alcali, on établit un terme en saturant avec l'acide muriatique constamment au même degré, une quantité donnée de carbonate de soude pure.“<sup>13</sup>

Mint látjuk, Laurens munkája össze sem hasonlítható Vauquelin tudományos szempontból korához képest oly magasan álló öntudatos tanulmányával, sem pedig Descroizilles gyakorlatilag oly jól bevált módszereivel. Az eredeti szöveget végig olvasva, arról is meggyőződhetünk, milyen kezdetleges, milyen öntudatlan volt Laurens tapogatózása és milyen kevésbé volt tájékozva elődei és kortársai munkájáról. Az „Annales de chimie et physique“ szerkesztőségének megjegyzése is erre utal, elismeri módszere jóságát, de megemlíti, hogy alapjában véve ugyanaz, melyet Vauquelin ajánlott a hamuszír meghatározására és amelyet egyúttal a szóda megvizsgálására is alkalmasnak tartott. — Beckurts és Lüning tehát túlbecsülték a munka történelmi jelentőségét. A szóda alapanyagként való használata nem Laurens dolgozatától datálódik.

A következő dolgozat Descroizilles 1809-ben megjelent munkája<sup>14</sup> volna, mely szintén „Notice sur les Alcalis du commerce“ címet viseli. Ebben még egyszer visszatér az 1806-ban publikált, fennebb megemlített módszerére; az alapanyagok használata szempontjából semmi újat nem mond, megmarad eredeti eljárásánál.

Dalton 1812-ben, illetőleg 1813-ban közölt chlorimetriás módszeré-

<sup>12</sup> Ann. de chimie et physique 67, 97. (1808.)

<sup>13</sup> „Azon módszerek közül, melyekkel e cél elérhető, egy olyan eljárást fogok itt leírni, melyet még egy a chemiában járatlan gyáros is használhat. E módszer a szóda telítési képességén alapszik. A porrátört anyag meghatározott mennyiségét vízzel addig lúgozzuk ki, míg mindent ki nem oldott belőle, ami kioldható. Ezután a folyadékhoz annyi sósavat adunk, amennyi a feloldott szóda telítésére elégséges. Ha pedig telítve van, amit arról ismerünk meg, hogy nem pezseg többé, följegyezzük az elhasznált sósav mennyiségét, mely annál tekintélyesebb, minél lúgosabb a folyadék. Különböző anyagok esetében így dolgozva, meghatározhatjuk azok viszonylagos alkalitartalmát, ha pedig az alkali abszolút tömegét akarjuk meghatározni, akkor úgy járunk el, hogy ugyanazon a fokon bizonyos határozott mennyiségű tiszta natriumcarbonatot telítünk sósavval.“

<sup>14</sup> Annales de chimie et phys. 72, 314.

nél, mely a vasszulfát redukáló hatásán alapszik, szintén nem alapanyagot, hanem aerometert használ a mérőoldat beállítására. A chlormész vizes kivonatához addig ad vasszulfát-oldatot, míg összerázás után többé nem érez chlorszagot. Dalton elemzéseinél, még ha gravimetrikusan dolgozik is, nagy szerepet játszik az aerometer. Az eredményeket tudniillik az oldatok fajsúlyából, a qualitativ reactio alapján felismert testek molekulásúlyából számítja ki.

E munka egyébként szintén téves évszámmal szerepel az irodalomban. Megjelenését Beckurts és Lüning 1814-re teszik, mivel a dolgozat fordítása akkor jelent meg Schweigger Journal-jában.<sup>15</sup> Az eredetit azonban Dalton 1812. október 2-án olvasta fel a manchesteri tudományos társulatban és „On the Oxymuriate of Lime“ címmel 1813 januárjában jelent meg Thomson „Annales of Phylosophy“-jében,<sup>16</sup> amit különben egy kis fáradsággal Schweigger folyóiratából is meg lehet állapítani.

Welter Descroizilles chlorimetriás módszerét próbálja megjavítani.<sup>17</sup> Nincs megelégedve a kereskedésbeli indigó tisztaságával s ezért chlorgázt, melynek hőfokát és nyomását ismeri, vízben elnyelet s ezt használja alapanyagul. A chlor térfogatát 0<sup>o</sup>-ra és 760 mm-re számítja át.

„J'ai rempli de chlore un flacon sec d'environ 1/2 litre en y faisant passer un courant de ce gaz; ensuite je l'ai plongé bouché dans de l'eau dont la temperature se trouvait de 10 degrés; je l'ai débouché un instant pour le mettre en équilibre avec la pression extérieure, qui était 0<sup>m</sup> 749. Cela fait, je l'ai plongé profondément et j'ai soulevé un peu le bouchon. La pression y a fait entrer un peu d'eau: il suffit alors d'agiter et de déboucher de temps en temps sous l'eau pour le remplir presque entièrement en peu de temps. Cette eau tenait évidemment son volume de chlore (peut-être une petite fraction de plus à cause d'un peu d'air, atmosphérique fourni par l'eau). Le gaz humide, à la température de 10 dg et sous la pression de 0<sup>m</sup> 749, réduit à l'état sec, et ramené à la température de 0<sup>o</sup>, sous la pression de 0<sup>m</sup> 76, occupait un espace égal à 0.94 de son volume primitif. L'eau tenait donc 0.94 de son volume de gaz chlore réduit.<sup>18</sup>

Mint látjuk, a chlor alapanyagként való használata nagyon körülményes és így a gyakorlatban elterjedésre nem számíthatott, tudományos szempontból azonban feltétlen haladást jelentett.

Welter és Gay-Lussac 1820-ban megjelent alcalimetriai tanulmányában<sup>19</sup> még mindig azt látjuk, hogy az oldatok beállítására, ellenőrzésére *nem nagy gondot fordítanak*. A mérősavat még mindig Descroizilles szerint, koncentrált kénsavból egyszerű hígítás útján készítik, s bár azt is belátják, hogy a Descroizilles által megadott concentratio

<sup>15</sup> Schweigger's Journal für Chemie und Physik Bd. 10, 445—462 (1814.)

<sup>16</sup> Annales of Phylosophy or Magazin of Chemistry By Thomas Thomson I, 15. (1814.)

<sup>17</sup> Annales de Chimie [2] 7, 383. (1818.)

<sup>18</sup> Egy körülbelül félliter nagyságú száraz palackot megtöltöttem chlorgázzal, még pedig úgy, hogy a chlorgáz-áramot vezettem rajta keresztül, erre bedugaszolva 10<sup>o</sup>-ú vízbe mártottam, majd egy pillanatra kivettem a dugóját, hogy egyensúlyba jöjjön a külső nyomással, mely 749 mm volt. Ezután mélyen belemerítettem a vízbe s a dugóját kissé kinyitottam. A nyomás következtében víz nyomult belé; elég rázni és időközönként a dugót víz alatt kinyitni, hogy rövid időn belül majdnem egészen megteljen. A víz nyilvánvalóan ugyanannyi térfogat chlort tartalmazott, mint a víz térfogata volt. (Talán egy kicsivel többet azzal a kis levegővel együtt, melyet a víz szolgáltatott. (A 10<sup>o</sup>-os és 749 mm nyomású, nedves gáz száraz állapotra, 0<sup>o</sup>-ra és 760 mm-re átszámítva, az eredeti térfogat 0.94-ed részét tette ki. A víz térfogatának tehát 0.94-ed része volt redukált chlорral telítve“ (ma azt mondanánk „normal állapotú chlорral“ telítve).

<sup>19</sup> Annales de chimie [2] 13. 212. (1820.)

nagyon önkényes, mégsem hiszik, hogy az általuk ajánlott, valamivel észszerűbb koncentrációt a gyakorlatban elfogadják, mivel Descroizilles módszere már annyira elterjedt volt.

A titrimetria történetében ezzel a munkával zárul be az első, az úttörők korszaka. Maga az eszme, a mérés alapelve készen volt, most már csak szélesíteni kellett a járt utat, a célszerű, és gyors eljárásnak tudományos színvonalat, szabatoságot kellett adni. A fejlődés e második szakasza Gay-Lussac első titrimetriai mesterművének 1824-ben történt megjelenésével veszi kezdetét. A létárgyalt korszak titrimetriai dolgozatait sorra véve, azt láttuk, hogy ezeknél a legelső eljárásoknál, melyeknek főérdemök az, hogy az oldatokkal való mérés gondolatának fejlődésképes életet adtak, csak elvéve találjuk meg az alapanyag használatát (Vauquelin, Welter), vagy az oldatok mai értelemben vett titerének beállítását és ha egyes, korukat megelőző kutatók föl is ismerték ennek jelentőségét, újra meg újra föl kellett fedezni, míg az egyszer elnyert igazság közkinccsé lett.

Gay-Lussac első alapvető titrimetriai dolgozata<sup>20</sup> Descroizilles által feltalált és Welter által már javított chlorimetriás módszer tanulmányozásával foglalkozik. Mint fennebb említettük, e módszer az indigó elszíntelenedésén alapult és a mérőoldat készítésére Descroizilles eleinte kereskedésbeli indigót, majd úgynevezett tiszta indigót használt. Welter pedig normal állapotú chlorgázt ajánlott alapanyagul. Guy-Lussac kritika tárgyává teszi a módszer összes kísérleti föltételeit s teljesen átdolgozza, sőt mérőeszközöket<sup>21</sup> is szerkeszt hozzá, melyek nagyban hozzájárultak az egész titrimetria fejlődéséhez. Elvben helyesnek tartja a chlor alapanyagként való használatát, azonban a kivitel egyszerűsítésére törekszik. Ecélből számos kísérletet végez és különféle eredetű barnakövek chlorfejlesztőképességét tárgyalja. Gyakorlati elemzéseknél ugyanis nem akar gázalakú chlorról dolgozni s ehelyett a könnyebben kezelhető barnakő aequivalens mennyiségének megmérését ajánlja. Hosszú kísérletezés után a kristályos manganperoxydnál állapodik meg. Ez volt a legelső kristályos test, melyet alapanyagnak használtak. Megjegyzendő, hogy a chlorgáz használatát exactabbnak tartja. Az elmondottakat Gay-Lussac munkájának következő helyei dokumentálják:

„Si l'indigo du commerce était pur ou si du moins on l'avait constamment au même titre, la quantité de sa dissolution qu'on emploierait dans chaque essai donnerait le titre relatif du chlore; mais comme sa qualité est au contraire très variable, les résultats des essais avec des indigos différens ne sont plus comparables. Pour éviter ces inconvéniens, nous avons pris à l'exemple de M. Welter pour unité de force décolorante, celle du chlore pur sans humidité, sous la pression de 0<sup>m</sup>, 76 et à la temperatur de 0<sup>o</sup> . . .“

„ . . . La manière la plus simple, et en même temps suffisamment exacte, de préparer un liquide contenant son volume de chlore, sera de prendre 3 g 980 de peroxyde de manganèse cristallisé en belles aiguilles, de le traiter par l'acide hydrochlorique, et de recevoir le chlore dans un lait de chaux, dont on ramenera de volume à 1 litre après l'opération, ainsi qu'on l'a dit pour l'essai des manganèses; mais quand on voudra opérer avec toute l'exatitudo possible il faudra préparer du chlore à l'état gazeux, et le faire absorber par de l'eau dans laquelle on aura délayé un peu de chaux, en tenant compte de sa température de sa pression et son humidité.<sup>22</sup> . . .“

<sup>20</sup> Annales de chimie [2.] 26. 162. (1824.)

<sup>21</sup> Vesz össze Magyar. Chem. Folyóirat. 1919. 152. 1.

<sup>22</sup> Ha a kereskedésbeli indigó tiszta volna, vagy legalább is állandó összetétellel bírna, akkor az egyes kísérleteknél leért mennyiség oldata megadná a

Gay-Lussac második nagyjelentőségű munkájában<sup>23</sup> a Descroizilles által megalapozott alkalimetria tudományos birálatával foglalkozik. Megállapítja mindazokat a feltételeket, melyek betartása mellett az alkalimetrikus meghatározásoknak, tudományos szempontból is helytálló eredményeket szolgáltatnak. A dolgozat részletes ismertetése és történeti jelentőségének méltatása a jelen tanulmány keretein kívül esik s csak annyit jegyzünk meg róla, hogy azok közé tartozik, amelyek alapján Mohr Gay-Lussac-ot méltán nevezte a titrimetria atyjának.<sup>24</sup>

A mérő kénsavoldat készítésénél 100 g destillált kénsavból indul ki. Ennek 15<sup>o</sup>-nál 1·8427 fajsúlyúnak kell lennie, ha nem ennyi, akkor ledestillálja. A 100 g-ot vagy súly szerint méri, vagy egy külön erre a célra konstruált lombikkal, mely 15<sup>o</sup>-nál pontosan 54·268 cm<sup>3</sup>-t tartalmaz. Azonban nem elégszik meg ezzel az eljárással, hanem jegyzetben, a sav beállítására a natrium- vagy kalium-carbonatot a következő szavakkal ajánlja:

„Il<sup>25</sup> est tres-difficile, pour les personnes qui ne sont pas familières avec les manipulations chimiques de préparer l'acide sulfurique concentré. Il leur serait plus facile de titrer l'acide sulfurique normal au moyen de carbonate de soude ou de potasse pure.<sup>26</sup>

A még ma is használt natriumcarbonatot tehát Gay-Lussac honosította meg mint alapanyagot a titrimetriában. Beckurts és Lüning, mint láttuk, minden alap nélkül állítják, hogy már Laurens, sőt Lampadius is ezt használták. Meggyőződünk arról is, hogy Vauquelin sem kaliumcarbonatot, hanem kaliumhydroxydot használt.

Gay-Lussac harmadik classicus titrimetriai dolgozata<sup>27</sup> a térfogatos elemzés egy új ágának, a lecsapási eljárás tudományos alapját vetette meg. Ebben a munkában a titrimetria már egészen abban az alakjában jelent meg, amilyennek ma ismerjük, ugyanazokból az elvi szempontokból itéli meg a munka szabotosságát s teljesen azonos eszközöket és fogásokat használ. Gay-Lussac ezüstmeghatározási módszerét oly bámulatos precisitással dolgozta ki, hogy bár azóta többször áttanulmányozták s csak lényegtelen változásokat eszközöltek rajta, a legtöbb európai pénzverőben mind a mai napig úgyszólván változatlanul használják.

chlornak megfelelő értéket; mivel azonban ellenkezőleg nagyon változó minőségű, a különböző indigókkal végzett kísérletek nem hasonlíthatók össze. Ezt elkerülendő, Welter útmutatása szerint, alapegységül a száraz, 760 mm nyomású és 0 fokú chlorgáz elszintelenítő erejét vettük. . . .”

„. . . Saját térfogatával egyenlő térfogatú chlorgázt tartalmazó folyadékot a legegyszerűbb és egyidejűleg a legszabatosabb módon úgy készíthetünk, ha 3·980 g szép tüköből álló kristályos mangánperoxydot lemérve, sósavval kezelünk és a chlort mésztejben fogjuk föl, melynek térfogatát a művelet után 1 literre egészítjük ki, ugyanúgy, mint a mangánról szóló kísérletnél mondtuk; ha azonban a lehető legnagyobb szabotossággal akarunk dolgozni, akkor gázalakú chlort kell készíteniünk, ezt vízzel elnyeletnünk, melybe kevés meszet tettünk és számításba kell vennünk főfokát, nyomását és nedvességét.

<sup>23</sup> *Essai de potasses du commerce*. Ann. de chimie 39. 337—3681 (828.)

<sup>24</sup> Mohr, Lehrb. d. anal. Titrimethode. I. Aufl. II. 37 (1855.); V. Aufl. 373 (1877.) — Vesd össze Magy. Chem. Folyóirat 1920. 162. old., hol Mohr eredeti szavait is idézve találjuk.

<sup>25</sup> i. h. 340. oldal, jegyzet.

<sup>26</sup> „Olyanoknak, akik chemiai műveletekben nem jártasak, nagyon nehéz tömény kénsavat készíteniük. Könnyebb lesz nekik a normal kénsavat natriumcarbonattal vagy kaliumcarbonattal beállítani (titrálni).”

<sup>27</sup> Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide. Paris, 1832.

Az ezüst meghatározása e módszer szerint úgy történik, hogy a salétromsavban feloldott ezüsthöz, salétromsavas közegben addig adnak hozzá natriumchlorid-oldatot, míg csapadék többé nem keletkezett. Gay-Lussac az elhasznált mérőoldat mennyiségét leginkább súly szerint mérte, de gyors munkánál a térfogat szerint való mérést is ajánlotta. A „normal“ natriumchlorid-oldatot, melynek koncentrációja akkor nem egy grammaequivalens egy liternyi oldatát jelentette, úgy állította be, 100 g vagy 100 cm<sup>3</sup> oldat pontosan 1 g ezüstnek feleljen meg. Egy tized g vagy cm<sup>3</sup> oldat tehát 1 mgr ezüsstel volt egyenértékű. A mérőoldat beállításánál azt mondta, hogy ha van *tiszta* natriumchlorid, abból kell készíteni, azonban tekintettel arra, hogy ez nagyon ritka eset, célszerűbbnek tartotta az oldatot csak körülbelül lemért konyhasóból készíteni, s ezután egy-egy gramm ezüstöt lemérve beállítani.

A titrimetria fejlődése és elterjedése szempontjából Gay-Lussac még egy negyedik dolgozata is fontossággal bír. Ez „Nouvelle Instruction sur le Chlore“ címmel jelent meg<sup>28</sup> és mint a címe mutatja, ismét a chlorometriáról szól. Az első közlemény óta (1824) Gay-Lussac meggyőződött arról, hogy az indigó-oldat titere változó. Ez arra indította, hogy új, alkalmasabb mérő-oldatot keressen. Az indigó helyett nem is egy, hanem mindjárt három más anyagot ajánl, ami tulajdonképpen három titrimetriai eljárásnak felel meg. Így vezeti be a még ma is használatos arzénessavat, itt írja le a ferricyankáliumos és a mercuronitratos módszert.

Bár mind a hármat csaknem egyformán jónak tartja, leginkább az arzénessavas módszert ajánlja. Ez abból áll, hogy a sósavval készült arzénessavas mérő-oldattal titrálja a chlormész oldatát (kivonatát) vagy fordítva lemért mennyiségű arsénessav-oldathoz önti, csepegteti a chlormész-kivonatot. Indikátorul indigó-oldatot használ. Ebből egy-egy cseppet ad a titrálandó arzénessavhoz, s addig titrál, míg a hozzáadott indigó-csepp azonnal elszíntelenedik; vagy a fordított eljárás esetében indigóval festi meg a mérő-oldatot s addig titrál, míg az utolsó csepp arzénessav indigója a beesés pillanatában nem színtelenedik el többé. A titrálás élessége s az arzénessav-oldat állandóbb volta miatt mégis leginkább ezt az eljárást ajánlja a másik kettővel szemben.

A ferricyankalis eljárás nagyjában ugyanaz, mint az arzénessavas meghatározás. Itt is indigót használ indikátorul. Az előálló zöld színeződés miatt azonban a reactio nem oly éles.

A mercuronitratos módszer tulajdonképpen nem új, hanem csak javítása Balland de Toul<sup>29</sup>, illetőleg Marozeau<sup>30</sup> eljárásának. A mercuronitrátot meghatározott mennyiségű és koncentrációjú salétromsavban oldja, majd vízzel egy literre egészíti ki. A titrálás végpontját akkor éri el, ha a keletkezett mercurchlorid-csapadék egy csepp chlormész-oldat hozzáadása után „eltűnőben van“. Ennél a módszernél is lehet mindkét irányban titrálni.

Mint fennebb, az első chlorometrikus módszer tárgyalásánál említettük, eleinte a Welter által meghonosított chlorgáz-alapanyagot barnakővel,

<sup>28</sup> Annales de chimie et physique 60, 225—261 (1835).

<sup>29</sup> Note adressé à l'Académie des Sciences 7. dec. 1829. — Gay-Lussac, Ann. de chimie 60, 249, 1835.

<sup>30</sup> Annales de chimie 46, 400 (1831). — Journal de Pharmacie et Chimie, 1832, 302.



illetőleg kristályos mangándioxyddal helyettesítette. Most ismét ehhez tér vissza s mind a hármat vízben oldott chlorra állítja be, és pedig először meghatározza a barnakő oxigénfejlesztőképességét, tudván, hogy kétszer annyi chlort fog fejleszteni. A fejlődő oxygént térfogat szerint méri. Azután kiszámítja, mennyi barnakövet kell az illető féleségből lemérni, hogy éppen egy liter chlorgáz fejlődjék, majd a fejlesztett chlort alkalikussá tett vízben fogja fel.

Bár a kieszelt, hozzávaló készülékek segélyével elég egyszerűen lehet e műveleteket végrehajtani, a gyakorlatban ez a módszer nem ilyen formában terjedt el. Inkább azt az utat választották, melyet Gay-Lussac jegyzetben ajánl, t. i. az arzénessav közvetlen lemérését. A későbbi irodalomban pl. Schwarz „Anleitung zu Massanalysen“ című munkájában csak ennek az utóbbi alapanyagok használatát találjuk meg.<sup>31</sup>

Az arzénessavas módszert Penot<sup>32</sup> javította tovább, ő ugyanis alkalikus arzénessavat használ. Penot módszerét ma is alkalmazzák, de különösen mióta Mohr<sup>33</sup> az alkalikus arzénessavat bizonyos esetekben a jodmérésére ajánlotta. Azóta az arzénessav a titrimetriában állandóan használt mérő-oldat és így talán nem lesz érdektelen, ha Gay-Lussac eredeti szavait, mellyel az arzénessav-oldat közvetlen beállítását ajánlotta, ide iktatjuk:

Si l'on pouvoit compter sur la pureté de l'acide arsénieux, on aurait immédiatement une dissolution normale arsénieuse en dissolvant 4 gr. 439 d'acide arsénieux dans l'acide muriatique, et en étendant la dissolution de manière qu'elle occupât un litre. J'ai très souvent employé ce moyen; je dois même dire que l'acide arsénieux du commerce m'a quelque fois donné, à moins d'un centième près, le même résultat que l'acide purifié par la dissolution et bien desséché.<sup>34</sup>

Gay-Lussac minden egyes oldat készítésénél hangsúlyozza, hogy végül a határfokot ellenőrizni (verifier) kell, amit ő előtte egyetlen szerző sem tett.

Gay-Lussac előtt a titrimetriai módszerek csak hozzávetőleges értéket szolgáltatató eljárások voltak, melyeket az iparban akkor használtak, ha gyors tájékozódásra volt szükség. Guy-Lussac munkássága fejlesztette oda a titrimetriát, hogy a tudományos kutatás igényeinek is kielégítő eredményeket szolgáltatott. Ezt a módszerek elvének szigorú kritikájával, eszközök szerkesztésével, de főleg azzal érte el, hogy nagy súlyt vetett a mérőoldatok beállítására.

Az alapanyagok használatának története szempontjából Gay-Lussac-nak az a fő érdeme, hogy dolgozataival bevitte a köztudatba, miszerint a mérőoldatok pontos beállítása nélkül a titrimetriai módszerek megbízható eredményeket nem szolgáltatnak és hogy az oldatokat bizonyos tiszta, ismert összetételű vegyületek segélyével kényelmesen lehet beállítani és ellenőrizni. Nagy érdeme van még e téren Gay-Lussac egyik kevésbé méltatott tanítványának, Pelouze-nak, ki először tartott összefoglaló előadásokat a

<sup>31</sup> 42. oldal. — Az újabb analitikai munkák, pl. Treadwell, egyenesen a jodoldat beállítására ajánlják.

<sup>32</sup> Bulletin soc. industr. de Mulhouse, 1852.

<sup>33</sup> Liebigs Annalen 77, 102. (1855.)

<sup>34</sup> „Ha arra számíthatnánk, hogy az arzénsav tiszta, akkor 4.439 g arzénessav sósavban való oldásával és egy literre való kiegészítésével közvetlenül megkaphatnánk a normal arzénessav-oldatot. Ezt az eljárást gyakran alkalmaztam s mondhatom, hogy a kereskedésbeli arzénessav néha közel egy századdal kisebb értéket adott, mint az oldással tisztított és jól megszáritott sav.“

titrimetriai módszerekről. Az ő laboratóriumából került ki többek között Margueritte alább méltatott, nagyjelentőségű vasmeghatározása is. Schwarz, az első titrimetriai kézikönyv szerzője is itt sajátította el a tényleges elemzés módszereit.

Mint említettük, a titrimetria modern korszakát különösen Gay-Lussac harmadik dolgozata (1832) óta számíthatjuk. Az ettől kezdve megjelent dolgozatokat nem tárgyalhatjuk meg egyenként, elég, ha utalunk arra, hogy ha az alapanyagok használata nem is egy csapásra terjedt el, ettől kezdve az oldatok beállítására egyre nagyobb figyelmet fordítottak. Elég, ha a nagyobb jelentőségű, az egész titrimetria továbbfejlődésére kiható munkák megbeszélésére fogunk szorítkozni, a fejlődés vonalát ezek is megmutatják.

Du Pasquier<sup>35</sup> „Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses, l'iode réactif de l'acide sulfhydrique; sulfhydromètre“ című, 1840-ben megjelent dolgozata a jodometria elegáns módszerének alap gondolatát tartalmazza. Du Pasquier módszere eredetileg az ásványvizek kénhydrogen-tartalmának meghatározására szolgált. Alkoholban oldott jod-oldatot addig csepegtetett hozzá, míg az indikátorként használt jodkeményítő előállt. A jod-oldatot úgy készítette, hogy 100 cm<sup>3</sup> alkoholban 1 g jodot oldott föl, minek következtében minden tízed cm<sup>3</sup> 1 mg jodnak felelt meg. Az ezzel *aequivalens* kénhydrogent vette számításainál alapul. A jod tisztálanságai nem foglalkozott, megelégedett annak egyszerű lemérésével és feloldásával. Úgy a módszer további kidolgozása, mint mérő-oldat beállítása későbbi kutatók feladata volt, Du Pasquier fő érdeme a módszer alapeszmé-  
ének feltalálásában állott.<sup>36</sup>

A titrimetria történetében ezután következő jelentősebb esemény Margueritte 1846-ban megjelent munkája<sup>37</sup> volt, mely a permanganátos eljárást honosította meg.<sup>38</sup> Margueritte módszere a vas meghatározására szolgált, és abban állott, hogy a permanganát-oldatot először tiszta vas és pedig zongoradrót sósavas oldatára állította be, majd a vizsgálandó vasat, illetőleg ércet oldotta fel ugyanígy, s a kettőre elhasznált permanganát-oldat alapján kiszámította a vizsgálandó anyag vastartalmát. A permanganátot abban az időben a vegyészek maguk készítették, s mivel nem volt teljesen tiszta, nem közvetlen leméréssel állították elő a mérő-oldatot, hanem Margueritte példájára 1 g zongoradrótot oldottak fel sósavban s ezt egy literre hígították. A permanganátos módszer többi alapanyagát a későbbi kutatások során fedezték föl. Így Hempel 1853-ban az oxalsavat,<sup>39</sup> Mohr pedig 1855-ben a róla elnevezett sót vezette be.<sup>40</sup> A többi azóta ajánlott alapanyag felsorolása messze túlhaladná tanulmányunk keretét.

<sup>35</sup> Annales de chimie et de Physique [2] 73. 310. (1840).

<sup>36</sup> Du Pasquier (Gaspard-Alphonse) 1793-ban Chassy-ban született és 1848-ban Lyonban halt meg. Gyógyszerészi és orvosi képzettsége volt. Sokáig mint orvos, majd 1834-től kezdve mint tanár működött a lyoni „École secondaire de Madeleine“-n. Több tudományos munkát írt. Nevét egybeírva is „Dupasquier“ használta, mint a franciák a nemesi neveket a forradalom óta szokták.

<sup>37</sup> Annales de chimie et de Physique 18. 244 és Compt. rend. 22. 587 (1846).

<sup>38</sup> Margueritte-ről (Frédéric) csak annyit tudunk, hogy a párisi gázgyár vezetője s annak idején Pelouze tanítványa volt.

<sup>39</sup> Mémoire sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Thèse présentée à Lausanne, 1853.

<sup>40</sup> Jahrb. der chemisch-analytischen Titrimethode 1855. 149. oldal.

A permanganátos módszerek alapanyagairól egy pillanatra ismét a jodometriához kell visszatérnünk, mivel a titrimetria történetében időrendben Bunsen nagyszerű munkája<sup>41</sup> következik, melyben Du Pasquier jodometrikus módszerét általános eljárássá dolgozta ki. Bunsen Du Pasquier methodusát azért tartja pontatlannak, mivel a reactio megfordítható (ezt természetesen nem így fejezi ki). Megadja a kénessav legkedvezőbb concentrációját, mikor is a kénsav és jodhydrogen reakciójának sebessége elenyészően csekély. (Ezt persze kora stilusában mondja el). Szerinte a kénessav concentrációja 0.04—0.05% legyen, mivel a jod csak ekkor oxydálja teljesen kénsavvá.

A mai értelemben vett normaloldatok akkor még nem voltak teljesen elterjedve, inkább tapasztalati oldatokkal dolgoztak. Bunsen jod-oldata, melynek készítését a következőképen írja le, szintén ilyen oldat volt:

„Um die erstere (Jodlösung) zu bereiten, trocknet man möglichst reines Jod bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium, wiegt 8 Gramm davon zwischen Uhrgläsern ab, und löst in einem Litermass die abgewogene Menge durch concentrirte Jodkaliumlösung auf, nachdem man sich zuvor überzeugt, dass die letztere für sich oder *unmittelbar* nach Zusatz von Salzsäure keine braune Färbung zeigt. Fasst ein Burettengrad, wie gewöhnlich 0.5 Cubikcentimeter, so verdünnt man die erhaltene Lösung mit so viel Wasser, dass deren Volumen  $\frac{0.096}{g}$  Cubikcentimeter beträgt. Jeder Burettengrad enthält dann 0.0025 Gramm des angewandten Jods.“<sup>42</sup>

Bunsen tehát szintén megelégszik a jod lemérésével, azonban megszáritja, sőt mint az értekezés egyéb részeiből kitűnik, a jod chlortartalmát is meghatározza és számításba veszi. Ebben az időben még kénessavat használtak a jod visszamérésére, ezt Bunsen a jod-oldatra állítja be. A thiosulfatot ugyanebben az évben ajánlotta a kénessav helyett Schwarz,<sup>43</sup> miután Fordos és Gelis<sup>44</sup> a jod és thiosulfat reakcióját fölfedezték.

Csak második helyen és pedig tisztátalan jod használata esetében ajánlja, hogy az oldat valódi jodtartalmát kaliumbichromáttal határozzuk meg:

Ein weit einfacherer Weg,<sup>45</sup> bei Anwendung von unreinem Jod den Werth eines Burettengrades in reinem Jod zu finden, wird sich weiter unten bei der volumetrischen Analyse des chromsauren Kalis ergeben (i. h. 269. oldal).

A chromsav meghatározásnál pedig, melyet nem közvetlenül hanem destillálás útján végez a következő sorok állanak:

Die<sup>46</sup> volumetrische Analyse des reinen zwifach-chromsauren Kalis gibt das einfachste Mittel an die Hand den Werth von *a* die Menge reinen Jods bestimmen,

<sup>41</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie 86 (Neue Reihe X.) 265—291. (1853.)

<sup>42</sup> „Az első (t. i. a jod-oldat) készítése céljából lehetőleg tiszta jodot, közönséges hőfokon chlorcalcium fölött megszáritunk, s egy literes üvegben concentrált jodkaliumban feloldjuk a lemért mennyiséget, miután előbb meggyőződünk arról, hogy a jodkali magában vagy *közvetlen* a sósav hozzáadása után barna színeződést nem mutat. Ha a buretta fokai mint rendszeren 0.5 köbcenimeteresek, akkor az így nyert oldatot annyi vízzel hígítjuk, hogy annak térfogata  $\frac{g}{0.005}$  cm<sup>3</sup> legyen. Ekkor minden buretta osztályzat 0.0025 g jodnak felel meg.“

<sup>43</sup> Anleitung zur Massanalyse. II. Aufl. 1853, 117. oldal.

<sup>44</sup> Ann. de chimie et phys. [3] 9. 105. (1843.) — Compt. rend. 15. 920. (1842.)

<sup>45</sup> Ha tisztátalan jodot használunk alább a chromsav meghatározásánál egy sokkal egyszerűbb módot találunk egy buretta-fok valódi jod tartalmának meghatározására.

<sup>46</sup> A tiszta kétszer chromsavas kali térfogatos elemzése megmutatja azt a leg-egyszerűbb utat, mellyel *a* értékét, vagyis az egy buretta-fokban levő tiszta jod mennyiségét meghatározhatjuk.

welche dem in einem Burettengrade enthaltenen Gewichte unreinen Jods entspricht. (i. h. 281. oldal.)

A gyakorlatban nem az első, hanem a második mód terjedt el. Krieger<sup>47</sup> Bunsen egyik tanítványa közvetlen azután közölt mangán meghatározásánál is már kaliumbichromáttal ellenőrizi jodoldatát.

Mint látjuk a kaliumbichromátot már Bunsen használta jodometrikus alapanyagként és nem Zulkowsky<sup>48</sup> volt az első mint az az irodalomban általánosan el van terjedve; <sup>49</sup> Zulkowsky csak *közvetlenül* alkalmazta, míg Bunsen közismert készülékében lemért mennyiségű kaliumbichromáttal és sósavval chlort fejlesztett s ezt át destillálva kaliumjodidban fogta fel, majd az így szabaddá vált jodot titrálta.

Eddig az egyes nagyobb horderejű munkákat vettük sorra, hogy közvetlenül lássuk, milyen lassan, lépésről-lépésre alakult ki az alapanyagok fogalma, azok használatának szüksége. Ha ezek a korszakalkotó munkák nagy hatással is voltak a titrimetria kifejlődésére s nagy mértékben hozzájárultak is ahhoz, hogy az alapanyagok használata elterjedjen, illetőleg a mérőoldatokat pontosan állítsák be s azok hatásfokát időközönként ellenőrizzék, mégsem lehettek oly nagy hatással, mint lehetett volna egy olyan kézikönyv, mely ezeket az elszórtan megjelent munkákat összegyűjtötte volna, s bizonyos rendszer szerint tárgyalva, néhány általános utasítást adott volna.

A titrimetria történetében sokáig késett az ilyen összefoglaló munka. Valamely kor felfogását pedig legjobban az ilyen összefoglaló művek tükrözik vissza, belőlük tudjuk meg, mennyire váltak közkinccsé az egyes kutatók felfedezései, methodusai.

Az első ilyen titrimetriai, összefoglaló művet H. Schwarz<sup>50</sup> írta, „*Praktische Einleitung zu Massanalysen*“ volt a címe, mely 1850-ben Braunschweigban jelent meg. Nagyon érdekes kis könyvecske (az első kiadás 93 oldalas, a második [1853] már 157 oldalra terjed). Ebből a könyvből tudjuk meg, hogy Pelouze Párisban a 40-es években a titrimetriáról már összefoglaló előadást és laboratoriumi gyakorlatot is tartott. Schwarz-ot az ösztönözte műve megírására, hogy Németországban, akkor még legfeljebb olvasmányok alapján ismerték ezeket az akkor nagyobb kémiai iparral bíró Franciaországban oly elterjedten használt módszereket.

A könyvecske történeti jelentőségét e helyen nem méltathatjuk, csupán annyit jegyzünk meg róla, hogy először kísérelte meg az egyes módszereket rendszeresen felölelni, az egyes módszereknél használt tapasztalati oldatokat aequivalens oldatokra átszámítani s ezek használatát előnyeik alapján ajánlani. A mérő-oldatok beállítására, ellenőrzésére, sőt az alapanyagok használatára is nagy súlyt helyez, nemcsak az egyes módszereknél, hanem egy általános fejezetet is szentel nekik. Egyáltalában az alapanyagok fogalmát és jelentőségét általános vonatkozásban itt találjuk először kifejtve.

<sup>47</sup> Liebig's Annalen 87. 257.

<sup>48</sup> Zulkowsky, Journal f. prakt. Chemie 103. 351—363. (1868.)

<sup>49</sup> Bruhns, Journ. f. prakt. Chemie 93. 73 (1916). Beckurts Massanalyse. 249. — stb.

<sup>50</sup> H. Schwarz (1824—1890) a breslauer egyetem magántanára volt. Egyetemi tanulmányait Párisban végezte, a titrimetrikus módszereket mint fent idézett könyvében elbeszéli Pelouze előadásaiából és laboratóriumában ismerte meg. Szép és történetileg becses könyvén kívül több titrimetriai tárgyú dolgozatát ismerjük. Többek között a natriumthiosulfát használatát a jodometriában ő vezette be.

A 2-ik oldalon például, ahol a titrimetria alapelvéről beszél, azt mondja, hogy ismert koncentrációjú mérő-oldatok elhasznált mennyiségéből számítjuk ki az analysis eredményét. Az oldatok koncentrációját pedig a következőképen határozzuk meg:

„Man kennt denselben entweder schon durch das Abwägen einer bestimmten Quantität Reagens, und Auflösen zu einem bekannten Volumen Flüssigkeit, oder man findet ihn, bald durch das gewöhnliche analytische Verfahren, bald durch die Prüfung der Lösung an einer bekannten Menge der zu bestimmenden Substanz in reinem Zustande.“<sup>51</sup>

A 9-ik oldalon, ahol a normál-oldatok készítését írja le, az alapanyag használatáról a következőket mondja:

„In dem Falle, wo man den Titre einer Lösung durch vorhergehendes Probiren derselben mit reiner Substanz regelt, ergibt eine leichte Rechnung und ein sorgfältiges Abmessen der Flüssigkeit, wieviel Wasser noch zuzusetzen sei, um den gewünschten Gehalt zu erzielen.“ . . . „Natürlich muss eine schliessliche Normalbestimmung die Richtigkeit des berechneten Gehalts bestätigen.“<sup>52</sup>

A 11. lapon, ahol a ma „titrimetria rendszernek“ nevezett és tévesen Mohr-nak tulajdonított munka elvét ismerteti, mely tudvalevőleg abban áll, hogy a megvizsgálandó anyagból az aequivalens-súlynak megfelelő mennyiséget mérjük le s ekkor az elhasznált cm<sup>3</sup>-ek százalékokat jelentenek, az alábbi sorokat találjuk:

„Bei den durch das Aufbewahren sich verändernden Reagenslösungen, deren Gehalt immer erst kurz vor einer neuen Reihe von Analysen durch eine Prüfung mit reiner Substanz bestimmt werden muss, kann natürlich von einer solchen Erleichterung des Rechnens nicht die Rede sein.“<sup>53</sup>

Ebből a néhány szemelvényből is láthatjuk, hogy a titrimetria 1850 táján már teljesen készen volt. Schwarz könyve s az általános alapelvek terén ugyanazokat tartja szem előtt, mint akár a legmodernebb könyvek. Kár, hogy nem tudjuk megállapítani, mennyi ebből Schwarz szellemi tulajdona, mit vett át mesterének Pelouze-nak előadásából, kiről több helyen oly nagy elismeréssel emlékszik meg.

Amit Schwarz könyve kicsiben tár elénk, ugyanazt öleli fel nagyobb mértékben Mohr öt évvel későbbben megjelent közismert könyve.<sup>54</sup> Sok újat és eredetit e munkában nem találunk. A mérőoldatok beállítását, az alapanyagok használatát s az egyes módszereket még részletesebben tárgyalja. Két új alapanyagot is ajánl, az egyik az oxalsav, a másik az úgynevezett Mohr-féle só.

Az alapanyagok ismerete és használata a titrimetria további története folyamán együtt fejlődött magával a titrimetriával. Mentől nagyobb prae-

<sup>51</sup> „Ez ismeretes előttünk vagy azért, hogy meghatározott mennyiségű kémiszert ismert mennyiségű folyadékban oldottunk fel vagy rendes analitikai eljárás alapján vagy pedig azért, hogy az oldatot a meghatározandó anyag tiszta állapotban levő ismert mennyiségére állítjuk be.“

<sup>52</sup> „Abban az esetben, ha valamely oldat határfokát előzetes próba után tiszta anyag segítségével szabályozzuk, egy könnyű számítás és a folyadék gondos lemérése révén tudjuk meg, mennyi vizet kell még hozzáadnunk, hogy a kívánt koncentrációt megkapjuk.“ . . . „Az előre kiszámított koncentráció helyességét természetesen egy utólagos normal-meghatározással ellenőrizni kell.“

<sup>53</sup> „Az eltartás közben változó kémszer-oldatoknál, melyeknek koncentrációja újabb elemzések sora előtt tiszta anyaggal való vizsgálat útján újra megállapítandó, ilyen számításbeli könnyebbségről nem lehet szó.“

<sup>54</sup> Lehrbuch d. chemischen-analytischen Titrimethode. Braunschweig, 1855—56.

cisítást követeltek tőle, annál nagyobb gondot fordítottak az oldatok beállítására. Az alapanyagok száma az idők folyamán nagyon megszorodott, úgy hogy egy csinos kis könyvet lehetne rólok írni, ha mindegyikre ki akarnánk térni.

Tanulmányunk folyamán azt láttuk, hogy ha eleinte nem is nagy súlyt helyeztek reá, már kezdetben voltak olyanok, kik a mérő-oldatok beállításának fontosságát fölsímték. A titrimetria későbbi története folyamán pedig állandóan találkozunk azzal a törekvéssel, hogy a beállítás módját minél szabatosabbá tegyék, sőt korunk analytikai irodalma, s a megtartott nemzetközi congressusok határozatai is amellett tanuskodnak, hogy a probléma még mindig időszerű, úgy tudományos, mint gyakorlati szempontból. Ezért talán nem volt érdektelen felkutatni, hogyan keletkezett, hogyan fejlődött és tett szert oly nagy jelentőségre ez a kérdés.

### Bibliographia.

- Jaeger, W.** Elektrische Messtechnik. Theorie u. Praxis d. elektr. u. magnet. Messungen. Leipzig, 1917, ca. 30 M.
- Ostwald, W.** Die Harmonie der Farben. Leipzig, 1918, 2.60 M.
- Ostwald, W.** Die Farbenlehre. I. Buch, Mathematische Farbenlehre. Leipzig, 1918. 5 M.
- Ostwald, W.** Goethe, Schopenhauer u. d. Farbenlehre. Leipzig, 1918. 5 M.
- Müller, Erich.** Das Eisen und seine Verbindungen, eine Monographie auf physikalisch-chemischer Grundlage. Dresden u. Leipzig, 1917. 24 M.
- Albrecht, Richard.** Die Akkumulatoren für Elektrizität. Götschen, Berlin, Leipzig, 1915. 1.25 M.
- Autenrieth, W.** Quantitative chem. Analyse. Tübingen, 1918. 6 M.
- Boyer, Jacques.** Die synthetischen Edelsteine. 6 M. (La synthèse des pierres précieuses.) Uebersetzt v. Grossmann. Berlin, 1918. 3 M.
- Claasen, H.** Die Zuckerfabrikation mit bes. Berücksichtigung des Betriebes. 4. Aufl. Magdeburg, 1918. 22 M.
- Cohn, Ferd.** Beiträge z. Biologie d. Pflanzen. Breslau, 1917. 14 M.
- Heller, Gustav.** Ueber die Konstitution des Anthranils. Stuttgart, 1916. 3 M.
- Wiedefeld, Kurt.** Ein Jahrhundert rheinischer Montanindustrie. Bonn, 1916. 6 M.
- Söderbaum, H. G.** Lettres de Jac. Berzelius. Correspondence entre Berzelius et P. L. Dulong. (1819—1837). Upsala, 1915.
- Krieg, Max.** Alexander Mitscherlich. Ein Lebensbild. Freiburg i. B., 1918. 81 oldal.
- Kaiserling, Carl.** Die mikrographischen Apparate und ihre Handhabung. (Handb. d. mikroskop. Techn. IV. Teil.) 2.25 M.
- Naske, Carl.** Zerkleinerungsvorrichtung und Mahlanlagen. 2. Aufl. Leipzig, 1918. 21 M.
- Simon, Edmund.** Der Seifensieder. Leipzig, 1918, 307 oldal. 8.10 M.
- Hausbrand, E.** Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen. Berlin, 1918. 16 M.
- Formánek, J.** Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel, ihre Untersuchung, Beurteilung u. Verwendung. Berlin, 1918. 12 M.

## Kivonat a szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadásokat a szakosztály jegyzőjénél, Dr. P l a n k J e n ő úrnál (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) kell bejelenteni. Ugyanoda küldendő a *Chemiai Folyóirat* részére szánt dolgozatoknak félhasábosan irt kéziratái is.

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, a ki a természettudományok iránt érdeklődik s a kit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 40 korona, Budapesten 50 korona, a mely összegért a *Természettudományi Közlöny* évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — A kik nem lehetnek **rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 50 koronáért kapják.** — A Pótfüzet díja 10 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 50 kor., nem tagoknak 75 kor. — A *Chemiai Folyóirat* évi díja tagoknak és előfizetőknek 30 kor., nem tagoknak 50 kor. — Az *Állattani Közlemények* évi díja tagoknak és előfizetőknek 20 kor., nem tagoknak 30 kor. — A *Botanikai Közlemények* évi díja tagoknak és előfizetőknek 20 kor., nem tagoknak 30 kor. — **Alapítványok: örökítő tagsági díj:** (melynek fejében a *Közlöny* jár) budapesti tagtól 1000 kor., vidékitől 800 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a *Közlöny*, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 2000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 1000 korona, az *Állattani Közleményekre* 400 korona, a *Botanikai Közleményekre* 400 korona, a *Magyar Chemiai Folyóiratra* 600 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzetait. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

## Társulatunk kiadványaiból még a következők kaphatók:

(A nagyobb számok a bolti, a kisebbek pedig a tagtársainknak és állandó előfizetőinknek szóló kedvezményes árat jelentik.)

- Állattani közlemények**, 1902—1918. Évfolyamonként 20—15 kor.
- Andorko**, Targymutató a Természettudom. Társulat folyóiratához 1841—1904-ig. Vászomban kötve 20—16, füzve 12—9 korona.
- Bartal**, Szerves készítmények előállítás. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 36—27 kor.
- Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 12—9 kor.
- Botanikai közlemények**, 1902—1919. Évfolyamonként 20—15 kor.
- Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 5—3 kor.
- Chemiai Folyóirat**, 1895—1919. Évfolyamonként 30—20 kor.
- Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 12—9 kor.  
— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 12—9 kor.  
— Rovartani műszótár. 8—6 kor.
- Entz**, Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 5—3 kor.  
— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 5—3 kor.
- Filarszky**, A charafélék. 20 ábrával és 5 tábla rajzzal. 12—9 kor.
- Gsell**, A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. 62 rajzzal, 36—27 kor.
- Hegyfok**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 12—9 kor.
- Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 6—3 kor. Kötött példány 15—12 kor.
- Heller**, A fizika története a XIX. században (csak a II. kötet kapható). 25—20 kor.
- Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 60—45 kor.
- Howard**, A házi légy életmódja, fertőző betegségeket terjesztő szerepe és irtásának módja. A szövegben és 15 táblán 40 képpel. Füzve 28—20 korona, vászonba kötve 40—30 korona.
- Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 6—4 kor.
- Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 5—3 korona.
- Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 5—3 kor.
- Kátai**, A Magy. Kir. Természettud. Társulat története 1841-től 1867-ig. 32—24 kor.
- Kosutány**, Ungarns Tabaksorten. 3 kor.
- Kurländer**, Földmágnésségi mérések 189<sup>o</sup>/4. 3 táblával, 12—9 kor.
- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa**. I—VI. rész. 160—120 kor.
- Pethő**, A pétervárad Hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel ábrával. 60—45 kor.
- Primics**, A Csefrás Hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 9—6 kor.
- Ráth**, A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig). 6—3 kor.
- Róna**, Éghajlat, 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója. 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 60—45 korona.
- Schaffer**, Általános geológia. 500 képpel. Füzve 95—65 korona, vászonba kötve 120—85 korona.
- Schmidt S.**, A kristálytan története. 63 rajzzal. 12—9 kor.
- Szádeczky**, Az Zempléni sziget Hegység geológiája. 9—6 kor.
- Szilády**, A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 15—12 kor.
- Természettudományi Közlöny**. Kapható az I—LI. kötet 40—30 kor., Pótfüzetekkel 50—40 kor.; füzetenként az 1869—1908. évfolyam 4 kor., 1909-től 3 kor.
- Toborffy**, A csillámok. Adatok a hazai és külföldi csillámok fölismeréséhez és meghatározásához. 26 szövegrajzzal és 6 táblán 36 képpel. 15—12 kor.
- Weszelszky**, A rádióaktivitás. 52 képpel. 36—27 kor.
- Wodetzky**, Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával (vászonnötésben). 24—18 kor.
- Zemplén G.**, Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk. 30 rajzzal. 36—27 kor.
- Zemplén Gy.**, A testek rádióaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 9—6 kor.

A megrendeléseket tessék minél előbb a titkári hivatalba (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. sz.) beküldeni, mert kiadványainkból már nagyon kevés példány van raktáron.



MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

**ILOSVAY LAJOS**

BIZOTTSÁGI ELNÖK

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
SZARVASY IMRE

**BUGARSZKY ISTVÁN**  
WESZELSZKY GYULA

**KARLOVSZKY GÉZA**  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

1920. JULIUS—SZEPTEMBER

XXVI. ÉVFOLYAM. 7—9. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1920

## TARTALOM.

	Oldal
Előfizetőinkhez. Irta: <i>Plank Jenő</i> ... ..	57
Egynemű atómok intermolekuláris kicserélődéseiről. Irta: <i>Hevesy György</i> és <i>Zechmeister László</i> ... ..	58
Fajhő és atómhő. Irta: <i>Döhrmann Henrik</i> ... ..	64
A metadimetoxybenzaldehyd szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ... ..	67
A bursa pastoris néhány alkotórészéről. Irta: <i>Szécsi Pál</i> és <i>Zechmeister</i> <i>László</i> ... ..	69

### TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSÉRŐL.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szak- osztályának 1920. évi július hó 2-án tartott 172. ülése ... ..	71
--	----

## Munkatársainkhoz!

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

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különnyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. *Plank Jenő* műegyetemi adjunktus címére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendő.

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

MAGYAR  
**CHEMIAI FOLYÓIRAT**  
HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 50 K.

XXVI. KÖTET.

1920. JULIUS—SZEPTEMBER

7—9. FÜZET.

### Előfizetőinkhez.

A Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztálya f. év június hó 2-án tartott 172-ik ülésén a régi tisztikar lemondása folytán megüresedett jegyző-szerkesztői tisztségre engem választott meg.

Midőn e helyen is köszönetemet fejezem ki a szakosztály t. tagjainak, igérem, hogy teljes igyekezetem a megtisztelő bizalom kiérdemlésére és a szakosztály ügyeinek előmozdítására fog irányulni. Munkám eredményességére a biztosíték megvan, mert a Társulat és a chemiai szakosztály érdemdús elnöke, Ilosvay Lajos, ki a jegyző-szerkesztői teendőket évek hosszú során ellátta, tapasztalataival és tanácsaival segíteni fog egyelőre nehéz feladatomban. Ezért bizalommal tekintek a jövő elé és remélem, hogy a szakosztály t. tagjai nem fognak bennem csalódní. Bizom benne, hogy a szakosztály t. tagjai teljes erejükkel támogatni fognak abban a törekvésemben, hogy a szakosztály működése minél elevenebb és tartalmasabb legyen. Kérem a szaküléseken előadó tagtársakat, hogy előadásaiik rövid tartalmát, vagy teljes szövegét, a Folyóiratban való közlés végett, még az előadás napján juttassák el hozzám.

A postaköltségek nagyfokú fölemelése miatt azzal a kéréssel fordulok a szakosztály ügyei iránt érdeklődő tagtársakhoz: méltóztassanak, ha eddig még nem tették, nálam levelezőlapon bejelenteni, hogy kívánják-e fölvétetni magukat a szakosztály tagjai<sup>1</sup> közé? Ha ezt nem teszik, nem gondoskodhatom meghívók szétküldéséről.

Budapesten, 1920. évi július hó.

*Plank Jenő.*

<sup>1</sup> A szakosztály tagjairól: 1. boríték 3. oldal.

## Egynemű atóмок intermolekuláris kicserélődéséről.

Irta: Hevesy György és Zechmeister László.<sup>1</sup>

### I. Elméleti rész.

Ezen munkánkkal annak a kérdésnek az eldöntéséhez kívántunk hozzájárulni, hogy *egynemű atóмок helyet cserélhetnek-e* a molekulán belül, továbbá két egynemű vagy különböző molekula között és mikor? A benzólmolekulánál pl. kérdezhetjük, vajjon egy szén-, illetőleg egy hidrogénatóm eljuthat-e helycsere útján a gyűrű egyik állásából a hatszög más csúcsára, avagy egy bizonyos hidrogénatóm állandóan ugyanahhoz a szénatómhoz kapcsolódik-e? Két szomszédos benzólmolekula esetén még az a kérdés is felmerül, hogy szén- vagy hidrogénatómok, amelyek eredetileg az egyik molekulában voltak, bizonyos idő múlva a másik molekulában található-e meg, vagy nem?

Ilyen helycsere vagy közvetlenül jöhetne létre, és pedig akkor, ha a molekulán belül rezgő atóмок időnként más molekula vonzóterébe kerülnének, vagy pedig közvetve, a következőképpen: Tegyük fel, hogy két benzólmolekula ledissociál egy-egy hidrogénatómot, úgy 50%-nyi valószínűséggel el fog jutni az egyik molekulából származó hidrogénatóm a másik molekulába, lévén a dissociatio dinamikus folyamat, melynél a lehasadt részek ismét felvételnek. Tekintettel a dissociációs, illetve associációs folyamatok gyors lefolyására,<sup>2</sup> továbbá a molekuláris összeütközések rendkívül nagy számára a folyékony közegben, már a legminimálisabb dissociationak is rövid időn belül atómcseréhez kell vezetnie.

A benzólnál nem oldható meg a feladat kísérleti úton, míg az *ólom vegyületeivel*, radioaktív módszerek alkalmazása útján, célt értünk. Mint tudjuk, több ólom-isotop ismeretes, amelyek, bár chemiailag azonosan viselkednek, radioaktív tulajdonságaik révén könnyen és biztosan megkülönböztethetők egymástól.<sup>3</sup> Ha két különböző ólomvegyületet állítunk elő, az egyiket közönséges, a másikat radioaktív ólomból, úgy módunkban van *az egyik vegyület bármely ólomatómját a másik vegyület bármely ólomatómjától megkülönböztetni, minthogy az atóмокot úgyszólván megjelöltük*. Oldjuk fel például a két testet és válasszuk el őket ismét egymástól, akkor egyszerű radioaktív mérés megmutatja, hogy az ólomatómok ugyanabban a molekulafajtában vannak-e még, mint eredetileg, illetve, hogy történt-e atómcseré a molekulák között.

Már korábbi vizsgálatok alkalmával<sup>4</sup> kiderült, hogy ha ilyen kísérletet aequimolekuláris mennyiségű aktív ólomnitrattal és inaktív ólomchloriddal végzünk, az aktív, tehát nitrátmolekulákból származó ólomatómok fele a kísérlet után chloridmolekulákban található meg. Az eredetileg inaktív

<sup>1</sup> Előadás a szakosztály 173. ülésén.

<sup>2</sup> Lásd pl. Le Blanc M. és Schick K., Zeitschr. f. phys. Chemie 46, 213 (1903).

<sup>3</sup> Következtetéseink teljesen függetlenek attól, hogy az isotopokat különböző elemeknek, vagy egy elem különböző fajtáinak tekintjük-e. V. ö. pl. Paneth E., Die Naturwissenschaften 6, 645 (1918); Fajans K., Die Radioaktivität stb., Braunschweig (1919). — Ilósvay L., Elnöki megnyitó (1920).

<sup>4</sup> Hevesy G. és Róna E., Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 303 (1915).

ólomchlorid ugyanis a kísérlet folyamán *radioaktiv* lett, még pedig félakkora sugárzó képességet mutatott a kísérlet végén, mint a nitrát a kísérlet előtt.

Hasonló eredménnyel jártak a következő anyagokkal végzett kísérleteink: ólomnitrát (aktív) és ólomchlorid pyridines-, ólomformiát (aktív) és plumboacetát vizes-, továbbá plumboacetát (aktív) és plumbiacetát, nemkülönböztetve plumbiacetát (aktív) és plumboacetát, jégecetes oldatban.

Ezzel szemben megállapítottuk, hogy *nem következik be atómcseré, ha az ólom stabil kötéssel szénhez kapcsolódik.* A szervesen kötött ólomatom viselkedését a következő példákon tanulmányoztuk: ólomchlorid (aktív) és tetraphenylólm pyridines-, ólomacetát (aktív) és tetraphenylólm amylalkoholos-, végül ólomnitrát (aktív) és diphenylólmnitrát, hígított aethylalkoholos oldatban.

Utóbbi esetekben a testek eredeti aktivitásán, illetve inaktivitásán a kísérlet mit sem változtatott. *Nem jön létre tehát helycsere, ha az ólom a két vegyület egyikében disszociálhatatlanul kötött.* Még kevésbé valószínű, hogy az atomok kicserélődjenek, ha az ólmot mindkét komponens ilyen kötésben tartalmazza s így azonos komponensek speciális esetén, másszóval ugyanazon test két molekulája között sem. Az ólomtetrphenyl két szomszédos molekulájában foglalt ólomatomok nem cserélődhetnek ki. Eddigi eredményeink szerint tehát *elektrolytikus disszociatio az intermolekuláris atómcserének szükséges és elégséges előfeltétele.*

Az alább közlendő kísérleti anyag még nem oldja meg azt a kérdést, hogy helyet cserélhetnek-e egyenmű atomok a molekulán belül, nagyon valószínű azonban, hogy az intramolekuláris helycsere is hasonló tényezőktől függ, mint két szomszédos molekula közt lejátszódó atómkicserélődés. Módszerünk e probléma megoldására is alkalmasnak ígérkezik. Ha sikerül ugyanis egy radioaktív és egy közönséges ólomatomot különböző kötéssel ugyanahhoz a molekulához kapcsolni és az egyiket valamely reactio segítségével ismét leválasztani, akkor a hasadási termékek radioaktív tulajdonságainak vizsgálata erre a kérdésre is megadja a választ.

Elektrochemiai szempontból különösen érdekes a plumbo- és a plumbiacetát két-, illetve négyvegyértékű ólomatomjainak megállapított kicserélődése, mint azt a következőkben bővebben kifejtjük.

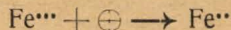
## II. Elektrochemiai következtetések.

### *Isomer ionok átalakulásáról általában.*

Régóta vita tárgyát képezi, hogy ionok átalakulása isomer ionokká, például a ferriion reductiója ferroionná, a



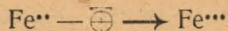
képletnek megfelelően történik-e, vagy pedig közvetlenül vesz-e fel a háromvegyértékű vasion egy elektront, a következő egyenlet szerint:



A ferroion oxydatiójának formulázásánál a következő két képlet közt kell választanunk:



vagy:



Mindkét felfogás fontos érvekre támaszkodhatik.<sup>1</sup>

Széles körben beváltak Nernst nézetei, melyek szerint a megtámadhatatlan elektrodokon, oxydatiós és reduciós közegben fellépő potentialképződés akként megy végbe, hogy az oxydáló, illetve redukáló anyagok az oldószerül szolgáló vízzel oxygent, illetve hydrogent fejlesztenek, s ezek a gázok az elektrodokat gázelektrodokká változtatják. Hogy ilyen folyamatok tényleg léteznek, azt a legszembeötlőbbben a chromsóknak savakra való hatásánál láthatjuk, ahol a



egyenletnek megfelelően, hydrogenfejlődés figyelhető meg. Ebből következik, hogy iontöltések változásával lefolyó elektrolytikus oxydatióknál és reducióknál, intermediaer az oldószer is közreműködhetik.

E jelenségek kapcsán meg kell még emlékeznünk az isomer ionátalakulások áramsűrűség-potential-görbéinek vizsgálatánál gyűjtött tapasztalatokról. Azt találták ugyanis, hogy számos oxydatiós reactio lefolyását chemiai polarisatio<sup>2</sup> késlelteti. (Példák: ferro-, cero-, thallo-sók átalakulása ferri-, ceri-, thalli-sókká, továbbá különösen a chromo-ion oxydatiója hatvegyértékű chrommá.) Polarisációs jelenségek lényeges előfeltétele, hogy legalább egy részlet-reactio lassú lefolyású legyen. Ámde nem kétséges, hogy elektronátadásnak, illetve átvételnek pillanatnyilag kell lefolynia, míg könnyen megérthető az oxydatiós, vagy reduciós reactiók késleltetett menete, ha intermediaer az oldószer is közbejárászik.

Térjünk most át azokra az esetekre, amelyeknél legalább is lehetségesnek látszik, hogy ott oxydatiós, illetve reduciós folyamatok az oldószer közreműködése nélkül folynak le. Mindenekelőtt A begg R. és Neustadt I.<sup>3</sup> vizsgálatait kell felemlítenünk, akik megállapították, hogy ferro-ferrioldatok vízmentes pyridinben is hasonló elektromotorikus hatásokat váltanak ki és a mért potentialok hasonló módon függenek a concentrációtól, mint vizes oldatban, bár pyridinben alig jöhet létre hydrogenes vagy oxygenes feltöltés az elektrodon. Ismerünk azonban több oxydáló szert olyan potentialokkal, hogy mérhető nyomású hydrogennek, illetve oxygennek kellene fejlődnie. Ha tehát sima platinát alkalmazunk és gondoskodunk arról, hogy a platinaréteg vékonysága folytán a gázok occlusiója elhanyagolható legyen, akkor mérhető időben mérhető mennyiségű hydrogen és oxygen fejlődését várhatnók; Luther R.<sup>4</sup> azonban a legfinomabb segédeszközökkel sem birt hydrogent vagy oxygent kimutatni. Ismerünk végül oly isomer ion-átalakulásokat is, — mint például ferrocyanid oxydatióját ferricyaniddé, manganátét permanganáttá<sup>5</sup> — melyek késedelem, tehát chemiai polarisálódás nélkül folynak le; ezekre az oxydatiós reactiók késedelmes lefolyásából levont következtetéseink természetszerűleg érvénytelenek.

<sup>1</sup> V. ö. a Bunsen-társaság XVII. főgyűlésén lefolyt vitát: Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 520 (1910).

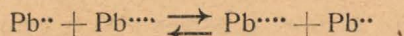
<sup>2</sup> Müller E. és Soller M., Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 863 (1905); Le Blanc M., Abhandlungen d. Bunsen-Ges. 3, 21 (1910); Karaoglanoff Z., Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 5 (1906).

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 264 (1901).

<sup>4</sup> Vita a Bunsen-társaságban I. c.

<sup>5</sup> Le Blanc M. I. c.; Brand K. és Ramsbottom I. E., Journ. prakt. Chem. 82, 336 (1910).

Radioaktiv indicator-módszer segítségével sikerült megmutatnunk, hogy *jégecetben oldott plumbi- és plumbo-ionok* dinamikai egyensúlyban vannak egymással, hogy tehát e két isomer ionfajta töltései kicserélődhetnek, a következő egyenlet szerint:

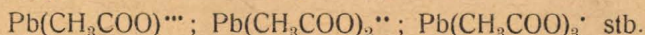


De ha elektromos töltések simán átmehetnek plumbi-ionról plumbo-ionra (és viszont), úgy föltehetjük, hogy hasonló töltéscsere az elektrod és az ion közt is végbemehet.

*Kísérleteinkkel azt bizonyítottuk be, hogy ilyen folyamatok elvileg lehetségesek* és eldöntöttük az eddig vitás kérdést, hogy lejátszódhatnak-e elektrolytikus oxydatiók és reductiók *közvetlen töltésátadás útján*. Ezt az elvi megállapítást hangsúlyozva, valószínűnek tartjuk, hogy ion-átalakulások igen gyakran nem közvetlenül, hanem, legalább részben, az oldószer közreműködésével mennek végbe.

#### *Két- és négyvegyértékű ólom töltéseinek kicserélődése.*

Mint fentebb említettük, kísérleteink szerint *jégecetben oldott plumbo- és plumbiacetat* ólomatomjai helyet cserélnek egymással. Vizsgáljuk most meg, miképpen veheti át kétértékű ólomatom négyértékű ólomatom szerepét? Láttuk, hogy intramolekuláris atómcseré csakis az esetben következhetik be, ha az ólomatomok ledissociálhatók. Ámde ólomacetatok részleges dissocitioja csupán *gyökökhöz* vezethet; ilyenek például:



Mínt hogy pedig gyökök ólomatomjai között a fentiek szerint nem állhat be közvetlen kicserélődés, a plumbo- és plumboacetat fématómjainak megfigyelt helycseréje csak avval magyarázható, hogy egyes ólomionok képesek spontán átmenni egyik értékűségből a másikba (és viszont). A kétértékű ólomatomnak képesnek kell lennie tehát arra, hogy egy négyértékű ólomiontól két töltést reversibilisen átvehessen, másszóval *plumbi- és plumbo-ionok dinamikai egyensúlyban vannak egymással*.

\*

Kísérleteinkhez az amsterdami *Commissie van het van't Hoff-fonds* bocsátott anyagi eszközöket rendelkezésünkre, a miért e helyütt is hálás köszönetet mondunk.

### III. Kísérletek.

#### *Az eljárás.*

*A radioaktiv ólom előállítása* a következőképpen történt: Negatív töltésű ólomlapocskán egy erős radiothor-készítmény aktív csapadékát gyűjtöttük össze. A radiothor oly mesothorból származott, melynek  $\gamma$ -sugárzása 5 mg radium aktivitásának felelt meg. Az aktivált ólomot salétromsavban oldottuk és a nyert nitrátot a kísérletekhez szükséges vegyületekké, például chloriddá, formiattá, acetattá alakítottuk át. Ekként *Th B*-vel radioaktiv indicált ólomsókat<sup>1</sup> kaptunk.

A sugárzás mérése a szokott módon,  $\alpha$ -elektroskopban történt; a vizs-

<sup>1</sup> Hevesy G. és Paneth E., Zeitschr. f. anorg. Chemie 82, 227 (1913).

gálandó anyagot fémlapocskára rétegeztük és aktivitását ugyanolyan súlyű és lehetőleg azonos felületű ellenőrző anyagéval hasonlítottuk össze.

### 1. Ólomnitrát (aktív) és ólomchlorid, pyridines oldatban.

0.76 g chloridot és 0.90 g nitrátot 100 g forró pyridinben oldottunk és az oldatot negyedóráig melegen tartottuk. A lehülésnél kikristályosodó chloridot leszűrtük, hideg pyridinrel, majd aetherrel mostuk és vacuumban megszáritottuk. A készítmény teljesen nitrátmentes volt. Ellenőrzés céljaira az eredeti ólomnitrátból készült chlorid egy félretett próbája szolgált. A chlorid aktivitása a felére csökkent.

Mérések: 0.268 g anyag (ólomchlorid) a következő ionisatiós hatásokat idézte elő:

Kísérlet	-----	2.76	skálarész	percenként	(„Sk/min.“).
Ellenőrző anyag	-----	5.64	„	„	„
Számított érték	-----	2.82	„	„	„

vagyis az ellenőrző anyag aktivitásának fele (teljes kicserélődés esetére).

### 2. Ólomformiat (aktív) és ólomacetát, vizes oldatban.

3.00 g ólomformiatot és 3.80 g ólomcukrot (Kahlbaum) 25 cm<sup>3</sup> meleg vízben oldottunk. Miután az oldat negyedóráig melegen állt, a lehülésnél a nehezebben oldható hangyasavas só részben kikristályosodott; leszívtuk, ólomacetát-nyomoktól alkohollal megszabadítottuk és vacuumban megszáritottuk. Ellenőrző anyagul egy eredeti formiat-próbát alkalmaztunk. Az ólomformiat sugárzóképesége a felére csökkent.

Mérések 0.604 g anyaggal:

Kísérlet	-----	32.26	Sk/min.
Számított érték $\frac{1}{2} \times 64.86$ , vagyis	-----	32.43	„ „
Ellenőrzés	-----	64.86	„ „

Egy másik, tájékoztató kísérletnél ellenőrzés céljaira a kivált formiat bepárologatott anyalúgjának maradéka szolgált. Az aktivitás egyenletes eloszlásának megállapítására (formiat- és acetát-molekulák között) a kísérlet pontossága elégséges volt. E kísérlethez 1.00 g formiatot és 1.30 g acetátot oldottunk fel 20 cm<sup>3</sup> vízben.

Mérések 0.134 g anyaggal:

Kísérlet	-----	22.38	Sk/min.
Ellenőrzés	-----	20.61	„ „

### 3. Plumboacetát (aktív) és plumbiacetát, jégecetes oldatban.

1.60 g plumboacetátot kevés jégecetben, 2.20 g kristályos plumbiacetátot<sup>1</sup> pedig 50 cm<sup>3</sup> forró jégecetben oldottunk, az összeöntött, majdnem átlátszó oldatot megszürtük és 10 percig 80°-nál állni hagytuk, majd vízzel négyszeres térfogatára hígítottuk és felfőztük. A kicsapódott ólomperoxyd ecetsavas vízzel, majd alkohollal való kimosás és megszáritás után mérőanyagul szolgált, míg ellenőrző anyagnak a szüredék egy részének be-

<sup>1</sup> Hutchinson A. és Pollard W., Journ. chem. soc. 63, 1136 (1893); 69, 212 (1896); Colson A., Comptes rendus 136, 676 stb. (1913).



párolgztatásával nyert keveréket használtuk fel. A radioaktív ólomatómók a kísérlet után egyenletesen oszlottak meg plumbi- és plumbo-vegyület között.

Mérések 0.136 g anyaggal:

Kísérlet	20.00 Sk/min.
Ellenőrzés	21.95 „ „

#### 4. Plumbiacetat (aktív) és plumboacetat, jégecetes oldatban.

A radioaktív plumbiacetatot aktív ólomoxyd oxydatiója<sup>1</sup> útján nyert minimum-készítményből és jégecetből állítottuk elő. A szépen kristályosodó acetat egy részét ellenőrző anyagul félretettük.

1.72 g plumbiacetat és 1.48 g plumboacetat (Kahlbaum) 15 g forró jégecetben majdnem teljesen tisztán feloldódott. A kihűlő oldatból némi állás után kikristályosodó plumbiacetatot hideg jégecettel mostuk, erősen lepréseltük és légritkított térben megszáritottuk. A plumbiacetat aktivitása a kísérlet folyamán a felére csökkent.

Mérések 0.400 g anyaggal:

Plumbiacetat a kísérlet előtt	2.86 Sk/min.
Plumbiacetat a kísérlet után	1.29 „ „
Számított érték, teljes kicserélődés esetére	1.43 „ „

#### 5. Ólomchlorid (aktív) és ólomtetraphenyl, pyridines oldatban.

Az ólomtetraphenylt  $(C_6H_5)_4Pb$  Pfeiffer P. és Truskier P.<sup>2</sup> módszere szerint nyertük; a vegyület forró pyridinből, vagy amylalkoholból is jól átkristályosítható.

1.70 g ólomtetraphenylt, majd 0.93 g ólomchloridot 95 cm<sup>3</sup> forró pyridinben oldottunk fel. Miután az oldatot negyedóráig vízfürdőn tartottuk, körülbelül 35°-ra hűtöttük le. A két vegyület keveréke kristályosodott ki, melyből a chloridot vízzel vontuk el. Az ólomchlorid megtartotta eredeti aktivitását.

Mérések 0.180 g anyaggal:

Ólomchlorid a kísérlet előtt	7.39 Sk/min.
Ólomchlorid a kísérlet után	7.32 „ „

#### 6. Plumboacetat (aktív) és ólomtetraphenyl, amylalkoholos oldatban.

0.70 g acetat és 1.00 g tetraphenylvegyület oldatát 70 cm<sup>3</sup> forró amylalkoholban 15 percig forrpontjánál tartottuk. Az ólomtetraphenyl a lehűléskor lassankint kikristályosodott. A csapadékot másnap leszívtuk, amylalkohollal, aethylalkohollal és forró vízzel alaposan kimostuk és vacuum-exsiccatorban víztelenítettük. A készítmény teljesen inaktív volt, míg egy eredeti ólomacetat-próba, melyet ellenőrzés céljaira félrettünk, erősen aktívnak mutatkozott.

Mérések 0.800 g anyaggal:

Tetraphenylólom a kísérlet után	<0.02 Sk/min.
Ólomacetat (ellenőrző anyag)	180.00 „ „

<sup>1</sup> Vanino L., Präparative Chemie I, 488 (1913).

<sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1125 (1904); v. ö. Hoffmann K. A. és Wölfl V., uyanott 40, 2428 (1907).

## 7. Ólomnitrát (aktív) és diphenylólmnitrát, hig. aethylalkoholos oldatban.

A diphenylólmnitrátot  $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$  Polis A.<sup>1</sup> szerint állítottuk elő oly módon, hogy tetraphenylólmot forró tömény salétromsavba vittünk be.

1·00 g ólomnitrát és 1·58 g diphenylvegyület, 2 csepp hígított salétromsav jelenlétében 30 cm<sup>3</sup> 48<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os alkoholban tisztán feloldódott. Minthogy félórán belül a lehült oldatból semmi sem kristályosodott ki, a folyadékot vízfürdőn majdnem teljesen bepárolagtattuk és a maradékot 30 cm<sup>3</sup> 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os borszeszben oldottuk, mely mérsékelt lehűtésre ólomnitrátot választott le. Utóbbi absolut alkohollal való hatszori kifőzés után vacuumban szárítottuk meg. Ellenőrző anyagul egy eredeti ólomnitrát-próba szolgált. Az ólomnitrát sugárzó képessége a kísérlet folyamán nem változott.

Mérések 0·355 g anyaggal:

Ólomnitrát a kísérlet előtt .....	5·55 Sk/min.
Ólomnitrát a kísérlet után .....	5·80 „ „

## Összefoglalás.

1. Szervesen kötött ólomatómók közt nincs intermolekuláris kicserélődés.
2. Ilyen helycseré a valószínűségi számításnak megfelelő mértékben bekövetkezik, ha az ólomatómók ledissociálhatók.
3. Két- és négyvegyértékű ólomionok dinamikai egyensúlyban vannak egymással, jégecetes oldatban.
4. Ebből következik, hogy ionok elektronjai közvetlenül átmehetnek ismer ionokra, valamint az elektrodra is (és viszont).
5. Eredményeinket radioaktív indicator-módszerekkel nyertük.

\* \* \*

Budapest, 1919. december. Magy. Kir. Állatorvosi Főiskola, Dr. Gróh Gyula ny. r. tanár úr intézete.

<sup>1</sup> Ber. 20, 717 (1887); I. Pfeiffer és Truskier l. c. — Érdekes Polissnak az a megfigyelése, hogy a diphenylólmnitrát képződését azonnal megzavarják sötét anyagok, ha a salétromsav kissé lehül forrponjtja alá. Tehát csak a forró sav hatására folyik itt le simán a részlet-reactiók sorozata, míg ellenesetben az átalakulás más irányba terelődik.

## Fajhő és atómhő.

Irtá: *Döhrman Henrik.*

MAXWELL-nek tantétele szerint: valamely szilárd testnek vagy folyadékknak a hőmérséklete egyenlő azzal az átlagos kinetikai energiával, mely az illető testnek vagy folyadékknak egy-egy atómjában rejlik.<sup>1</sup>

Ebből következik, hogy az a hőmennyiség, mely egy bizonyos hőmérsékletű szilárd testnek vagy folyadékknak adott súlymennyiségében van, kiszámítható, ha az abban foglalt atómkok számát az egyes atómkok átlagos kinetikai energiájával (a hőmérséklettel) megszorozzuk. Tehát az atómkok

<sup>1</sup> Sir William Thomson (Lord Kelvin), „Conférences scientifiques et allocutions“. (Constitution de la Matière.) (Paris, Gauthier Villars et fils.) 354—355. lap.

számszerinti mennyiségét kell ismernünk, hogy ama kinetikai energia összegét kiszámíthassuk, mely a hőmennyiséggel azonos.

Ha a chemiai elemek atómsúlyát  $p_1, p_2 \dots$ -vel és ezen elemeknek 1 grammnyi súlymennyiségében foglalt atóмок számát  $n_1, n_2 \dots$ -vel jelöljük, akkor  $n_1 p_1 = n_2 p_2 = 1$  g, tehát  $n_1 : n_2 = p_2 : p_1 \dots$  és  $n_2 = \frac{n_1 p_1}{p_2}$ ; szóval: különböző elemek egyenlő súlymennyiségében foglalt atóмок száma az atómsúllyal fordított arányban áll. Például 1 g higanyban és 1 g vasban (melyeknek atómsúlya kerekszámban  $p_1 = 200$ , illetőleg  $p_2 = 56$ ) foglalt atóмок száma ( $n_1$  és  $n_2$ ) úgy aránylik:  $n_1(\text{Hg}) : n_2(\text{Fe}) = 56 : 200$ . — Ha  $n_1$ -et összehasonlító alap gyanánt *egységül* vesszük ( $n_1 = 1$ ), akkor:

$$n_2 = \frac{200}{56} = 3.57$$

Ez azt jelenti, hogy a vasban megközelítőleg 3.57-szer annyi az atóмок száma, mint azonos súlyú higanyban; tehát egyenlő hőmérsékleten a vasban 3.57-szer annyi *hőmennyiség rejlik*, mint ugyanolyan súlyú higanyban.

A kaloriméteres eljárásoknál nem a higany hőkapacitását használják összehasonlító alapegységül, hanem a vizét, ezért legyen  $n_1$  az 1 g vízben lévő atóмок száma. A víz molekulasúlya kikerekítve 18 atómsúlyegység. A vízmolekula egy-egy atómjára tehát  $18 : 3 = 6$  atómsúlyegység esik *átlagos* súly gyanánt. Ez a 6 atómsúlyegység lesz a víz esetében a  $p_1$ . ( $p_1 = 6$ ). (Ezt akár így is számíthatjuk:

$$n_1 p_1 (\text{H}_2\text{O}) = \left(\frac{2}{3} n_1\right) 1 + \left(\frac{1}{3} n_1\right) 16 = 6n_1 \dots \text{tehát } p_1 = 6.$$

Az előbbi példához hasonlóan, a higany helyett, 1 g vízben foglalt atóмок számát vesszük összehasonlító alapegységül ( $n_1 = 1$ ). Ez esetben valamely  $p_2$  atómsúlyú elem 1 g-jában foglalt atóмок száma ( $n_2$ ) a fentebbi egyenlet alapján  $\left(n_2 = n_1 \frac{p_1}{p_2}\right)$  a következő értéket kapja:

$$n_2 = \frac{6}{p_2}$$

A valamely elem 1 g-nyi súlymennyiségében foglalt atóмок száma ( $n_2$ ) tehát kifejezhető:

$$n_2 \text{ (atóмок száma)} = \frac{6 \text{ (állandó)}}{\text{az illető elem atómsúlyával}}$$

azon feltétellel, hogy 1 g-nyi vízben foglalt atóмок számát összehasonlító alapegységül vesszük.

Eszerint, ha 1 g súlyegységnyi vízben foglalt atóмок száma  $n_1 = 1$ , akkor ugyanazon súlymennyiségű

$$\text{Hg-ben foglalt atóмок száma: } n_2 = \frac{6}{200} = 0.03 \dots (0.033)$$

$$\text{Fe-ban " " " : } n_3 = \frac{6}{56} = 0.1071 \dots (0.114)$$

$$\text{Zn-ban foglalt atómkok száma: } n_4 = \frac{6}{65} = 0.0923 \dots (0.095)$$

$$\text{Cu-ban " " " : } n_5 = \frac{6}{63.4} = 0.0946 \dots (0.095)$$

$$\text{Ag-ban " " " : } n_6 = \frac{6}{106} = 0.0555 \dots (0.057)$$

(A zárjelben feltüntetett számok Dulong és Petit és mások által empirikus úton megállapított „fajhő“-értékek.)

Ebből látható, hogy szilárd vagy folyékony halmazállapotú elemnek *hőkapacitását* annak bizonyos mennyiségében foglalt *atómkok száma* határozza meg; az egyes atómkok átlagos kinetikai energiájának az összege az az energiamennyiség, melyet közönségesen hőmennyiségnek nevezünk.

Ki kell emelni, hogy az az 5 és 7 között ingadozó, empirikus úton talált „állandó“ középértékben, némelyek szerint 6.3, nem nevezhető „*atómhő*“-nek, mert nem egyéb a víz molekulájában foglalt három atómnak *önkéntelenül* megállapított átlagos (atómsúlyegységekben kifejezett) súlyánál. Ez az érték épp annyira nem pontos, mint az itten 6-tal értékelt állandó.

Reychler szerint<sup>1</sup> az atómsúly és a fajhő szorzata állandó; ez az állandó az-„*atómhő*“. E törvény azonban csak *szilárd* halmazállapotú elemeknél érvényes, még pedig olvadáspontjuknál jóval alacsonyabb hőmérsékleten.

Ez érthetővé teszi az állandó kísérletileg megállapított értékének ingadozását, mert éppen az összehasonlító alapul szolgáló víz nem felel meg a törvény követelményeinek: a víz nem kémiai elem; a kísérleteknél sem szilárd állapotban nem alkalmazzák, sem az olvadáspontjának jóval alatta álló hőmérsékleten.

Ha az elemek hőkapacitásának megállapításánál nem a vizet, hanem például a higanyt használták volna összehasonlító alapegységül, akkor

$n_2 = n_1 \frac{p_1}{p_2}$  képlet szerint ( $n_1 = 1$ ;  $p_1 = 200$  véve) egyes elemek hőkapacitására körülbelül a következő értékeket kellett volna találni:

Hg . . . . .	$n_1 = 1$	
Fe . . . . .	$n_2 = \frac{200}{56} =$	3.57
Cu . . . . .	$n_3 = \frac{200}{65} =$	3.07
Ag . . . . .	$n_4 = \frac{200}{108} =$	1.85
H <sub>2</sub> O . . . . .	$n_5 = \frac{200}{18.3} =$	33.3

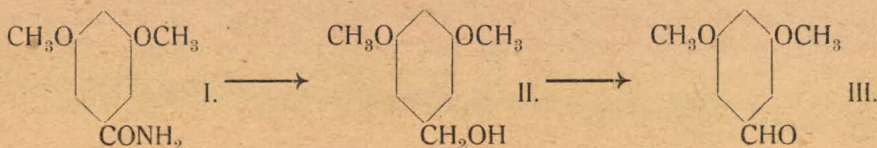
Ama bizonyos „állandó“ pedig, melyet — alkalmasint tévesen — „*atómhő*“-nek nevezünk, 200 körül ingadoznék.

<sup>1</sup> Dr. A. Reychler: „Physikalisch-chemische Theorien“. (1903, F. Vieweg, Braunschweig, 24. lap.)

## A metadimethoxybenzaldehyd szintézise.<sup>1</sup>

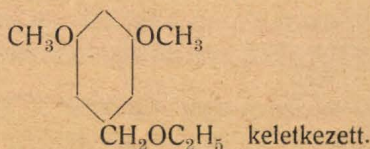
Irta: *Mauthner Nándor.*

Az aromás dioxyaldehidek közül eddig még ismeretlen a metadioxybenzaldehyd. Az utolsó években olyan szerves vegyületeket állítottak elő, a melyeknek benzolgyűrűjében a gyökök ugyanolyan helyzetűek, mint a metadioxybenzaldehydében. Ezért megkíséreltem a metadimethoxybenzaldehyd előállítását három különböző úton. Először metadimethoxybenzamidből (I.)<sup>2</sup> indultam ki, melyet néhány év előtt magam állítottam elő és ezt híg aethylalkoholos oldatban natriumamalgalmmal redukáltam alkohollá (II.):



Abból kaliumbichromattal és kénsavval való oxydálással metadimethoxybenzaldehyd (III.) képződött. A savamidnek alkohollá való reduktiója csak nagyon rossz termelési hányaddal volt végezhető és kis mennyiségű aldehyd előállítása is fáradságos.

További kísérleteimnél megpróbáltam a metadioxybenzoésavat elektrolysises úton alkohollá redukálni, de mivel a reduktiót aethylalkoholos oldatban végeztem, nem az alkohol, hanem aetherje:



Végül sikerült metadioxybenzoylchloridot,<sup>3</sup> melyet ugyancsak én állítottam elő több évvel ezelőtt, a Rosenmund-féle<sup>4</sup> eljárás szerint hydrogenel redukálni és így nagyobb mennyiségben metadimethoxybenzaldehydet kényelmesen előállítani. Munkám kísérleti részében az aldehydét legfontosabb származékaival jellemeztem.

### Kísérleti rész.

#### *m. Dimethoxybenzylalkohol.*

Az irodalomban Guareschi<sup>5</sup> és Marx<sup>6</sup> megfigyelése szerint az aromás savamidok vizes alkoholos oldatban és savanyú közegben natriumamalgalmmal redukálva, a megfelelő alkohollá alakulnak át. A metadimethoxy-

<sup>1</sup> A kir. magy. tud.-egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1920. évi november hó 30-án tartott 174. ülésén.

<sup>2</sup> Math. és term. értesítő, 32. köt. (1914); Journ. f. prakt. Chemie 87, 403 (1913).

<sup>3</sup> loc. cit.

<sup>4</sup> Ber. 51, 585 (1918).

<sup>5</sup> Ber. 7, 1462.

<sup>6</sup> Ann. d. Chemie 263, 249 (1891).

benzamidot a már ismertetett eljárás<sup>1</sup> szerint állítottam elő; reductióját a következőképpen végeztem: 20 g metadimethoxybenzamidot feloldottam 900 cm<sup>3</sup> meleg aethylalkoholban és 1700 cm<sup>3</sup> vizet öntöttem hozzá. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtöttem és lassanként 1 kg 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>%-os natrium-amalgamot adagoltam bele; időnként híg kénsavat öntöttem a folyadékhoz, hogy állandóan erősen savanyú kémhatású maradjon. A reductio alatt a lombikot erősen ráztam; így két óra alatt a reactio bevégeződik. A higanyról leöntött oldatból az alkohol főtömegét ledesztilláltam, a maradék oldatból, kihüléskor, metadimethoxybenzoesav vált ki, a mit leszűrtem. Az oldatot aetherrel, majd néhányszor 10%-os natriumhydroxydoldattal összeráztam, natriumsulfattal szárítottam és az oldószert lepároltam. A lombikban sárgás olaj marad vissza, melyből kristályok váltak ki. Az olajat a kristályok mellől kevés aetherrel kioldván, az aether lepárlása után, az alkohol visszamaradt. A különböző kísérleteknél képződött alkohol mennyisége változó, de mindig nagyon csekély volt. Az így előállított alkoholt további tisztítás végett csökkentett nyomás alatt destilláltam és végül ligroinból átkristályosítottam.

0.1651 g anyagból keletkezett:

0.3886 g CO<sub>2</sub> és 0.1067 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján a számított értékek:

C = 64.28%, H = 7.14%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64.14%, H = 7.17%.

Az alkohol szintelen, 47–48°-on olvadó tükben kristályosodik. Könnyen oldódik alkoholban, aetherben, benzolban és meleg ligroinban, de hideg ligroinban nehezen.

Kényelmesebben lehet ezen alkoholt a Cannizzaro-féle reactio szerint metadimethoxybenzaldehydből állítani elő.

5 g aldehydet feloldottam 15 cm<sup>3</sup> alkoholban és 45 cm<sup>3</sup> tömény alkoholos kaliumhydroxydoldatot öntöttem hozzá és másfél óra hosszat, visszafolyó hűtőcsöves lombikban melegítettem vízfürdőn. Az elegyet azután sok vízbe öntöttem és aetherrel az alkoholt kioldottam. Az aetheres oldatot natriumsulfattal szárítottam és az oldószert lepároltam. A visszamaradó olaj hamar megdermed; agyagtányéron szárítva ligroinból való átkristályosítással tisztítható. Olvadáspont 47–48 C°.

0.1272 g anyagból képződött:

0.2998 g CO<sub>2</sub> és 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64.33%, H = 7.03%.

A C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján számított értékek:

C = 64.28%, H = 7.14%.

<sup>1</sup> loc. cit.

## A bursa pastoris néhány alkotórészéről.

Irta: Szécsi Pál és Zechmeister László.

(A „Chinoin“ gyógyszer- és vegyészeti termékek gyára r.-t. tudományos laboratóriumában készült dolgozat.)

A pásztortáska (capsella bursa pastoris) vérzéscsillapító hatása miatt az utóbbi években gyakran képezte vizsgálatok tárgyát. Kíváncsok ennek az ősidők óta használt<sup>1</sup> gyógynövénynek kémiai összetételét földérinteni, annál is inkább, mert a pásztortáska alkotórészéről eddig igen keveset, sőt a kémikus szempontjából majdnem semmit sem tudunk. Találtak ugyan benne többek között almasavat, cholint, saponinokat, csersavat, olajokat,<sup>2</sup> de a legtöbb irodalmi adat nem tiszta vegyületek elkülönítésére és elemzésére vonatkozik. Bombelon E.<sup>3</sup> úgynevezett „burzasav“-a például, melyet a szerző mint glikosid-természetű, sűrű szörpöt ír le, kísérleteink szerint bonyolult keveréknek bizonyult; elég az anyagot alkohollal átgyúrni, hogy megszilárduljon, miközben egyes alkotórészei oldatba mennek.

Kísérleteinkkel mindenekelőtt kideríteni akartuk, vajjon a pásztortáska haemostatikus hatását ugyanazok az alkaloidok okozzák-e, amelyek az anyarozs (secale cornutum) hatékony alkotórészeinek bizonyultak. Az anyarozsban összesen körülbelül 0.2 százalék alkaloid van: p-oxyphenyl-aethylamin, imidazol-aethylamin, ergotinin, ergotoxin, ergothionin. Ezzel ellentétben a bursából csupán 0.01 százalék bázisos anyagot sikerült kioldanunk és nyers készítményünk, mely még zsírokat is tartalmazott, a secale-alkaloidokra jellemző cornutin-reactiót nem mutatta. A pásztortáska vérzéscsillapító hatása ezek szerint más kémiai összetételre vezethető vissza, mint az anyarozsé.

Az alkaloidokra vonatkozó kísérletünkön kívül, dolgozatunkban a bursa pastoris két alkotórészének leírására szorítkozunk, amelyeket kristályos, analysisre alkalmas tiszta állapotban választottunk le.

A megszártított drog alkoholos kivonatából színtelen, jellegzetes kőszőrű-kő-alakú kristályok váltak ki, melyeknek súlya a kiindulási anyag súlyának 0.14%-a. A vegyület többszörösen savanyú kaliumfumarat-nak bizonyult  $2C_4H_3O_4K + C_4H_4O_4$  összetétellel. A só vizes oldata savas kémhatású és egy már ismert<sup>4</sup> érdekes disszociációs jelenséget mutat: a savanyú só közömbös sóra és szabad fumársavra disszociál, amely utóbbi a vizes oldatból, az egyensúlyi állapotnak megfelelő mértékben aetherrel kivonható. Az eredeti, vagy a megsavanyított oldatból így kiválasztott kristályos test tiszta fumársav volt, jól sublimált, zárt hajszálcsőben 283°-on (nem korr.) olvadt és más úton előállított fumársav-készítménnyel azonosan viselkedett. Előállítottuk ezüstsóját és methylesterét is.

A fumársavon kívül még egy, jól kristályosodó, közömbös jellemű, édes ízű, vízben könnyen oldható vegyületet különítettünk el a pásztortáskából, mely 218—19°-on olvadt (nem korr.); összetétele az analysis eredménye szerint  $C_6H_{12}O_6$ . Megállapítottuk, hogy ez a vegyület *i-inosit*.

<sup>1</sup> A növény történetéről l. Grimme, Altes und neues über Bursa pastoris, Pharm. Zentralhalle, 1919, 237.

<sup>2</sup> V. ö. pl. C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 260 (1911).

<sup>3</sup> Pharm. Ztg. 33, 53 és 151 (1888).

<sup>4</sup> Th. Sabalitschka, Ber. 53, 1383 (1920). Ott további irodalmi adatok találhatóak.

Ezt a szárított pásztortáska vizes főzetéből, ólomacetáttal való részleges kicsapás útján állítottuk elő. A nyeredék csak 0·03% volt, valószínűnek tartjuk azonban, hogy a növény tényleges inosit-tartalma lényegesen nagyobb.

### Kísérletek.

1. *Alkaloidok.* 1 kg idei termésű, frissen szárított és aprított pásztortáskát körülbelül 7 kg 70%-os alkohollal felöntéssel kioldottunk (perkoláltunk). Az így létesített oldatot csökkentett nyomás alatt, híg olajsűrűségűre párologtattuk be, natriumbicarbonattal lúgosítottuk és aetherrel összerázással, egymásután ötször kioldottuk. Az egyesített aetheres oldatokból a bázisos anyagokat 3%-os sósavval hétszeri összerázás után, teljesen a sósavba, innen pedig az oldat lúgosítása után chloroformba juttattuk. A chloroform nyers maradéka mindössze 0·1 g (= 0·01%) volt, melyben még zsírok is voltak. Vízben alig, híg sósavban nehezen oldható, világossárga, keserű ízű, tapadó anyag; a cornutin-reactiót nem adja, a szokásos alkaloid-kémszerek közül csak a Draggendorf- és a Wagner-féle kémszernek van pozitív eredménye.

Egy más esetben úgy módosítottuk a kísérletet, hogy a növényi részeket kioldás előtt 2% natriumbicarbonáttal kevertük össze. A termelés itt csak 0·002% bázisos anyag volt. A készítmény a fentiekén kívül a Meyer-féle kémszerrel, továbbá phosphorwolframsavval és pikrinsavval is létesített csapadékot. A cornutin-reactio itt is negatív.

A kiindulási anyag vízgőzlepárlata illanó bázisokat csak nyomokban tartalmazott.

2. *Többszörösen savanyú kaliumfumarat.*  $C_{12}H_{10}O_{12}K_2$ . 1 kg frissen szárított növényi részeket körülbelül 7 kg 70%-os borsszeszrel perkoláltunk és a perkolátumot, az alkoholnak nyomáscsökkentéssel végzett lepárlása és a kivált olajos anyagok eltávolítása után, benzollal tökéletesen kivontuk. A tisztított vizes oldatot, csökkentett nyomás alatt, 465 g-ra besűrítettük s az így talált barna, szirupsűrűségű tömeget háromszor aethyl-, majd egyszer methylalkohollal gyúrtuk át, míg egyenletes porhoz jutottunk. A megszárt methylalkoholos oldatot szintén szirupsűrűségre párologtattuk be. A maradékból jégsekrényben több napi állás után szép kristályok váltak le, melyek némely kísérletnél kaliumnitráttal voltak szennyezve. A kristályok és zsíros anyagok elválasztása jéghideg alkohollal sikerült, mely csak az olajokat oldotta; a kristályokat leszűrtük, kevés jéghideg alkohollal mostuk és forró vízből átkristályosítottuk.

Jellegzetes, köszörűkő-alakú, részben rozettákba csoportosuló kristályok; meleg vízben könnyen, hideg vízben és hideg alkoholban nehezen oldódnak. A só súlya 150<sup>o</sup>-ig nem csökken; 1—2 átkristályosítás után teljesen tiszta.

0·1142 g anyag: 0·0466 g  $K_2SO_4$ . — 0·1254 g anyag elhasznált  
11·71 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  natriumhydroxid-oldatot.

$C_{12}H_{10}O_{12}K_2$ . Számított: 18·43% K; aequivalens-súly 106·1.

Talált: 18·30% K; „ „ 107·1.

Eredményeink ellenőrzése céljából a többször savanyú só, számított mennyiségű fumarsav és kaliumhydroxid bepárologtatása útján, mesterségesen is előállítottuk. A só tulajdonsága, és összetétele, többszöri átkristályosítás után is teljesen megegyeztek a természetessel.



0·2462 g anyag: 0·1009 g  $K_2SO_4$ . — 0·3950 g anyag: 0·1603 g  $K_2SO_4$ . —  
0·2315 g, illetve 0·2720 g. anyag elhasznált 22·05 cm<sup>3</sup>, illetve 25·97 cm<sup>3</sup>

$\frac{n}{10}$  natriumhydroxid-oldatot.

Számított: 18·43<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K;                      aequivalens-súly 106·1.

Talált: 18·39 és 18·21<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K;                      „                      „                      105·0 és 104·7.

Az összehasonlításul előállított, régen ismert, tűkben kristályosodó egyszerű savanyú só, kaliumhydrofumarat:  $C_4H_3O_4K$ , egészen más összetételű, mint a pásztortáskából kioldott fumarat.

0·3664 g anyag: 0·2060 g  $K_2SO_4$ . — 0·2115 g anyag elhasznált  
13·90 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  natriumhydroxid-oldatot.

$C_4H_3O_4K$ . Számított: 25·37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K; aequivalens-súly 154·1.

Talált: 25·23<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K;                      „                      „                      152·2.

3. *Fumarsav*. A természetes, többszörösen savanyú sóból előállított fumar-sav zárt hajszálcsőben 283<sup>0</sup>-on (nem korr.) olvadt, 200<sup>0</sup> fölött hosszú tűkben szublimált és a más úton előállított savval mindenben megegyezett. Az ezüstsó közvetítésével létesített nyers methylestere 99—101<sup>0</sup> közt olvadt (nem korr.) meg.

4. *i-inosit*. A páasztortáska vizes főzetéhez ólomacetátot öntöttünk és a szüredéket bázisos ólomacetáttal elegyítettük. A keletkezett csapadékot szűrővel a folyadéktól elválasztottuk, vízben szétosztottuk, majd hydrogensulfiddal az ólmot teljesen leválasztottuk. A megszárt folyadékot csökkentett nyomás alatt szirupsűrűségig töményítettük s ezt alkohollal alaposan átgýúrtuk. Az alkoholból 0<sup>0</sup>-on, állás után, rövid tűk váltak le, melyeknek hígított alkoholos oldatából szintelen, nagy rozetta-alakú kristályok váltak ki.

24·045 mg anyag: 35·140 mg  $CO_2$  és 15·290 mg  $H_2O$ .

$C_6H_{12}O_6$ . Számított: 39·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6·72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

Talált: 39·87<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 7·12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

Egy kevésbé tiszta készítményünk elemzésének adatai a következők:

17·745 mg anyag: 25·530 mg  $CO_2$  és 10·940 mg  $H_2O$ .

Talált: 39·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 6·90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

A vegyület édes ízű, kristályvizet nem tartalmaz. Olvadáspontja, mint Wieland H.<sup>1</sup> szintetikus termékéé, 218—19<sup>0</sup> (nem korr.). Készítményünk máshonnan származó inosittal keverve, olvadáspont-csökkenést nem mutatott. Hideg vízben könnyen oldódik, alkoholban nehezebben, chloroformban, aetherben alig. A vizes oldat közömbös kémhatású, Fehling-féle oldatot nem redukál, ammoniás-lúgos-ezüstoldattal szép ezüsttűkröt létesít; a kaliumpermanganatot szódás közegben elszinteleníti. Calciumchloriddal és salétromsavval az ismert inosit-reactiót (megvörösödést) észlelhetjük, ha Salkowski E.<sup>2</sup> előírását pontosan megtartjuk. Mindezek alapján kétségtelen, hogy a vegyület i-inosit.

Végül köszönetet mondunk Dr. Wessel F. és Laufer B. kartársainknak, kik fumarat-készítményeinket elemezték.

<sup>1</sup> Ber. 47, 2084 (1914).

<sup>2</sup> V. ö. Mayer, P., Biochem. Zeitschr. 2, 398 (1906).

## A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1920. évi július hó 2-án tartott 172. ülése.

Ilosvay Lajos elnök üdvözlö az egybegyülteket és örömének ad kifejezést, hogy a szakosztály hosszú kényszerszünet után ismét ülést tarthat. A szakosztály tagjainak tájékoztatása végett előre bocsátja, hogy az a hír, mintha a szakosztály jegyzője: dr. Incze György vele szemben sértő magaviseletet tanúsított volna, a valósággal nem egyezik meg, mert dr. Incze György soha, még csak neheztelésre sem adott alkalmat. Ezután bejelenti, hogy az 1919. évi február hó 25-én megválasztott tisztikar ezennel lemond, hogy a szakosztály t. tagjai a megváltozott viszonyokhoz mérten választhassanak új tisztikart és szerkesztőbizottságot. Felkéri a szakosztályt, hogy válasszon korelnököt, ki az ülést tovább vezeti. Bernauer Zsigmond és Ferenczy József felszólalása után Ilosvay Lajos közökhajra mint korelnök megmarad az elnöki székben és elsősorban felveti a kérdést, vajjon a tisztújítást most tartsuk-e meg, vagy mostani megbeszélés után a jövő évi első szakülésen.

A szakosztály nagy többsége azonnali választás mellett dönt, ezért korelnök bejelenti, hogy választandó egy elnök, egy alelnök, egy jegyző-szerkesztő és hat szerkesztőbizottsági tag. A szakosztály Ferenczy József, Hérics-Tóth Jenő, Ilosvay Lajos, Konek Frigyes és Winkler Lajos tagokból álló jelölő bizottságot küld ki és szavazatszedő bizottsági elnöknek Weszelszky Gyulát, bizottsági tagoknak Kollár Géza és Zsivny Viktor szakosztályi tagokat kéri fel. Elnök az ülést a szavazás tartamára felfüggeszti.

A szavazatok összeszámlálása után korelnök az ülést újból megnyitja; Weszelszky Gyula, a szavazatszedő bizottság elnöke jelenti, hogy

beadtak összesen 62 szavazatot, melyek közül 5 semmis és az érvényes szavazatok száma 57.

Szavazatot kaptak az elnökségre: Ilosvay Lajos 56, Winkler Lajos 1; alelnökségre: Schwicker Alfréd 44, Doby Géza 3, Zemplén Géza 3, Buchböck Gusztáv 2, Bugarszky István 2, Szarvasy Imre 1, Winkler Lajos 1; Jegyző-szerkesztőségre: Plank Jenő 24, Gróh Gyula 23, Incze György 6, Jekelfalusy Pál, Zemplén Géza és Zsivny Viktor 1—1. Szerkesztőbizottsági tagságra: Buchböck Gusztáv 50, 'Sigmund Elek 42, Szarvasy Imre 39, Weszelszky Gyula 38, Bugarszky István 35, Karlovsky Géza 35. Húsznál több szavazatot kapott még Ferenczy József és Konek Frigyes; kevesebbet kaptak 16-an. A jegyző-szerkesztői tisztre senki sem kapván abszolút többséget, a korelnök pótválasztást rendelt el. Ekkor 49 szavazatból 32 Plank Jenőre és 17 Gróh Gyulára esett.

Megválasztattak tehát három évi megbizással elnökké: Ilosvay Lajos, alelnökké: Schwicker Alfréd, jegyző-szerkesztővé: Plank Jenő; szerkesztőbizottsági tagokká: Buchböck Gusztáv, Bugarszky István, Karlovsky Géza, Szarvasy Imre, Weszelszky Gyula és 'Sigmund Elek.

Ilosvay Lajos úgy a saját, mint a megválasztott tisztársak nevében megköszöni a szakosztály megnyilatkozott bizalmát; köszönettel emlékezik meg a szakosztály volt jegyzőjének: dr. Incze Györgynek működéséről, a ki a szakosztály ügyeit és a Magyar Chemiai Folyóirat szerkesztését a szakosztály érdekeinek szemmel tartásával intézte, végre Plank Jenő köszönő szavai után az ülést berekeszti.

## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :
- a) rendes,
  - b) rendkívüli és
  - c) vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :
- a) Más szakosztály tagjai,
  - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
  - b) Az aktív és passzív választási jog,
  - c) Előadásokat tarthatnak,
  - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
  - e) A szakosztály céljaira] vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Mondanivalók.

**1. A Magyar Chemiai Folyóirat** 26. évfolyamának 7—9. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző hosszú betegsége miatt, elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérő módszerek“ című munkája; a munka most már kész és a hátralékos néhány ívet elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, a ki a természettudományok iránt érdeklődik s a kit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 40 korona, Budapesten 50 korona, a mely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — A kik nem lehetnek **rendes tagok** (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 50 koronáért kapják. — A Pótfüzetek díja 10 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 50 kor. — A Chemiai Folyóirat évi díja tagoknak és előfizetőknek 30 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja 20 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja 20 kor. — **Alapítványok:** örökítő tagsági díj: (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 1000 kor., vidékitől 800 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 2000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 1000 korona, az Állattani Közleményekre 400 korona, a Botanikai Közleményekre 400 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 600 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1920. OKTÓBER—DECZEMBER

XXVI. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 18. SZ.)

1920

## TARTALOM.

	Oldal
A metadimetoxybenzaldehyd szintézise. (Folytatás.) Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	73
A levegő salétromossav- és salétromsavtartalmának meghatározása. Irta: <i>Andriska Viktor</i>	76
A kaliumarsenothiosulfat tulajdonságai és a trithionsav szerkezete. Irta: <i>Dr. S. Szilágyi Gyula</i>	78
Az Ilosvay-féle acetylen-kémszer felhasználása az acetylen mennyiségi meghatározására. Irta: <i>Dr. Vásárhelyi László</i>	86

### TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSEIRŐL.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1920. évi október hó 26-án tartott 173. ülése	87
A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1920. évi november hó 30-án tartott 174. ülése	88
A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1920. évi december hó 21-én tartott 175. ülése	88

## Munkatársainkhoz!

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

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefélenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi adjunktus címére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

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

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 50 K.

XXVI. KÖTET.

1920. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET.

## A metadimethoxybenzaldehyd szintézise.

Irta: *Mauthner Nándor.*

(Vége.)

### *Metadimethoxybenzyl-aethylaether.*

Az aromás carbonsavak, Mettler<sup>1</sup> vizsgálatai szerint, elektrolysises reductióval savas közegben a megfelelő alkoholokká alakíthatók át. A methadimethoxybenzoesavat savas alkoholos közegben, nagy áramsűrűség alkalmazásával, ólomkatod segítségével redukáltam, de így nem az alkohol, hanem aethylaetherje keletkezett. A reductióhoz 10 g metadimethoxybenzamidet 30 cm<sup>3</sup> tömény kénsavból, 50 cm<sup>3</sup> vízből és 70 cm<sup>3</sup> alkoholból készített elegyben feloldottam. Katodként vegytiszta ólomlemez használtam, melyet az anodtól (ólomlemez) porcellándiaphragmával különítettem el; az anod híg kénsavba merült. Az áramerősség az egész reductio alatt 10—12 Amp. volt 100 cm<sup>2</sup> katódfelületre. A katodfolyadék hőmérséklete, külső hűtés alkalmazásával, állandóan 70—80° között maradt és az elpárolgó alkohol pótlására még 60 cm<sup>3</sup> alkoholt elegyítettem hozzá. A reactio 5 óra mulva befejeződött, a mikor a katodfolyadékot aetherrel kioldottam és a kevés változatlan savat híg natriumhydroxyddal való összerázással eltávolítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó terméket kevés, esetleg képződött aester eltávolítása céljából, vízfürdőn néhány óra hosszat tömény alkoholos kaliumhydroxyddal melegítettem, azután az alkoholt ledesztilláltam, a visszamaradó terméket sok vízzel hígítottam, azután aetherrel kioldottam. Az aetheres oldatot natriumsulfattal szárítottam és az oldószer lepárolgatása után visszamaradt terméket 156—158 C<sup>0</sup>-on 11 mm nyomás alatt átdestilláltam. Az elemzéshez használt terméket még egyszer destilláltam.

0.1442 g anyagból:

0.3573 g CO<sub>2</sub> és 0.1345 g H<sub>2</sub>O keletkezett.

Kísérletileg talált értékek:

C = 67.58%, H = 8.39%.

Az elemzés adatai szerint tehát a reductiónál metadimethoxybenzyl-aethylaether keletkezik.

<sup>1</sup> Ber. 38, 1745 (1905).

*Metadimethoxybenzaldehyd.*

Az előbbi reakcióval kapott alkohol oxydálása legcélszerűbben a következőképpen végezhető:

2 g alkoholt, 4·5 g kaliumbichromat, 8 g tömény kénsav és 60 cm<sup>3</sup> víz elegyével rövid ideig hevítjük. Ezután a reactioelegyet lehűtjük és aetherrel való összerázással kioldjuk; az aetheres oldatból az aldehydet híg natriumbisulfitolddal való többszöri összerázással kioldjuk. A natriumbisulfitoldatot natriumhydroxyddal elbontjuk, az aldehydet aetherrel kioldjuk és az oldószer lepárlása után visszamaradó terméket ligroinból átkristályosítjuk. Olvadáspont 45—46 C<sup>0</sup>.

0·1702 g anyag elégetve:

0·4050 g. CO<sub>2</sub>-t és 0·0920 g H<sub>2</sub>O-t eredményezett.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64·89<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 6·00<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

A C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján a számított értékek:

C = 65·06<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 6·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Az aldehydnek ily módon való előállítására nagyon fáradtságos, mert a kiinduláshoz szükséges alkohol csak kis termelési hányaddal állítható elő a metadimethoxybenzamid reductiójaker.

Sikerült azonban az aldehyd előállítására nagyon kényelmes módszert kidolgoznom. Az aldehyd nagyon jó eredménnyel állítható elő a metadimethoxybenzoylchloridnak katalysises redukálásával, fémes palladium jelenlétében, Rosenmund<sup>1</sup> eljárása szerint.

5 g frissen destillált savchloridot feloldtam 15 cm<sup>3</sup> xylolban. Az oldatot tágasabb kémcsőbe tettem, Liebig-hűtővel szereltem fel és 2 g palladium-baryumsulfat-katalysator jelenlétében, 7 óra hosszat, száraz hydrogenáramot bocsátottam a folyadékra át. A xylol hőmérséklete állandóan 140 C<sup>0</sup> volt. A reactio befejezése után, a még meleg oldatot a katalysatorról megsűrtem, a katalysator benzollal kimostam, az oldószer csökkentett nyomás alatt vízfürdőn melegítve ledestilláltam. A visszamaradó terméket ezután Claisen-féle lombikból a léghijjas térben 16 mm nyomás alatt 151 C<sup>0</sup>-on ledestilláltam. A szedőben összegyűjtött termék gyorsan megdermed, agyagtányérra kenve megszárad és ligroinból átkristályosítva tisztítható.

0·1442 g anyagból:

0·3440 g CO<sub>2</sub> és 0·0769 g H<sub>2</sub>O-t találtam.

A C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> képletből a számított összetétel:

C = 65·06<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 6·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Kísérleti eredmények:

C = 65·06<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 5·97<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

A metadimethoxybenzaldehyd szintelen lapccskákban kristályosodik, melyek 45—46 C<sup>0</sup>-on olvadnak. Az aldehyd alkoholban, benzolban és meleg vízben könnyen, ellenben hideg vízben oldhatatlan. Hideg petroleum-aether és ligroin nehezen, de meleg oldószerek könnyen oldják.

<sup>1</sup> loc. cit.



*Metadimethoxybenzaldehyd-paranitrophenylhydrazon.*

E vegyület előállítására 1 g metadimethoxybenzaldehydet feloldottam 20 cm<sup>3</sup> 50<sup>0</sup>/o-os ecetsavban és 1 g paranitrophenylhydrazin ecetsavas oldatát (20 cm<sup>3</sup>) hozzáöntöttem. A két oldat melegen elegyítve, rövid időn belül a hydrazon kiválik; ezt leszűrtem, kevés 50<sup>0</sup>/o-os ecetsavval kimostam és további tisztítás végett alkoholból átkristályosítottam. Az analysishez szükséges anyagot szárítószekrényben 100 C<sup>0</sup>-on kiszárítottam.

Lemért anyag: 0·1212 g elégetésekor:

0·2665 g CO<sub>2</sub>, 0·0542 g H<sub>2</sub>O.

Lemért 0·1360 g anyagból:

16·5 cm<sup>3</sup> nitrogen (15 C<sup>0</sup> 757 mm) keletkezett.

A C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján a számított összetétel:

C = 59·80<sup>0</sup>/o, H = 4·98<sup>0</sup>/o, N = 13·95<sup>0</sup>/o.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 59·97<sup>0</sup>/o, H = 5·00<sup>0</sup>/o, N = 14·08<sup>0</sup>/o.

A paranitrophenylhydrazon 183—184 C<sup>0</sup>-on olvadó, vörös tűkben kristályosodik. A vegyület könnyen oldódik benzolban, jégecetben; hideg alkohol nehezen, de meleg könnyen oldja. A hydrazon ligroinban nagyon nehezen oldódik, petroleumaetherben majdnem oldhatatlan.

*Metadimethoxybenzaldehyd oximja.*

Az oxim előállítására 1 g aldehydet feloldottam 20 cm<sup>3</sup> alkoholban és ehhez 1·8 g hydroxylaminchlorhidratból, 1·8 g natriumbicarbonatból és kevés vízből készült hydroxylaminoldatot öntöttem. Az oldatot visszafolyó hűtővel ellátott lombikban vízfürdőn 4 óra hosszat melegítettem és a reactio befejezése után, az oxim kiválasztása végett, az elegyet sok vízbe öntöttem. A kristályokat szűrés után vízzel kimostam és agyagtányéron szárítottam. A további tisztítás ligroinból való átkristályosítással történt.

Lemért anyag: 0·1152 g CO<sub>2</sub>:

0·2517 g, H<sub>2</sub>O: 0·0617 g.

Lemért anyag: 0·1156 g nitrogen:

7·9 cm<sup>3</sup> (16 C<sup>0</sup>, 760 mm).

A C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N képlet alapján a számított összetétel:

C = 59·68<sup>0</sup>/o, H = 6·08<sup>0</sup>/o, N = 7·74<sup>0</sup>/o.

Kísérleti eredményekből számított összetétel:

C = 59·59<sup>0</sup>/o, H = 5·99<sup>0</sup>/o, N = 7·89<sup>0</sup>/o.

Az oxim szintelen tű alakú kristályokban válik ki, melyek 119—120 C<sup>0</sup>-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, aetherben és benzolban; hideg ligroinban nehezen, de melegben könnyen.

*Metadimethoxybenzaldehydsemicarbazon.*

1 g aldehydet feloldottam 20 cm<sup>3</sup> alkoholban és azt 1 g semicarbazid-chlorhydratból és 1·2 g natriumacetatból készült vizes semicarbazidoldattal elegyítettem. Néhány percnyi hevítés után, víz hozzáadásával, leválasztottam

a semicarbazont. A kivált kristályokat leszűrtem, vízzel kimostam és további tisztítás végett meleg vízből átkristályosítottam.

0·1452 g anyagból keletkezett:

0·2857 g  $\text{CO}_2$  és 0·0773 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1100 g anyagból keletkezett:

17·8  $\text{cm}^3$  nitrogen (13  $\text{C}^\circ$ , 762 mm).

A  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$  képlet alapján a számított összetétel:

C = 53·61%, H = 5·83%, N = 18·84%.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 53·66%, H = 5·96%, N = 19·08%.

A semicarbazon színtelen tükben kristályosodik, melyek 177—178  $\text{C}^\circ$ -on olvadnak. Könnyen oldódik alkoholban és meleg benzolban; meleg ligroinban nehezen oldódik, petroleumaetherben oldhatatlan.

### 3',4'—3,5 tetramethoxychalkon.

Ennek előállítására 1·2 g aldehydét és 1·1 g acetoveratrolt feloldottam 40  $\text{cm}^3$  alkoholban, szobahőmérsékleten; hozzája 5 g 50%-os natriumhydroxyd-oldatot elegyítettem és éjjelen át állni hagytam. Így a chalkon legnagyobb része sárgás pikkelyekben kivált. A kristályokat leszűrtem, hig alkoholból átkristályosítottam.

0·1215 g anyagból keletkezett:

0·3102 g  $\text{CO}_2$  és 0·0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

A  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$  képlet alapján a számított összetétel:

C = 69·51%, H = 6·10%.

Kísérletileg talált eredményekből számtott összetétel:

C = 69·61%, H = 6·03%.

A vegyület sárgás pikkelyekben kristályosodik, melyek 103—104  $\text{C}^\circ$ -on olvadnak. A chalkon könnyen oldódik alkoholban, benzolban, meleg ligroinban, de petroleumaetherben majdnem oldhatatlan. Tömény kénsav vérvörös színnel oldja.

Vizsgálataimat még folytatom.

## A levegő salétromossav- és salétromsavtartalmának meghatározása.<sup>1</sup>

Irtta: *Andriska Viktor*.

Az egészségre ártalmas salétromossav és salétromsav meghatározását rendszerint úgy végzik, hogy ismert levegőmennyiséget kaliumhydroxyd-oldatot tartalmazó abszorbeáló edényeken vezetnek át. A lúg a salétromossavat és salétromsavat nitrít illetve nitrát alakjában köti meg és ezek

<sup>1</sup> Közlemény a Budapesti Tudományegyetem közegészségtani intézetéből. Igazgató: szentlőrinczi dr. Liebermann Leó egyet. tanár.

mennyiségét, kénsavban oldott diphenylaminnal vagy brucinnal colorimetrikusan határozzák meg.<sup>1</sup>

Az abszorptiók edényeken való átvezetés azonban kísérleteim szerint nem alkalmas a levegőben jelenlévő összes nitrogenoxydoknak megkötésére, még akkor sem, ha egymásután 4, sőt 5 abszorptiók edényt vagy tornyot alkalmazunk; a nitrogenoxydok egy része így is átmegy és elvész, több elnyelő edényt pedig a folyadék nagymértékű szaporítása miatt nem célszerű használni.

Hogy a veszteséget elkerüljük, kívánatosnak tartottam az elnyeletést zárt térben végezni. Erre a célra körülbelül 1300 cm<sup>3</sup>-es, párhuzamos falú, ismert űrtartalmú választó tölcser<sup>2</sup>t használtam; az ebben felfogatos vizsgálendő levegő absorbeáló folyadékkal összerázva, egész nitrit- és nitrat-tartalmát átadta, úgy hogy a folyadék felett álló levegőben sem dyphenylaminnal, sem a sokkal érzékenyebb Griess-Ilosvay-kémszerrel a nitrit és nitrat legcsekélyebb nyomait kimutatni nem lehetett.

A tölcser alul üvegcappal, felül jól beillő kétfuratú gummidugóval záródik. A gummidugó egyik nyílásába egy 100—150 cm<sup>3</sup> űrtartalmú választó tölcser szára van illesztve, másik nyílásába a dugó alatt végződő üvegcső, mely gummicsővel s szorítócsappal elzárható. A nagy tölcsernek vizsgálendő levegővel való megtöltése vagy kézi fujtatóval, vagy átáramoltatással, vagy oly módon történik, hogy a tölcser<sup>2</sup>t vízzel megtöltjük s abban a helyiségben, melynek levegőjét vizsgáljuk, a vizet lebocsátjuk.

A levegővel való megtöltés után a nagy tölcser alsó csapját elzárjuk, a kisebb tölcser<sup>2</sup>t a hozzá tartozó gummidugóval együtt a nagy tölcser felső nyílásába helyezzük; a kis tölcserből ismert mennyiségű (100 cm<sup>3</sup>) abszorptiók folyadékot (mert azzal egyenlő levegőtér fogatot le kell vonni) zárt csap mellett, a gummidugó másik nyílásának nyitásával, bebocsátunk, a kis tölcser csapját, valamint az oldalnyílást ismét elzárjuk és a tölcser tartalmát egy óra hosszát erőlesen rázzuk. Az absorbeáló folyadék összetétele:

10 cm <sup>3</sup>	30 0/0-os	-----	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
20 cm <sup>3</sup>	n/10	-----	Na(OH)
70 cm <sup>3</sup>	-----	-----	H <sub>2</sub> O.

Az összes anyagoknak és eszközöknek természetesen teljesen nitrit- és nitratmenteseknek kell lenniök; (a Na(OH)-oldatot legcélszerűbb főnatriumból előállítani).

A hydrogenperoxyd<sup>3</sup> a levegőben levő nitrogenoxydokat (nitrogenmonoxyd, trioxyd, tetroxyd) salétrimsavvá oxydálja, melyet a Na(OH) NaNO<sub>3</sub>-tá alakít át.

Az elnyelő folyadékot 250—300 cm<sup>3</sup>-es főzőlombikba bocsátjuk, a rázó tölcser<sup>2</sup>t kétszer 20—20 cm<sup>3</sup> vízzel kiöblítjük, s a mosófolyadékokat is a főzőlombikba gyűjtjük. A lombik tartalmát a hydrogenperoxyd elbontása s a folyadék besűrítése céljából ledestilláljuk, míg mennyisége körülbelül 35—40 cm<sup>3</sup> lesz. — Szabad lángon, destillálás mellőzésével nem sűríthetjük be a folyadékot, mert a gázlángból is keletkezhetnek nitrogenoxydok. — A besűrített folyadékot 50 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba öntjük, a destilláló lombikot 5 cm<sup>3</sup> tömény ecetsavval, majd néhány cm<sup>3</sup> vízzel leöblítjük, ügyelve arra, hogy a folyadék térfogata 50 cm<sup>3</sup>-nél több ne legyen és 50 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük.

<sup>1</sup> Heim és Herbert, Chem. Zentrbl. 1909, I., 2015. lap.

szítjük; ez tartalmazza a vizsgált levegőmennyiségben jelen volt összes nitrogenoxydokat salétromsav alakjában.

A nyert 50 cm<sup>3</sup>-nyi folyadékból 10 cm<sup>3</sup>-t lepipettázunk, hozzá 1 cm<sup>3</sup> Griess-Ilosvay-kémszert adunk, s a natriumnitrat mennyiségét zinkporral való redukálás után nitrit alakjában meghatározzuk.<sup>1</sup>

A kis mennyiségű nitratok meghatározására szolgáló eljárások közül ezt találtam legjobbnak. Az ivóvíz vizsgálatánál használatos Tillmann-Sutthoff-féle (diphenylamin) és Noll-féle (brucin) módszerekkel nem sikerült egybevágó eredményeket elérnem.

Az ismertetett meghatározási eljárással egy liter levegőben még 0.25 mg salétromsavat meg tudtam határozni. Ha ennél kisebb mennyiségről van szó, vagy nagyobb levegőmennyiséget: 2, 5 esetleg 10 vagy több liter levegőt rázunk össze megfelelő nagy edényekben a fentebb említett oldattal, vagy az absorbeáló folyadékot nem 35—40 cm<sup>3</sup>-re, hanem kisebb volumra (7—8 cm<sup>3</sup>) sűrítjük be, s az ecetsavval való közömbösítés után 10 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki.

Módszerem előnyei következők:

1. Az összes nitrit- és nitratmennyiséget megkapjuk.
2. Azok az eljárások, melyeknél a nitrogenoxidokat tiszta vízben nyeletik el, s lúggal való titrálással határozzák meg, nem helyesek, mert a levegőben mindig jelenlevő kénessavat és kénsavat is mérik.

3. Jodometriás vagy oxydimetriás eljárással, a levegőben jelenlevő kénessav miatt, mely úgy jódot, mint kaliumpermanganatot fogyaszt, ugyancsak magasabb lesz az eredmény.

A Wolpert-féle módszer<sup>2</sup> (titrálás indigóval) ilyen kis mennyiségű nitrat meghatározására nem elég érzékeny.

Ezzel szemben az itt leírt eljárással csak a nitrogenoxydok mennyiségét határozom meg minden veszteség nélkül.

A dolgozatomban ismertetett készülék, megfelelő kémszerekkel ellátva, alkalmas a levegőben jelenlevő más szennyezések kimutatására és meghatározására is.

<sup>1</sup> Id. Liebermann Leó és Acél Dezső, M. Chem. F., 1915, 130. lap.

<sup>2</sup> Wolpert, Ventilation und Heizung, III. köt., 60. lap.

## A kaliumarsenothiosulfat tulajdonságai és a trithionsav szerkezete.<sup>1</sup>

Irta: Dr. S. Szilágyi Gyula.<sup>2</sup>

A komplex thiosulfatok című közleményemben<sup>3</sup> az alkalicémek és antimon komplex thiosulfatait ismertettem; ebben a kalium és arsen hasonló vegyületével s annak egynemely vonatkozásaival foglalkozom.

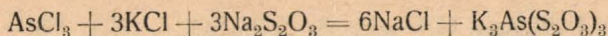
*Kaliumarsenothiosulfat.*  $K_3As(S_2O_3)_3$ .

Arsentrichlorid, kaliumchlorid és natriumthiosulfat tömény vizes oldatainak elegyítéskor az:

<sup>1</sup> A kolozsvári állami vegyakisérleti állomáson készült dolgozat.

<sup>2</sup> A szerző időközben elhunyt.

<sup>3</sup> Magy. Chem. Folyóirat, 1918, 143. lap.



egyenlet szerint keletkezik s alkohollal leválasztható.

4·95 g porcellánszerű arsentrioxydot 35 cm<sup>3</sup> 1·06 f. s. sósavban, 11·18 g kaliumchloridot 30, végül 37·24 g kristályos natriumthiosulfatot 60 cm<sup>3</sup> vízben oldottam, s az oldatokat 3 C<sup>0</sup>-ra hűtöttem. Az arsentrichlorid és kaliumchlorid oldatát előbb összekegyítve, bele öntöttem a thiosulfat-oldatot s a terméket háromszoros térfogatú 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os,<sup>1</sup> ugyancsak hűtött alkohollal választottam le; — szívópalack segélyével gyorsan leszűrtem, alkohollal hatszor, aetherrel háromszor kimostam, végül 75 C<sup>0</sup>-on és 260 mm nyomás alatt, állandó súlyig szárítottam. Termelési hányad 13·23 g, vagyis 50·0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. A vegyület nedves állapotban meglehetősen bomlékony lévén, a lehető leggyorsabban kell dolgoznunk. Tiszta fehér színű, elemzésre alkalmas termék, további tisztítása fölösleges, de nem is célszerű, amennyiben feloldáskor azonnal bomlik. Elemzési adataim:

Elemzés száma	Anyag g	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> g	As talált %	As számított %	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	K talált %	K számított %	Anyag g	BaSO <sub>4</sub> g	S talált %	S számított %
1.	1·4901	0·1723	13·95	14·17	0·2958	22·28	22·18	0·3111	0·8220	36·31	36·39
	250 cm <sup>3</sup> -ben	100 cm <sup>3</sup> -ben			100 cm <sup>3</sup> -ből						
2.	1·4625	0·1712	14·12		0·2929	22·48		0·2592	0·6876	36·43	
	250 cm <sup>3</sup> -ben	100 cm <sup>3</sup> -ből			100 cm <sup>3</sup> -ből						

Az elemzés bővebb részletezését mellőzve, csak annyit jegyzek meg, hogy anyagomat mindenik esetben 20 cm<sup>3</sup>, körülbelül 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os ammoniumhydroxydban oldottam és 3 cm<sup>3</sup> 38<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os hydrogenperoxyddal a gázfejlődés megszűntéig állani hagytam. Azután 5 percig kis lánggal enyhén forraltam s lehűlés után oldatomat a jelzett térfogatra feltöltöttem. A továbbiakban közismert módszerek szerint dolgoztam.

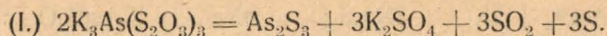
A tiszta kaliumarsenothiosulfat hófehér, kissé zsírfényű por, egynemű, alakatlan mikroszkópos szemecskék tömege. Víz jól, 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os alkohol kevésbé, de még mindig eléggé, sőt még 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os is észrevehetőleg oldja. Aetherben és chloroformban oldhatatlan. Vizes oldatából erős alkohollal leválasztva, fehér, pelyhes-túrós csapadék, mely az eredeti oldat töménysége szerint, gyorsabban, vagy lassabban megsárgul. F. s.  $d_{4}^{18\text{C}^0} = 2·292$ . (Chloroform-

ban történt meghatározás).<sup>2</sup> A már gyöngén megsárgult vegyület vízben arsentrisulfid-kiválással oldódik; de alkalicímhydroxydoldatokban már szobahőmérsékleten, alkalicímhydroxycarbonatok oldatában pedig, enyhe melegítésre tisztán oldódik. Teljesen szárazon bomlás nélkül eláll, de idegen anyagok, mint aether, chloroform, már kis mennyiségben is gyorsan megsárgítják.

Hevítésre 110 C<sup>0</sup> körül hirteten megsárgul s a hőmérséklet emelkedésével mind sötétebb sárgás-vörös színű lesz, mikor a következő egyenlet értelmében bomlik:

<sup>1</sup> Az alkohol erősségét mindenütt térfogatszázalékban fejeztem ki.

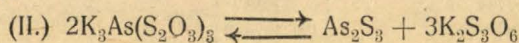
<sup>2</sup> Ez az érték csak közelítő, mert az anyag oldhatatlanságának ellenére, chloroformban kissé bomlik.



A bomlás ellenőrzésére, ismert súlymennyiséget száraz széndioxyd-áramban 165 C<sup>0</sup>-on állandó súlyig hevítettem s a visszamaradt tömegben a sulfatot meghatároztam :

Kísérlet száma	Anyag g	Talált súlyvesztés g	Számított súlyvesztés g	BaSO <sub>4</sub> g	SO <sub>4</sub> talált g	SO <sub>4</sub> számított g
1	0.3085	0.0838	0.0840	0.2022	0.0832	0.0840
2	0.3758	0.1018	0.1024	0.2437	0.1010	0.1024

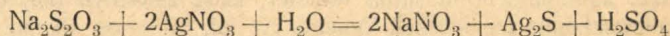
Bár vizes oldatában nagyon bomlékony, átalakulása huzamos forralás után sem teljes; valószínűleg nagyobb nyomás és hőmérséklet alkalmazásakor bomlása teljesebb lenne.<sup>1</sup> Tekintve, hogy arsentrisulfid keletkezik, a vegyületnek két molekulájából kiindulva, a reakciót vagy a már felírt (I.), vagy az alábbi:



egyenlet fejezi ki.

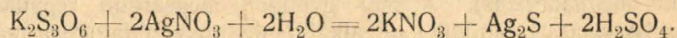
Minthogy az oldat közvetlen forralása után, benne sulfatmaradék nem mutatható ki, kémhatása közömbös és a reactio alatt kéndioxyd nem fejlődik, az oldatban végbemenő bomlást nem az első egyenlet fejezi ki, s csak a trithionsavnak jelenlétét kell az oldatban kimutatnunk, hogy a második egyenlet helyességét bebizonyítsuk. Ezt pedig a következő megfontolással végezhetjük:

Ha alkalifémthiosulfat oldatára egyenértékű ezüstnitrát hat, a kezdetben fehér ezüsthiosulfat ezüstsulfiddá alakul, gyorsan megbarnul, majd megfeketedik és kénsav keletkezik.



egyenlet értelmében, a felhasznált ezüstnitrattal egyenértékű kénsav keletkezik.

Ha ezüstnitrát alkalifémtrithionatra hat, akkor a kezdetben szintén fehér trithionsavas ezüst, ezüstsulfid keletkezése folytán ugyancsak barna, majd fekete színű lesz,<sup>2</sup> csak hogy a képződött kénsav mennyisége az ezüstnitrát egyenértékeinek kétszerese, a következő egyenlet szerint:



Ezen az alapon kísérleteimet a következőképpen hajtottam végre:

A lemért anyagot bürettából annyi vízzel elegyítettem, hogy az oldat a csekély térfogatváltozás elhanyagolásával, n/10 töménységű legyen. Öt pernyi forralás után a keletkezett arsentrisulfidot leszűrtem s forró vízzel kimosva, súlyát meghatároztam. A szüredékhez bürettából valami csekély-

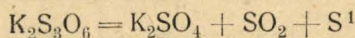
<sup>1</sup> Norton: Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. Zeitschrift für anorganische Chemie, 28. köt., 223. lap.

<sup>2</sup> L. Than: A kísérleti chemia elemei. II., 873. lap.

séggel több, n/10 ezüstnitrát-oldatot csepegtettem, mint amennyi a (II.) egyenlet szerint keletkező  $K_2S_3O_6$ -nak megfelel, feltéve, hogy a reactio teljes. Felforralás után a folyadékot csapadékostól 250 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba öblítetem, a jelig feltöltve, belőle száraz szűrőn 100 cm<sup>3</sup>-t leszűrtem s n/10 kaliumhydroxyd-oldattal, methylorange jelenlétében, megtráltam. A folyadék ezüstreactiót nem adott s így az ezüstnitrát teljes átalakulásáról is meggyőződtem. Az arsentrisulfid mennyiségéből kiszámítottam, hogy az anyag hány százaléka bomlott el forralás közben s hogy a keletkezett trithionsavas kalium hány cm<sup>3</sup> n/10 ezüstnitrát-oldattal egyenértékű. E szám kétszerese adja a trithionsavas ezüstből keletkezett kénsav közömbösítésére használt n/10 kaliumhydroxyd-oldat cm<sup>3</sup>-ének számát. A tényleg fölhasznált és a trithionsavas kaliummal egyenértékű ezüstnitrát-oldat cm<sup>3</sup>-ének különbsége nyilván az ezüstthiosulfattá alakult ezüstnitrattól származik, mely szintén ezüstszulfiddá és annyi kénsavvá alakult, amennyit a n/10 kaliumhydroxyd-oldatnak a különbséggel *egyenlő* számú cm<sup>3</sup>-ei telítettek. Föltéve, hogy a trithionsavas ezüst átalakulása mennyilegesen folyik le, az így számított és titrálásnál talált n/10 kaliumhydroxyd-oldat köbcéntiméterei számának a mérési hibák határain belül egyezniök kell.

Kísérlet száma	I.	II.
Anyag .....	0·3098 g	0·3304 g
Oldáshoz használt víz .....	17·58 cm <sup>3</sup>	18·74 cm <sup>3</sup>
Teljes bomlás esetére számított As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	0·0721 g	0·0769 g
Talált As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	0·0280 „	0·0336 „
Az elbomlott anyag mennyisége %-okban az As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -ből számítva	38·83	43·69
A forralás után hozzáöntött AgNO <sub>3</sub> mennyisége köbcéntiméterekben .....	19·61	20·49
A teljesen elbomlott anyagra számított n/10. AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup> -ekben .....	17·58	18·74
Valóban elbomlott anyagra számított n/10. AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup> -ekben .....	6·82	8·17
A trithionsavas ezüstből keletkező H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> közömbösítésére szükséges n/10. KOH cm <sup>3</sup> -ekben .....	2 × 6·82 = 13·64	2 × 8·17 = 16·34
Az ezüstthiosulfatból keletkező H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> közömbösítésére szükséges n/10 KOH köbcéntiméterekben .....	19·61 — 6·82 = 12·79	20·49 — 8·17 = 12·32
Közömbösítésre szükséges n/10 KOH köbcéntiméterekben; vagyis az utóbbi két mennyiség összege .....	26·43	28·66
Felhasznált n/10 KOH cm <sup>3</sup> -ekben .....	10·24 × 2·5 = 25·60	11·57 × 2·5 = 28·92
Eltérés cm <sup>3</sup> -ben .....	+ 0·83	— 0·26

Ezzel bebizonyítottam, hogy a kaliumarsenothiosulfat, oldatban a (II.) egyenlet szerint bomlik. Mivel a trithionsavaskalium nem állandó vegyület, hanem magasabb hőmérsékleten a



egyenlet szerint bomlik: jogosan következtethetjük, hogy a szilárd anyag átalakulásának első szakában szintén trithionsavaskalium keletkezik, mely hevítésre azonnal tovább bomlik, miért is a hőokozta változást kifejező (I.) egyenlet *sommásnak* tekintendő.

<sup>1</sup> L. T h a n: Kísérleti chemia elemei. II., 874. lap.

*Egyéb arsenothiosulfatok előállítására irányuló kísérletek.*

5 g rubidiumchloridot 20 cm<sup>3</sup>, 10·26 g kristályos natriumthiosulfatot ugyancsak 20 cm<sup>3</sup> vízben, végül 1·36 g porcellánszerű arsenotrioxidot 10 cm<sup>3</sup> 1·06 f. s. sósavban oldottam. Az oldatokat 3 C<sup>0</sup>-ra hűtöttem s oly sorrendben, mint a kaliumvegyületnél összetöltve, elegyükhöz 5-szörös térfogatú 90%-os hűtött alkoholt öntöttem, mire az oldatból, nagymennyiségű arsentrisulfid keletkezése közben, szintelen, nehéz folyadékréteg váltott ki. Utóbbit a lebegő arsentrisulfidtól szűrővel elválasztottam. A termék egy napig levegőn állva, szintelen, főtömegében rosszul képződött, oszlopos, apró kristálykák halmazává alakult. Termelési hányad: 4·13 g. Levegőn szárítva megelemeztem és adataim\* a következők:

Elemzés száma	Anyag; a víz meghatározása után 200 cm <sup>3</sup> -re oldottam	H <sub>2</sub> O; súlyvesztéséből	H <sub>2</sub> O %	Mg <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 100 cm <sup>3</sup> -ből	As %	BaSO <sub>4</sub> 75 cm <sup>3</sup> -ből	S %
1	0·7030 g	0·0830 g	11·80	0·0108 g	1·48	0·4596 g	23·95
2	0·8626 g	0·1026 g	11·89	0·0124 g	1·38	0·5595 g	23·76

Megjegyzem, hogy mivel anyagom 100 C<sup>0</sup> körül, arsentrisulfid képződése folytán gyorsan megsárgult, — a vízmeghatározást 260 mm nyomás alatt 75 C<sup>0</sup>-on végeztem. Egyebekben a kaliumarsenotrisulfatnál leirt módon jártam el.

Elemzés száma	Anyag g	Titráláshoz használt n/10 . AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Cl %
1	0·3084	1·78	2·05
2	0·3339	1·97	2·09

Ez utóbbi meghatározásnál az anyagot 15 cm<sup>3</sup> kb. 20%-os ammoniumhydroxyd és 1 cm<sup>3</sup> 38%-os hydrogenperoxyddal a gázfejlődés megszűnéséig állani hagytam, majd enyhén felforraltam s az oldatot lehűlés után methylorange-indikálással 2 normálsalétromsavval pontosan közömbösítve, 2 csepp tömény kaliumchromatoldat hozzáelegyítése után, n/10 ezüstnitrattal titráltam. — Tekintve, hogy platinachloriddal nem rendelkeztem, a rubidium és natrium elemzésénél úgy jártam el, hogy mindkét fém sulfatjaik alakjában együttesen mértem, s e sőtömegben a sulfatmaradékot meghatároztam.

Eredményeim:

Elemzés száma	Anyag g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	BaSO <sub>4</sub> g	SO <sub>4</sub> g	Na g	Rb g	Na %	Rb %
1	0·3006	0·2457	0·2976	0·1224	0·0348	0·0883	11·57	29·37
2	0·2294	0·1894	0·2310	0·0950	0·0275	0·0667	11·98	29·07



Tehát az anyag összetétele, két-két meghatározás középértékéből:

$$\begin{array}{lll} \text{H}_2\text{O} = 11.85\% & \text{Rb} = 29.22\% & \text{Cl} = 2.07\% \\ \text{Na} = 11.78\% & \text{As} = 1.43\% & \text{S} = 23.85\% \\ \text{O (különbégből)} = 10.80\% \end{array}$$

A vizsgált anyagban a kén és oxygen atomszamaránya:  $0.7439 : 1.2375 = 2 : 3.32$ : ezért feltehető, hogy a kén legnagyobbbrészt thiosulfat alakjában ( $\text{S}_2\text{O}_3$ )<sup>11</sup> van benne.

Az arsen és chlor atomszamaránya:  $0.0190 : 0.0583 = 1 : 3.06$ , főltehető, hogy az arsen,  $\text{AsCl}_3$  alakjában vállott ki az oldatból, már azért is, mert ez alkohollal csak kis mértékben elegyíthető.

Annak eldöntésére, hogy a rubidium és natrium a többi alkotórészszel minő csoportosulásban van, — a víztartalomból kell kiindulnunk. Ha előbbít  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ra, utóbbít  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ra számítjuk, se egyik, se másik mennyiség a víztartalommal mint kristályvízzel egyszerű viszonyba nem hozható. Feltéve azonban, hogy a rubidium összes mennyisége egy vegyes só:  $\text{RbNa}(\text{S}_2\text{O}_3)$ -ban van: akkor az, mivel

$$\begin{array}{l} \text{Rb} : \text{RbNaS}_2\text{O}_3 = \text{Rb}^0\% : \text{RbNaS}_2\text{O}_3^0\% \\ 85.5 : 220.67 \quad 29.22 \quad 75.41, \end{array}$$

az anyagnak 75.41%-a volna. Ez utóbbi mennyiségnek és a víznek molekulaviszonya pedig:

$$\frac{\text{RbNaS}_2\text{O}_3^0\%}{\text{RbNaS}_2\text{O}_3} : \frac{\text{H}_2\text{O}^0\%}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{75.41}{220.67} : \frac{11.85}{18} = 1 : 1.92,$$

vagyis igen közelítőleg mint 1 : 2, ami egy  $\text{RbNaS}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  összetételű vegyes só jelenlétére mutat. Még csak annyit kell megjegyezni, hogy Schwickler A.<sup>1</sup> már régebben előállította a  $\text{KNaS}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  képlettel bíró s így a fől-tételezett sóval teljesen hasonló összetételű kalium-natriumsót, hogy feltevésemet a számítás és analogia alapján elfogadhatónak tekintsem.

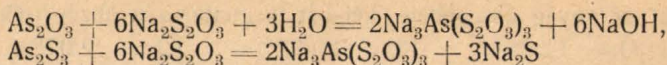
Az elemzett sötömeg: tehát 87.26%  $\text{RbNaS}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ , 3.50%  $\text{AsCl}_3$ , végül pedig a fennmaradó 9.24% valószínűleg 3.91% Na-t, 1.94% S-t és 3.40% O-t tartalmaz. Ez utóbbi közelebről már nem jellemezhető, s különböző bomlási termékek elegyének tekintendő.

A rubidiumarsenothiosulfat előállítására irányuló kísérletem eredményét tehát abban állapíthatom meg, hogy az arsen ily komplex só képzésére nem mutat hajlamosságot, mivel, ha ily só az oldatban csak átmenetileg is előállana, az alkohollal való elegyítéskor, mikor nagymennyiségű arsen-trisulfid keletkezik, — a kaliumsónak már előbb tanulmányozott bomlása alapján, joggal azt várhatnók, hogy a leváló anyag főtömege trithionsavas natrium és rubidiumból s ne rubidiumnatriumthiosulfatból álljon.

Habár caesiumkészítmény hiányában caesiummal nem kísérletezhettem, mégis éppen az előbbieik alapján, nagy valószínűséggel állíthatom, hogy arsenothiosulfatot nem képez.

A natriumra vonatkozólag ugyanezt mondhatjuk. Tömény natriumthiosulfat és sósavas arsen-trioxydoldat elegyét 2 C°-ra hűtve, hozzá ötszörös térfogatú 90%-os alkoholt öntöttem s az oldatban semminemű változást nem észleltem. A következő reakciók:

<sup>1</sup> L. Th an : A kísérleti chemia elemei. II., 917. lap és Math. Term. Értesítő. VII., 313—322. lap.



mint arról minőségileg meggyőződtem, se hidegen, se forraláskor nem mennek végbe. Első esetben, kristályos  $\text{As}_2\text{O}_3$ -t használtam; az oldat kémhatása gőzömbös maradt, másodizben frissen lecsapott s jól kimosott  $\text{As}_2\text{S}_3$ -al dolgoztam, de kénionok jelenlétét nitroprussidnatriummal kimutatni nem tudtam.

Bariumchlorid, arsenrichlorid és natriumthiosulfat tömény hűtött oldatainak elegyítése után, ötszörös térfogatú 90%-os alkohollal csak gyenge  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ -ból álló zavarodás keletkezik. Tekintve, hogy az utóbbi, alkoholban oldhatatlan, nagy valószínűséggel következtethetem, hogy a barium az oldatban bariumarsenothiosulfat alakjában maradt.

*A bismuth, antimon és arsen eddig tanulmányozott komplex thiosulfatjainak általános áttekintése.<sup>1</sup>*

Az alábbi összefoglalás hézagos voltának ellenére a következő általános következtetéseket vonhatom le:

E vegyületek létét és sajátosságait elsősorban a háromvegyértékű, s a komplex savmaradék alkotórészeként szereplő elemi gyök minősége befolyásolja, — mivel az eltérés nagyobb a Bi, Sb és As-nek ugyanazon fémmel létesített hasonló, — mint ugyanazon metalloidnak a különböző: Na, K, Rb, Cs és Ba fémekkel létesített hasonló vegyületei között.

A savmaradékokban levő metalloid atomsúlyának s egyben fémi tulajdonságainak csökkenésével, a komplexsók-képzésre való hajlamoság is csökken; a vegyületek bomlékonyabbak s erős alkoholban jobban oldhatók.

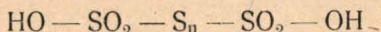
A Bi és Sb tartalmú komplex-sók oldhatósága a következő valószínűségi sorrendben fokozódik: K, Rb, Cs, Ba, végül Na-só.

	Na 23.05	K 39.15	Rb 85.5	Cs 132.9	Ba 137.4
Bi 208.5	$\text{Na}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ narancssárga kristályok; bomlékony.  50%-os alkohol jól oldja.	$\text{K}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ szalmasárga kris- tályok; előbbinél sokkal állandóbb, 50%-os alkoholban oldhatatlan.	$\text{Rb}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ sárga kristályok;  $\text{Rb}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ barna kristályok.  50%-os oldatban nehezen oldódnak.	$\text{Cs}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ sárga kristá- lyok;  előbbieknél ál- landóbb veg- yület.	$\text{Ba}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$ alakatlan por,  nagyon bom- lékony.
Sb 120.2	$\text{Na}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ ; csak oldatban.  50%-os alkohol igen jól oldja.	$\text{K}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ , fehér selymes kris- tályok;  50%-os alkohol nehezen oldja. A Bi vegyületnél bomlékonyabb.	$\text{Rb}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ , fehér selyemfényű kris- tályok.  50%-os alkohol ugyan kevésbé, de a K. vegyületnél jobban oldja.	$\text{Cs}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  létezése igen valószínű.	$\text{Ba}_3[\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$  alakatlan, a Bi vegyületnél bomléko- nyabb és old- hatóbb por.
As 75.0	vegyület nincs.	$\text{K}_3\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ , fehér alakatlan por.  50%-os alkohol elég jól, 90%-os nehezen oldja. Az előbbi vegyületnél bomlékonyabb.	vegyület nincs.	vegyület való- színűleg nincs.	$\text{Ba}_3[\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$  valószínűleg csak oldatban létezik.

<sup>1</sup> V. ö. O. Hauser: Über Wismuthalkalithiosulfate. Z. f. anorg. Chem., 35 (1903), 1–10. — Szilágyi Gy.: A komplex thiosulfatok; loc. cit.

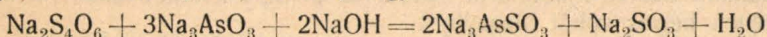
*A trithionsav szerkezeti képlete.*

A polythionsavak szerkezetére nézve Mendelejeff a következő:

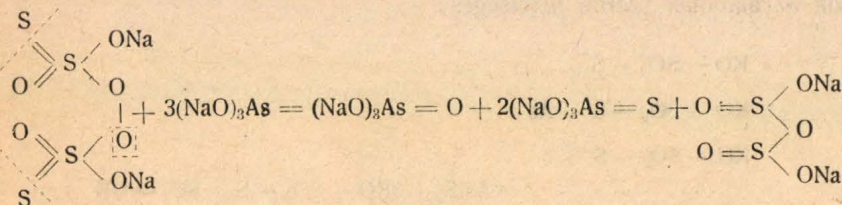


képletben állapodott meg, melynél  $n = 0, 1, 2, 3$  lehet, megfelelően a di-, tri-, tetra- és pentathionsavnak<sup>1</sup>

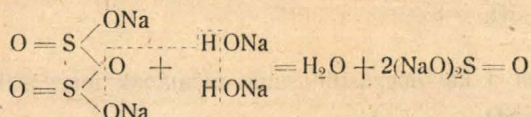
Guttman szerint<sup>2</sup> a natriumarsenit natriumtetrathionatra lúgos közegben főzésnél oly módon hat, hogy az alábbi:



egyenlet értelmében először is:



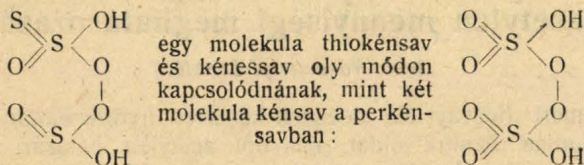
natriumarsenat, natriumsulfoxyarsenat és natriumpyrosulfit keletkezik s ez utóbbi a lúggal:



szerint natriumsulfitot és vizet létesít.

Állítása szerint a polythionsavaknak nem az addig általánosan használt „persulfid“ képlet felel meg  $\left( -\overset{\parallel}{\text{S}} - \text{S}_n - \overset{\parallel}{\text{S}} - \right)$ , hanem az említett reactióból kiindulva felveszi, hogy azokban egyes oxygenatomok „peroxyd“ kapcsolatban  $(-\text{O}-\text{O}-)$  vannak egymással. A tárgyalt folyamatnál pedig a „peroxydkötés“ egy „labilis“<sup>3</sup> oxygenatomja a natriumarsenit egy molekuláját arsenattá oxydálja, egyben a pyrosulfit következőképp sulfit keletkezésére ad alkalmat.

A trithionsavban Guttman nézete szerint:

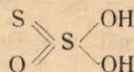


<sup>1</sup> L. Th an: A kísérleti chemia elemei. II., 871—878. lap.

<sup>2</sup> Berichte d deutsch. Chem. Ges.: Guttman: „Über die Reduktion der Tetrathionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit“ és más közlemények. 38. k. 1278. lap, 39 k. 509. lap, 40. k. 3614. lap, 41. k. 300. lap és 1650. lap.

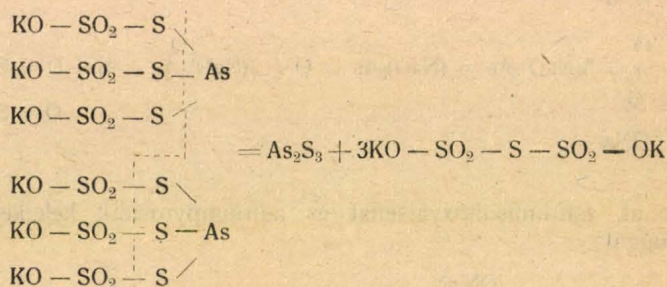
<sup>3</sup> A képletben  $\text{O}=\text{O}$ -el jelöltem.

A thiokénsavra meg kell jegyeznem, hogy szintén nem az általánosan használt és Bunte által<sup>1</sup> megállapított képletet, hanem az alábbi fogadja el:

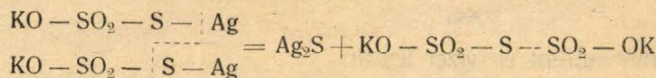


Anélkül, hogy az erre irányuló irodalom részletezésével ismétlésekbe bocsátkoznám, H. Baubigny,<sup>2</sup> J. E. Mackensie és H. Marschall<sup>3</sup> vizsgálataira utalok. Előbbi a di-, utóbbiak pedig a tetrathionátok „persulfid” képletének helyes voltát bizonyítják.

A kaliumarsenothiosulfát részletes vizsgálatánál bebizonyítottam, hogy az oldatban arsentrisulfidra és trithionsavas kaliumra bomlik; ami nyilván csak az alábbiak szerint lehetséges:



éppen úgy, mint a kaliumezüstthiosulfát oldatának forralásakor:<sup>4</sup>



Ezek alapján pedig a trithionsav szerkezetére nézve szintén a már eddig is általánosan használt „persulfid” képletet kell elfogadnunk.

<sup>1</sup> Ber. d. d. Chem. Ges., 7., 646. lap.

<sup>2</sup> Chem. Centralbl., 1910, II., 2062. lap.

<sup>3</sup> Chem. Centralbl., 1908, II., 1980. lap.

<sup>4</sup> T h a n: A kísérleti chemia elemei. II., 874. lap.

## Az Ilosvay-féle acetylen-kémszer felhasználása az acetylen mennyiségi meghatározására.

Irta: *Vásárhelyi László.*

A közismert Ilosvay féle acetylen-kémszer hydroxylaminchlorhydráttal redukált ammoniás réznitrát-oldat, melyből acetylen hatására élénk vörös színű rézacetylen válik le. A csapadék összetétele Treadwell és Blochmann szerint  $(\text{Cu}_2\text{C}_2\text{H}_2)\text{O}$ ,<sup>1</sup> K. A. Hoffmann<sup>2</sup> szerint a  $\text{Cu} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cu}$  képlettel fejezhető ki.

<sup>1</sup> Treadwell: Quant. Anal., VI. Aufl., Bd. II, 645. l.

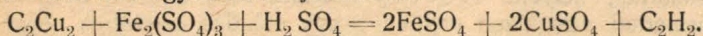
<sup>2</sup> K. A. Hoffmann: Lehrb. d. anorg. Experimentalchemie, 347. l.

Hempel<sup>1</sup> volt az első, aki a kémszert felhasználta az acetylen mennyiségének meghatározására, úgy, hogy a csapadékot savban oldotta, a rezet lúggal leválasztotta s mint cuprioxidot mérte.

Újabban H. Arnold, E. Möllney és F. Zimmermann<sup>2</sup> dolgoztak ki egy módszert, mely a világítógázban előforduló acetylen meghatározására is felhasználható. Az acetylentartalmú gázelegyet 3 liter űrtartalmú választótölcsérben néhány óra hosszat, körülbelül 20 cm<sup>3</sup> friss Ilosvay-féle kémszerrel rázták; a leváló csapadékot leszűrték, az oxydálás elkerülése végett hydroxylaminchlorhydrat-tartalmú vízzel kimosták, szűrőpapírral együtt, tégelyben tömény salétromsavval oxydálták, kiizzították és mint cuprioxidot mérték.

Hydrogénsulfid-tartalmú gáz esetében rézsutfáttal itatott és kiszáritott habkő-darabokon való átvezetéssel a hydrogénsulfidot előbb el kell távolítani. Némelykor a gázelegyet széndioxyddal kell hígítani, mert a levegő oxygenje a kémszerben levő rezet oxydálja. Így igen szép eredményeket értek el.

Richard, Willstätter és Ernst Maschmann<sup>3</sup> Ilosvay kémszerét acetylen-tartalmú gázelegyek térfogatos elemzésére használták fel, olymódon, hogy rézacetylennek ferrisó-oldatra való hatásakor képződő ferrosulfat mennyiségét határozzák meg tizednormál kaliumpermanganát-oldattal. A reactio következő egyenlettel fejezhető ki:



Tehát minden molekula acetylen két molekula ferrosulfat keletkezését eredményezi.

Ez a módszer is teljesen kielégítő eredményeket szolgáltatott, tehát a kémszert, melyet Ilosvay<sup>4</sup> 1899-ben ismertetett, az acetylen mennyiségi meghatározására is teljes sikerrel alkalmazható.

<sup>1</sup> Hempel: „Gasanalytische Methoden“, 4. Aufl. (1913), 208. l.

<sup>2</sup> Berichte, 53 (1920), 1034. l.

<sup>3</sup> Berichte, 53 (1920), 939. l.

<sup>4</sup> Berichte, 32, 2698 (1899).

## A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1920. évi október hó 26-án tartott 173. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jegyző: Plank Jenő.

Jelen van 83 tag és vendég.

Elnök üdvözli a megjelenteket, kifejezvé az reményét, hogy ezentúl zavartalanul megtarthatjuk üléseinket, felkéri Zechmeister Lászlót előadása megtartására, mely az *intermolekuláris atómcseréről* szól.<sup>1</sup> A nagy figyelemmel meghallgatott előadás után Konek Frigyes, Ilosvay Lajos és Vásárhelyi László néhány dologra vonatkozólag felvilágo-

sítást kértek az előadótól. — A tárgysorozat második pontja Zemplén Géza előadása: *Néhány glükozid és az amygdalin bomlásáról*.<sup>1</sup> Konek Frigyes megjegyzi, hogy önkényesnek találja a két amygdalin molekulát egyesítettnek feltételezni, de előadó megjegyzi hogy a kapott termék már oly nehezen oldható, hogy mást, mint mennyiségi összetételét megállapítani nem lehetett.

Elnök megköszöni az előadóknak a szép és érdekes előadásokat és az ülést berekeszti.

<sup>1</sup> Megjelenik a Magyar Chemiai Folyóiratban.

<sup>1</sup> Rövid kivonata megjelenik a Magyar Chemiai Folyóiratban.

### A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1920. évi november hó 30-án tartott 174. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jegyző: Plank Jenő.

Jelen van 126 tag és vendég.

Elnök az ülést megnyitja, üdvözli a nagyszámban megjelent tagokat és vendégeket és felkéri Mauthner Nándort „*A metadimetoxibenzaldehyd szintézise*“ című előadásának<sup>1</sup> meg-megtartására. Zemplén Géza hozzá-szólása után elnök bejelenti, hogy Putnok László előadása meg-tartásáról lemond azért, hogy módot nyújtson az átutazóban levő Hevesy Györgynek *higanyizotopokról foly-tatott kísérleteinek ismertetésére*. A szakosztály a változtatást tudomásul veszi és így a tárgysorozat második pontja elmarad; helyette Hevesy György ismerteti vizsgálatai eredmé-nyeit, melyekből arra következtet, hogy sikerült a higanynak egy izo-topját előállítania. Várhelyi László bizonyító erővel bíró szá-maadatok közlését kéri és egy felírt képlet helytelenségét bizonyítja. Elő-adó válaszában az izotopok fajsúlyára hivatkozik és a képletet módosítja. Ilosvay Lajos felemlíti, hogy elő-adó a poloniumsóiról mint ismert vegyületekről beszélt, holott tudomása szerint a polonium létezése is telje-sen bizonytalan. Hevesy megjegyzi,

<sup>1</sup> Megjelenik a Magyar Chemiai Folyó-iratban.

hogy Paneth előállította a polonium hydrogen vegyületét, de a közlemény még nem kerülhetett ide a rossz postaviszonyok miatt. Szilasi Jakab kérdi, vajjon az előadó kísérletei igazolják-e a higanyizotopiát.

A tárgysorozat 3. pontja Zechmeister László előadása: „*Néhány megjegyzés chemiai iparunk fejlődésének előfeltételeihez*“ címmel.<sup>1</sup> Az előadás előtt elnök megmagyarázza, mi vezette arra, hogy Zechmeister Lászlót feikérje ilyen irányú előadás megtartására. A mai viszonyok mellett nagyon kevesen tudják, miképpen áll a hazai chemiai ipar és a jelen gazdasági alakulás minő jövőt nyit annak. Időszerűnek tartotta, hogy szakember egy előadás keretében adjon felvilá-gosítást. Előadó rámutat a hazai iparra káros vámpolitikára és szállí-tási költségekre és arra az eredményre jut, hogy az előbb említett akadályok elhárítása esetén nyersanyagfeldol-gozó iparrá kell alakulnia.

Elnök az előadók fáradozását meg-köszönve ajánlja, hogy miután decem-ber hó utolsó keddje karácsony és újév közé esik, a legközelebbi szak-ülést december hó 21-én tartsuk meg. A szakosztály beleegyezik a változ-tatásba és elnök az ülést berekeszti.

<sup>1</sup> Megjelenik a Magyar Chemiai Folyó-iratban.

### A Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1920. évi december hó 21-én tartott 175. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jegyző: Plank Jenő.

Jelen van 32 tag és vendég.

Elnök az ülést megnyitja és felkéri Putnok Lászlót: *Mágneshatás passivitás* c. előadásának megtartá-sára. Utána Zsiony Viktor a kísér-letek végrehajtására vonatkozólag kért néhány felvilágosítást az előadótól. A második előadást Plank Jenő

tartotta: *A methylchlorid oldatóságáról*.

Elnök bejelenti, hogy a meghívók nagy előállítási költsége és a posta-díjak felemelése miatt, ezentúl csak szakosztályi tagok kapnak meghívót; akik most nem kapnak meghívót, de igényt tartanak rá, jelentsék ezt be az elnöknek vagy a szakosztályi jegyzőnek.

## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
- rendes,
  - rendkívüli és
  - vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
- Más szakosztály tagjai,
  - Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- Az osztályüléseken jelen lehetnek,
  - Az aktív és passzív választási jog,
  - Előadásokat tarthatnak,
  - Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
  - A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. *b)* és *e)* pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

## Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1961 MAJ 2 1971

## Mondanivalók.

**1. A Magyar Chemiai Folyóirat** 26. évfolyamának 10—12. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző hosszú betegsége miatt, elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőműszerek“ című munkája; a munka most már kész és a hátralékos néhány ívet elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

2009 SZEPT 14

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, a ki a természettudományok iránt érdeklődik s a kit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 40 korona, Budapesten 50 korona, a mely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **A kik nem lehetnek rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 50 koronáért kapják.** — A Pótfüzetek díja 10 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 50 kor. — A Chemiai Folyóirat évi díja tagoknak és előfizetőknek 30 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja 20 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja 20 kor. — **Alapítványok: örökítő tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 1000 kor., vidékitől 800 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 2000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 1000 korona, az Állattani Közleményekre 400 korona, a Botanikai Közleményekre 400 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 600 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzetait. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.