

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXII. ÉVFOLYAM 1926.

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

1927.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXII. évfolyam 1926.

TARTALOM.

	Oldal
Bakonyi István: Kísérletek az acetonaethylalkoholos erjedés elméletéhez... ..	29
— Versuche zur Theorie des acetonaethylalkoholischen Gärung	32
Brummer Ernő: Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről. II.	33
— Gesetzmässigkeit in den Wirkungen der elektromagnetischen Wellen. II. Die aktiven Wellenlängen	37
Buzágh Aladár: Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidoldatainak szerkezetéről 8 és	17
— Über die Konstitution der Kolloiden Lösungen der Erdalkal karbonate	22
— Könyvismertetés... ..	126
Cholnoky László: Lásd (siehe) Zechmeister... ..	97
Endrédy Endre: Adatok a borkősav és a káliumhidrotartrát acidmetriás meghatározásához... ..	107
— Beiträge zur acidmetrischen Bestimmung der Weinsäure und des Weinstein	112
Gedeon Tihámér: Egy új laboratóriumi izzítókemence... ..	6
— Ein neuer Glühofen für Laboratorien	7
Hosvay Lajos: A Magyar Chemiai Folyóirat 32. évfolyamának útraindítása alkalmából	1
— Aufruf an die Mitarbeiter... ..	1
Józsa István: A nikkeltalizátorok hatófelületének befolyása az olajok hidrogénezésének gyorsaságára	38
— Einfluss der aktiven Fläche verschiedener Nickelkatalysatoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit fetter Öle	45
Maucha Rezső: A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról... .. 72 és	81
— Teichdüngungsfrage und ihre Fortschritte	85
Mauthner Nándor: Az oxidivarin szintézise... ..	113
— Synthese des Oxydivarins... ..	116

	Oldal
Mauthner Nándor: Az iridinsav szintézise	117
— Synthese der Iridinsäure	122
Millner Tivadar: A szénoxid photochemiai oxidációja ...	122
— Photochemische Oxidation des Kohlenoxids	125
Náray-Szabó István: Egyszerű potenciométer	2
— Ein einfaches Potentiometer	6
— Diffúziós oxigénelektrod	57 és 65
— Diffusions-Sauerstoffelektrode	69
Plank Jenő: Carbonylsulfid mennyiségi meghatározása ...	85
— Bestimmung des Kohlenoxisulfids	87
— Gázok belső surlódásának meghatározása	102
— Bestimmung der inneren Reibung von Gasen	106
— Tudósítás a szakosztály üléseiről	125
Sass Lóránt: Kritikai megjegyzések a mangánmeghatározási módszerekre, különös tekintettel az acélelemzésekre ...	24
— Kritische Bemerkungen zu den Manganbestimmungsmethoden, besonders bei Stahlanalysen	29
Schay Géza: Az zsírállandók összefüggéseiről	49
— Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten	52
— Lásd (siehe) Schwicker	
Schwicker Alfréd és Schay Géza: Brómozott zsírok törésmutatója	53
— Über die Refraction bromierter Fette	55
Stitz János: A tetracarbonimid a nitrogéntartalmú talajban ...	46
— Tetracarbonimid in N-haltigen Böden	48
Szolnoki Imre: Mikrochemiai elemzés nephelometerrel ..	55
— Mikrochemische Analyse mit Nephelometer	57
Vavrinecz Gábor: Kristályos szőlőcukornak nádcukorból való kicsinybeni előállítására szolgáló módszer javítása ...	70
— Verbesserung der Laboratoriumsmethode zur Darstellung kristallinischer Glykose aus Saccharose	72
— Az első magyarországi pisanit	88
— Das erste Pisanit aus Ungarn	95
Windisch Rikárd: Apró közlemények	95
Zechmeister László és Cholnoky László: A paprika carotinjáról	97
— Über das Paprika-Carotin	107

BIBLIOGRAFIÁK
KÖZPONTJÁT

#125

⁸
~~1934~~
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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. JANUÁR

XXXII. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

BUDAPEST

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

1926.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Ilosvay Lajos</i> dr.: A Magyar Chemiai Folyóirat 32. évfolyamának útra-indítása alkalmából	1
— Aufruf an die Mitarbeiter (nur ungarisch)	1
<i>Náray-Szabó István</i> dr.: Egyszerű potentiometer	2
— Ein Einfaches Potentiometer	6
<i>Gedeon Tihamér</i> : Egy új laboratóriumi izzítókemence	6
— Ein neuer Glühofen für Laboratorien	7
<i>Buzágh Aladár</i> dr.: Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidadatainak szerkezetéről	8

Munkatársainkhoz!

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

Minden kéziratához mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. JANUÁR

1. FÜZET.

A Magyar Chemiai Folyóirat 32. évfolyamának útra- indítása alkalmából.

Valamely ország lakosságának érdeklődését a tudományok haladása iránt, elég híven tükrözi vissza tudományos irodalmának állapota. Hazánknak már megvolt két egyeteme, amikor szükségét érezték chemia szaklap alapításának. 1882-ben néhai F a b i n y i R u d o l f, a Ferenc József-tudományegyetemen a chemia professzora, indította meg a „Vegyteni Lapok“-at, melyet 1888-ban, kellő támogatás hiánya miatt, kénytelen volt beszüntetni. 1895-ig nélkülöztünk olyan folyóiratot, amely kisebb megfigyeléseket, kutatások eredményét, a chemia terén történt felfedezésekről értesítéseket közölt volna. Ekkor közszükséget kívánt kielégíteni a Than Károly nevéhez fűződő Magyar Chemiai Folyóirat megindítása, melynek kiadását aláírások útján sikerült biztosítani. De a sikernek még értékesebb záloga volt, hogy a Természettudományi Társulat, anyagi zavarok esetére, kilátásba helyezte segítségét.

Az 1901-ben alapított „Vegy Ipar“ nem volt, a később létesített „Vegyészeti Lapok“ és a „Magyar Chemikusok Lapja“ nem akart versenytársra lenni a tisztán tudományos célokat szolgáló „Magyar Chemiai Folyóirat“-nak. Ámbár a Magyar Chemiai Folyóirat iránt, megindításának első évétől kezdve, nem nagy érdeklődés mutatkozott: mégis szerkesztői sohasem csüggedtek el, mert lehetetlennek tartották, hogy ez a folyóirat is, mely a chemiai ismeretek fejlesztése és terjesztése körül érdemek szerzésére törekszik, szintén megszüntetésre legyen ítélve.

A Magyar Chemiai Folyóirat megjelentetésének és fenntartásának kezdetben nem is voltak akadályai; sőt azután, hogy mellékletei a csak magyarul tudók tanulmányait megkönnyítették, előfizetőinek száma örvendetesen megsaporodott. A világháború kitörésekor eszünkbe sem jutott azzal foglalkozni, hogy ez a rettenetes csapás hatással lehet a Magyar Chemiai Folyóirat sorsára is, noha éreztük, hogy a munkatársak érdeklődése kezdi eleveenségét elveszíteni. A helyzet akkor vált aggasztóvá, amikor a háború-okozta lelki elernyedéshez az egyre növekedő gazdasági pangás is hozzájárult. Hajlandók voltunk azt hinni, hogy a Folyóirat terjedelmének korlátozása átsegít bennünket a háborúnak tulajdonított nehézségeken és mihelyt megtaláljuk a papíros árának és a nyomtatás költségeinek fedezetét, a Folyóirat megjelentetésében beállott akadályok elenyésznek és rövidesen a békebeli állapot tér vissza.

Sajnos, a békekötés feltételeinek reánk erőszakolt elfogadása után, ma, a hatodik évben is, hátraléokban vagyunk még egy évfolyammal és ami legelkedvetlenítőbb, nem azért, mert nincs papíros, terhes a nyomdaköltség, vagy megcsappant érdemes szerkesztőnk kedve a magára vállalt kötelességek becsületes elvégzésére, hanem azért, mert a szerkesztőnek nem áll rendelkezésére

közlésre való elégséges kézirat. Ez a baj már nem gazdaságú s ha akarjuk, segíthetünk is rajta. Való, hogy még távol vagyunk a sokszor gáncsolt békebeli állapottól: mindazonáltal azok az akadályok, amelyek a chemiát űzők munkásságát megbénították, az útból már eltűntek, vagy legalább is eltűnőfélben vannak. Tapasztaljuk, hogy a tudományok előbbrevitelének fáradhatatlan segítője, a vallás- és közoktatásügyi miniszter úr, minden tőle telhetőt elkövet, hogy a chemiai laboratóriumok minél jobban teljesíthessék rendeltetésüket: most rajtunk a sor meggyőzni az országot arról, hogy az a tudományos irodalmi szerv, amely hivatva van a magyar vegyészek munkásságáról tájékoztatni, erőteljesen fejlődjék és el ne csökevényesedjék. Bizakodó reménységgel nézek a Magyar Chemiai Folyóirat jövője elé, mert nem tudom elképzelni, hogy öt egyetem, néhány főiskola és akadémia, több jól felszerelt állami és községi laboratórium vezetői és munkásai egy harmincegyéves szaklapot elejtsenek csak azért, hogy egy új vállalat kétes kimenetelű próbálkozására adjanak alkalmat.

Dr. Ilosvay Lajos.

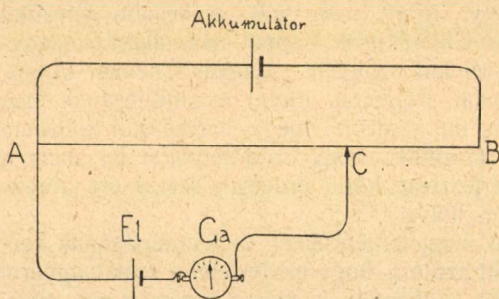
Egyszerű potenciométer.¹

Náray-Szabó István-tól.

Fizikai, chemiai és biológiai vizsgálatoknál gyakran kell elektromotoros erőt (potenciálkülönbséget) mérni. Különösen két gyakorlati eset érdekli a chemikust: a hidrogénionkoncentráció, illetőleg p_H mérése és a potenciometriás titrálás; mindkét esetben galvánelem elektromotoros erejének a mérésére vezetjük vissza a meghatározást.

Elektromotoros erő (röviden *EME*) mérésére a legalkalmasabb mód a Poggenдорff kompenzációs eljárása. Ennek alapelve az, hogy a mérendő *EME*-vel szembekepcsolunk egy változtatható *EME*-t; ha ez ugyanakkora, mint a mérendő *EME*, utóbbinak az áramkörében megszűnik az áram, a bekapcsolt áramjelző műszer tehát nulla helyzetben marad. A szembekepcsoló *EME*-t azután normálelemmel való összehasonlítás útján határozzuk meg. A kapcsolás vázlatja a következő (l. az 1. ábrát):

AB egyenletes keresztmetszetű mérődrót; ennek két pontja között fennálló potenciálkülönbség az Ohm-törvény értelmében a két pont közötti drótdarab hosszúságával arányos. Állandó *EME*-t, pl. akkumulátort kapcsolva a mérődrót végpontjaira, *A* és *B* között állandó potenciálkülönbséget állítunk elő. A mérendő *EI* elem egyik sarkát a mérődrót *A* végpontjához kapcsoljuk, a másikat *Ga* galvanoszkópon (vagy más áramjelző műszeren,



1. ábra.

¹ Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1926. évi január-hó 26-án tartott 209-ik ülésén.

pl. kapillárelektrométeren) át a csúsztatható kontaktussal kötjük össze. Az *AB* mérődróton kívül minden összekötődrót nulla ellenállású.

Ebben az összeállításban a *C* kontaktust addig csúsztatjuk ide-oda, míg a *Ga* műszer árammentességet nem jelez. Ilyenkor tehát az *AEIGaC* darabon a potenciálesés ugyanannyi, mint az *AC* darabon, vagyis az *E* elem *EME*-je arányos *AC* hosszúsággal, amelyet a mérődrót mellé helyezett besztáson leolvashatunk. Most ugyanezt a mérést elvégezzük ismert *EME*-jű normálemmel; a kompenzációt elérjük valamely *D* pontban, a normálem *EME*-je arányos *AD* hosszúsággal. Az *E* elem *EME*-je tehát úgy aránylik a normáleméhez, mint az *AC* hosszúság az *AD*-hez:

$$E : E_n = AC : AD$$

$$E = \frac{AC}{AD} E_n$$

Megjegyzendő, hogy a mérendő elem egyik sarkát nem kell éppen a mérődrót egyik végéhez kötni, a mérődrót bármely pontjához kapcsolhatjuk; természetesen mindig a két sarok közötti távolság arányos a potenciál-esséssel.

Ilymódon természetesen nem mérhetünk nagyobb *EME*-t, mint amekkora az akkumulátoré, vagyis körülbelül 2 volt; erre azonban galvánelemeknél rendszerint nincs is szükség.

A mérés pontossága a mérődrót hosszától és egyenletességétől, továbbá az áramjelző műszer érzékenységétől függ. Megfelelően érzékeny áramjelzővel annál pontosabban mérhető az *EME*, minél hosszabb a mérődrót. Így pl. 2 méter hosszú mérődrót esetén, ha akkumulátort kapcsolunk a végpontjaira, 1 mm hosszúság 1 millivoltnak felel meg; a mm törtrészei még elég jól megbecsülhetők. Ilyen hosszú mérődróttal dolgozni csak úgy lehet, ha hengerre, csévéljük fel. Az ilyen, Kohlrausch szerkesztette műszer azonban a rajta levő négy csúszó kontaktus miatt igen könnyen felmondja a szolgálatot és sok bosszúságot okoz.

Lehet a mérődrótot pontosan hitelesített ellenállás-sorozatokkal is helyettesíteni; így nagy pontosság érhető el, de az ilyen műszerek, az ú. n. kompenzátorok (pl. a Feussner-, Diesselhorst- vagy Raps-féle) igen drágák, áruk 400 dolláron felül kezdődik.

Hazánkban különösen talajvizsgálati célokra fontos a p_H meghatározása. Az erre a célra szolgáló készülékek drágák és részben nehezen kezelhetők lévén, szakkörök óhajtására olyan műszert iparkodtam szerkeszteni, amely egyszerű, olcsó, könnyen kezelhető és elegendően pontos. A szükségesnél nagyobb pontosságra való törekvés fölöslegesen drágítaná a műszert.

A talaj p_H -jának a meghatározásánál rendszerint úgy járunk el, hogy előállítunk egy talajoldat-chinhidronelektrodot és ezt normál chinhidronelektroddal kombináljuk. Ha az így összeállított galvánelem *EME*-je szobahőfokon *E*, akkor a talajoldat p_H -ját a következő képlet adja meg:

$$p_H = 2.04 + \frac{E}{0.058} \text{ volt.}$$

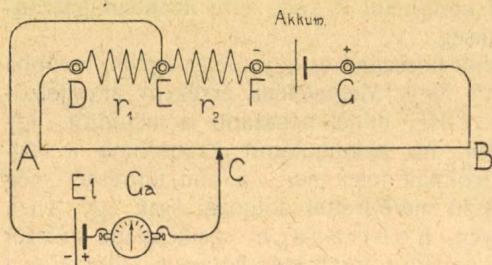
Ebből az egyenletből azt látjuk, hogy ha *E* értéke 1 millivolttal megváltozik, ez a p_H értékét 0.017-tel változtatja meg. Ha tehát 0.2 millivolt pontossággal határozzuk meg az *E*-t, ± 0.003 pontossággal kapjuk meg a

p_H -t, amelyet egyébként sohasem szoktak 0·01-nél pontosabban megadni. A kívánt célra tehát teljesen elegendő, ha műszerünk hibája kisebb, mint $\pm 0\cdot2$ millivolt.

Hogy a hosszú mérődrót kellemetlenségét és a számos csúszó kontaktust elkerüljem, a Crompton-féle potenciométeren alkalmazott elvet használtam fel. Ez abban áll, hogy a mérődrótnak csak egy részét feszítjük ki és látjuk el beosztással, a többit pedig ezzel sorba kapcsoljuk a kifeszített darabbal tökéletesen egyenlő és külön-külön kontaktussal ellátott ellenállástercek alakjában. (L. a 2. rajzot.)

Ezen a rajzon A és B a kifeszített (500 mm hosszú) mérődrót végpontjai, C a csúszó kontaktus, melynek állása a mérődrót alatt levő milliméter-osztályzaton olvasható; r_1 és r_2 az AB mérődróttal teljesen egyenlő ellenállások, D, E, F, G szorítócsavarok. (Az AD, BG vezeték, továbbá az akkumulátor és a mérendő galvánelem bekapcsolására szolgáló drótok ellenállása gyakorlatilag nulla kell hogy legyen.)

Mérésnél az akkumulátor — sarkát az F , a $+$ sarkát pedig a G szorítóhoz kapcsoljuk. Így ugyanazt érjük el, mintha 1500 mm hosszú mérődrótot használnánk. A mérendő elem $+$ sarkát áramjelző műszeren



2. ábra.

át a csúszó kontaktus szorítójához kötjük, amely hajlítható kábellel egy fix szorítóhoz kapcsolódik; a negatív sarkot a mérendő EME nagysága szerint a D, E vagy F szorítóhoz kapcsoljuk. Az akkumulátor EME -je t. i. körülbelül 2·05 volt, ennyi a feszültségesés F -től G -ig, a kifeszített mérődrót egyharmada lévén az összes ellenállásnak, ezen a feszültségesés

$2\cdot05/3 = 0\cdot68$ volt, legfőlegb ennyit tudunk tehát magán a mérődróton kompenzálni.

Ha a mérendő EME kisebb 0·68 voltnál, akkor a negatív sarkot a D szorítóhoz kötjük. Ennél nagyobb EME -t egészen 1·36 voltig úgy mérünk, hogy a negatív sarkot az E szorítóhoz kapcsoljuk; ilyenkor a mérődróton leolvasott értékhez 500-at hozzá kell adni. Még nagyobb, 1·36—2·05 volt mérésénél a negatív sark az F kontaktushoz jön; ebben az esetben 1000-et adunk a leolvasott értékhez.

A számítás menete igen egyszerű. Tegyük fel pl., hogy az F és G -hez akkumulátort kapcsolva, Weston-normálemet akarunk kompenzálni; ezt 750 körül érjük el, ezért itt kezdjük a mérést, nehogy a normálemet erősen megterheljük. A Weston-elem negatív sarkát tehát az E ponthoz kötjük és a csúszó kontaktust 250-re állítva kezdjük a mérést. A kompenzációt elérjük pl. 249·2 osztályrésznél; ehhez adunk 500-at, az akkumulátor 1500 osztályrészen át van zárva, tehát

$$E_{\text{Weston}} : E_{\text{akkum.}} = 749\cdot2 : 1500$$

$$\text{ebből } E_{\text{akkum.}} = \frac{1500 \cdot 1\cdot0189}{749\cdot2} = 2\cdot039 \text{ volt}$$

Talajoldatból chinhidronelektróddal kombinált elemet kompenzálunk ezután; ennek EME -je sohasem nagyobb, mint 0,68 volt, tehát a negatív sarkát a D ponthoz kapcsoljuk. A kompenzációt elértük pl. 236,7 osztályrésznél. A normálem EME -je úgy aránylik a talaj eleméhez, mint a kompenzációnál leolvasott hosszúságok, tehát

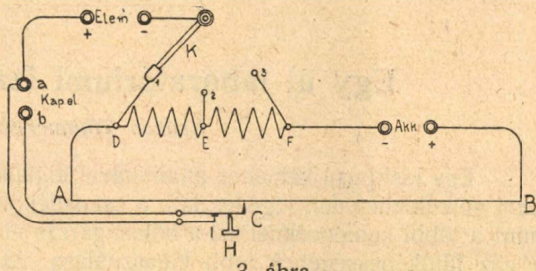
$$E_{\text{Weston}} : E_{\text{talajel.}} = 749,2 : 236,7$$

$$E_{\text{talajel.}} = \frac{1,0189 \cdot 236,7}{749,2} = 0,3214 \text{ volt}$$

$$p_H = 2,04 + \frac{0,3214}{0,058} = 7,595$$

A műszer technikai kivitelénél a csúszó kontaktus ebonitból készült tologkán van elhelyezve és nem érintkezik állandóan a mérődróttal, csak akkor, ha egy gombot lenyomunk és ezáltal eleresztjük a kontaktus rugóját. Így az ide-oda tologatásnál nem kopik a mérődrót, ami által a keresztmetszete megváltoznék. A mérődrót 0,3 mm átmérőjű kruppinhuzal, melyből 500 mm ellenállása kb. 8 ohm.

Áramjelző műszernek gyakran használatos kapillárelektrométer; ennek használaton kívül állandóan rövidre zárva kell lennie. Erre külön telegráfkulcsot kellene használni, ami a mérésnél kényelmetlen. Ezért Di Gleria kollégám tanácsára a külön telegráfkulcs használatát, úgy kerültük el, hogy ezt a berendezést magába a csúsztatható kontaktus tologkájába helyeztük. (L. a 3. rajzot.)



3. ábra.

A csúsztatható kontaktus rugója rendes helyzetében az I csúcshoz ér; ez hajlítható kábellel az a szorítóhoz, a rugó maga pedig a b szorítóhoz van levezetve, ezekhez kapcsoljuk a kapillárelektrométert, amely ilyen módon rövidre van zárva. Ha a H gombot lenyomjuk, I -nél megszakad az összeköttetés, viszont a C él érintkezésbe jut a mérődróttal, így tehát a kapillárelektrométer bekapcsolódik a mérendő elem áramkörébe. Természetesen ilyen elrendezés mellett is használhatunk más áramjelzőt, pl. érzékeny galvanoszópot, mert ezt magábanvéve mindenkor rövidre lehet zárni.

Kényelmesebb átkapcsolás végett olyan műszer is készül, amelynél az elem negatív sarkát tetszés szerint állíthatjuk be K karral D , E vagy F pontokhoz vezető 1, 2, 3 gombokra. Ez a változtatás kevéssel növeli a műszer árát.

Jelenleg már több példány készült el a leirt potenciométerből, amelyek állandó használatban vannak és igen jól beváltak, mert kezelésük gyors és egyszerű, nem kényesek és nem romlanak.

A műszereket Uitz Henrik műegyetemi műszerész úr készíti igen szép kivitelben; ára egyszerű szorítókkal (átkapcsoló nélkül) 2.300,000 K, átkapcsolóval pedig 2.800,000 K.

Összefoglalás.

Galvánelemek elektromotoros erejének a mérésére olyan műszert szerkesztettem, mely lehetővé teszi az *EME* gyors mérését 0·2 millivolt pontossággal, kezelése egyszerű és ára az eddig használt készülékekénél sokkal olcsóbb.

Budapest, Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriuma, 1926.

Ein einfaches Potentiometer.

Da die zur *pH*-Bestimmung usw. nötige Messung der *EMK* bisher mit teureren Apparaten ausgeführt wurde, welche dabei auch umständliches Verfahren erfordern, hat Verfasser auf Wunsch von agrochemischen Fachkreisen ein einfaches und dabei völlig ausreichend genaues Potentiometer konstruiert. Dieses besteht — nach *Crompton's* Prinzip — aus einem mit zwei genau gleichen Widerständen verlängerten Messdraht mit verschiebbarem Kontakt. Die erreichbare Messgenauigkeit beträgt ca 0·2 Millivolt; der Preis eines Apparates 30 bis 40 Dollars. — Einzelheiten siehe aus dem Originaltext.

St. v. Náray-Szabó.

Egy új laboratóriumi izzítókemence.

Gedeon Tihamér-től.

Egy kistípusú kemence analitikával foglalkozó laboratóriumokban majdnem nélkülözhetetlen segédeszköz a csapadékok alapos kiizzítására. Lényege, mint a többi kemencéknél is, a hőkisugárzás minimálisra csökkentése, ezáltal a gáz fűtőképességének jobb kihasználása. Az általam szerkesztett új típusnak előnye a többi kemencék fölött az egyszerűség és könnyű kezelhetőség. Nem speciális célokra szolgál, hanem mindennapi laboratóriumi használatra készült.

A kemence 10 cm magas, 8 cm átmérőjű, belül kúpos chamottebéléssel, kívül azbesztkabukolattal van ellátva. A közöttük levő teret hőszigetelő magnezitpor tölti ki. A kúposan kiképzett chamottebélés alkalmas teszi a különböző méretű tégelyek befogadására. A chamottebélésen három hosszanti borda húzódik végig, melyek a tégely alátámasztására szolgálnak. A kemencéhez tartozik még egy 10 cm magas kürtövel ellátott fődő is.

A kemence üzembehelyezéséhez bármely jól égő *Bunsen*-lámpa alkalmas. A lámpának tökéletesen kell működni, szintelen fűvólángot szolgáltatni.

Az izzítás megkezdése úgy történik, hogy a *Bunsen*-égyő levegőnyílását elzárva, majd a gázt meggyújtva a lámpát a kemence alsó nyílásába helyezzük úgy, hogy a lámpa csőve néhány milliméternyire a kemencébe benyúljon. Ezután behelyezve a tégelyt, a lámpa levegőbeeresztő nyílásait lassan kinyitjuk, mindaddig, míg a rendes jó *Bunsen*-lángot elértük. Csapadékok kiizzításához 5—10 perc elegendő, amit egyszerű *Bunsen*-lámpával kemence nélkül nem lehet elérni. E tekintetben egyenlő értékű a jó fújtatólámpával, de kezelése ennél sokkal egyszerűbb és kényelmesebb.

A kemence előmelegítésére gáz külön nem fogy, amennyiben ha tégely nélkül ég benne a gázláng, a kemence föl sem melegszik. Izzítás után a

lámpát eloltva, a tégely benne lassan hül le, miáltal az elrepedés veszélye a minimumra csökken.

A kemence izzíthatása fokozható a chamottekürtő föltevése által.

A kemencében izzított anyag az oxidációtól nincs elzárva, amennyiben pl. egy rézpénz rövid izzítás után mint oxid marad vissza. Természetesen az oxidáció nagy mértékben késleltethető a kürtő feltevése, avagy tégelyfedő alkalmazása által.

A kemencében elérhető hőfok, körülbelül 3000 kalória fűtőértékű gáz esetében 1150 C°. Az üzemben lévő és kürtővel felszerelt kemencében a CO₂ egyrésze disszociál és a kürtő fölött megjelenik a CO kékes lángja.

A kemence a belső erős izzás dacára kifelé alig sugároz ki némi hőt. Egy üzemben levő kemence kézzel bátran megfogható a megégetés veszedelme nélkül. Igen sokáig tartó izzításra természetesen a külső burok is jobban fölmelegszik, de 100 C° fölé így sem emelkedik a hőfoka.

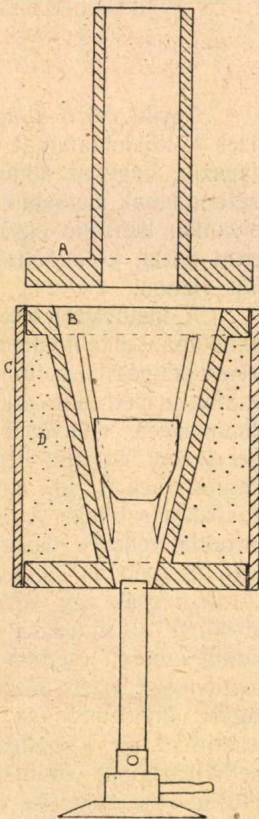
A kemencében a legkényesebb és legpontosabb izzítási műveletek elvégezhetők. A kemence összeállításához használt chamotte-alkatrészek 20-as Seger-kúpnak megfelelő hőnél (1530°) vannak kiégetve, izzítás közben nem változnak meg, nem repedeznek és róluk anyagi részecskék nem peregnek le.

Legintenzívebb izzítás akkor érhető el, ha a lámpa kék kúpja a tégely alatt körülbelül 1/2—1 cm távolságra van.

Használata analitikai célokra a fujtatólámpát teljesen fölöslegessé teszi.

A mellékelt rajzon a kemence összeállítása jól látható:

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| A. a chamottekürtő, | C. az azbesztkurkolat, |
| B. a kúpos chamottebélés, | D. a hőszigetelő magnezitpor. |



Ein neuer Glühofen für Labororien.

Es wird ein einfacher handlicher Glühofen beschrieben, welcher hauptsächlich zum Ausglühen von Niederschlägen vortrefflich verwendet werden kann. Der Tiegel wird im inneren, konisch ausgebildeten Teile eingestellt und ruht auf drei Kanten. Mit einem guten Bunsen-Brenner kann man auch mit schlechtem Leuchtgase (3000 Cal.) leicht 1000—1150° C erreichen und Niederschläge, welche stark erhitzt werden müssen, sind in 5—10 Minuten ausgeglüht.

In der Figur bedeutet A: Schornstein aus Schamotte, B: Schamotte-Einlage (konisch), C: Asbesthülle, D: Magnesitpulver.

T. Gedeon.

Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidadatainak szerkezetéről.¹

Buzágh Aladár-tól.

Egyik előző dolgozatomban² ismertettem az alkaliföldfémkarbonátok vizes kolloidadatainak egy egyszerű előállítási módját. Ez az eljárás azon alapszik, hogy az alkaliföldfémek metylszénsavas sói víz hatására könnyen szétbomlanak metylalkoholra, széndioxidra és egyszerű karbonátra. E reakció folyamán képződő egyszerű karbonát az esetben, ha a metylkarbonát teljesen tiszta, kolloidálisan dispergált állapotban marad az elbontáshoz használt vízben.

A metylszénsavas sók oly módon állíthatók elő, hogy abszolút metylalkoholban alkaliföldfénoxidot szuszpendálunk s ebbe a szuszpenzióba száraz széndioxidgázt vezetünk mindaddig, míg kristályos csapadékot nem kapunk. Oxidok helyett hidroxidok is alkalmazhatók, sőt tapasztalatom szerint ezeknek alkalmazása előnyösebb is, mert ezek metylalkoholos szuszpenziójában széndioxid hatására képződött metylkarbonátok sokkal tisztábbak, hidroxidmentesebbek s így az alkaliföldfémkarbonátok kolloidadatainak előállítására is alkalmasabbak. A kolloidoldat képződésének feltétele, hogy a metylkarbonát teljesen tiszta, oxid-, illetőleg hidroxidmentes legyen, mert ellenkező esetben az említett reakció lefolyása alkalmával a karbonát kicsapódik s annak csak egy része mint bikarbonát marad oldatban. Tiszta metylkarbonát alkalmazása esetében a megfelelő alkaliföldfémkarbonát kolloidoldata minden esetben létrejön, függetlenül attól, hogy az elbontáshoz mily mennyiségű vizet használunk. Azonban a képződött kolloidoldat tulajdonságai: koncentrációja, stabilitása, a karbonát diszperzitásfoka különböző aszerint, hogy a metylkarbonátot mily mennyiségű vízzel bontottuk el. A metylkarbonát elbontásához használt víz mennyiségére vonatkozólag empirikusan egy optimális érték állapítható meg, melynek alkalmazásával legelőnyösebb tulajdonságú sol állítható elő. Így pl. bariumkarbonátsol előállítására a következő eljárást találtam alkalmasnak. Frissen készült metylbariumkarbonátot, melyet bariumhidroxidoktahidráttal abszolút metylalkoholos szuszpenziójából állítottam elő, leszűrtem, abszolút metylalkohollal, majd éterral kimostam, vákuumban kiszáritottam. A metylkarbonátot kétszeres mennyiségű vízzel bontottam el, a reakció folyamán sűrű hab képződik, mely annak lezajlása után összeesik, sűrű péppé tömörül. A pépet 8-szoros mennyiségű vízzel ráztam össze, majd 48 óráig nyugodtan állni hagytam, mialatt peptizációs folyamat következtében létrejött a bariumkarbonát kolloidoldata. 48 óra múlva az oldatot az edény aljára gyülemllett csapadékról leöntöttem. Ez az oldat a bariumkarbonáton kívül bizonyos mennyiségű hidrokarbonátot és kb. 2% metylalkoholt tartalmaz. Minthogy vizsgálataim folyamán azt tapasztaltam, hogy az kis mennyiségű metylalkohol, melyet

¹ A kir. magy. Pázmány Péter tud.-egyet. II. sz. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztály 1926 január hó 26-án tartott 209-ik ülésén.

² Koll. Zeitschr., XXXVIII. 222 (1926). Magyar Chem. Folyóirat, XXXI. 70 (1926).

az ismertetett módon készült oldat tartalmaz, az oldat tulajdonságait észlelhető módon nem befolyásolja, a vizsgálataimhoz használt oldataim előkészítésénél a metylalkohol eltávolítására nem törekedtem. A hidrokarbonátnak eltávolítása azonban kívánatos volt azért, mert, mint az alábbiakban ismertetett vizsgálataimból kitűnik, az oldatok szerkezetének megállapításánál ez esetben sokkal egyszerűbb viszonyokkal állunk szemben. A hidrokarbonát kényelmesen és gyorsan elektrodialízissel távolítható el az oldatból. Dialízis alkalmával ügyelnünk kell azonban arra, hogy az csupán addig tartson, amíg az oldat fölös szénsavat tartalmaz. Minthogy az az időpont nem állapítható meg, amikor az oldatban a barium és a szénsav pontosan aequivalens mennyiségben van jelen, azért a dialízist beszüntettem akkor, amikor az oldat még csekély fölös szénsavat tartalmazott. E fölös szénsavat, illetőleg hidrokarbonátot, miután annak mennyiségét pontosan meghatároztam, számított mennyiségű bariumhidroxidoldattal alakítottam át bariumkarbonáttá. A dialízis azért nem volt elkerülhető, mert ha az oldatban levő összes hidrokarbonát barytvízzel lett volna eltávolítva, abban az esetben az oldat túlságosan főlhigult volna.

Az ilyen módon elkészített oldatokat jól záró és színültig megtöltött üvegekben 18 C° -os termosztátba helyeztem. 8—10 nap múlva az oldatokat 10 percig 2500 fordulattal centrifugáltam s ezeket használtam az alábbiakban ismertetett vizsgálataim céljaira.

Különböző készítésből származó oldatok koncentrációja, ha az előállításnak minden fázisát egyformán végezzük, közel egyenlő, kb. 3—3.5%, azonban egyéb tulajdonságaikban az oldatok teljesen individuálisok. Azonos koncentrációjú solok vezetőképessége, koagulálóképessége, stabilitása stb. egymástól teljesen különböző lehet.

Azok a solok, melyek fölös szénsavat nem tartalmaznak, vagyis amelyekben a fém és szénsav pontosan aequivalens mennyiségben van jelen, csaknem neutrális kémhatásúak, igen kis mértékben bázikusak. A hidrogénionok aktivitását elektrometrikus eljárással, hidrogénelektrod alkalmazásával határoztam meg. E méréseim szerint az oldatok OH' -ionkoncentrációja 10^{-6} normalitás körül ingadozik (I. tábl. 2. oszlop).

Minthogy az oldatok fajlagos vezetőképessége meglehetősen nagy, néhány 10^{-4} egység, melyből az OH -ionokra, azok kis koncentrációja miatt, igen kis rész esik, arra lehet következtetni, hogy a hidroxilionok más negatív töltésű ionok mellett csak alárendelt szerepet játszanak. Elektrolízis alkalmával az alkaliföldfémkarbonátok kolloidoldatai katodikus konvekciót szenvednek, vagyis a solrészecskék elektromos mezőben a negatív elektrod felé haladnak. U alakú csőben végezve az elektrolízist, az anodtérből a barium teljesen eltűnik, amiből az következik, hogy az oldatban bariumot tartalmazó, negatív töltésű ionok nincsenek. A pozitív töltésű ionokat pedig a kolloidionok és a bariumionok képezik.

Fenti megfontolás alapján számottevő negatív töltésű ionok csak karbonát- és bikarbonát-ionok lehetnek. Ezeknek az ionoknak koncentrációja közvetlenül nem határozható meg. Kielégítő pontossággal következő módon sikerült ezeknek az ionoknak koncentrációját meghatároznom. A vizsgált solok egy-egy részletét ultraszűrővel megsűrtem. E célra kolloidumos ultraszűrőket használtam, melyeket 3%-os kolloidumoldattal ismert módon készítettem. Használat előtt az ultraszűrők szűrőképességét kongovörössel ellenőriztem, majd a megszürendő sállal kiöblítettem. A szűrőre a süzendő

folyadék nagyobb mennyiségét (200—250 cm³-t) öntöttem s az ultraszűrletnek csak az első kisebb részletét, 15—20 cm³, használtam fel az analízishez. Ezáltal el volt kerülve, hogy az oldatban szűrés következtében beálló koncentrációnövekedés az intermicelláris folyadék összetételét észlelhető mértékben megváltoztatta volna. Minden vizsgált solból három különböző ultraszűrővel vettem szűrletmintát, melyeket mielőtt további vizsgálat alá vetettem volna, ultramikroszkóppal megvizsgáltam, nem tartalmaznak-e submikronokat. Az ily módon ellenőrzött szűrletekben konduktometrikus eljárással, lithiumsulfatoldat felhasználásával meghatároztam a barium mennyiségét. E végett az ultraszűrletek lemért mennyiségeit (10 cm³-t) tiszta sósavval meg-savanyítva, platinacsészében bepárologtam, majd a maradékot 10—12 cm³ vezetőképességgel vezetőképességmérő-edénybe öblítettem s végül 5 cm³ alkoholt elegyítettem hozzá. A vezetőképességtitrálást 1/20 normál lithiumsulfatoldattal végeztem. A reagens-oldatot kalibrált mikrobürettából adagoltam az edénybe. Mindenik részlet elegyítése után megmértem az oldat vezetőképességét. Az oldat vezetőképessége a reagens mennyiségével kis mértékben csökken az aequivalens pontig, majd a reagens egyenese mentén nő. A töréspont éles, úgy hogy ezzel az eljárással meghatározott értékek igen kielégítőek voltak. Az ultraszűrletek ily módon meghatározott bariumtartalmának értékei 10⁻³—10⁻⁴ normalitás között ingadoznak. (I. tábl. 3. oszlop.)

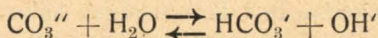
Ha a bariumtartalomnak ily módon meghatározott értékeit azonosnak vesszük a solban lévő bariumionok koncentrációjával, ami a fentiek alapján nagy megközelítéssel indokolt, akkor a karbonátion koncentrációját a bariumkarbonát oldékonysági szorzatából:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 19 \cdot 3 \cdot 10^{-10}$$

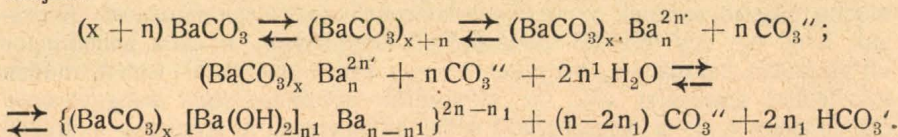
kiszámíthatjuk.

A karbonátionok koncentrációjának eképen számított értékeinek nagyságrendje 10⁻⁶, tehát a karbonát és a hidroxilionok koncentrációjának összege sem éri el a bariumionok koncentrációjának értékét. Ebből az következik, hogy a solban levő, főszerepet játszó, negatív töltésű ionok csakis a bikarbonátionok lehetnek, melyek a pozitív töltésű solrészecskének ellenionjaiként is tekintendők.

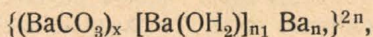
Mint hogy az oldatban a barium és a szénsav aequivalens mennyiségben van jelen, a bikarbonátionok csakis a karbonátionok hidrolízise következtében jöhetnek létre. A következő egyenlet szerint:



az oldatban ugyanannyi bikarbonátionnak kellene lenni, mint hidroxilionnak. A hidroxilionok koncentrációja azonban oly kicsi, hogy azt, tekintettel a rendszer meglehetősen nagy vezetőképességére, praktice elhanyagolhatónak tekinthetjük. Mithogy ezek alapján a rendszerben túlsúlyban lévő ionok csakis a hidrokarbonátionok lehetnek, az ionizált kolloidkomplexumok összetételét a következő disszociációs és hidrolitikus folyamattal magyarázhatjuk:

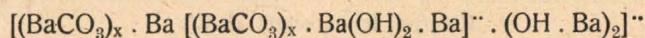


Minthogy a hidroxil- és karbonácionok összege az előző megfontolások alapján a hidrokarbonácionok koncentrációja mellett elhanyagolhatóan kicsi, azért $n = 2n_1$; ez alapon a kolloidkomplexumok képletét a következőkben írhatjuk:



amely komplexumhoz $2n_1$ hidrokarbonát mint ellenion tartozik.

Ha e képletben ez n_1 indexet elhagyjuk, akkor az így nyert képlet azoknak a molekulakomplexumnak összetételét jelképezi, melyekhez kéi-két bikarbonácion tartozik:



Ez a szimbólum az úgynevezett aequivalenskomplexumok átlagos összetételét fejezi ki. E képletben nincs kifejezésre juttatva a komplexumoknak valószínű víztartalma, ennek mennyiségi meghatározására vonatkozólag azonban kísérleti adat nem áll rendelkezésemre.

x értékét a következő módon számítottam ki. Ha a meghatározott egyszerű ionok, valamint a bariumionoknak megfelelő, azokkal tehát aequivalens hidrokarbonácionok által képviselt vezetőképességértéket, K' , levonjuk a sol vezetőképességértékéből, K , akkor a különbség, $K - K'$, megfelel a kolloid- és a nekik megfelelő hidrokarbonácionok vezetőképességének. Az ultraszűrletek vezetőképességét közvetlenül is meghatároztam, az így kapott értékek a számítottakkal kielégítően egyeznek. Ha a $10^3(K - K')$ értéket a kolloid-ionok és a hidrokarbonácionok aequivalens vezetőképességének összegével, $u_{\text{koll}} + u_{\text{HCO}_3}$, elosztjuk, a kapott érték, E , az aequivalenskomplexumok koncentrációjának kétszeresét és a hozzájuk tartozó bikarbonácionok koncentrációját jelenti. (I. tábl. 10. oszlop.)

A hidrokarbonácionok aequivalensvezetőképességének 25°C -ra vonatkozó értékét A. Hantsch kísérleti adataiból Walden¹ számította ki s ezt 43.8 -nek találta. Analóg mérésekkel, kaliumhidrokarbonoldat felhasználásával 18°C -on a hidrokarbonácionok aequivalens vezetőképesség-értékére vonatkozólag 37.8 egységet kaptam. A kolloidionok aequivalens vezetőképességét minden vizsgált oldatnál külön-külön meghatározott kataphoretikus vándorlássebességértékekből számítottam ki. A kataphoretikus vándorlási sebesség-méréseket az ismert Landsteiner-Pauli-féle készülékkel mértem meg. A sol felülrétegzése minden esetben a sollal azonos vezetőképességű bariumhidrokarbonátoldattal történt, melynek koncentrációját vezetőképességmérési sorozatból grafikus interpolációval állapítottam meg. A méréseket 110 voltos árammal végeztem; minthogy a folyadékoszlop hossza ismeretes, a vándorlási sebesség értéke, U Volt cm/sec kiszámítható volt. Ebből a Nernst-féle összefüggés, $U = u \cdot 1.036 \cdot 10^{-5}$, felhasználásával a kolloidionok aequivalens vezetőképessége, u_{koll} , kiszámítható. Az így kapott értékek 18°C -on r . ohm körül ingadoznak.

Az oldatok bariumkarbonát-tartalmából és az E értékekből az aequivalenskomplexumok képletében szereplő x értékek, vagyis a bariumkarbonát molekulaszámai is kiszámíthatók. E végett az oldatok bariumkarbonát-koncentrációjából az iondispersállapotban lévőnek tekintett barium koncentrációját, továbbá a kolloidionokhoz tartozó hidrokarbonácionok koncentrációját levon-

¹ P. Walden: Das Leitvermögen der Lösungen. II. Teil. 98.

tam s az így kapott értéket, amely megfelel a kolloidállapotban lévő bariumkarbonát koncentrációjának, E értékével elosztottam. A táblázatban feltüntetett x értékek kikerekített számok.

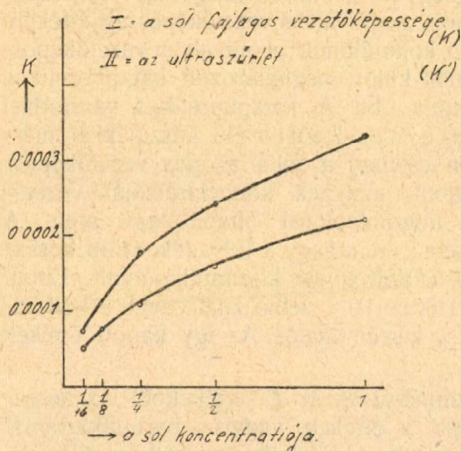
Az I. táblázatban összefoglalt adatok literenkint 24·983 g $BaCO_3$ -t ($126\cdot56 \cdot 10^{-3}$ mol) tartalmazó solra vonatkoznak, melyet különböző hígításban vizsgáltam. A bariumkarbonát disperzitásfokát Zsigmondy-féle ultramikroszkóppal határoztam meg.

I. táblázat.

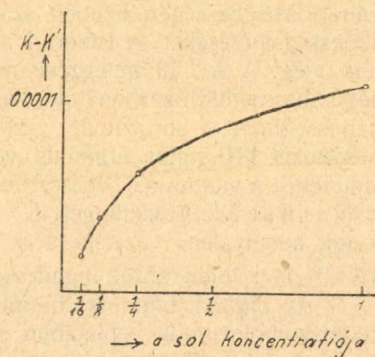
Az eredeti sol $BaCO_3$ -tartalma $126\cdot56 \cdot 10^{-3}$ mol. A szemcsék átmérője 87μ .
Kísérleti hőmérséklet $18^\circ C$.

Hígítás	$C_{OH} \cdot 10^7$	$C_{Ba} \cdot 10^3$	$CCO_3 \cdot 10^6$	$K \cdot 10^4$	$K' \cdot 10^4$		$(K-K') \cdot 10^4$	u_{koll}	$E \cdot 10^3$
					meghatározott	számított			
1	3·9	1·21	1·58	3·382	2·236	2·244	1·138	17·0	2·07
$\frac{1}{2}$	4·3	0·9	2·14	2·438	1·669	1·671	0·767	18·2	1·37
$\frac{1}{4}$	4·7	0·65	2·97	1·832	1·222	1·206	0·626	19·8	1·08
$\frac{1}{8}$	5·1	0·45	4·28	1·218	0·817	0·835	0·383	19·0	0·67
$\frac{1}{16}$	5·8	0·32	6·02	0·787	0·589	0·593	0·194	22·0	0·32

Amint az I. táblázatban összefoglalt adatokból és még inkább az I. ábrán feltüntetett görbe alakjából látható, a sol vezetőképessége a hígí-



1. ábra.



2. ábra.

tással relative növekszik. Az 1. ábrán fel van tüntetve a solban lévő barium- és hozzájuk tartozó bikarbonátonok vezetőképességének változása is. E

grafikus ábrázolásból látható, hogy a sol vezetőképességének nagy részét a kolloid- és a velük aequivalens hidrokarbonátionok vezetőképessége képezi. Az utóbbi, vagyis $K-K'$ értéke hígítással relative szintén növekszik (2. ábra). Ez a jelenség szoros kapcsolatban van a komplexumoknak a hígítás következtében beálló változásával. A kolloidkomplexumok grammaequivalenseinek száma, E , relative ugyancsak növekszik a hígítással, amint ez E/C viszony értékeiből látható. (4. ábra.)

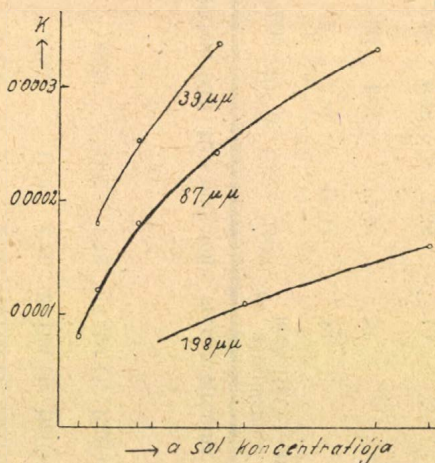
II. táblázat.

I. sol.

Hígítás	$10^2 E/C$	Komplex-képlet
1	1·64	$120 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{Ba}''/2\text{HCO}_3'$
$\frac{1}{2}$	2·16	$88 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{Ba}''/2\text{HCO}_3'$
$\frac{1}{4}$	3·41	$53 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{Ba}''/2\text{HCO}_3'$
$\frac{1}{8}$	4·23	$44 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{Ba}''/2\text{HCO}_3'$
$\frac{1}{16}$	(4·04)	$43 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{Ba}''/2\text{HCO}_3'$

E/C viszonyban szereplő C a kolloidállapotban lévő BaCO_3 molkoncentrációját jelenti. Természetesen ebből az is következik, hogy az aequivalenskomplexumok képletében szereplő x értékek csökkennek. Hígítás növelésével tehát az előzőekben ismertetett disszociációs és hidrolites folyamat mindinkább nagyobb fokot ér el, a szemcsék mindinkább kisebbednek. Ezzel a folyamattal van az a tapasztalat is összefüggésben, hogy K és K' közötti különbség a hígítással csökken, továbbá hogy a rendszer lúgossága növekszik.

Ugyanezeket a vizsgálatokat más disperzitású oldatoknál is elvégeztem. A III. és IV. táblázatban összefoglalt kísérleti adatok szembetűnően bizonyítják, hogy a sol tulajdonságai a diszperzitásfok függvényei. Ha csupán a különböző diszperzitású solok vezetőképességeit hasonlítjuk össze, kitűnik, hogy ugyanazon koncentrációjú solok között annak a solnak, melynek nagyobb diszperzitásfok felel meg, vagyis amelyben a szemcsék kisebbek, vezetőképessége nagyobb (3. ábra.) Ebből az is következik, hogy magasabb diszperzitásfokkal bíró soloknál ugyanazon koncentráció mellett az E/C viszony, mintegy a disszociációfok, nagyobb, mint az alacsonyabb disperzitású soloknál.



3. ábra.

III. táblázat.

A sol BaCO_3 -tartalma $0\cdot1472$ mol. Szemcsék átmérője $198 \mu\mu$.

Hígítás	$\text{COH} \cdot 10^7$	$\text{CBa} \cdot 10^4$	$\text{CCO}_3 \cdot 10^6$	$\text{K} \cdot 10^4$	$\text{K}' \cdot 10^4$	$(\text{K}-\text{K}') \cdot 10^4$	u_{koll}	10^4 E	Komplex-képlet
1	1·58	6·95	2·78	1·611	1·288	0·323	16·1	5·99	$486 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$
$\frac{1}{2}$	2·85	4·91	3·93	1·116	0·910	0·206	16·8	3·77	$384 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$
$\frac{1}{4}$	5·02	3·32	5·81	0·812	0·616	0·196	17·5	3·54	$204 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$

IV. táblázat.

A sol BaCO_3 -tartalma $0\cdot0632$ mol. Szemcsék átmérője $39 \mu\mu$.

Hígítás	$\text{COH} \cdot 10^7$	$\text{CBa} \cdot 10^4$	$\text{CCO}_3 \cdot 10^6$	$\text{K} \cdot 10^4$	$\text{K}' \cdot 10^4$	$(\text{K}-\text{K}') \cdot 10^3$	u_{koll}	10^4 E	Komplex-képlet
1	0·87	10·86	1·77	3·495	2·017	1·478	18	2·64	$45 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$
$\frac{1}{2}$	1·32	7·05	2·73	2·561	1·308	1·253	18·9	2·21	$26 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$
$\frac{1}{4}$	1·85	5·01	3·85	1·836	0·930	0·906	19·5	1·58	$17 \text{ BaCO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ Ba}^{2+}/2\text{HCO}_3^-$

V. táblázat.

Az eredeti sol BaCO_3 -tartalma $96\cdot8 \cdot 10^{-3}$ mol. főlös szénsavtartalma $5\cdot87 \cdot 10^3$ mol.

Hígítás	$\text{CH} \cdot 10^6$	$\text{CBa} \cdot 10^3$	$\text{CCO}_3 \cdot 10^7$	$\text{K} \cdot 10^4$	$\text{K}' \cdot 10^4$	u_{koll}	10^3 E	$\text{CHCO}_3 \cdot 10^3$	Az aequivalens komplexumokban lévő BaCO_3 -molekulák száma
1	3·10	7·30	2·64	14·71	13·54	21	1·97	16·57	49
$\frac{1}{2}$	1·34	5·11	3·77	10·21	6·48	22·4	1·21	11·43	34
$\frac{1}{4}$	0·88	3·31	5·83	6·63	6·15	23·8	0·78	7·56	19

Lényegében teljesen analóg szerkezettel bírnak azok a sók, melyekben a szénsav főlegben van. Az V. táblázatban vannak azok a kísérleti adataim összefoglalva, melyek oly solra vonatkoznak, amely literenkint 19.068 g BaCO_3 -t és 0.2582 g fölös széndioxidot tartalmazott.

Kétségtelenül ebben a solban is oly komplexumokat kell feltételeznünk, melyek $\text{Ba}(\text{OH})_2$ molekulákat is tartalmaznak.

Bariumkarbonát-sol koagulálására vonatkozó vizsgálatok.

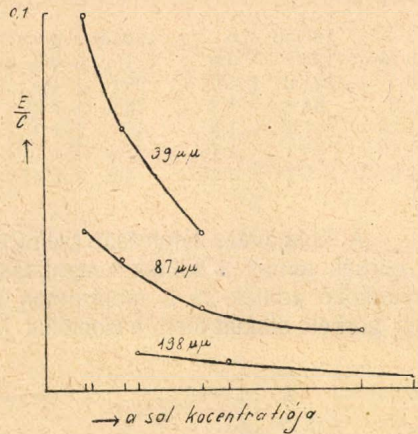
Az alkáliföldfémkarbonátok kolloidadatai elektrolytekkel szemben meglehetősen érzékenyek. Az elektrolytek koaguláltató képességét illetőleg az elektrolytek anionjának minősége mérvadó. E soloknál a koagulálás az elektrolyt anionjának minőségétől függően kétféle típus szerint folyhat le:

1. Vannak elektrolytek, melyek úgynevezett frakcionált koagulálást idéznek elő. Ha ily elektrolytek oldatát részletekben elegyítjük a BaCO_3 -sollal, akkor a BaCO_3 egy része azonnal kicsapódik s ennek mennyisége az elegyített elektrolytnek a solban lévő koncentrációjától függ, a karbonát többi része pedig változatlanul kolloidálisan oldva marad. Az elektrolyt bizonyos meghatározott koncentrációja mellett az összes karbonát koagulál. Ily hatást kifejtő elektrolytek többek között az alkali-hidroxidok, karbonátok, sulfátok, chromátok, jodátok.

2. Ezzel szemben vannak elektrolytek, melyek kis koncentrációban is teljes koagulálást idéznek elő, csupán csak az az idő, mely alatt a koagulálás bizonyos meghatározott fokot ér el, avagy teljesen lezajlik, függ az elektrolyt minőségétől és annak koncentrációjától. Ilyen hatást fejtenek ki többek közt az alkali-kloridok, -jodidok, -bromidok, -nitrátok, -acetátok, vagyis oly elektrolytek, melyeknek anionjával a barium vízben jól oldódó sókat képez.

Az első típus szerint lefolyó koagulálásnál a viszonyok sokkal egyszerűbbek, áttekinthetőbbek s ezekből bizonyos következtetéseket vonhatunk le a második típus szerint lefolyó, vagyis az úgynevezett lassú koagulálásnál szereplő tényezőkre vonatkozólag is.

Ezeknek az elektrolyteknek úgynevezett koaguláló értékét, vagyis azt a koncentrációját, melynél a kicsapódás teljes, könnyen állapíthatjuk meg. Igaz ugyan, hogy reprodukáló értékek csakis úgy nyerhetők, ha a vizsgálatokat teljesen egyformán végezzük, mert különböző körülmények, amilyen az elektrolyt elegyítésének sebessége, a hőmérséklet, továbbá az elegyítésének minősége, nagymértékben befolyásolják a kísérleti eredményeket. A meghatározásokat a következőkben végeztem: Az illető elektrolytnek először aproximatív határoztam meg azt a koncentrációját, melynél a bariumkarbonát tökéletesen koagulált. Ezután a vizsgált sol $5-5 \text{ cm}^3$ -ét $5-5 \text{ cm}^3$ elektrolytoldattal elegyítettem, melynek koncentrációját 0 és az előzőleg közelítően meghatározott koncentráció között változtattam. Az elektrolyt-



4. ábra.

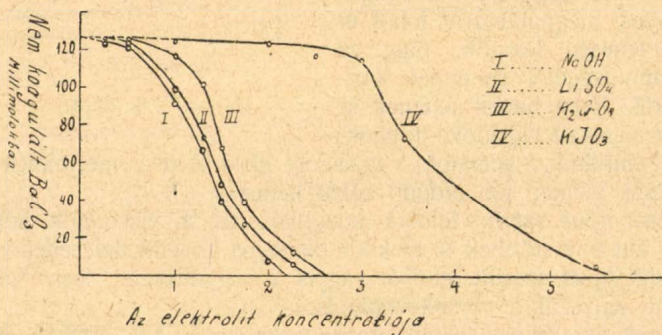
oldattal elegyített mintákat 10 perc múlva egyszerre s gyengén kicentrifugáltam, amikor a koagulált karbonát az edény alján gyülemllett össze. A koagulum fölött lévő oldatban meghatároztam az oldatban maradt bariumkarbonát mennyiségét. A VI. táblázatban vannak összefoglalva néhány kísérletem adatai, melyeket LiSO_4 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 és KJO_3 oldatokkal végeztem.

VI. táblázat.

A sol bariumkarbonáttartalma literenkint 24·983 g.
Kísérleti hőmérséklet 18 C°.

NaOH konc.	Nem koagulált BaCO_3	Li_2SO_4 konc.	Nem koagulált BaCO_3	K_2SO_4 konc.	Nem koagulált BaCO_3	K_2CrO_4 konc.	Nem koagulált BaCO_3	KJO_3 konc.	Nem koagulált BaCO_3
m i l l i m o l o k b a n									
0	126·56	0	126·56	0	126·56	0	126·56	0	126·56
0·25	123·8	0·5	121·8	0·5	122·4	0·5	124·3	1	125·8
0·5	121·2	1·0	98·8	1·0	96·5	1·0	116·2	2	123·4
1·0	91·8	1·25	73·2	1·25	75·8	1·25	101·8	2·5	117·2
1·25	67·2	1·5	48·1	1·5	47·2	1·5	67·5	3·0	114·8
1·50	39·1	1·75	27·5	1·75	25·3	1·75	39·1	3·5	72·8
2·0	7·7	2·25	5·2	2·25	3·8	2·25	11·2	5·5	4·8

A koagulálás lefolyását szemléltetően az 5. ábra tünteti fel. Ezek a görbék annak a solnak koagulálására vonatkoznak, melynek szerkezetére vonatkozó adatok az I. táblázatban vannak összefoglalva. Ami a koagulációs görbék alakját illeti, hasonlókat kapott Sven Odén a kénsol frakcio-



5. ábra.

nált koagulálásánál. Svén Odén megállapította, hogy a kénsolnak natriumchloriddal való részleges koagulálásánál először a durvább szemcsék koagulálnak. Ugyanez a jelenség tapasztalható a bariumkarbonát frakcionált koagulálása alkalmával is. A VII. táblázatban feltüntetett kísérleti adatokból látható, hogy a bariumkarbonát-solnak káliumsulfatoldattal előidézett részleges koagulálása esetében a koagulálatlan sol disperzitásfoka csökken, vagyis először a durvább, majd a finomabb szemcsék koagulálnak. (Folyt. köv.)

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, akik 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 kivételeivel ugyanazok.

Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
most jelent meg:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 80,000 K,
bolti ára 120,000 K.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
rövidesen megjelenik

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLOGIÁJA

című munkája 15—16 ívnyi terjedelemben.

A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. FEBRUÁR—MÁRCIUS

XXXII. ÉVFOLYAM. 2—3. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1926.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Buzágh Aladár</i> dr.: Az alkáliföldfémkarbonátok kolloidadatainak szerkezetéről. (Vége.) 17	17
— Über die Konstitution der kolloiden Lösungen der Erdkalibarbonate 22	22
<i>Sass Loránt</i> : Kritikai megjegyzések a mangánmeghatározási módszerekre, különös tekintettel az acélelemzésekre 24	24
— Kritische Bemerkungen zu den Manganbestimmungsmethoden, besonders bei Stahlanalysen 29	29
<i>Bakonyi István</i> : Kísérletek az acetonaethylalkoholos erjedés elméletéhez ... 29	29
— Versuche zur Theorie der acetonaethylalkoholischen Gärung ... 32	32

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 kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. FEBRUÁR—MÁRCIUS

2—3. FÜZET.

Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidoldatainak szerkezetéről.

Buzágh Aladár-tól.

(Vége.)

VII. táblázat.

0·1472 molos bariumkarbonát-sol 5 cm³-e 5 cm³ káliumsulfatoldattal koaguláltatva.

K ₂ SO ₄ koncentrációja	Nem koagulált BaCO ₃ mennyisége	A nem koagulált sol szemcséinek átmérője
millimolokban		
0	147·2	198 μ
0·2	143·0	178 μ
0·4	128·0	148 μ
0·6	73·0	89 μ
0·8	28	77 μ

A koagulálási görbékről grafikus extrapolációval meg lehet határozni a koaguláltató elektrolytek koagulálóértékét, vagyis azt a koncentrációját, melynél a karbonát összes mennyisége koagulál.

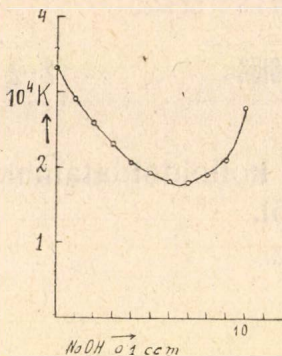
VIII. táblázat.

I. számú solra vonatkozó elektrolytkoaguláló értékek.

A sol BaCO ₃ tartalma millimolokban	Koaguláló értékek millimolokban					
	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ CrO ₄	KJO ₃	KOH	NaOH
126·56	2·4	2·5	2·7	5·8	2·3	2·35
63·28	1·7	1·6	1·95	3·9	1·65	1·55
31·64	0·9	1·0	1·1	2·35	0·9	0·9
15·82	0·65	0·68	0·72	1·65	0·72	0·60
7·91	0·45	0·52	0·60	1·35	0·50	0·50

A koagulálóértékek a sol koncentrációjával csökkennek, azonban nem linearisan, hanem bizonyos relativ növekvést mutatnak. A vizsgált anionok, vagyis a sulfátok, chromátok, jodátok függetlenül a kation minőségétől,

aequivalens koncentrációkban koaguláltatják a solt. Hidroxidokból azonban ugyancsak akkora mollkoncentrációra van szükség, mint az előző elektrolytekből, hogy teljes koagulálás bekövetkezzék. E vizsgálatokból továbbá



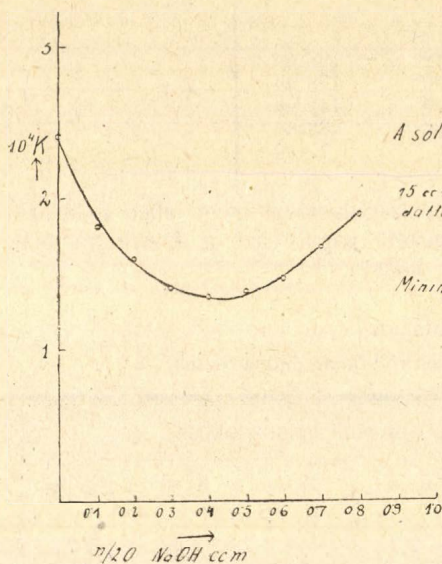
A sol $BaCO_3$ conc: $126.56 \cdot 10^{-3}$ Mol
15 ccm sol $n/20$ NaOH oldattal titrálva.
 $T = 18^\circ C$.

NaOH ccm:	0	0.1	0.2	0.3	0.4	
$10^4 K$	3.375	2.921	2.604	2.318	2.087	
	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
	1.954	1.864	1.834	1.932	2.117	2.885

Minimum 0.64 ccm-nél

6. ábra.

megállapítható az is, hogy a nevezett anionok koagulálóképességük nagysága szerint a következőképen sorakoznak: $SO_4 > CrO_4 > JO_3$, vagyis fordított sorrendben, mint ezen anionok bariummal képezett sóinak vízben való



A sol $BaCO_3$ tartalma
 $65.28 \cdot 10^{-3}$ Mol

15 ccm sol $n/20$ NaOH oldattal titrálva
 $T = 18^\circ C$

Minimum 0.45 ccm-nél

7. ábra.

oldékonysága. Kétségtelenül összefüggés állapítható meg a koagulálóképesség és oldékonyság között.

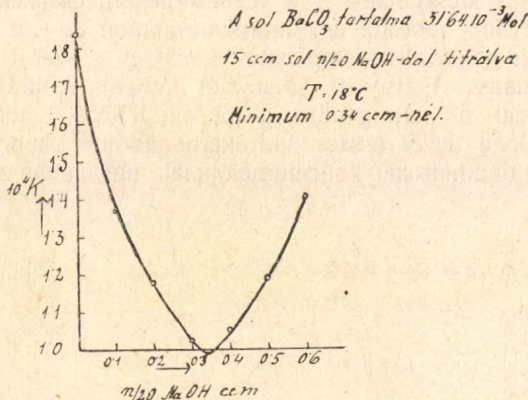
Az alkaliföldfém-karbonátok kolloidoldatainak elektrolyt-koagulálásánál, bármilyen elektrolytnek hatására is következik az be, kétségtelenül megállapítható az, hogy az elektrolyt anionjának egy része a koagulumba kerül, ennek helyét pedig karbonát-, illetőleg hidrokarbonátionok foglalják el. A koagulumba kerülő anion mennyiségének közvetlen pontos meghatározása nem lehetséges, mert a csapadék kimosása alkalmával hidrolites folyamat megy végbe, aminek következtében a koagulum összetétele megváltozik. A szűrlet analízise szintén nem vezetett célra, mert igen kis anyagmennyiségek meghatározására van szükség.

Az elektrolytek által előidézett koagulálás alkalmával végbemenő

chemiai folyamatokra vonatkozólag a konduktometrikus vizsgálatok szolgáltatnak oly adatokat, melyekből biztosabb következtetéseket vonhatunk le. A vizsgálandó sol pontosan lemért mennyiségét (15 cm³) vezetőképességében helyeztem, mely mikrobürettával volt felszerelve s a koagulátató elektrolyt-oldat meghatározott részleteivel elegyíttem. Minden részlet elegyítése után meghatároztam a sol vezetőképességét. A mérések 18 C⁰-fok termosztátban végeztek.

E vizsgálatok alkalmával minden esetben az volt megállapítható, hogy a vezetőképesség görbék többékevésbé hirtelen irányváltozást szenvednek. Az alkálihidroxidokkal végzett kísérleteimnél a titrálási görbék alakja közel parabólikus. (6—8. ábrák.) Megállapítható volt továbbá

az is, hogy azon elektrolyt-koncentráció mellett, melynél a vezetőképesség minimumot ér el, az összes bariumkarbonát kicsapódik. Ha a natriumhidroxid koagulálóképességére vonatkozó értékeket összehasonlítjuk a natriumhidroxidnak ama koncentrációival, melyeknél a sol vezetőképessége minimumot ér el, láthatjuk, hogy ezek egymással közel megegyeznek. (IX. táblázat.)



8. ábra.

IX. táblázat.

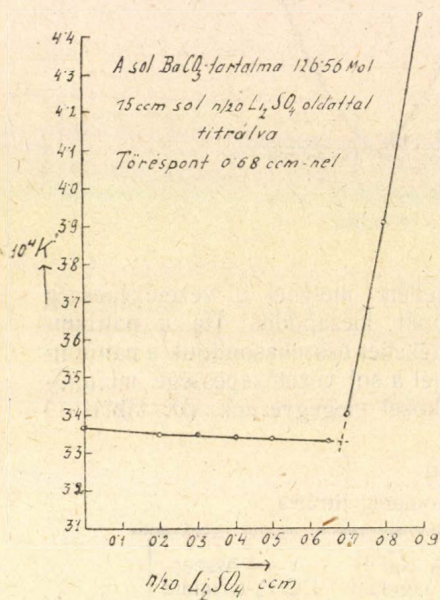
I. számú sol n/20 NaOH-oldattal titrálva.

A sol BaCO ₃ -tartalma millimolokban	NaOH mennyisége millimolokban, melynél a sol vezetőképessége minimumot ér el	A NaOH koaguláló értéke	A sol összes HCO ₃ ⁻ -tartalma millimolokban
126.56	2.14	2.35	4.49
63.28	1.49	1.55	3.17
31.64	1.12	0.9	2.38
15.82	0.72	0.6	1.57
7.91	0.43	0.5	0.96

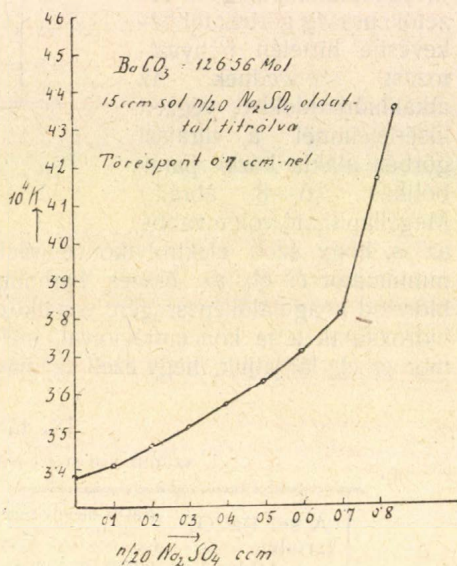
A IX. táblázat 4. oszlopában fel vannak tüntetve a sol összes bikarbonátion koncentrációértékei. Ezek közel kétszeresei azoknak a natriumhidroxid-koncentrációknak, melyeknél a vezetőképesség minimumot ér el. Az összes bikarbonátionok koncentrációját úgy számítottam ki, hogy a kolloidionokhoz és a bariumionokhoz tartozó, velük aequivalens hidrokarbonátionok koncentrációját összegeztem.

A sol vezetőképességének az elektrolyt koncentrációjával, illetőleg mennyiségével illetéknépen való változása teljesen összhangban van a sol előzőleg megállapított szerkezetével. A folyamat a következőképen magyaráz-

ható. Az alkali-hidroxid OH-ionjai a bikarbonátionokkal CO_3 -ionokat képeznek, melyek a szabad, valamint a komplexumokban lévő bariummionokkal egyesülnek s ennek következtében oldhatatlan bariumkarbonát-molekulák és komplexumok jönnek létre. Az alkali-ionok azonban oldatban maradnak s ezek anionjait a bikarbonátionok képezik. Ez a folyamat idézi elő a fokozatos kicsapódást és a vezetőképesség csökkenését, ugyanis minden egyes OH-ion hatására egy hidrokarbonátion és egy bariummion, illetőleg egy ionizált aequivalenskomplexum tűnik el s ezek helyett egy nátriumion kerül oldatba. A kísérleti adatokból látható, a titrálási görbe minimuma összeesik azzal a nátriumhidroxid-koncentrációval, mely közel félakkora, mint a solban levő összes hidrokarbonátionok koncentrációja, továbbá hogy a nátriumhidroxid koncentrációjának ugyanebbe a zónájába esik a sol teljes



9. ábra.



10. ábra.

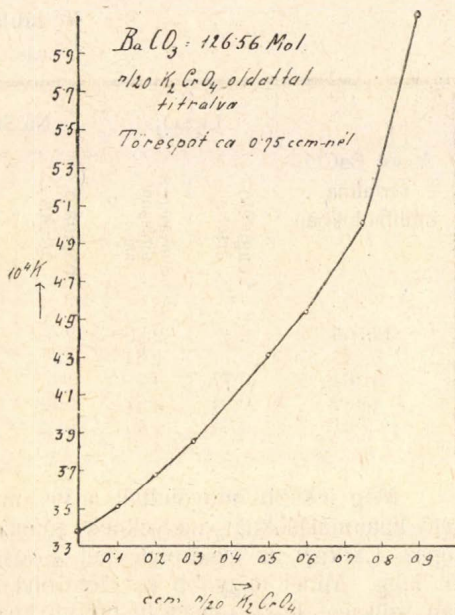
koagulálása is. Az előző megfontolás szerint a vezetőképesség minimumánál csupán nátriumionok és velük aequivalens hidrokarbonátionok vannak az oldatban, ettől a ponttól kezdve további alkali-hidroxid hatására a rendszer vezetőképessége növekszik. Ebből az következik, hogy a bariumkarbonát-solnak alkali-hidroxidok által előidézett koagulációját oly folyamatnak tekinthetjük, melynél a disszociáció- és hidrolíziscsökkenésnek van főszerepe.

Alkalisulfátokkal, chromátokkal, jódátokkal végzett konduktometrikus vizsgálataim szintén összhangban vannak azzal a megállapítással, hogy solrészecskéket disszociáló molekulakomplexumoknak kell tekintenünk. A 9–11. ábrákban feltüntetett görbék LiSO_4 , Na_2SO_4 , K_2CrO_4 oldatokkal végzett konduktometrikus vizsgálataim adatait tüntetik fel. Látható ezekből, hogy a sol vezetőképessége az elegyített elektrolyt mennyiségével egy határozott töréspontig lassan nő (LiSO_4 esetében a litiumion kis vezetőképessége miatt kis mértékben csökken), a törésponttól kezdve hirtelen növekszik. Alkalisulfátok-

kal végzett titrálások görbéi meglehetősen éles szöggel bírnak. A töréspont minden esetben összeesik az illető elektrolyt koagulálóértékével. (Lásd X. táblázat.)

E vizsgálatok azt bizonyítják, hogy a bariumkarbonát-solnak sulfátokkal, chromátokkal, valamint jodátokkal előidézett koagulációját vízben nehezen oldható sók képződésének tekintethetjük. Ezeknek az elektrolyteknek a sossal való elegyítése alkalmával a hidrokarbonátionok, sulfát-, chromát-, illetőleg jodátionokkal helyettesíthetnek, aminek következtében oly disszociálatlan, nehezen oldható komplexumok jönnek létre, melyek $BaSO_4$ -, $BaCrO_4$ -, $Ba(JO_3)_2$ -molekulákat tartalmaznak. Ezeknek a komplexumoknak az a tendenciájuk, hogy kicsapódjanak, illetőleg másokkal nagyobb aggregátumokká egyesüljenek. A szubsztituáló anionoknak mennyisége közel aequivalens a szabad bikarbonátionok mennyiségével. Ettől kissé eltérnek a chromáttal, még inkább pedig a jodáttal kapott értékek. Ezekkel a sókkal végzett titrálások adataiból szerkesztett görbék törése sem oly éles, mint a sulfátok titrálási görbéi, túlságosan ellaposodnak. Ez azzal áll összefüggésben, hogy e sókkal előidézett koagulálásnál a disszociálatlan, nehezen oldható komplexumok képződésénél az oldási és disszociációs törekvés, továbbá a csapadék peptizálása mint gátló tényezők szerepelnek. Ezzel a jelenséggel van az is összefüggésben, hogy e sókkal végzett konduktometrikus vizsgálataimnál a rendszer vezetőképessége, miután elektrolytoldattal elegyítettet, meglehetősen ingadozott s csak hosszabb idő múlva állapotodott meg végleges értéknél: emiatt a mellékelt táblázatban feltüntetett idevonatkozó értékek csak közelítően meghatározottaknak tekintendők.

E jelenséggel szoros összefüggésben van a következő megfigyelés is. A bariumkarbonátsolnak alkalisulfátokkal előidézett részleges koagulálása alkalmával a nem koagulált sol változatlanul stabil marad abban az esetben is, ha az oldat a koagulummal érintkezésben marad. Ellenben ha kalciumkarbonátsolt koaguláltatunk parciálisan alkalisulfáttal, és a koagulálatlan solt az edény aljára gyülemlett koagulumtól nem különítjük el, akkor bizonyos idő múlva utókoagulálás fog bekövetkezni, a koagulum felett levő sol is kicsapódik. Bizonyos esetekben, ha az edényt nyugodtan hagyjuk, ez utókoagulálás tipikus Lisegang-féle gyűrűket idéz elő. E jelenség azzal nyer magyarázatot, hogy a kalciumkarbonátsolnak alkalisulfáttal való koagulálása alkalmával oly nehezen oldható komplexumok képződnek, melyek kalciumsulfátot tartalmaznak. Koagulálás után az utóbbi



11. ábra.

vegyület, mely praktice sem oldhatatlan, a koagulumtól kioldódik, reá nézve desorbciós folyamat megy végbe. A kioldódott kalciumsulfát a koagulátlan solban ismét mint elektrolyt működik, újból bizonyos mérvű koagulálást idéz elő, aminek következtében elképzelhető rendkívül bonyolult mechanizmussal bíró jelenség játszódik le a rendszerben.

X. táblázat.

I. számú sol.

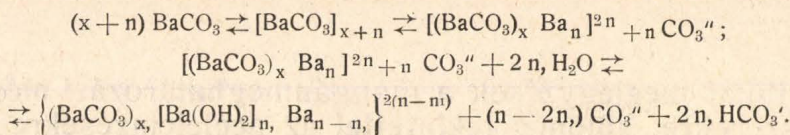
A sol BaCO ₃ - tartalma millimolokban	Li ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		K ₂ CrO ₄		KJO ₃	
	koaguláló értéke	mennyisége a töréspont- nál	koaguláló értéke	mennyisége a töréspont- nál	koaguláló értéke	mennyisége a töréspont- nál	koaguláló értéke	mennyisége a töréspont- nál
126·56	2·4	2·28	2·5	2·34	2·7	2·5	5·8	5·6
63·28	1·7	1·61	1·6	1·75	1·95	1·8	3·9	(3·6)
31·64	0·77	0·9	1·0	0·93	1·1	1·0	2·35	—
15·82	0·64	0·65	0·68	0·62	0·72	(0·6)	1·65	—
7·91	0·38	0·45	0·52	0·48	0·60	(0·5)	1·35	—

Még inkább bonyolultak a viszonyok ama elektrolytek által előidézhető koagulálásoknál, melyeknek anionja bariummal könnyen oldható sókat képez. Ezeknél az elektrolyteknél a koagulálás foka nagymértékben az időtől függ. Minél nagyobb az elektrolyt koncentrációja, annál rövidebb időre van szükség, hogy ugyanoly mérvű koagulálást idézzen elő. Teljes, azonnali koaguláláshoz ezeknek az elektrolyteknek tetemesen nagyobb koncentrációjára van szükség, mint az előző csoportbelieknek, melyekkel ú. n. frakcionált koagulálást idézhetünk elő. Az ismertett kísérleteim eredményeiből kitünik, hogy az ú. n. lassú koagulálásnál is a disszociáció csökkenésének, a tömeghatásnak, továbbá a desadsorbcióknak egyéb tényezők mellett szintén fontos szerepet kell tulajdonítanunk.

Über die Konstitution der kolloiden Lösungen der Erdalkalikonarbonate.

Die kolloiden Lösungen der Erdalkalikonarbonate sind aus Methylkarbonaten darstellbar. Wenn man den beim längeren Einleiten von CO₂ in methylalkoholische Suspension der Erdalkalioxyde, noch vorteilhafter der Hydroxyde sich bildenden Bodensatz von Methylerdalkalikonarbonaten, wie (CH₃CO₃)₂Ba. mit entsprechender Menge Wasser zerstört und die kolloide Lösung dann gegen Wasser dialysiert, so erhält man wässrige kolloide Lösung der Erdalkalikonarbonate.

Es wurde durch physikalisch-chemische Analyse, insbesondere mittels potentiometrischer Ionenmessung, verbunden mit der Leitfähigkeitbestimmung die Konstitution des BaCO₃-Sols ermittelt. Es wurde festgestellt, dass im Sole solche ionisierte Komplexe vorhanden sind, welche BaCO₃- und Ba(OH)₂-Molekel enthalten. Diese vertreten neben Ba-Ionen einen Teil der positiv geladenen Ionen, mit denen die Bikarbonationen als Gegenionen korrespondieren, welche auch als vorherrschende negative Ionen im Sole zu betrachten sind. Die Zusammensetzung des kolloiden ionisierten Komplexes kann man durch folgende Dissolutions- und Hydrolysevorgänge erklären:

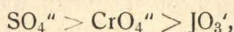


Die Formel: $[(\text{BaCO}_3)_x \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}]$ drückt die durchschnittliche Zusammensetzung der sog. Äquivalentkomplexe aus, also derjenigen Molekelkomplexe, welche mit zwei HCO_3' -Ionen korrespondieren. Die Werte für x sind aus den ermittelten Leitfähigkeits-, Ionkonzentrations- und Wanderungsgeschwindigkeitsdaten bei Solen von verschiedenem Dispersitätsgrade und bei verschiedenen Verdünnungen berechnet.

Die Eigenschaften der Sole hängen sehr von ihrem Dispersitätsgrade ab, so z. B. ist bei denselben Konzentrationen die Leitfähigkeit desto grösser, je grösser der Dispersitätsgrad des betreffenden Soles ist. Mit der Verdünnung ist eine fortschreitende Veränderung der Komplexe, etwa eine Erhöhung des Dissotiations- bzw. hydrolytischen Vorganges verknüpft.

Es wurde festgestellt, dass die Sole der Erdalkalikonarbonate gegen Elektrolyte sehr empfindlich sind. Bei der Elektrolytkoagulation ist im wesentlichen die Beschaffenheit des Anions der Elektrolyte massgebend. Nach der Art des Elektrolyten kann sich die Koagulation nach zweierlei Typen gestalten.

1. Es gibt Elektrolyte, wie z. B. die Alkalihydroxyde, Alkalikonarbonate, Sulfate, Chromate, Jodate, welche sogenannte fraktionierte Koagulation hervorrufen können. Wenn Lösungen solcher Elektrolyte dem Erdalkalikonarbonat sol portionsweise zugesetzt werden, so koaguliert sofort ein Teil davon, dessen Menge von der Konzentration (im Sole) des zugesetzten Elektrolyten abhängt, der andere Teil des Karbonates bleibt in der Lösung. Der Verlauf der Fällung in Abhängigkeit von der Elektrolytmenge geht nach S-förmigen Kurven. Die durch diesen Elektrolyten ermittelte Flockung ist als Bildung praktisch unlöslicher Salze aufzufassen. Bei Zusatz dieser Salze zum Sol wurden zunächst dessen freie HCO_3' -Ionen durch Sulfat, Chromat oder Jodat ersetzt. So entstehen solche undissotierte, schwerlösliche Komplexe, welche BaSO_4 , BaCrO_4 , $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ -Molekel enthalten. Diese Komplexe haben die Tendenz auszufallen oder sich mit anderen zu grösseren Aggregaten zu vereinigen. Die Menge der substituierenden Anionen ist beinahe der Konzentration von freien HCO_3' -Ionen äquivalent. Bei von Chromaten und noch mehr mit Jodaten hervorgerufener Koagulation wirkt das Löslichkeits- und Dissotiationsbestreben, ferner die Peptisation des Niederschlages der Bildung undissotierter, schwerlöslicher Komplexe entgegen. Die Fällungsfähigkeiten dieser Ionen ordnen sich in folgender Weise an:



also in umgekehrter Reihenfolge, wie sich die mit diesen Anionen gebildeten Bariumsalze in Hinsicht ihrer Löslichkeit anordnen.

2. Solche Salze, deren Anion mit Barium gut lösliche Verbindungen bildet, also z. B. Alkalichloride, Jodide, Bromide, Nitrate, Acetate, können prinzipiell in jeder kleiner Konzentration eine vollständige Ausflockung hervorrufen, nur die Zeit, in welcher die Koagulation einen bestimmten Grad erreicht, oder vollkommen verläuft, hängt von der Art und der Konzentration des Elektrolyten ab. Je grösser die Konzentration des Elektrolyten ist, desto kürzere Zeit währt es, bis die vollständige Ausflockung eintritt. Zur sofortigen vollständigen Koagulation ist von diesem Elektrolyten eine viel grössere Menge nötig, als von den Elektrolyten der ersten Gruppe. Auch bei der durch diese Elektrolyte hervorgerufenen Koagulation spielt die Dissotiationszurückdrängung, Löslichkeitsüberschreitung, ferner ein Adsorptionsrückgang eine wichtige Rolle.

Dr. A. v. Buzágh.

Kritikai megjegyzések a mangánmeghatározási módszerekre, különös tekintettel az acélelemzésekre.¹

Sass Loránt-tól.

A különböző laboratóriumokban végzett mangánmeghatározások közt nagyon gyakran jelentős eltérések mutatkoznak. Néha majdnem 100% eltérések is fordulnak elő olyan helyeken, ahol — emberileg szólva — felületesség ki volt zárva. Ebből feltétlenül az következik, hogy az egyes módszerek hibaforrásai túlmennek az általánosan előforduló hibákon, mint amilyen az egyéni hiba, a titerbeállításnál előforduló hibák, a calibrált, de nem hitelesített mérőedények hibái stb. Egyéni és titerbeállítási hibák gyakran előfordulnak oly titrálási módszereknél, ahol vagy színárnyalat változása, vagy szín eltünése, illetve megjelenése adja meg a titrálás befejeztének pontját. Gyakran találhatók egyéni hibák a coloriméteres meghatározásoknál is, különösen a nappali fény mellett és a mesterséges világításnál végzett meghatározások összehasonlítása esetében. Az ily módon elkövetett hibák általában oly csekélyek, hogy különösen technikai elemzéseknél az okozott különbségek nem jönnek számításba.

A különböző meghatározások közötti eltérések miatt a leggyakrabban használt mangánmeghatározási módszereket tettem tanulmány tárgyává, hogy az eltérések okaira és az egyes módszerek használhatóságára rávilágíthassak. Vizsgálat tárgyává tettem a Volhard-Wolff-féle, Hampe-féle, Knorre-féle és Procter-Schmidt-féle módszereket.

I. Volhard-Wolff-féle módszer. Körülbelül a legáltalánosabban használt és legelterjedtebb módszer. A kapott értékek általában mindig magasabbak, mint a többi módszerekkel nyert eredmények, nagyon sokszor a valódi mangántartalomnál jóval magasabbak. E módszernél könnyen lehet hibát elkövetni, amidőn az acélforgácsot sósavban oldva, oxidálás végett kaliumchlorátot adunk hozzá. Ha kevés a kaliumchlorát, az oxidáció nem tökéletes, minélfogva a permanganátfogyasztás rendkívül nagy, s az eredmény teljesen rossz lesz. A kaliumchlorát alkalmazásakor a fölösleg nehezen bomlik el, ami szintén túlmagas permanganátfogyasztást eredményez. Általában minden gramm acélra 1 g kaliumchlorátot számíthatunk, így az oxidáció tökéletes, s a fölösleges kaliumchlorát elbontása kedvéért az oldatot tömény sósavval szirupsűrűsége befűrésére bepároljuk. Kísérleteimben arra az eredményre jutottam, hogy legcélszerűbb a közönséges acélt HNO₃-ban (1:2 f. s.) oldani néhány csepp tömény sósav hozzáadása mellett. Wolfram-tartalmú acélokot sósavban oldjuk, és mikor a wolfram kivételével a többi fémek feloldódtak, kevés tömény salétromsavval oxidáljuk. Ha a kiváló wolfram-savanhydrid még nem teljesen sárga, kaliumchlorátot adunk hozzá apránként s végül az oldatot szirupsűrűsége befűrésére bepároljuk.

Hibát okozhat a zinkoxid tisztátalansága, különösen a vastartalma. Megvizsgáltam öt különböző zinkoxidot, melyek vastartalma 1.7—4.0 mg volt grammonként. Már most, ha a savanyú oldathoz a zinkoxidot hozzáadjuk, az feloldódik s így ismét vas jut az oldatba ferros alakjában,

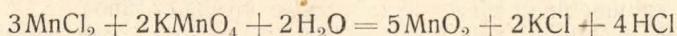
¹ A Gróf Csáky László „Ajax“ Acélművek R.-T. laboratóriumában készült dolgozat.

melyet további zinkoxid már nem választ ki hydroxid alakjában. A mangán-meghatározásokat részleges szűrés után végeztem s a szüredékekben minden esetben a vas kimutatható volt.

A meghatározásokat legjobb a vashydroxidcsapadéktól való szűrés után végezni. Különösen chróm jelenlétében okvetlenül meg kell szűrni az oldatot, s minthogy acélokban nagyon gyakran van chróm, sokszor olyan esetekben is, mikor az ember nem számít rá, célszerű mindig szűrt oldatot titrálni. Nem szűrt oldatoknál az elég lassan ülepedő vashydroxid zavarja a rózsaszín megjelenésének megfigyelését, ennek könnyen túltitrálás a következménye, vagy az ülepítéssel a titrálás ideje elhúzódik, az oldat lehül, ami a titrálás pontosságára van befolyással. Pl. Egy 0·54% mangánt tartalmazó acél elemzésénél, a titrálás elnyújtása következtében, az eredmény 0·67%-ig növekedett. Még szűrt oldatban is, különösen sok mangán jelenlétében a kiváló barna csapadék a színátmenet megfigyelését renkívül zavarja, úgy hogy igen sok esetben, mikor a rózsaszín már jól megfigyelhető, az oldat erősen túl van titrálva. Különösen a mesterséges világítás sok rossz eredménynek az okozója.

Helyes eredmények csak megfelelő titerbeállítás mellett érhetők el.¹ Általában a permanganátoldatot natriumoxalatra vagy ferroammonsulfátra szokás beállítani, s az így kapott eredményeket számítjuk át vasra, mangánra stb. A Volhard-Wolff-féle eljárásnál ez a titerbeállítás egyáltalában nem megfelelő. Az eljárásnak legkényesebb oldala ép ottan rejlik, hogy a tulajdonképeni reakció folyamatát pontosan nem ismerjük, tehát csak teljesen egyenlő módon végrehajtott meghatározások adhatnak egyenlő eredményeket. Ennek következtében a titerbeállítást is ugyanazon módon kell végezni, mint ahogyan a meghatározásokat hajtjuk végre.

L. de Koninck szerint² a reakció egész határozottan a következő egyenlet szerint megy végbe:



mig Volhard szerint a jelenlevő zinksó is résztvesz a reakcióban és zinkmanganit keletkezik.³ Akármelyik folyamatot fogadjuk is el helyesnek, mindkét vélemény szerint végeredményben szabad sav is keletkezik. A szabad sav kimutatható, ha (különösen sok Mn esetében) a titrálás befejeztekor a még forró oldatot redős szűrőn gyorsan megszűrjük s a szüredéket methylorangeval megfestjük. Ezen szabad sav a kivált mangáncsapadéokra oldólag hat, így ismét mangán kerül az oldatba, tehát magas eredményt kapunk. Ezen folyamat kimutatható, ha a rózsaszínig titrált oldatot huzamosan főzzük és újból titráljuk, mikor az oldódásnak megfelelően ismét több-kevesebb permanganát fogy. Így következik az is, hogy ha a titrálást soká elhúzzuk, feltétlenül magas eredményt kapunk. Például: egy 12·83% Mn-tartalmú acél titrálás közben újra forralva 15·02 Mn-tartalmat mutatott. A szabaddá váló sav hatását ellensúlyozni lehet azáltal, hogy titrálás előtt az oldathoz kevés zinkoxidpépet adunk,⁴ de az oldatnak tejszerű zavarossága a színárnyalat megfigyelését nehezíti meg.

Ha a permanganátot mangánra állítjuk be, s mindig teljesen egyforma

¹ Stahl und Eisen, 1921, 344.

² Chemische Zentralblatt, 1904, I., 1429.

³ Treadwell: Lehrb. d. anal. Chemie, II.

⁴ Ledebur: Leitfaden für Eisenhüttenlab., 11. kiad., 104.

körülmények közt dolgozunk, ez a hibaforrás eléggé eliminálható. Koninck szerint is az egész módszer nagyon óvatos munkát igényel.

A titrálásnál zavar a vanádium jelenléte.¹ Gyorsesztergaacélok majdnem mindig, chróm-nickel-konstruációs acélok igen gyakran tartalmaznak vanádiumot. Kísérleteim azt bizonyították, hogy a zinkoxiddal való közömbösítésnél a vanádium a mangánnal együtt az oldatban marad, ha a vanádium mint vanadylsó van jelen. A vanadátok általában elég könnyen redukálható vegyületek, melyek tömény sósavval való főzéskor már vanadylsókká redukálódnak. Ha sok sósavat tartalmaz az acél oldata és zinkoxiddal való elegyítés előtt felforraltjuk, a vanadátok redukálódnak vanadylsókká, amelyek zinkoxiddal nem válnak le; a vanadylsók szintén fogyasztanak permanenánatot, tehát az eredmény magas lesz. Ennélfogva arra kell ügyelni, hogy az oldat mindig salétromsavat is tartalmazzon, mert már aránylag kevés salétromsav is a vanadylsókat vanadátokká oxidálja s így a titrálásnál zavart nem okoznak. A módszer előnye az egyszerűség és gyorsaság, hátránya a sok hibaforrás, melyek igen pontos és egyforma munkát követelnek.

II. Hampe-féle módszer. Általában közönséges acéloknál nagyon jól használható, de az eredmények rendszerint kissé alacsonyak, így 0.5—1.0% mangántartalom mellett 0.02—0.03%-kal. A kisebb eredmények onnan származnak, hogy kaliumchlorat hatására a mangán nem alakul át teljesen mangánperoxiddá, hanem nyomai oldatban maradnak. Használható eredményeket csak úgy érhetünk el, ha a leválasztást tömény salétromsavas közegben végezzük. A kiváló mangánperoxid nagyon finom eloszlású, amiért az oldatot majdnem mindig kétszer kell szűrni, de feltétlenül foszlalt szűrőpapir alkalmazása mellett.

Ha túlsok kaliumchlorat van az oldatban, erős bepárolás esetén a mangán egy része tovább oxidálódik permanganáttá. Ilyenkor legjobb az oldatot elönteni. Ha közönséges acélból 2 g-ot oldunk fel a meghatározáshoz, 4 g kaliumchlorat elegendő a mangán kiválasztásához.

Olyan acéloknál, melyek salétromsavban nem oldódnak, mint a magasabb wolfram- és chrómtartalmúak, a módszer nagyon hosszadalmas. Ugyanis a módszerrel pontos eredményeket csak úgy kaphatunk, ha az oldatban sósav, de lehetőleg még chloridok sincsenek jelen. A magasabb wolfram- és chrómtartalmú acélokat azonban csakis sósav segítségével tudjuk feloldani, amelyet a mangán leválasztása előtt teljesen el kell úzni. A sósav teljes eltávolítása nagyon nehéz; sokszor még tömény salétromsavval való 4—5-szöri bepárologatás után sem úzhető el teljesen, az oldatban a chlór még ekkor is kimutatható. Az ily acélok mangántartalma rendszerint kicsiny (0.2—0.3%) és mivel különösen chlór jelenlétében a kiválás nem tökéletes, aránylag igen nagy hibát követhetünk el. Ezért ily acéloknál az oldatnak salétromsavval való bepárologatását többször egymásután kell elvégezni lehetőleg magas hőmérsékletű aszbesztlapon vagy homokfürdön, egészen szirupsűrűségig, ügyelve arra, hogy a lombik nyaka is, melyben a bepárolást végeztük, forró legyen, hogy az eltávozó sósavgőzök ott ne kondenzálhassanak.

Nem használható a Hampe-féle módszer megfelelően a ferromangánvizsgálatnál.² Ilyen vizsgálathoz ugyanis csak kis mennyiségeket lehet bemérni, és mivel a mangánperoxidkiválás nem tökéletes, a hiba sokszorozódik. Így a valódi mangántartalom helyett jóval alacsonyabb értéket kapunk.

¹ Mitschek: Chem. Ztg., 1925, 35.

² Kropf: Z. angew. Chem., 1923, 611.

H. Mitschek,¹ E. Klima² igen kis mangántartalmú acélok vizsgálatánál a Hampe-féle módszert módosították. Előírásuk szerint a salétromsavas oldathoz néhány cm³ pontosan ismert mangántartalmú kaliumpermanganátoldatot kell adni. Ezen oldatból a mangán szintén mint mangánperoxid válik ki, magával ragadja az oldatban levő kevés mangánt és így a kiválás tökéletes lesz. E módosított eljárással tényleg sokkal jobb eredményeket kaphatunk, de a kaliumpermanganát-hozzáadást rendkívül pontosan kell végezni, különben durva hibát követhetünk el.

A Hampe-féle módszer előnye a rendkívül egyszerűség, és a ferrosulfat-permanganátos titrálás pontossága. Nem kell sok edényt használni, nem kell hozzá sokféle vagy drága kémszer. Ennélfogva közönséges acélok, valamint cobaltacélok vizsgálatánál nagyon megfelelő.

III. **A Knorre-féle persulfátos módszer.** Ritkán használt módszer, pedig könnyen végrehajtható és nagyon pontos. Knorre³ eredeti eljárásánál a mangán kiválasztását híg salétromsavas vagy kénsavas közegben végezte, pedig a mangán nagyon szépen, simán válik le semleges közegből is. Így dolgozott A. W. Epperson,⁴ aki a mangánnak ezen leválasztását azonban csak a calciumtól és magnéziumtól való elválasztására használta fel.

A mangánmeghatározásokat a következő módon végeztém:

1% mangántartalomig a bemérés 2 g. magasabb mangántartalom mellett megfelelően kevesebb. Közönséges acélt híg salétromsavban (1:2 f. s.) oldunk, ötvözött acélok oldásánál úgy járunk el, mint a Volhardt-Wolff-féle módszernél. Az oldatot zinkoxidpéppel elegyítjük, s a mangánt a többi fémektől elválasztjuk. Az oldatot normál lombikban feltöltjük 500 cm³-re, száraz redős szűrőn szűrjük, s a szüredék felét 500 cm³ Erlenmeyerlombikban forrásig hevítve, apránként ammoniumpersulfátot adagolunk bele. Knorre szerint⁵ 1 s. r. mangánra elegendő 1:8 s. r. ammoniumpersulfat. A hozzáadást a forrás megkezdése előtt kell végezni, mert az oldat a lombikból könnyen kifut. Az oldat a forralás alatt megzavarodik, végül az összes mangán pelyhes, könnyen szűrhető csapadék alakjában kiválik. A csapadékot leszűrjük, forró vízzel jól kimossuk, szűrőpapirossal együtt visszavisszük abba a lombikba, melyben a leválasztást végeztük. Ily módon a lombik falára tapadt csapadék nem okoz veszteséget. A csapadékot titrált ferroammoniumsulfatoldattal feloldjuk, ennek fölöslegét n/10 KMnO₄-oldattal titráljuk, mint a Hampe-féle módszernél.

A mangán az oldatból quantitative kiválik, a csapadék jól szűrhető, ellentétben a Hampe-féle módszerrel kapott csapadéktól. Az oldatot nem kell forrón titrálni, rázogatni, s túltitrálás nem olyan valószínű, mint a Volhardt-Wolff-féle módszernél. F. Fettweis⁶ szerint a persulfátos leválasztás nem teljesen pontos, de kielégítő eredményeket ad. Sorozatos meghatározásaim igen különböző mangántartalmú acéloknál 0.01—0.02%-ig egyező eredményt adtak, ami teljesen kielégítő.

A meghatározást nem lehet cobaltacéloknál ily módon végezni,⁷ mert a cobalt a zinkoxiddal való leválasztás után is oldatban marad, s az ammo-

¹ Chem. Ztg. 1925, 25. — ² Chem. Ztg. 1925, 709.

³ Zeitschr. f. angew. Chem., 1911, 1149.

⁴ Stahl u. Eisen, 1925; Ind. Engg. Chem., 1925, 744.

⁵ Zentraltblatt, 1901, II. 1279.

⁶ Stahl u. Eisen, 1925, 1109.

⁷ Knorre: Zeitschr. f. anal. Chem., 1904, 10.

niumpersulfat hatására úgy viselkedik, mint a mangán. Az oldatban nem szabad ólom-, ezüst- és rézsónak lenni.

Dittrich és Hassel¹ a leválasztást híg kénsavas közegben végézték, s a csapadékot elégetés után mérték. Ez a mód feltétlenül hosszadalmasabb a titrálásnál, azonkívül a voluminos csapadék könnyen más fémetket zár magába, ami a titrálásnál nem zavar.

A fenti módszer általában igen jó, hátránya a kétszeri szűrés.

IV. Procter-Schmidt-féle módszer. A mangánnak permanganáttá való oxidációja ammonium-persulfat-ezüstnitrát által csak akkor megy végbe simán, ha az oldat kevés mangánt és kevés salétromsavat tartalmaz. Sok mangán jelenlétében annak egy része mint peroxid kiválik, sok salétromsav jelenlétében a keletkezett permanganát meg bomlik s az oldat barnás színű lesz. Tehát e módszer csak oly acélokna használható, melyek mangántartalma a 0·5%-ot nem nagyon haladja túl. Az oldáshoz ne használjunk erősebb salétromsavat, mint 1:4 hígításút.

A permanganát mennyiségi meghatározása történhet titrálással és colorimetrikusan. A titrálást arzénessavoldattal végézzük,² miközben az ezüstnitrát, ezáltal az ammoniumpersulfat hatását NaCl-oldattal megszüntetjük. A módszer rendkívül gyakorlottságot és pontosságot követel, különben teljesen használhatatlan eredményeket ad. Az oldatok koncentrációja és mennyisége az előírás szerint szigorúan betartandó. Kis hibák elkövetése könnyen 100%-os differenciát von maga után.

Könnyebb a munka a koloriméteres eljárásnál, mikor kis gyakorlattal igen pontos eredményeket kaphatunk, de csak az említett kis mangántartalom mellett. A meghatározásnál már kevés cobalt,³ wolfram és chróm zavarólag hat, tehát általában csak közönséges acélokna használható.

A koloriméteres eljárás rendkívül gyorsan végrehajtható, kis gyakorlat mellett 8—10 perc alatt egy meghatározás készen van, s így az olvasztásnál előforduló előpróbák mangántartalmának megállapításánál igen célszerűen használható; hátránya a minden koloriméteres eljárás hibaforrása, hogy a színegyenlőség megállapításánál, különösen mesterséges világítás mellett, az egyéni hiba könnyebben érvényre juthat.

Mennyire eltérő eredményeket kaphatunk különleges acélok elemzésénél, azt legjobban a következő táblázatban összefoglalt néhány példa mutatja:

Acél neme	Volhard- Wolff-	Hampe-	Knorre-	Procter- Schmidt-
	féle módszerrel ‰ Mn			
Közönséges carbonacél I.	0·70	0·68	0·68	0·64
„ „ II.	0·61	0·56	0·58	0·52
Mangánacél	12·83	12·50	12·84	} meg- zavarodik
Vanádiumtartalmú gyorseszterga-acél	0·39 ¹	0·26	0·29	
Cobaltacél	—	0·56	0·76	—

¹ Erősen sósavas oldatban 0·50‰ Mn.

² Rüd is üle: Nachweis u. Best. d. chem. Elemente.

³ Stahl u. Eisen, 1915, 947.

³ Kropf: Zeitschr. f. angew. Chem., 1923, 611.

Összefoglalás.

Acélok mangánmeghatározási módszerét mindig az acél minősége szerint válasszuk meg. Közöséges carbonacélok vizsgálatánál legcélszerűbb a Hampe-féle módszer, 12—26%-os mangánacélok, tükörvas ferromangán vizsgálatánál használjuk a Volhard-Wolff-féle eljárást, de a permanganátoldatot mindig mangánra állítsuk be és mindig teljesen egyformán dolgozzunk. Wolfram-, chróm-, vanádium- és molibdéntartalmú acéloknál legjobb a módosított Knorre-féle módszer alkalmazása, míg cobalttartalmú acélok mangántartalmát szintén a Hampe-féle eljárással állapítsuk meg, szigorúan ügyelve arra, hogy a sósavas oldás következtében az oldatban levő sósavat tökéletesen elűzzük. Közöséges acélok előpróbáinál a Procter-Schmidt-féle koloriméteres eljárást alkalmazzuk, mint leggyorsabbat.

Kritische Bemerkungen zu den Mangan-Bestimmungsmethoden, besonders bei Stahlanalysen.

Wird in Stahlsorten der Mangangehalt nach verschiedenen Methoden bestimmt, so erhält man, trotz genauem Einhalten der Vorschriften, verschiedene Resultate. Es wurde darum zum Ziele gesetzt, festzustellen, welche Verfahren bei der Analyse von Spezialstählen die besten sind. Der Prüfung wurden die bekannten Methoden von Volhard-Wolff, Hampe, Knorre und Procter-Schmidt unterzogen.

Aus Resultaten sehr zahlreicher Analysen konnte festgestellt werden, dass zur Bestimmung des Mangans in gewöhnlichem Carbonstahle die Methode von Hampe sich am besten bewährt. Bei Manganstählen, Spiegeleisen, Ferromangan ist das Volhard-Wolffsche Verfahren anzuwenden, hiebei muss jedoch die Permanganat Lösung immer auf Mangan eingestellt werden. Die abgeänderte Methode von Knorre ist bei Wolfram-, Chrom-, Vanadium- und Molibdänstählen vortrefflich anwendbar. Zur Manganbestimmung in cobalthaltigem Stahle ist wieder das Hampe'sche Verfahren angezeigt, nur muss die zum Auflösen der Probe angewandte Salzsäure quantitativ verjagt werden. Das Procter-Schmidt'sche kolorimetrische Verfahren kann als raschestes, besonders bei Vorproben, bei Carbonstahl-Untersuchungen benützt werden.

L. Sass.

Kísérletek az aceton-etilalkoholos erjedés elméletéhez.

Bakonyi István-tól.

Az aceton-etilalkoholos erjedés abban áll, hogy keményítő- vagy cukortartalmú nyersanyagok a bacillus macerans¹ vagy a bacterium acetoaethylicum² hatására acetonná és etilalkohollá erjednek el. Több éves laboratóriumi és üzemi tapasztalataim szerint³ az erjedés lefolyása következőképen jellemezhető.

A nyersanyagokat a keményítő- vagy cukortartalom 10—12%-át kitevő iszapolt kréta hozzáadásával vízzel annyira hígítjuk, hogy a keményítő vagy cukor koncentrációja 4—5% legyen. A cefrét 1·5—2 légkönyomású gőzzel 1—2 óráig sterilizáljuk és a bacillus macerans vagy bacterium acetoaethylicum abszolút tiszta tenyésztével beoltjuk. A hőmérsékletet 40—42 C° közt tartjuk. 12—14 óra múlva megindul az erjedés, miközben CO₂ és H₂

¹ Schardinger: Zentralblatt f. Bakt., II. 14, 772, 19, 161.

² Northrop, Asche and Morgan: Journ. of Industr. and Engin. Chemistry 11, 723—727; Peterson, Fred and Verhulst, ugyanott 13, 757—759; Arzberger, Peterson and Fred: Journ. of Biol. Chem. 44, 465—479.

³ V. ö. Versuche zur Theorie der aceton-äthylalkoholischen Gärung. (Biochemische Zeitschrift, Bd. 169, S. 125); Die Fortschritte der Acetonfabrikation durch Gärung. (Chemiker-Zeitung Nr. 43, 1926); Die Acetonbrennerei als Zukunftsform der Spiritusbrennerei. (Zeitschrift für Spiritusindustrie, Nr. 21, 1926).

távozik körülbelül 58 : 42 térfogatszázalékos arányban. 150—170 óra alatt a keményítő teljesen elerjed. A lepárlással nyert erjedéstermék $\frac{1}{3}$ rész acetontól és $\frac{2}{3}$ rész alkoholtól áll. A moslékban csekély mennyiségű ecetsavas és hangyasavas mézs marad vissza. A kihasználás a felhasznált keményítőnek 36—40%-a. Ha a keményítőoldat koncentrációját növeljük, az összkivétel csökken és az acetontól-alkohol aránya az acetontól javára tolódik el egészen 1 : 1·8—1·6-ig. Ha ellenben a keményítő koncentrációját csökkentjük, akkor az összkivétel növekszik és az acetontól-alkohol aránya az alkoholtól javára tolódik el.

Mivel az erjedés főterméke etilalkohol, az acetontól-alkoholos és tiszta etilalkoholos erjedés között már előre messzemenő analógiát gyaníthatunk. Ha az acetaldehidnek az etilalkoholos erjedésnél betöltött központi szerepére¹ gondolunk, az kell elsősorban kérdeznünk, vajjon kimutatható-e acetaldehid az acetontól-alkoholos erjedés közbeeső termékeként? E kérdésre az alábbi kísérletek alapján igennel felelhetünk.

1. **Az acetaldehid elerjesztése.** Mivel az említett bacillusfajták vegyszerekkel szemben rendkívül érzékenyek, az acetaldehidet 0·3%-on túl nem igen tűrik. A 200 g tengerilisztból (megfelel kb. 118 g keményítőnek), 20 g krétából és 2800 g vezetéki vízből készült steril cefréhez 10 g frissen desztillált acetaldehidet adunk és a szokott módon elerjesztjük. A kísérletek, valamint az egyidejűleg megejtett ellenőrző (acetaldehid nélküli) kísérletek eredményeit az alábbi táblázat foglalja össze.

Sorszám	Ellenőrző kísérletek		Főkísérletek		Többlet	
	acetontól	alkoholtól	acetontól	alkoholtól	acetontól	alkoholtól
1	15·88	31·67	19·11	37·83	3·23	6·16
2	15·81	31·82	19·24	37·76	3·43	5·94
3	15·90	31·59	19·27	37·79	3·37	6·20
4	15·78	31·63	19·02	38·11	3·24	6·46
5	15·85	31·65	18·95	37·84	3·10	6·19

Az acetaldehid tehát teljesen elerjeszthető.

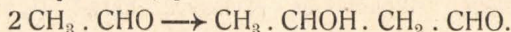
2. **Az acetaldehid elfogása szulfittal.** Az 1. alatt megadott cefréhez 0·6—1% NaHSO_3 adatott.

Sorszám	Ellenőrző kísérletek		Főkísérletek		
	acetontól	alkoholtól	acetontól	alkoholtól	acetaldehid
1	15·70	31·70	13·60	27·63	6·25
2	15·68	31·87	13·62	27·69	6·30
3	15·75	31·76	13·45	27·76	6·31
4	15·66	31·72	13·67	27·50	6·20
5	15·60	31·99	13·50	27·77	6·34

Az acetaldehid-nyeredék megfelel az acetontól-alkoholtól-hiánynak.

¹ Neuberger: Monographie, Jena 1913; és Oppenheimer's Handb. d. Bioch. 2, 1924 (2. kiadás). A legmodernebb felfogás szerint: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO} \cdot \text{CHO}$ (gliceraldehid; ebből metilglicoxálon vagy glicerin-savon át) $\rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + 2\text{H}_2$ (piroszölősav és „diszponibilis“ hidrogén) \rightarrow (dekarboxilálás) $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + 2\text{CO}_2$.

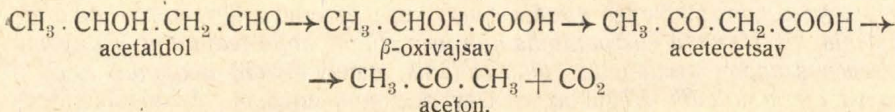
E kísérletek szerint az aceton-etilalkoholos erjedés a tiszta etilalkoholos erjedéssel az acetaldehidig bezárólag teljes analógiát mutat. Ami az erjedés további lefolyását illeti, a 3 szénatomos aceton a 2 szénatomos acetaldehidből kondenzációs folyamattal, pl. aldolkondenzációval keletkezhetik:



Ezt a lehetőséget megerősíti az a tapasztalatom, hogy az *acetaldol teljesen elerjeszthető*. A következő kísérletnél a szokásos cefréhez 10 g acetaldolt adtam.

Sorszám	Ellenőrző kísérletek		Főkísérletek		Többllet	
	aceton	alkohol	aceton	alkohol	aceton	alkohol
1	15·65	31·45	18·52	37·61	2·87	6·16
2	15·60	38·38	18·39	37·74	2·79	6·36
3	15·60	31·43	18·76	37·59	3·16	6·16
4	15·61	31·27	18·70	37·80	3·09	6·53
5	15·72	31·43	18·59	37·71	2·87	6·28

Az erjedés további lefolyásáról különféle hipotézisek állíthatók fel. A Neuberg-féle általános erjedési táblázat¹ szerint az acetonnak acetaldoból való keletkezése a következőképp történik:



Azonban a β -oxivajsav elerjesztése nem sikerült. Ezenfelül az acetaldol fokozatos oxidációja fejlődő hidrogén jelenlétében, ha már nem lehetetlen, de kevésbé valószínű. Arra a kérdésre sem tud felelni a fenti hipotézis, hogy miért keletkezik aceton és etilalkohol éppen a majdnem szoros 1:2 arányban? Az aldolelérjedést magyarázó hipotézistől joggal várhatjuk ennek a szoros aránynak magyarázatát is.

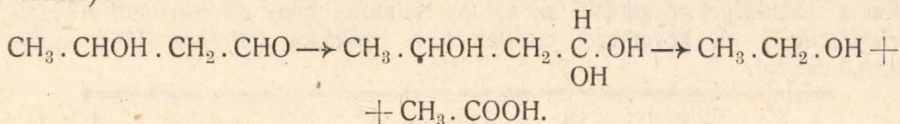
A probléma megfejtéséhez értékes útmutatással szolgált az a tapasztalatom, hogy az *ecetsavas mész teljesen elerjeszthető és az erjedés terméke kizárólag aceton*. A következő kísérleteket 20 g tiszta ecetsavas mész hozzáadásával végeztem

Sorszám	Ellenőrző kísérletek		Főkísérletek		Többllet
	aceton	alkohol	aceton	alkohol	aceton
1	15·83	31·85	23·12	31·68	7·29
2	15·89	32·01	23·07	31·73	7·18
3	15·75	31·58	23·09	31·80	7·24
4	15·70	31·58	23·11	31·69	7·41
5	15·79	31·78	23·05	31·72	7·26

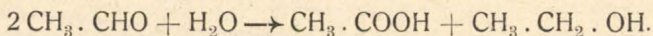
1 mol ecetsavas mész 1 mol acetonnak felelően meg, a 158·1 : 58·05 = 20 : x egyenlet alapján x = 7·34 acetontöbbllet volt várható. Fenti táblázat ezzel kitűnően egyezik.

¹ Idéző: Eulerdindner, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung, 178. oldal.

Ezek a kísérletek, kapcsolatban azzal a tapasztalattal, hogy az ecetsavas mész jelenléte az aceton-etilalkoholos erjedésnél mindig kimutatható, kézenfekvővé tesz az a föltevést, hogy az *ecetsav* az acetoneképződés közbülső lépcsője. Nem látszik valószínűtlennek, hogy az acetaldol a víz elemeinek fölvetelével alkohol- és ecetsavvá hasad (Cannizaro-féle reakció):



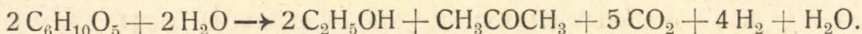
Ez a reakció teljesen analóg az acetaldehidnek a Neuberger-féle második erjedési forma szerinti diszmutálásával („Dismutierung“):



Az ecetsavat a jelenlevő kréta megköti és az ecetsavas mész, mint fent, acetonná erjed el.

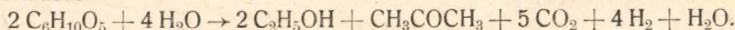
Az acetaldolnak általam feltételezett diszmutálása által 1 mol acetonna 2 mol etilalkohol keletkezik, ami 1:1.57 aceton-etilalkohol-aránynak felel meg. Ez az arányt magas cefrekonzentrációknál sikerült megközelíteni. A szokásos koncentrációknál, mint fent, feltehetjük, hogy a keletkező acetaldehid kisebb részét a fejlődő hidrogén etilalkohollá redukálja.

Az aceton-alkoholos erjedés teljes képe eszerint a következő: Az *acetaldehid kis részét a diszponibilis hidrogén etilalkohollá redukálja. Túlnyomó részben azonban acetaldollá kondenzálódik, amely viszont alkohollá és ecetsavvá diszmutálódik.* Végül az ecetsav acetonná erjed el. Az aldolkondenzáció következtében a diszponibilis hidrogén nagy része felszabadul és az erjedésgázokba kerül. A szénsav forrása részben a piroszőlősav dekarboxilálása, részben az ecetsav és kréta reagálása. Az erjedésegyenlet a következőképen alakul:



Versuche zur Theorie der aceton-äthylalkoholischen Gärung.

Bei der aceton-äthylalkoholischen Gärung entsteht nach eigenen Erfahrungen aus 100 Kohlenhydrat cca 40 Aceton plus Äthylalkohol. Dieses Gemisch besteht, beim Vergären einer 5%igen Maische, aus $\frac{1}{3}$ Aceton und $\frac{2}{3}$ Äthylalkohol, bei höheren Konzentrationen entsteht mehr Aceton, bei geringeren mehr Äthylalkohol. Vermutlich handelt es sich um eine weitgehende Analogie des Gärungsmechanismus mit der reinen alkoholischen Gärung. Diese Vermutung wird durch folgende Experimente bewahrt: 1. Acetaldehyd, das Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung, ist zu Aceton und Alkohol (1:2) vergärbar. 2. Das intermediäre Acetaldehyd ist nach dem Verfahren Neuberger's (mittels Sulfit) abzufangen. Im weiteren Verlauf der Gärung kondensiert Acetaldehyd zu Acetaldol, — tatsächlich konnte Acetaldol vergoren werden. Es wird gezeigt, dass das frühere Schema (Acetaldol \rightarrow β -Oxybuttersäure \rightarrow Acetessigsäure \rightarrow Aceton) in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff nicht wahrscheinlich ist, zumal enthalten die Gärgase cca 42% H_2 . Es muss angenommen werden, dass Acetaldol zu Essigsäure und Alkohol dismutiert, die Essigsäure durch die vorhandene Kreide gebunden und zu Aceton umgesetzt wird. Auch ist es gelungen essigsäuren Kalk zu Aceton zu vergären. Die Gärungsgleichung gestaltet sich folgendermassen:



Stefan Bakonyi.

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, akik 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 kivételeivel 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, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgotat ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
most jelent meg:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műegyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 80,000 K,
bolti ára 120,000 K.

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
rövidesen megjelenik

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

című munkája 15—16 ívnyi terjedelemben.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. ÁPRILIS

XXXII. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1926.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Brummer Ernő</i> : Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről. II.	33
— Gesetzmässigkeit in den Wirkungen der elektromagnetischen Wellen. II. Die aktiven Wellenlängen	37
<i>Józsa István dr.</i> : A nikkeltalízátorok hatófelületének befolyása az olajok hidrogénezésének gyorsaságára	38
— Einfluss der aktiven Fläche verschiedener Nickelkatalysatoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit fetter Öle ...	45
<i>Stitz János</i> : A tetracarbonimid a nitrogéntartalmú talajban... ..	46
— Tetracarbonimid in N-haltigen Böden.	48

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 kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. ÁPRILIS

4. FÜZET.

Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről.

Brummer Ernő-től.

II.

Hasonló című (I.) közleményemben¹ kifejtettem, hogy megfelelően nagy rezgésszámú elektromágneses hullámoknak (igen kemény γ -sugaraknak) atommagot megbontó, másszóval elemátalakító hatással kell birniok. Nem érdektelen annak a hullámhossznak legalább közelítő megállapítása, amelytől kezdődően a sugarak ennek a hatásnak a kifejtésére alkalmasak lehetnek. Ilyenféle számítás elvégzésére két út kínálkozik. Egyrészt felhasználhatjuk azokat az energiameennyiségeket, amelyek a Rutherford-féle kísérleteknél szerepeltek. Ezenkívül az ú. n. tömegcsökkenés („Massendefekt“ vagy „Packeffekt“) alapján is számíthatunk. Mindkét jelenségcsoport azonos nagyságrendet eredményez.

A) A hatásos hullámhossz kiszámítása az α -részecskék kinetikai energiájából. Úgy a Rutherford-féle vizsgálatok (N, B, F, Na, Al és P megbontása), mint a bécsi kísérletei alapján kétségtelen, hogy az α -részecskék ahhoz, hogy az atombontást elvégezhessek, meghatározott kinetikai energiával kell rendelkezniök. Másszóval az α -részecskék hatótávolsága (sebessége) nem lehet egy minimális értéknél kisebb. Ez a határérték — az α -sugarak normális nyomású levegőben mért még hatásos hatótávolsága — a nitrogén esetében valószínűleg 4 cm.² A kinetikai energia (vagy a hatótávolság) birtokában az aktív hullámhossz kiszámítható.

Nitrogén (a). — Rutherford a nitrogénatombontásnál a RaC α -részecskéit használta fel. Ezek hatótávolsága levegőben $R = 7 \cdot 0(6 \cdot 94)^3$ cm; sebességük $v = 1 \cdot 92 \cdot 10^9$ cm sec⁻¹.⁴ Ennek alapján kinetikai energiájuk

$$K_{\alpha} = \frac{1}{2} m_{\alpha} v^2 = 0 \cdot 12 \cdot 10^{-4} \text{ erg.}$$

Ehhez az energiameennyiséghez tartozó ú. n. fehér Röntgen-fény („Bremsstrahlung“) határhullámhossza az Einstein-féle összefüggés

¹ Magyar Chemiai Folyóirat 31, 76 (1925). Mindkét rész együtt megjelent a Zeitschr. f. Elektrochemie ez évi 1. füzetében (32, 7—13 1926).

² G. Kirsch: Vorgang bei der Atomzertrümmerung durch α -Strahlen. Phys. Zeitschr. 26, 461 (1925).

³ H. Petterson u. G. Kirsch: Atomzertrümmerung, 203. o. (Leipzig, 1926.)

⁴ Loc. cit. 12. o. és Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen. (1923.)

$$\frac{1}{2} m_v^2 = h \nu$$

segélyével kiszámítható. Ennek alapján, feltéve, hogy az átalakításhoz az α -részecskék egész energiájára szükség van:

$$h \nu = K \alpha = 0.12 \cdot 10^{-4} \text{ erg.}$$

h (a Planck-féle állandó) $6.555 \cdot 10^{-27}$ lévén, kapjuk, hogy

$$\nu = 0.18 \cdot 10^{-22}$$

és

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 1.62 \cdot 10^{-11} \text{ cm.}$$

Amint látható, a RaC α -részecskéinek kinetikai energiájához tartozó aktív hullámhossz az ezidőszert ismeretes legkisebb Röntgen-sugárhullámhossznál (Dessauer: $5.7 \cdot 10^{-10}$ cm) kb. 35-ször és a legkisebb γ -sugárhullámhossznál (C. D. Ellis: $2.04 \cdot 10^{-10}$ cm)¹ kb. 13-szor kisebb.

Nitrogén (b). — Miután 4 cm-nél kisebb hatótávolságú α -részecskék már hatástalanok, ezek kinetikai energiájából a hatásos hullámhossz határértéke, a legnagyobb még aktív hullámhossz, kiszámítható. Ilyen hatótávolságú részecskék sebessége (az ismeretes Geiger-féle összefüggés: $R = a \cdot v^3$ alapján) $V = 1.6 \cdot 10^9$ cm sec⁻¹ és kinetikai energiája: $K \alpha = 0.84 \cdot 10^{-5}$ erg. Ennek az értéknek, m. f.

$$\lambda = 2.34 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$$

hullámhossz felel meg.

B) A hatásos hullámhossz kiszámítása a tömegcsökkenés értékéből. Nitrogén (a). — A nitrogénatommagot két hidrogén- és egy szénatommagból összetettnek tartva, szembeötlő, hogy az összetevő atommagvak súlyösszege: $m_C + 2m_H$ nagyobb, mint m_N , és pedig a N grammatomsúlynyi mennyiségére számított eltérés²

$$m_C + 2m_H - m_N = \Delta m_N = 0.0094 \text{ g.}^3$$

Ez a tömegcsökkenés, miután az energia és a tömeg az alábbi összefüggés értelmében:

$$E = m c^2$$

összetartozik,⁴ arra mutat, hogy a nitrogénmag keletkezésénél

$$\Delta E = \Delta m_N c^2$$

energiamennyiség lett szabaddá. — Δm_N fenti értékét behelyettesítve, kapjuk, hogy

¹ L. Meitner: Zusammenhang zw. β - und γ -Strahlen. — Ergebnisse der ex. Naturw. III. 172 (1924).

² Ezeknél a számításoknál használt atomsúlyok a következők:

$m_C = 12.002$ Abegg, III. (3), 36. o.

$m_H = 1.00775$ Abegg, II. (1), 43. o.

$m_N = 14.008$ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen. (1923.)

$m_{He} = 4.00$ Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen. (1923.)

³ Az elektronok tömegei nincsenek számításba véve. Erről az értékről közelebbi adatokat (a hibaforrások kritikai ismertetésével) W. Lenz értekezéseiben találhatunk. (Die Naturw. 8, 181, 1920; Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 279, 1920 és loc. cit. 492. o.)

⁴ A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien. 213. o. (1924.)

$$\Delta E = 0.85 \cdot 10^{19} \text{ erg.}$$

ΔE egyszersmind az elbontáshoz szükséges energiamennyiség. — Egy atomra vonatkoztatva ez az energia:

$$\frac{\Delta E}{N} = 0.14 \cdot 10^{-4} \text{ erg.}$$

(N , az Avogadro, ill. Loschmidt-féle szám = $60\,62 \cdot 10^{22}$.) Ennek alapján ugyancsak Einstein egyenletével kapjuk, hogy

$$\lambda = 1.41 \cdot 10^{-11} \text{ cm.}$$

Amint látható, ez az érték az egyik (a 7.0 cm hatótávolságú) α -részecske kinetikai energiájából számított hullámhosszal ($\lambda = 1.62 \cdot 10^{-11}$ cm) jól egyezik. Az eddigiekben számított értékek ennyiben arra mutatnak, hogy a hatékony hullámhossz a nitrogénnél 10^{-11} cm nagyságrendű.

Hélium (b). — Hasonlóan számítható a *He*-atommagra hatni képes sugárzás hullámhossza is. Ha a *He*-magot négy *H*-atommag építi fel, úgy a grammatomsúlyra vonatkoztatott tömegcsökkenés értéke:

$$\Delta m_{\text{He}} = m_{4\text{H}} - m_{\text{He}} = 0.030 \text{ g}^1$$

és az ennek megfelelő hullámhossz:

$$\lambda = 4.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm.}$$

Mint hogy ezidőszerint az összes atommagvak között a *He*-ét tartjuk legállandóbbnak, az elektromágneses hullámoknak ezen hullámhosszig terjedő sorozatával minden más atommagnak is elbonthatónak kell lennie.

A többi, α -részecskék segélyével ugyancsak elbontható elemnél ilyenféle számítások nem végezhetők. Ezek ugyanis részben izotópok elegyei² (pl. *B*, *Al*-nál az izotóp létezése még kétséges) és így atomsúlyaik ilyenféle számítások elvégzésére nem használhatók. A többi elemnél (*F*, *Na*, *P*) ismeretesek ugyan — izotópok hiányában — a tényleges atomsúlyok, azonban nagyobb atomsúlyaik folytán összetételük, a szétesésüknél keletkező termékek minősége igen bizonytalan. Ezek tehát számításra szintén nem alkalmasak.

Annyi azonban kétségtelen, hogy mindazoknál az elemeknél, amelyeknél az α -részecskék energiája elegendőnek bizonyult az elbontásra, a tömegcsökkenés értékének kisebbnek kell lennie $\Delta m = 0.0094$ g-nál. Ennek alapján természetes, hogy a hatékony sugarak hullámhosszának mindezeknél az elemeknél nagyobboknak kell lennie, mint a $\Delta m = 0.0094$ g-nyi tömegcsökkenéshez tartozó érték ($\lambda = 1.41 \cdot 10^{-11}$ cm), viszont kisebbnek, mint az ezidőszerint ismeretes legkisebb hullámhossz. Tehát:

$$1.41 \cdot 10^{-11} \text{ cm} < \lambda < 2.04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

határok közé eső hullámhosszal rendelkező sugaraknak minden, α -részecskével megbontható atomra hatniok kell. $\lambda = 10^{-12}$ cm nagyságrendű hullámoknak pedig a *He*-atommagot is meg kell bontaniok. — Az alábbi táblázat a számítások eredményeit foglalja egybe.

¹ Loc. cit.

² Erre vonatkozóan l. pl. Hevesy-Paneth: Radioaktivität, 122—130. o. (Leipzig, 1923.)

Számításra használt jelenség	Az átalakítás-hoz használt energia (Erg.)	γ	λ (cm)	$5.7 \cdot 10^{-10}$ cm		KV
				λ	λ	
N-bontás α -részecskékkel <i>b</i>)	$0.08 \cdot 10^{-4}$	$0.13 \cdot 10^{22}$	$2.34 \cdot 10^{-11}$	24	9	5,298
N-bontás α -részecskékkel <i>a</i>)	$0.12 \cdot 10^{-4}$	$0.18 \cdot 10^{22}$	$1.62 \cdot 10^{-11}$	35	13	7,650
Tömegcsökkenés ... (N)	$0.14 \cdot 10^{-4}$	$0.21 \cdot 10^{22}$	$1.41 \cdot 10^{-11}$	40	14	8,791
Tömegcsökkenés ... (He)	$0.46 \cdot 10^{-4}$	$0.70 \cdot 10^{22}$	$4.30 \cdot 10^{-12}$	133	47	28,708

Ebben a táblázatban az elbontáshoz szükséges energiameennyiségek és az ezekből számított hullámhosszak (rezgés számok) mellett még azok a feszültségértékek is fel vannak tüntetve (KV-ban), amelyek az illető hullámhosszoknak katód sugarak segítségével (tehát Röntgen-csőben) való előállításához kellenek. Ezek kiszámítása ugyancsak az Einstein-féle összefüggés segítségével végezhető, amely szerint:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{\Delta E}{N} = h \nu = e V$$

hol e az elemi töltés mennyiségét jelenti ($e = 4.77 \cdot 10^{-10}$ elektrosztatikai egység), V a potenciálkülönbséget (lámpafeszültséget) ugyancsak el. stat. egységekben kifejezve ($V = 300$ volt). — Amint látható, ezek a feszültségértékek jóval nagyobbak, mint az ezidőszert elérhetőek s így ilyen nagy keménységű sugarak Röntgen-lámpában való előállítása, legalább egyelőre, már ez okból is lehetetlen.

Az újabb vizsgálatok szerint úgy látszik, hogy az ismeretlen eredetű ú. n. kozmikus sugárzásban¹ („Weltraum“- vagy „Höhenstrahlung“) található ilyen sugarak. Ezt az első ízben Hess (1912/13) által tanulmányozott sugárzást behatóbban Kolhörster² és legújában Millikan vizsgálták meg. Kolhörster mérései alapján a sugarak vízre vonatkoztatott abszorpció-együtthatója $\mu_{H_2O} = 1.6 - 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ és Millikan szerint $\mu_{H_2O} = 1.8 - 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.³ A sugarak hullámhosszának kiszámítása ezekből az abszorpció-együtthatókból igen bizonytalan. Így Millikan az Ahmad-Stoner-féle összefüggés felhasználásával a sugárzás hullámhosszát

$$\lambda = 4 - 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ cm-re}$$

becsüli, míg Kolhörster a Bothe-féle képlet alapján jóval nagyobb hullámhosszt tart valószínűnek, és pedig szerinte:

$$\lambda = 2.0 - 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm.}^4$$

A kozmikus sugárzás hullámhossza eszerint $\lambda = 10^{-12}$ ill. 10^{-11} cm nagyságrendű, tehát az általunk számított nagyságrendnek felel meg. Ennyiben, ha ezek az abszorpció-együtthatókból extrapolált értékek tényleg helyesek,

¹ L. pl. Graetz: Handb. d. Phys. III. 227—232. o. (1923.)

² Az egész kérdéstről kimerítő összefoglalást ad Kolhörster kis monografiája: Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre. Hamburg, (1924.)

³ Die Naturwissenschaften 14, 290. és 313. o. 1926.

⁴ Die Naturw. 14, 371. 1926.

— amihez természetesen kétség fér, miután az extrapolálásra felhasznált összefüggések érvényessége legfeljebb $\lambda = 10^{-10}$ cm hullámhosszig ellenőrizhető, — úgy ezeknek a sugaraknak elembontó hatással kell birniok. Semmiesetre sincs kizárva az, hogy ez a folyamat a légkör felsőbb rétegeiben tényleg lejátszódik és hogy onnan a föld felszínére csak a *N* és *He* által már nem abszorbeált sugarak jutnak el. Ebben az esetben az ide érkező maradék-sugarak ilyen hatásának valamelyik α -részecskék által ugyancsak elbontható elemen — bármily kicsiny legyen is ezeknek a sugaraknak az intenzitása — kimutathatónak kell lennie.¹ Ha azonban még a *Bothe*-féle összefüggés is túlságosan kicsiny hullámhosszt szolgáltat, akkor, tekintve, hogy már a nitrogén elbontásához szükséges sugarak hullámhossza ($1.4-2.3 \cdot 10^{-11}$ cm) is kisebbnek adódott, mint az ezzel a képlettel számított érték ($2.0-3.0 \cdot 10^{-11}$ cm), ennek a hatásnak a kimaradása is indokolt. Mindezek alapján azonban annyit remélhetünk, hogy a kozmikus sugárzás révén talán sikertülni fog az elemek átalakításának problémáját megközelítenünk.

Összefoglalás.

Az elemek átalakítására alkalmas sugarak hullámhosszát két, egymástól független úton számíthatjuk ki. 1. Felhasználhatjuk az atombontásra alkalmas α -részecskék kinetikai energiájának értékeit. Ennek alapján a hatékony hullámhossz $\lambda = 10^{-11}$ cm. 2. A tömegcsökkenés értéke a nitrogénnél közel ugyanezt a hullámhosszt szolgáltatja. A *He*-nál a hatékony sugarak hullámhossza jóval kisebbnek adódik, és pedig $\lambda = 10^{-12}$ cm. Úgy látszik, hogy ilyen keménységű sugarak ($\lambda = 10^{-11}$ ill. 10^{-12} cm) a kozmikus sugárzásban is előfordulnak. Amennyiben a kozmikus sugárzás hullámhosszaira megadott értékek helytállóak, ezeknek a sugaraknak kimutatható elembontó hatással kell birniok.

Gesetzmässigkeit in den Wirkungen der elektromagnetischen Wellen. — II. Die aktiven Wellenlängen.²

Zur Berechnung der zur Atomzertrümmerung fähigen, „aktiven“ Wellenlängen benützte ich zwei Wege, die voneinander unabhängig sind. Erstens *a*) berechnete ich diese Wellenlänge aus der, zur Zertrümmerung einiger Atomkerne ausreichenden Energie eines α -Teilchens, zweitens *b*) aus dem Massendefekt oder Packeffekt.

a) Aus der zur Zertrümmerung einiger Atomkerne ausreichenden Energie der α -Strahlenteilchen berechnet, fällt die aktive Wellenlänge in den Wellenlängenbereich $\lambda = \sim 10^{-11}$ cm.

b) Aus dem Massendefekt berechnet, — beim Stickstoff — erhalten wir nahezu denselben Wert. Bei dem Helium fällt die aktive Wellenlänge weit kleiner ($\lambda = \sim 10^{-12}$ cm) aus.

Die eben ermittelten Wellenlängen der aktiven Strahlen sind von derselben Grössenordnung, als die Wellenlängen der, neuerdings von *W. Kolhörster* und *R. A. Millikan* eingehend untersuchten *Weltraum-* oder *Höhenstrahlung*. ($\lambda = \sim 10^{-11}$ bzw. 10^{-12} cm). Sind ihre Wellenlängeangaben richtig, so müssen diese Strahlen eine wahrnehmbare kernzerstörende Wirkung besitzen.

E. Brummer.

¹ Erre egyelőre semmi támpontunk nincs. Közelfekvő lenne ugyan az a gondolat, hogy esetleg a rádióaktivitás okát ezekben a sugarakban keressük, ennek azonban számos kísérleti tény mond ellent. (L. pl. *Pettersson-Kirsch*, loc. cit. 159. o.)

² Siehe Zeitschr. für Elektrochemie 32, 7—13. 1926.

A nikkeltatalizátorok hatófelületének befolyása az olajok hidrogénezésének gyorsaságára.¹

Dr. Józsa István-tól.

A zsíripar különféle ágai közül a stearingyertyaipar volt az, amely leggyorsabban hódított nagy teret. Mint ismeretes, a stearingyertyaipar a maga céljaira csak szilárd zsírokat használhat, és így már évtizedek óta szorgoskodtak azon, hogy a folyékony zsírsavaknak szilárd zsírsavakká való átalakításának problémáját gyakorlatilag is megoldják.

Később már nemcsak a stearingyárak foglalkoztak e problémával, hanem a szilárd zsírok állandó és fokozatos drágulásával a szappangyárak és margaringyárak is erősen támogatták azon törekvéseket, amelyek ezen fontos szintézis megvalósítására irányultak.

Goldschmiedt (1874-ben), Peters és Weineck (1886-ban) és még mások kísérletei csak kis jelentőséggel bírtak.

A zsírkeményítés mai ipari műveletének első lépése Sabatier és Senderens nagyfontosságú kísérletei voltak,² amelyeket 1902-ben adtak közre. Munkájuk a tudományos kö.ökben méltán keltett feltűnést, nemcsak a megadott reakciók gyors lefolyása miatt, hanem különösen azért, mert katalizátorként nikkelt használtak, egy olyan fémet, mely előre nem engedte sejtetni, hogy ilyen reakciókat közvetíteni képes, habár annak idején már több nemes és ritka fémnek ismeretes volt ezen tulajdonsága. Sabatier és Senderens elrendezésüknél horzsakőre itatott nikkloxidot 250 C⁰-on redukálnak, és a redukálendő terméket ezen a hőmérsékleten adagolták a reakcióterbe.

1905-ben Erdmann és Bedford³ bebizonyítják, hogy a reakciótermékeknek gázalakban való bevezetése — pl. nehezen illó anyagoknál — szükségtelen, ha a horzsakőre itatott fémnikkelre relative alacsony hőmérsékleten hidrogénáramban rácsepegtetjük az anyagot.

A Sabatier és Senderens eljárásának azt a nagy hátrányát, hogy közönséges nyomáson, vagy túlnyomáson gázállapotban viszi véghez a reakciót, Erdmann azzal az újítással küszöböli ki, hogy az anyagot egészen finoman, ködszerűen porlasztja el, s ezáltal az eloszlást nagymértékben növelve, a nagy felületen elosztott katalizátoron vezeti keresztül a hidrálandó anyagot, s egyben a keletkezett termék mielőbbi elvezetéséről is gondoskodik.

Normann már nemcsak a zsírsavakat, hanem azoknak gliceridjeit is hidrálja.

A zsírkeményítés ipari művelete ma már megoldottnak tekinthető, de a katalizis mechanizmusának elméleti megoldása még igen sok felderítésre váró problémát nyújt.

Még az is teljesen felderítetlen, hogy a különféle fémek közül miért foglal éppen a nikkelt kiváltságos helyzetet. Magának a reakció *mechaniz-*

¹ A m. kir. József-Műegyetemnek dr. 'Sigmond Elek ny. r. tanár vezetése alatt álló Mezőgazdasági Chemiai Technológiai Laboratoriumából. — Szerző előadta a chemiai szakosztály 1926. március hó 23-án tartott 211-ik ülésén.

² Sabatier et Senderens: Annales Chim. et Phys. 1905. 4. 319.

³ Erdmann und Bedford: Seifensiederzeitung, 1913, 663.

musának tanulmányozása pedig annál nehezebb, mert az olajkeményítés egy heterogén rendszerben végbemenő folyamat, amelynél a *gázalakú hidrogén*, a *cseppfolyós halmazállapotú olaj* és a *szilárd nikkel-katalizátor* a reakcióban résztvevő tényezők.

Mielőtt munkám tárgyához tartozó tulajdonképeni kísérletekbe kezdettem volna, már elvégzett és leirt kísérleteket igyekeztem magam előállította katalizátorokkal elvégezni.

Már elvégzett és az irodalomban felsorolt kísérletek megismétlésére főként azért volt szükség, mert a reakciót annyi, látszólag mellékes körülmény olyan erősen befolyásolja, hogy ezen mellékkörülmények alapos ismerete nélkül összehasonlító kísérletek elvégzése szinte ki van zárva.

Igen sok eljárás ismeretes, amellyel katalitikus hidrogén addícióra alkalmas nikkel előállítható. A nikkelkatalizátorok szabadalmi irodalmának tömkelegében nehéz eligazodni anélkül, hogy a katalizátorokat valamely rendszer szerint ne csoportosítanók. Célszerűségi szempontból a gyakorlatban használt katalizátorokat a következő rendszer szerint osztom fel:

I. Magukban használt katalizátorok.

II. Hordozóra vitt katalizátorok.

Az összetételüket, illetőleg alkalmazásukat tekintve pedig három csoportra oszthatók:

1. Tiszta fémnikkel katalizátorok.

2. Fémnikkel katalizátorok más anyag kíséretében.

3. Nikkelvegyületekből magában a redukálendő anyagban előállított katalizátorok.

1. Az első csoport főjellemvonása az, hogy technikailag tiszta fémnikkel a hatóanyag. Ezek lehetnek:

a) olyanok, amelyek hordozó nélkül alkalmazhatnak, ide sorolható például: az elektrolytos nikkel, az ívfény útján nyert kolloid nikkel, a mechanikai őrlés útján nyert finom eloszlású nikkel (Frerisch-féle eljárás);

b) olyanok, amelyeket hordozón használunk. Ilyenek lehetnek: horzsa-kőre, téglára vagy bármilyen más hordozóra *itatott* nikkelnitrát (Normann), vagy *lecsapott* nikkelhidroxid, nikkelkarbonát vagy más vegyületek, ha szárítás után a hordozón levő vegyületet hidrogénáramban fémmé redukáljuk. Nem jelenti ez természetesen azt, hogy pl. a nikkelkarbonát egymagában redukálva kellő finomságú szitálás után nem volna alkalmas hidrogénezésre, de a hordozóra vitt katalizátor hatásfoka az előbbieket olykor 100%-kal is meghaladja.

2. A második csoportba tartoznak azok a katalizátorok, amelyek fémnikkelen kívül rendszerint a nikkel oxidjait is tartalmazzák, és ezenkívül sok esetben anorganikus sók is találhatóak bennök. Ezek az anorganikus sók tulajdonképen mint hordozók szerepelnek, amelyek az aktív nikkel felületét növelve, a hidrogénezés sebességét gyorsítják. Ide tartoznak pl. az Erdmann, Müller és Granichstäden-féle szabadalmak szerint előállított katalizátorok.

3. A harmadik csoportba tartoznak azok a katalizátorok, amelyek a redukció hőmérsékleten a megfelelő hőmérséklet előidézte bomlás útján keletkeznek magában a redukálendő anyagban. Ide tartoznak legelsősorban a nikkelformiát, továbbá a nikkelkarbonyl és a nikkeloleát. Ezeket eddig kizárólag hordozó nélkül használták, de amint későbbi kísérleteimből kitűnt, ezeknek hordozóra való vitele erősen emeli a hatásfokukat.

Első kísérleteimet egy a laboratóriumi céloknak igen jól megfelelő készülékben végeztem. Az 1. sz. ábrán feltüntetett készülék működése a következő.

Az „A” lombik 200 C⁰-ra melegített olajfürdőben áll, a hidrogén bevezetése a „C” csapon át, az edény fenekéig érő csövön történik, az anyagnak erélyes keveréséről pedig az „E” lapátok segítségével gondoskodunk. A reakció lefolyására az elnyelt hidrogén mennyiségéből következtettem. Ezzel a készülékkel a következő kísérleteket végeztem:

I. *Nikkelhidroxidnak* hidrogénáramban történt redukciója útján nyert katalizátorral. Itt hordozón és hordozó nélkül végeztem kísérleteket a katalizátor elkészítésénél a redukció hőmérsékletét változtatva. Eredményként megállapítottam, hogy az említett katalizátornál az optimális redukció-hőmérséklet hordozó nélkül használva 250 C⁰, míg hordozó használatával 300—400 C⁰ a legalkalmasabb.

II. Szénrel való redukció útján nyert nikkell.

III. Elektromos ívfénnyel előállított nikkell.

IV. Nikkelkarbonylból előállított nikkell.

V. Nikkel kiszorítása oldataiból más fém segítségével.

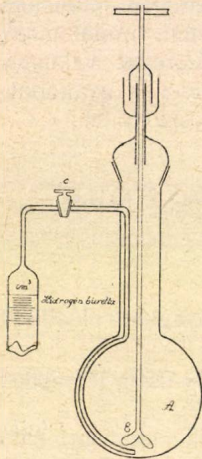
Már ezeknél a bevezető kísérleteknél tapasztalhattam, hogy a hordozóra vitt katalizátor mennyivel jobb hatásfokot ad, mint a hordozó nélkül használt.

A főkísérleteket már nem is végeztem a fent leírt készülékkel, több oknál fogva. Egyrészt a készülék működésekor egy percre sem lehetett felügyelet nélkül magára hagyni, ami sorozatos kísérleteknél igen hátrányos, másrészt a készülék kényes kezelése és tisztítása igen sok időt vesz igénybe, harmadsorban pedig azért, mert befogadóképessége igen csekély, és ez is a pontosság rovására megy.

A másik összeállításnál az elnyelt hidrogén mennyiségére már nem fektettem súlyt, és csak a kísérlet folyamán beállott jódszámcsökkenést vizsgáltam.

Részletesen kívánom a készüléket és annak működését ismertetni, annál is inkább, mert egy-egy mellékesnek látszó körülménynek, kísérleti fogásnak figyelmen kívül hagyása a végzett kísérletek megismétlésekor a kapott eredményeket lényegesen befolyásolhatja.

Az „A” bombában (l. 2. ábra) levő hidrogén az „R” redukciós ventilen keresztül jut a KMnO₄-oldattal töltött „M₁” mosópalackba, innen a tömény kénsavval töltött „M₂”-be, majd a szilárd KOH-val töltött „M₃”-ba. Ez a három mosópalack a hidrogénben alkalmasint jelenlevő szennyezések eltávolítására szolgál, a nehéz szénhidrogének, víz és a CO₂ elnyelésére. Innen a hidrogén útja az „E” aszbeszttel burkolt gázelőmelegítőterben nyugvó, vassal és rézzel töltött káliscsőven visz keresztül, ahol egyrészt az esetleges oxigén köttetik meg, másrészt a gáz a reakcióterbe való bejutása előtt a reakció hőmérsékletére melegszik. Ez az előmelegítés annyiban bir nagy fontossággal, mert a gáz a 200 C⁰-ú olajba kerülve, nem birna hirtelen a reakcióhőmérsékletre melegedni. A reakcióter „B” egy négy-hatgömbös, a rajzon látható edény, amelyik igen jól biztosítja a gáznak az olajjal való lehetőleg minél intenzivebb keveredését. A reakcióedény

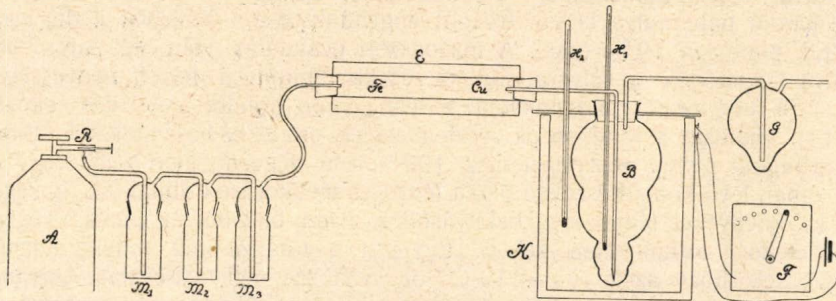


1. ábra.

a „K“-val jelölt elektromos kemencében nyugszik, amely belül — egyenletes hőátadás céljából — aszbeszttel van bélelve, a hőmérséklete pedig az „F“ ellenállással szabályozható. A melegítőtér hőmérsékletét a „H₁“ hőmérő mutatja, míg a reakcióhőmérséklet a „H₂“ hőmérővel ellenőrizhető. A reakciótérből eltávozó gáz a „G“ vízzel töltött buborékszámológéppel keresztül távozik.

Fontos, hogy az átbocsátott hidrogén mennyisége minden kísérletnél időegységenként ugyanannyi legyen. Bár mindig főlegesen használunk gázt, mégis sokkal gyorsabb a reakció, ha az átvezetett áram intenzívebb. Ennek fő oka az, hogy ilyen esetben a mechanikai keveredés sokkal intenzívebb. Erre a körülményre figyelmeztetnek Leitz-nek kísérletei,¹ aki a rázási sebességet hasonlítja össze a felvett hidrogén mennyiségével, és bebizonyítja, hogy a reakciósebesség a rázás megduplázásával 1.43-szorosára emelhető. Kísérleteimnél percenként 500 cm³ hidrogént használtam el.

Ezzel az összeállítással bevezetésként ugyanazon eredetű, de különféle koncentrációjú katalizátorral kísérleteztem, hogy kitapasztaljam, milyen



2. ábra.

befolyással van a koncentráció a reakció gyorsítására. Erre azért volt szükség, hogy megállapíthassam, milyen koncentrációnál található meg a megfigyeléséhez szükséges és legjobban megfelelő reakciósebesség.

A további kísérletek, melyek összefüggés tekintetében több eredményre vezettek, oda irányultak, hogy mértem a katalizátorok felületét. Ismeretes, hogy a kontaktkatalízis egyik leglényegesebb tényezője a felület nagysága és annak minősége. Itt nemcsak az alkalmazott katalizátor összfelületét mértem, hanem végeztem az irányban is kísérleteket, hogy hordozóra lecsapott egyenlő mennyiségű és minőségű katalizátorral olyképen hidráltam, hogy először meghatároztam az alkalmazott hordozónak a felületét.

A különféle katalizátorokkal végzett kísérletsorozatnál természetesen nem dolgoztam mindig ugyanazon a hidrálási hőmérsékleten, hanem mindig azt a hőmérsékletet alkalmaztam, amelyik az éppen vizsgálandó katalizátorok legjobban megfelelt.

A felület meghatározására az alább ismertetett Mitscherlich-féle² egyszerű, de a tapasztalatok alapján összehasonlító kísérletekre igen alkalmas

¹ Leitz: Über die Darstellung des Nickel-Katalysators und seine reduktionskatalytische Wirksamkeit. Journ. f. prakt. Chemie (1924). 108. 52. l.

² Mitscherlich A.: Bodenkunde f. Land- und Forstwirte. 61. o.

eljárást használtam fel. Természetesen nem hagytam figyelmen kívül azt, hogy az összehasonlításra kerülő katalizátorok szemcsenagysága közelítőleg egyenlő legyen. Ezen célból az összes általam készített és használt katalizátorokat felhasználásuk előtt egy 14. számú selyemszítán szitáltam. Ez elég kis méret ahhoz (kb. 0.1 mm), hogy a szemcsenagyság eltérései a különböző kísérleteknél kiküszöbölődjenek.

Régen ismert tény az, hogyha egy szárított anyagot nedvesítünk, úgy hű szabadul fel. Ez a hőmennyiség függ elsősorban az illető szárazanyag és a víz közötti adhéziós állandótól, másrészt a nedvesítésre kerülő felület nagyságától. Ennek a felszabaduló melegnek meghatározása jégkalorimeterben történik.

Egy másik egyszerű meghatározási mód a Rodewald-Mitscherlich által kidolgozott nedvesítési módszer.

Az eljárásnak lényege a következő. A tökéletesen kiszáritott és lemért anyagot lapos mérőedényben vákuum-exikkátorba tesszük, melynek alján pontosan 10%-os kénsav van. Ezután a levegőt az exszikkátorból kiszívátva, sötét, hőmérsékleti ingadozásoktól védett helyen állni hagyjuk. Két-három nap múlva lassan levegőt engedünk be, a kénsavat pedig megújítjuk pontosan 10%-ossal. A másodszori evakuálás után két-három nap múlva megmérjük a súlyszaporulatot és kiszámítjuk a felvett nedvességet.

Mitscherlich munkáinál a legnagyobb gondot a szárítás okozta. Ő t. i. eljárását a talajtípusok összfelületének mérésére használta fel. Ennél az anyagnál nehéz a szárítást még 100^o-on is végezni, mert félt, hogy az anyagban levő kolloidrészek olyan lényeges elváltozások állnak be, amelyek az eredményeket lényegesen befolyásolják. Ilyen bajoktól az általam végzett kísérleteknél tartani nem kellett. Egyrészt a katalizátorok annyira állandó vegyületek, hogy azok 105—110 C^o-ot elváltozás nélkül kibírnak. Ugyanez áll természetesen a vizsgált hordozókra is. Ezáltal lényegesen egyszerűbbé válik az eljárás, mert az anyagot előzőleg 105—110 C^o-on tökéletesen kiszárithatjuk.

Az eljárás részletei a következők voltak:

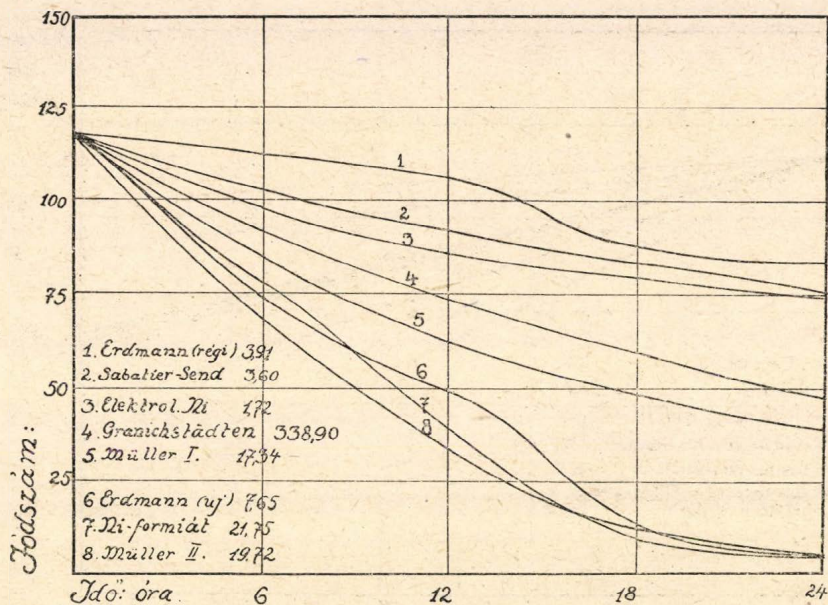
Minden katalizátort a felületmeghatározás céljaira a használat után mértem le. Erre szükség volt már azért is, mert sok katalizátor csak magában a hidrálandó anyagban válik aktívá, és így összehasonlítás kedvéért a többi anyagot is így kellett kezelnem. Megkíséréltem egy katalizátornak használat előtt és használat után való mérését, anélkül azonban, hogy a mérési adatok között lényeges eltérést tapasztalhattam volna. A katalizátorokat használat után először melegítő fölcser segítségével szűrőpapíron különíttem el, ezután pedig Soxhlet-féle extrahálóban tökéletesen extraháltam. Az extrakció utáni szitálás rendszerint igen könnyen ment, úgy hogy a szitára vitt anyag eldörzsölésére nem is volt szükség. Az így előkészített anyagot egyenletes vékony rétegben egy 8—9 cm³ átmérőjű Petri-csészébe helyeztem, és 105—110 C^o-on súlyállandóságig szárítottam. Az előkészített anyag került aztán a fent leírt kezelés céljából a 10%-os kénsavat tartalmazó vákuumexikkátorba. A nedvesség felvételének befejeztével az anyagot újra lemértem. A második evakuálás után a levegő bevezetése 10%-os kénsavat tartalmazó mosópalackon keresztül történt.

A kísérlet megbízhatóságára vonatkozólag is végeztem meghatározásokat, és pedig úgy, hogy két anyag vízfelvevőképességét vizsgáltam különböző időközökben:

	1. sz. hordozó	2. sz. hordozó
	Vízfelvevőképesség	
Január	16—22 --- 110·44	43·56
február	21—27 --- 111·12	44·29
március	10—18 --- 110·25	42·06

Ezek az adatok is mutatják, hogyha a felületre vonatkozólag abszolút értéket nem is kapunk, az anyagok összehasonlításánál kapott értékek teljesen megfelelőek.

Az elvégzett kísérletek közül nyolcnak a grafikus ábrázolása a 3. sz. ábrán látható. (1. sz. Erdmann-katalizátor; 2. sz. Sabatier-Send-



3. ábra.

rens; 3. sz. *Elektrolitos Ni*; 4. sz. *Granichstädtén*; 5. sz. *Müller I.*; 6. sz. *Erdmann*; 7. sz. *Nikkelformiát*; 8. sz. *Müller II.*)

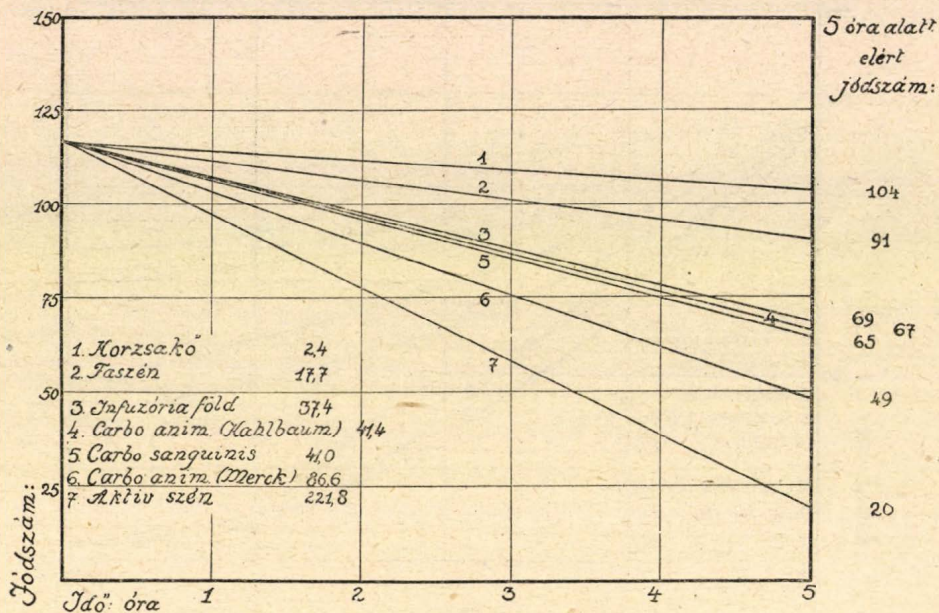
A számok az illető katalizátor mért felületének megfelelő számegységet tüntetik fel, 1 g fémnikkelre számítva.

Bár a reakciósebesség és a felület közötti szoros kapcsolat már ezekenél a kísérleteknél is tisztán látható, mégis nehéz a különféle módon előállított katalizátoroknál szoros összefüggést találni. Ezt két okkal magyarázom. Elsősorban azzal, hogy a katalizátor nikkeltartalma nem mindig döntő, mert igen valószínűtlen az, hogy a tényleg talált nikkellek teljes mennyisége aktív formában legyen jelen. Másrészt pedig, ha a felülettel közvetlen összefüggést keresünk, amely összefüggésnek matematikai formát kívánunk adni, fontos feltétel még az is, hogy az összes nikkeltartalom aktivitása mellett ez az aktív nikkellek a felületen teljesen egyenletesen legyen eloszolva. Továbbá még fontos tényező az is, hogy ez az aktív reakciófelület a reakció minden idejében és fázisában tökéletesen kihasználtságos. De azért már látható, hogy a közel

azonos módon készült katalizátorok mutatják az összefüggést a legszembe-tünőbben. Így pl. a két Erdmann-féle katalizátor és a két Müller-féle katalizátor. Az elektromos nikkelkatalizátor a Sabatier-Senderens-katalizátor mellett nem mutatja a várható eredményt. Ennek okát éppen a katalizátorok különféle aktiválásában kerestem, ami mellett szól az is, hogy a készen beszerzett Sabatier-Senderens-katalizátor 82% nikkel tartalom mellett sok oxidot tartalmazott.

Hogy feltevéseimet alaposabban alátámaszthassam, kísérleteimet úgy folytattam, hogy hordozóra vitt katalizátorokkal kísérleteztem és mint marandót a hordozó felületét mértem.

Ezeknél az egyazon katalizátorral, de különféle hordozókon végzett



4. ábra.

kísérleteknél már bátrabban lehet felteni, hogy ugyanolyan nikkel tartalommal a különféle tartókra vitt katalizátoroknak *aktív* nikkel tartalma azonos, illetőleg szoros összefüggésben van a hordozó felületével.

Itt megint két kísérletsorozatot végeztem el. Az elsőnél meghatározott felületű hordozóra vittem rá nikkelkarbonátot. A kész redukált katalizátorok nikkel tartalmát meghatározva használtam az anyagot hidrogénezésre.

Még előbbi kísérletek folyamán rájöttem arra is, hogy a nikkelvegyületekből magában a redukálható anyagban előállított katalizátorok is hordozóra vihetők, és ezáltal hatékonyságuk lényegesen növelhető.

Első ideirányuló kísérleteimet úgy végeztem, hogy 1% nikkel formiátot tartalmazó olajhoz 2% nagy felülettel bíró hordozót adtam. Eredetileg az volt a célom, hogy a nagy felülettel bíró anyaggal az olajban lévő, vagy reakció közben esetleg felszabaduló katalizátormérgeket lekössem. Legnagyobb csodálkozásomra azonban a reakciótermék jódszáma rohamosan

csökkent. Míg hordozó nélkül 25 óra alatt a jódszám 61 volt, 2% hordozóval a jódszám 28-ra csökkent.

Annak igazolására, hogy a nagy felületű hordozó tényleg nem mérgegszorbeáló hatása a reakció gyorsításának oka, a következő kísérleteket végeztem.

1. 100 g olajat 2 g hordozóval 4 óra hosszat hidrogénáramban 200 C⁰-on tartottam. A leszűrt olaj 1% nikkelformiáttal kezelve ugyanúgy keményedett, mintha az előző művelet elmaradt volna. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kísérlethez használt olaj derített volt. Igen közelfekvő, hogy nem derített anyagnál különbség észlelhető lett volna.

2. 1 g nikkelformiátot 10 g olajban 3 óra hosszat 200—210 C⁰-on redukáltam. A redukció után az olajat 100 g-ra kiegészítve, eredeti jódszámát meghatározva, 2 g 1. sz. hordozót adtam hozzá és a hidrálást 200 C⁰-on folytattam. Itt sem volt a normális reakciósebességtől eltérés észlelhető.

Ezekből a tapasztalatokból logikusan következtethetem arra, hogy a nikkelformiátból kiváló fémmikkel a hozzáadagolt hordozóanyag felületére lerakódik.

Kísérleteimnél a 4. ábrán feltüntetett hét különféle anyagot használtam fel hordozónak. Az anyagok felületét az ismertetett módon meghatároztam. A számok a felületnek megfelelő számértékeket jelentik. Továbbá láthatók az 5 órai hidrálás alatt elért jódszámok, amelyek a felületnek megfelelő értékszámokkal fordított arányban vannak. Hdrálásra 2:513 g 39.46%-os nikkelformiátot használtam, ami 100 g olajnál éppen 1% nikkellel felel meg. A hordozóanyagból minden kísérlethez 2 g-ot használtam fel.

Arra, hogy a megmért felület és a reakciósebesség matematikailag kifejezhető legyen, nem elegendő ennek a két tényezőnek a megállapítása, a mechanikai keveredés ingadozása, a reakciótermékek felszaporodása a hatásos felületen mind olyan tényezők, amelyek a reakció gyorsaságát érzékenyen befolyásolják.

Sikerült azonban magában az anyagban előállított katalizátort hordozóra vinnem, s így felületét s egyben reakciósebességét tetemesen növelni, továbbá rámutatni arra, hogy a használatos nikkeltatalizátorok felülete fizikai úton mérhető, és összefüggése a reakciósebességgel a lehető legszorosabb.

Einfluss der aktiven Fläche verschiedener Nickelkatalysatoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit fetter Öle.

Zwecks leichter Übersichtlichkeit, und aus praktischen Gründen kann man die gebräuchlichen Nickelkatalysatoren in zwei Hauptgruppen teilen:

I. In sich, ohne Träger gebrachte Katalysatoren.

II. Auf Träger gebrachte Katalysatoren.

Angesichts ihrer Zusammensetzung, bzw. Anwendung können wir drei Gruppen unterscheiden:

1. Reine Metall-Nickelkatalysatoren, a) ohne Träger (z. B. elektrolytisches Nickel, nach Frerisch hergestelltes Nickel, usw.), b) mit Träger (z. B. Katalysator nach Norman).

2. Metall-Nickelkatalysatoren in Begleitung anderer Stoffe. (Hier spielen oft die im Urmaterial anwesenden anorganischen Stoffe die Rolle des Trägers, z. B. die Verfahren nach Müller, Granichstädten, Erdmann usw.).

3. Nickelkatalysatoren, die aus ihren Verbindungen unmittelbar in dem zu reduzierenden Material hergestellt werden (z. B. Nickelformiat).

Die verschiedensten Katalysatoren wurden auf Reaktionsgeschwindigkeit geprüft, und bei gleicher Nickelkonzentration die Oberfläche der verwendeten Katalysatoren — nach dem Verfahren von Rodewald-Mitscherlich — gemessen. Die verschie-

denen Katalysatoren haben jedoch so sehr abweichende spezifische Eigenschaften, dass entscheidende Resultate nur so erzielt werden konnten, dass der gleiche Katalysator auf verschiedene Trägersubstanzen gebracht wurde. Bei so hergestellten Katalysatoren kann man annehmen, dass bei gleichem Gesamt-Nickelgehalt, der *aktive* Nickelgehalt auch gleich ist, und so der strengste Zusammenhang zwischen Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit bestehen muss.

Um dem gefundenen Zusammenhange eine mathematische Formulierung geben zu können, genügen selbstverständlich die zwei Faktoren: Oberfläche und Reaktionsgeschwindigkeit nicht, es gelang aber doch experimentell darauf hinzuweisen, dass die Oberfläche der gebräuchlichen Nickelkatalysatoren messbar ist, und der Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit der engste ist.

Dr. Stefan Józsa.

A tetracarbonimid a nitrogéntartalmú talajban.¹

Stitz János-tól.

A talaj összetételének ismerete nélkül, amely ismeret nemcsak az elemi összetételre vonatkozik, a növényzet fejlődésének mesterséges fokozása nem teljes és főleg nem céltudatos, hanem csak a tapasztalat által támogatott jól-rosszul sikerülő kísérlet. Érthető tehát, hogy a talajchemia igyekszik e téren teljes világosságot deríteni. Főleg Amerikában foglalkoztak igen behatóan azzal, hogy a nitrogén milyen vegyületek formájában van jelen a humuszban. E. C. Shorey² 1913-ban felemlíti, hogy nitrogéntartalmú talajból sikerült egy vegyületet elkülönítenie, mely a nitrogéntetracarbonimid ($C_4H_4N_4O_4$) tulajdonságait mutatja. Azóta számos talajból minden kétséget kizáróan be lehetett bizonyítani, hogy tényleg nitrogéntetracarbonimidról van szó.

Eredetét illetően a vélemények eltérők voltak s így oly hazai talajokkal kísérleteztem, amelyekben nagy valószínűséggel megállapíthattam az eredetét is. Ilyen talajok voltak azok, melyek fekáltrágyázásnak voltak alávetve. Tényleg sikerült is néhány kísérleti talajból a nitrogéntetracarbonimidot elkülönítenem. Az elkülönítést Shorey³ módszere szerint eszközöltem.

A talajt 24 óra hosszat 2%-os Na(OH)-dal oldjuk szobahőmérsékleten. A kapott kivonatot kénsavval savanyítva szűrjük. A savas szüredéket étérrel összerázzuk, miáltal a savakat és más komponenseket, melyek az oldatban vannak, eltávolítjuk. Most híg kénsavban oldott higany-szulfát-oldatot adagolunk hozzá, míg tovább már nem képződik csapadék. A csapadékot szűrjük, jól kimossuk, vízben szuszpendáljuk s hidrogén-szulfiddal megbontjuk. Miután a higany-szulfidot szűrővel eltávolítjuk, a sötét színű szüredéket kis térfogatra bepároljuk és közömbös ólomacetát fölöslegét adjuk hozzá. A keletkező sötét csapadékot elkülönítjük és az oldatot ammóniával jól megglózosítjuk. Most fehér vagy sárgás csapadék áll elő, ezt szűrjük, jól kimossuk, H_2S -dal megbontjuk, a keletkező PbS dot szűrővel eltávolítjuk, a szüredéket majdnem szárazra párologtatjuk be és így állni hagyjuk. E felszáraz állapotban rövid idő alatt kikristályosodik, majd néhány órai állás után lehető kevés alkoholban feloldjuk és szűrjük. Az alkoholos szüredéket kis térfogatra bepárolgatva rövid idő múltán szép kristályok válnak ki. Forró vízből ismételtén átkristályosítva néhány órai állás után,

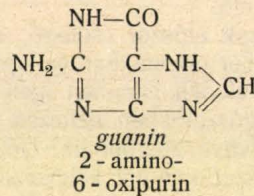
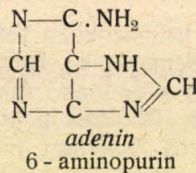
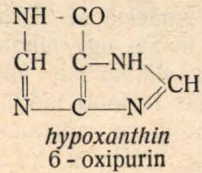
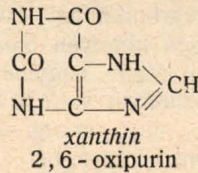
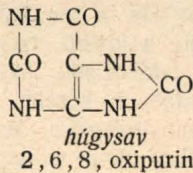
¹ Dolgozat a pécsi M. Kir. Vegykísérleti Állomás laboratóriumából.

² Journ. Wash. Acad. Sci. 1913, vol. 3, p. 260.

³ Journal of Agricultural Research 1914-15, vol. 3, p. 176.

oxidációjakor keletkezik. A húgysav szintén nem található a növényekben s a talajba főleg az emberi ürülékkel kerül. Az istállótrágyában igen jelentéktelen és elenyésző mennyiségben lelhetjük meg.

Az a szoros összefüggés, ami a húgysav és a purinbázisok között van, arra az elméleti lehetőségre utal, hogy megfelelő körülmények között a tetrakarbonimid valamely purinbázisból oxidálódik. Ez világosabban kitűnik, ha szerkezeti képletüket egymás mellé felvázoljuk:



Schreiner és Shorey¹ 1910-ben xanthin és hypoxanthin találtak, Shorey² pedig 1913-ban adenint is kimutatott, guanint viszont Lathrop³ különített el 1912-ben. E négy bázist úgy a növényi, mint az állatvilágban feltalálhatjuk.

Összevetve a Scholtz által kapott, az amerikai talajokból elkülönített és az általam hazai talajokból nyert tetrakarbonimidek analiziseinek eredményét a számított értékekkel

I.	III.
(O ₄ H ₄ N ₄ O) ₄ : Számított N: 32·61 ⁰ / ₀ ;	Amerikai talajban talált: N: 32·59 ⁰ / ₀
II.	IV.
Scholtz N: 32·47 ⁰ / ₀ ;	Hazai talajban talált: N: 32·69 ⁰ / ₀

látható, hogy ezek teljesen összevágznak s mivel a hazai talajokban mindig fekálrágyázott talajban találtam tetrakarbonimidet, annak eredete kétséges nem lehet.

¹ Journ. Biol. Chem., 1910. Vol. 8. Nr. 5, p. 385—393.

² U. S. Dept. Agr. Bur. Soils Bul., 1913. 88., 41, p. 121.

³ Journ. Amer. Chem. Soc., 1912. Vol. 34. Nr. 9, p. 1260—1263.

Tetrakarbonimid in N-haltigen Böden.

Nitrogen-tetrakarbonimid wurde bis vom kurzem nur in amerikanischen Böden vorgefunden, jetzt aber auch in einigen heimischen Böden nachgewiesen. Die Verbindung zeigt in seiner Struktur eine grosse Ähnlichkeit mit den Purinbasen so wie Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Guanin usw. Scholtz gewann Nitrogen-tetrakarbonimid durch Oxidation der Harnsäure mit H₂O₂ in alkalischer Lösung. Das von Scholtz erzeugte, von E. C. Shorey aus amerikanischem Boden und das aus heimischem Boden gewonnene Nitrogen-tetrakarbonimid wurde durch die Elementar-Analyse identifiziert. Nachdem diese Verbindung in nur mit Fäzes gedüngten Böden gefunden wurde, ist dieselbe wahrscheinlich menschlichen Ursprunges.

Johann Stitz.

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, akik 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 chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
most jelent meg:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 80,000 K,
bolti ára 120,000 K.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
rövidesen megjelenik

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

című munkája 15—16 ívnyi terjedelemben.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. MÁJUS—JUNIUS

XXXII. ÉVFOLYAM. 5—6. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1927.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Schay Géza</i> dr: A zsírállandók összefüggéseiről --- --- --- --- ---	49
Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten --- ---	52
<i>Schwicker Alfréd</i> dr. és <i>Schay Géza</i> dr.: Brómozott zsírok törésmutatója...	53
— Über die Refraktion bromierter Fette	55
<i>Szolnoki Imre</i> : Mikrochemiai elemzés nephelometerrel... --- --- --- ---	55
Mikrochemische Analyse mit Nephelometer... --- --- --- ---	57
<i>Náray-Szabó István</i> dr.: Diffúziós oxigénelektrod... --- --- --- ---	57

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 kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

Minden kéziratához mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. MÁJUS—JUNIUS

5—6. FÜZET.

A zsírállandók összefüggéseiről.¹

Dr. Schay Gézá-tól.

Fenti címmel tett közzé néhány éve J. L u n d egy közleményt,² melyben széles alpra fektetett és nagy körültekintéssel végzett vizsgálatok alapján összefüggést állapít meg az ú. n. zsírállandók között. Eredményei röviden a következők:

A zsírállandók közül a dermedés- és olvadáspont nem annyira az elemi kémiai összetételtől, mint inkább az egyes alkotrészek keverési arányaitól, szerkezeti és izomeriaviszonyoktól függnnek, ezért a többi állandókkal való összefüggések keresésére kevésbé alkalmasak.

A legfontosabb, mert zsírok jellemzésére legáltalánosabban alkalmas állandók egyfelől a jódszám és elszappanosítási szám mint kémiai, másfelől a fajsúly és refrakció mint fizikai állandók. Különösebb esetekben ezekhez még hozzájárulnak acetylszám, forgatóképesség, melyek egyes zsírokban előforduló különleges zsírsavakra, mint oxyzsírsavak, ciklikus zsírsavak stb. jellegzők. Az ismeretes zsíroknak túlnyomó része azonban az egyszerű telített és telítetlen aliphás savaknak a gliceridjeiből áll, miért is itt csak ezekre kívánok kiterjeszkedni.

Jelentse V_g a zsír elszappanosítási számát,
 J_g „ „ jódszámát,
 d_g „ „ fajsúlyát (15 C⁰-on 15⁰-os vízre és a folyós halmazállapotra vonatkoztatva),
 n_g a zsír törésmutatóját (40 C⁰-on a D-vonalra),

továbbá: V_f , J_f , d_f , n_f a zsírból leválasztható zsírsavkeverék megfelelő állandóit; akkor a fentemlített aliphás zsírookra vonatkozólag L u n d szerint a következő összefüggések állanak fenn a tiszta zsír és a belőle leválasztható zsírsavak állandói között:

$$\left. \begin{aligned} V_f - V_g &= K_1 V_g^2 \\ J_f - J_g &= K_1 J_g V_g \\ d_g - d_f &= K_2 V_g \\ n_g - n_f &= K_3 V_g \end{aligned} \right\} \text{I.}$$

ahol K_1 , K_2 és K_3 állandók.

Fenti egyenletek közül L u n d az első kettőt elméletileg is indokolt-

¹ Közlemény a M. K. Orsz. Kémiai Intézetből. Főigazgató: dr. Schwicker Alfréd. — Szerző előadta a kémiai szakosztály 1926. április hó 27-én tartott 212-ik ülésén.

² J. L u n d: Zeitschr. f. Unt. d. Nahr. u. Gen. M. 44. 113. 1922.

nak tartja, a másik kettő tisztára empirikus. Ezekon kívül L u n d még négy egyenletet állít fel. melyek a két fizikai állandónak a két chemiai állandóval való összefüggését fejezik ki:

$$\left. \begin{aligned} d_g &= 0,8475 + 0,0003 V_g + b J_g \\ d_f &= 0,8475 + 0,00018 V_f + b_1 J_f \\ n_g &= 1,4688 - 0,00008 V_g + c J_g \\ n_f &= 1,4688 - 0,000125 V_f + c_1 J_f \end{aligned} \right\} \text{ II.}$$

ahol b , b_1 , c és c_1 azonban nem teljesen állandók, hanem a molekulásúlyra eső kettős kötések számával valamelyest nőnek. Ezen egyenletek szintén tisztára empirikusak.

A következőkben céloml tűztem ki, hogy a fenti összefüggéseket elméletileg indokoljam. Csak a II. alatti összefüggésekre szorítkozom, mert az I. alattiak utolsó kettője ezekből az első kettővel kapcsolatban önként következnek.

I. A fajsúly.

Az erre vonatkozó két egyenlet a következő közös általános alakban írható:

$$d = a + bV + cJ.$$

Vegyük először a zsírsavakat, és pedig egyelőre csak a telítetteket, melyeknek képlete $C_n H_{2n} O_2$. Ezen sorozat tagjai előállíthatók mint egy kiindulási sav és bizonyos számú CH_2 -csoport összegei. Alapsavul vegyük pl. a laurinsavat $C_{12}H_{24}O_2$, melyet rövidség kedvéért r -rel jelölök, míg CH_2 helyett s -et írok. Ekkor a sorozat valamelyik tagjának molekulásúlya:

$$M_n = r + (n - 12)s \quad (1)$$

Viszont teljes általánosságban érvényes, hogy:

$$M_n = \frac{56110}{V_n} \quad (2)$$

Továbbá azonban a molekulatérfogot is, az atomtérfogatok additivitásának törvénye alapján, két részre bontható, másfelől a molekulatérfogot a molekulásúly és fajsúly hányadosa, úgy hogy a következő egyenlet írható fel:

$$v_n = \frac{M_n}{d_n} = v_r + (n - 12)v_s \quad (3)$$

Ha (1)-ből behelyettesítjük $(n - 12)$ értékét, azután (2)-ből M_n -ét, kellő átalakítás és az állandóknak megfelelő összefoglalásával azt kapjuk, hogy:

$$d_n = \frac{s}{v_s} \cdot \frac{1}{1 + \frac{s v_r - r v_s}{56110 v_s} V_n} = \frac{\alpha}{1 - \beta V_n} \quad (4)$$

β igen kis tört, úgy hogy megengedett elhanyagolással írható:

$$d_n = \alpha(1 + \beta V_n) \quad (5)$$

Ez már a L u n d-féle lineáris összefüggés. Ki kell azonban még mutatnunk, hogy ez a telített zsírsavak keverékeire is fennáll, mert hiszen a természetes zsírok keverékek. Igen egyszerű a bizonyítás, ha meggondoljuk, hogy a fajtérfogot és az elszappanosítási szám additívak. Legyenek ugyanis

a keverékre jellemző megoszlási törtek x_n , úgy hogy $\sum x_n = 1$, akkor (4)-re visszanyulva folytatólag következik, hogy:

$$\frac{1}{d} = \sum \frac{x_n}{d_n} = \frac{1}{\alpha} \sum (1 - \beta V_n) x_n = \frac{1}{\alpha} (1 - \beta \sum x_n V_n) = \frac{1 - \beta V}{\alpha} \text{ és:}$$

$$d = \alpha (1 + \beta V) = a + b V \quad (6)$$

Lund szerint: $a = 0,8475$; $b = 0,00018$. Ha ezek alapján kiszámítjuk v_r -et (a laurinsav molekulatérfogató), 222,2-t kapunk, míg a Lund-féle egyenlet közvetlen alkalmazása 222,9-et ad, ami kitünő meggyezésnek vehető.

Vegyük már most a telítetlen kötéseket is figyelembe. Hogy a fenti megfontolások ezekre is kiterjeszthetők legyenek, az előbb felvett alapsav r helyett (melynek természetesen nem éppen a laurinsavnak kellett lennie) új r' képletes alapsavat vezessünk be, ugyanolyan szénatomszámmal, amelynek molekulásúlya és -térfogata megfelel a kérdéses zsír részben telítetlen kötésű alapsav-keverékének. Ekkor az (1)–(3) alatti egyenletek változatlanul érvényesek maradnak, ha bennük r helyett r' -t írunk, úgy hogy (4) helyett is írhatjuk, hogy:

$$d = \frac{s}{v_s} \left(1 + \frac{r' v_s - s v_r'}{56110 v_s} V \right) \quad (4')$$

Továbbá azonban r' és v_r' -t a megfelelő telített mennyiségekkel J szerinti sorbafejtéssel hozhatjuk összefüggésbe, vagyis:

$$\left. \begin{aligned} r' &= r (1 + \xi J + \eta J^2 + \dots) \\ v_r' &= v_r (1 + \xi J + \vartheta J^2 + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Ha ezeket a sorokat (4')-be helyettesítjük és megfelelően összefoglalunk, kapjuk, hogy:

$$d = \alpha [1 + \beta (1 + e J + f J^2 + \dots) V] \quad (8)$$

A következő egyszerűsítésekkel élhetünk: minthogy r' és v_r' nem nagyon különbözhetnek r és v_r -től, a sort a linearis tag után berekesztjük, továbbá e fenti okból igen kicsi lévén, ($\beta e V$)-t állandónak vesszük (V a zsírok legnagyobb részénél közelálló érték). Ekkor azonban (8) az állandók megfelelő összefoglalása után a Lund-féle egyenletbe megy át:

$$d = a + b V + c J \quad (9)$$

A fenti levezetések a zsírsavakra vonatkoztak, azonban változatlanul érvényesek a zsírokra is, ha r ill. r' alatt nem alapsavakat, hanem a megfelelő alapglycerideket értjük.

Két mozzanatra kívánok még ráutalni. Először is a levezetések szerint a a zsírokra és zsírsavakra közös érték $\left(\frac{s}{v_s} \right)$: ezt találta Lund tisztára empirikusan is. Másodszor a bevezetésben említettem, hogy c nem teljesen állandó, hanem a jódszámmal együtt gyengén növekedik. A fenti megfontolások ennek egyszerű magyarázatát adják, ugyanis ez azzal indokolható, hogy tulajdonképpen a (8) alatti sorban magasabbrendű tagokat is kellett volna még figyelembevenni, míg mi a sorbafejtést a linearis tag után már berekesztettük.

II. A törésmutató.

Az erre vonatkozó megfontolások az előzőkhöz igen hasonlóak. Lund szerint itt is ugyanolyan egyszerű az összefüggés:

$$n_D = a + bV + cJ$$

Itt az atomrefrakciók additivitásából indulhatunk ki. A molekularefrakció számára az egyszerűbb kifejezést veszem $\left(\frac{n_D - 1}{d} M\right)$ és két refrakcióérték összegeként írom fel, hasonlóan mint előbb a molekulatérfogatot:

$$\frac{n_D - 1}{d} M = R_r + (n - 12) R_s \quad (10)$$

Az (1)—(3) egyenletek felhasználásával ebből következik, hogy:

$$(n_D - 1) = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + \frac{R_r s - R_s r}{56110 R_s} V}{1 + \frac{v_r s - v_s r}{56110 v_s} V} = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + pV}{1 + qV} \quad (11)$$

A magasabbrendű tagokat ismét elhanyagolva:

$$(n_D - 1) = \frac{R_s}{v_s} (1 + (p - q)V) \quad (12)$$

$$\text{Legyen: } \left. \begin{aligned} 1 + \frac{R_s}{v_s} &= a \\ \frac{R_s}{v_s} (p - q) &= b \end{aligned} \right\} \text{ akkor: } n_D = a + bV,$$

ami ismét a Lund-féle egyenlet. Lund szerint zsírsavakra: $a = 1.4688$; $b = -0.000125$. Ezen értékekkel $R_r = 95.92$, míg a Lund-féle egyenletből közvetlenül a laurinsav molekularefrakciója: $R_r = 96.36$.

Telítetlen kötések esetében ismét bevezethető az új alapsav ill. -glycerid r' és ekkor (12)-höz hasonlóan:

$$(n_D - 1) = \frac{R_s}{v_s} [1 + (p' - q')V], \quad (12)$$

és ismét felírhatjuk a sorbafejtéseket:

$$\left. \begin{aligned} p' &= p(1 + \xi J + \dots) \\ q' &= q(1 + \eta J + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Ha $(\xi - \eta)V$ -t megint egy újabb állandónak vesszük, megkapjuk a Lund-féle egyenletet:

$$n_D = a + bV + cJ,$$

ahol a -ra és c -re ugyanazon megjegyzések állnak, mint a fajsúlynál.

Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten.

Von Géza Schay.

Mittlerweile erschienen in: Zeitschr. f. angew. Chem. 39. 729, 1926.

Brómozott zsírok törésmutatója.¹

Dr. Schwicker Alfréd és Dr. Schay Géza-tól

Jódbrómszám-meghatározások folyamán feltűnt azon körülmény, hogy a zsírok refrakciója a brómozás folytán jelentékeny növekedést mutat, mely a brómfelvétel mértékével párhuzamosan halad. A fennforgó összefüggések tanulmányozására egy sorozat tiszta, kereskedelembeli zsiradék jódbrómszámát határoztuk meg Winkler szerint „jódkálium nélkül”.² A meghatározás előírás szerinti elvégzése után a felső vizes oldatot leöntöttük, az alsó széntetrachlorid-oldatot, mindenkor hosszabb ideig tisztulni hagyva, desztillált vízzel néhányszor megmostuk, végül erélyesen centrifugáltuk. Ezután pipettával leszíva, kis üvegcészébe vittük át és vízfürdőn az oldószer elhajtásáig hevítettük. A visszamaradó brómozott zsír törésmutatóját 40 C⁰-on az Abbe-féle refraktométerrel határoztuk meg. Az élelmiszervizsgálatoknál általában használatos vajrefraktométer nem alkalmas, mert a kérdéses refrakcióértékek legnagyobb része skáláján kívül esik.

A meghatározások eredményeit a mellékelt táblázat tartalmazza. A megadott értékek jól egyező párhuzamos meghatározások középértékei. Egyidejűleg az eredeti zsírok törésmutatóját is meghatároztuk.

Sorszám	Z s í r	Jódszám	Brómszám	Elszappanosítási szám	Eredeti zsír törésmutatója 40 C ⁰ -on			Brómozott zsír törésmutatója 40 C ⁰ -on		
					talált	szám I.	szám II.	talált	szám III.	szám IV.
1	Kókusz	8·3	5·25	255	1·4486	1·4492	1·4495	1·4519	1·4520	1·4539
2	Vaj	28·3	17·8	230	1·4535	1·4530	1·4539	1·4651	1·4636	1·4669
3	Faggyú	34·4	21·6	197	1·4563	1·4564	1·4566	1·4702	1·4702	1·4701
4	Kakaóvaj	35·5	22·3	198	1·4572	1·4565	1·4568	1·4711	1·4707	1·4707
5	Sertézsír	55·9	35·1	197	1·4586	1·4586	1·4589	1·4798	1·4794	1·4803
6	Olivaolaj	86·7	54·5	190	1·4619	1·4623	1·4618	1·4938	1·4931	1·4936
7	Arachisóolaj	100·5	63·2	193	1·4641	1·4635	1·4647	1·4998	1·4987	1·501
8	Repceolaj	102·0	64·2	175	1·4647	1·4650	1·4644	1·5000	1·5016	1·4978
9	Mandulaolaj	104·3	65·7	191	1·4639	1·4639	1·4641	1·5002	1·5006	1·5006
10	Sojaolaj	130·5	82·1	192	1·4678	1·4666	1·4668	1·5130	1·5115	1·5132
11	Napraforgóolaj	134·8	84·8	191	1·4682	1·4670	1·4673	1·5140	1·5134	1·5148
12	Kenderolaj	157·7	99·2	192	1·4712	1·4692	1·4696	1·5230	1·5229	1·5250
13	Lenolaj	174·8	107·5	192	1·4729	1·4710	1·4709	1·5302	1·5283	1·5304

A kísérleti eredmények több szempontból tárgyalhatók. Először is az egyik L u n d-féle egyenlet³ ellenőrizhető. Az idevágó L u n d-féle egyenlet:

$$n = 1·4688 - 0·00008 V + 0·0001 J \quad (I.)$$

hol n az eredeti zsír törésmutatója 40 C⁰-on a D -vonalra, V az elszappa-

¹ Közlemény a M. Kir. Orsz. Chem. Intézetből. — Ismertette a chemiai szakosztály 1926. április hó 27-én tartott 212-ik ülésén.

² Zeitschr. f. Unt. d. Nahr. u. Gen. M. 43. 201. 1922.

³ J. L u n d: Ugyanott. 44. 113. 1922.

nosítási szám, J a jódszám. Az így számított értékek a táblázat „szám I.” oszlopában találhatók.

Egy előző értekezésben¹ utalás történt arra, hogy V -nek tulajdonképpen a J -t tartalmazó tagban is fel kellene lépni szorzóként. Minthogy a következőkben célszerűbb lesz a jódszám helyett a brómszámmal (B) számolni, a javított egyenletbe mindjárt ezt tehetjük be. Ez akkor a következő alakú:

$$n = 1.4688 - 0.00008 V(1 - 0.0106 B) \quad (\text{II.})$$

A táblázatból látható, hogy az (I.) és (II.) egyenletek körülbelül egyenértékűek. De látható az is, amire már Lund is utalt, hogy J ill. B koeficiense tulajdonképpen nem egészen állandó, hanem a jódszámmal gyengén nő. Ez abban jelentkezik, hogy a középértékkel számított törésmutatóértékek, mint az a táblázatból látható, 1-nél túlnagyok, 10-től fogva kicsinyek. Az imént idézett közlemény rámutatott arra, hogy ennek kiküszöbölésére még egy új, J -ben négyzetes tagot kellene bevezetni.

A brómozott zsírok törésmutatójára vonatkozólag a nyert adatokból grafikus úton a következő, a Lund-féle egyenlethez hasonló szerkezetű összefüggés vezethető le:

$$n' = 1.4816 - 0.00013 V + 0.000667 B \quad (\text{III.})$$

Lehet azonban, a már imént idézett értekezésben közölt megfontolások mintájára, a brómozott zsíroknál is elméleti törésmutatóegyenletet levezetni. Itt rövideg kedvéért az ottani levezetésekre utalok. Az ottani (11) egyenlet mintájára a brómozott zsíroknál is látható, hogy:

$$(n' - 1) = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + \frac{R_r s - R_s r'}{56110 R_s} V'}{1 + \frac{v_r s - v_s r'}{56110 v_s} V'} \quad (1)$$

hol a vesszős mennyiségek a brómozott zsírra vonatkoznak. Itt is meg lehet kapni R_r , r' és v_r -t a megfelelő telített mennyiségekből, ha B szerint sorbafejtünk:

$$r' = r(1 + \alpha B + \beta B^2 + \dots) \quad \text{stb.} \quad (2)$$

Másfelől az eredeti és a brómozott zsír elszappanosítási száma a következő összefüggésben állnak:

$$V' = V \frac{1}{1 + \frac{B}{100}} \quad (3)$$

Ha (2) és (3)-t bevisszük (1)-be és elhanyagoljuk az összes tagokat, melyek B -ben elsőnél magasabb fokúak, az állandók megfelelő összefoglalása után nyerjük, hogy:

$$n' = a + b V \left(\frac{1}{1 + \frac{B}{100}} + c B \right) \quad (4)$$

Itt a és b a megfelelő Lund-féle számokkal azonosak, c az észlelésekből adódik. A megfelelő számértékekkel az egyenlet a következő:

¹ Ezen folyóirat XXXII. évf. 49. l.

$$n' = 1.4688 - 0.00008 V \left(\frac{1}{1 + \frac{B}{100}} - 0.0418 B \right) \quad (\text{IV.})$$

A táblázatból látható, hogy az egyenlet igen jól alkalmazkodik a megfigyelésekhez, ami annál feltűnőbb, mert a brómozott zsíroknál az elhanyagolások, melyekkel a levezetés folyamán élünk, kevésbé látszanak jogosultaknak, mint a nem brómozott zsírok esetében. Az eredmény mutatja, hogy a közelítés így is kielégítő.

Über die Refraktion bromierter Fette.

Von Alfred Schwicker und Géza Schay.

Mittlerweile erschienen in: Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 731, 1926.

Mikrochemiai elemzés nephelometerrel.¹

Szolnoki Imre-től.

Igen csekély mennyiségű alkatrészek mérésére különböző módszereket lehet alkalmazni. Újabban a biochemiában erre a célra a nephelometert kezdik mindsűrűbben alkalmazni.

Nephelometria alatt az elemző vegytan azon eljárását kell érteni, amely a kolorimetriástól eltérően nem a folyadék színéből, hanem a folyadékban lebegő zavarosságból, más szóval „köd“-ből, (*νεφελος* = köd) a ködöt okozó anyag mennyiségére következtet.²

A nephelometer alapelve a következő:

Ha valamely igen csekély töménységű alkatrészt oldhatlan módosulatba viszünk át, úgy nehezen ülepedő csapadék, mondjuk „köd“ képződik. Ha egy ilyen „ködös“ folyadékot oldalról megvilágítunk, az ú. n. Tyndall-féle jelenség áll elő, vagyis a lebegő szilárd részecskék másodlagos fényforrássá válnak. Az elhajlított fény erőssége a lebegő részecskék számától függ. Ez az összefüggés bizonyos feltételek mellett lineáris és a ködöt okozó anyag mennyiségét általa megmérhetjük.

A nephelometriás mérés technikája a következő:

Van két párhuzamosan álló hosszúkás üvegcád, az ismert koncentrációjú és összehasonlításra szolgáló folyadék befogadására. Előtte az ablaknyílást, amelyen a fény merőlegesen jut be, csavarral változtatni lehet és az ablak magasságát noniussal leolvashatjuk.

A meghatározandó folyadékot az észlelőtől távolabb álló kádba töltjük és előtte az ablakot állandó, 20 vagy 30 mm magasságra állítjuk be.

A leolvasás előtt az észlelőhöz közelebb álló kád ablaknyílását úgy szabályozzuk, hogy a prizmák által bevetített fény a leolvasó csőben egyenlő erős legyen. Ez esetben a köralakú látómező homogén. Több leolvasás

¹ Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1926. évi április hó 27-én tartott 212-ik ülésén.

² H. Kleinmann: Die Bestimmung der Phosphorsäure. Bioch. Ztr. 99, 117, 1919.

középtértékét véve, megkapjuk azt az ablakmagasságot, amelynél a kádakból egyenlő számú részecske veri vissza a fényt. Legyen pl. az ablakmagasságok aránya 20 : 16 mm. A töménységek ezen viszonzyszámmal fordítva arányosak, vagyis az elemzett folyadékokban foglalt alkotórészek töménysége úgy aránylik a törzsoldat töménységéhez mint 4 : 5.

Az első használható nephelometert Th. W. Richards konstruálta Amerikában ezüst meghatározására.¹ Kontinensünkre ezen Tyndallometerből kifejlesztett készüléket Kober plántálta át 1912-ben, aki egy Dubosq-colorimeter átalakítását ajánlotta. Az első különleges nephelometert Németországban valószínűleg H. Kleinmann tervezte, bár A. Weinberg 1921-ben megjelent közlése szerint Groningenben már a háború alatt kiválóan jól működő nephelometert készített,² amely a Kleinmann-félenél pontosabb, jóval olcsóbb és házilag megépíthető.

H. Kleinmann elvitathatatlan érdeme a nephelometriás mérő módszerek kidolgozása, így először is a kalcium és foszfát meghatározása.

A Kleinmann-féle kalcium-meghatározásnál a reagens natrium sulfát (Merck). A törzsoldat 1 cm³-ben 0.1 mg kalciumot tartalmaz. Az ú. n. mikronephelometriává finomított módszerrel 0.01 mg kalciumot lehet 25 cm³-ben meghatározni.³

A foszfát-ion a vizsgálandó folyadékban strychnin-molybdáttal lesz szuszpendálva, és Kleinmann szerint 25 cm³-ben még 0.0005 mg foszforpentoxidot ki lehet mutatni. Ezen módszerek érzékenysége messze túlhaladja azt a követelményt, amelyre ma a biochemiának szüksége van.⁴

A mérés pontossága a Kleinmann-féle készüléknél 1%. Ezenkívül nagyon precíz méréseknél az összefüggés nem teljesen lineáris. A Weinberg-féle nephelometernél ez a hibaforrás kiküszöbölteként azáltal, hogy a kádak fenekét befeketíti és így a Tyndall-fény visszaverődését alulról megakadályozza, a prizmákba tehát nem juthat zavaró fény.

Úgy a foszfát-, mint a kalcium-meghatározás csak egy alkotórész mérésére szolgál és abszolút értékeket szolgáltat.

A következő lépés a nephelometria terén Rusznyák módszere volt, aki törzsoldat mellőzésével a vér fehérje-frakcióinak relatív meghatározását dolgozta ki.⁵

Rusznyák az összfehérjét 0.1 cm³ sérumból 50 cm³ sósavas ammoniumszulfát-oldattal, a globulin és fibrinogén összegét ugyancsak 0.1 cm³-ből 25 cm³ 50%-os, végül a fibrinogént 0.4 cm³ sérumból 25 cm³ 27%-os ammoniumszulfát-oldattal választja le.

Az ammoniumszulfátos folyadékok közül először a globulinfibrinogént tartalmazót hasonlítjuk össze az összfehérjét tartalmazóval. Ha pl. azt találjuk, hogy a globulinfibrinogén az összfehérje 30%-a, a fibrinogén pedig 6%-a, a vérszérum fehérjéi a következő viszonyban vannak:

¹ Amer. Chem. Journ. 31. 235, 1904.

² A. A. Weinberg: Zur Methodik der Nephelometrie, Bioch. Ztr. 125. 297, 1921.

³ P. Rona u. H. Kleinmann: Eine Methode zur nephelometrischen Bestimmung kleinster Calciummengen. Bioch. Ztr. 137. 157, 1923.

⁴ H. Kleinmann: Spezielle Phosphorsäure-Nephelometrie und Neuformung des Strychnin-Molybdänreagens. Bioch. Ztr. 99. 150, 1919.

⁵ St. Rusznyák: Eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Eiweißfraktionen im Plasma. Bioch. Ztr. 141. 479, 1923.

albumin	(100—30) = 70 ⁰ / ₀
globulin	(30— 6) = 24 ⁰ / ₀
fibrinogén	= 6 ⁰ / ₀

Ilyen, diagnosztikus célokat szolgáló relativ fehérje-meghatározásokat a Pázmány Péter Tudományegyetem III. sz. belklinikáján végeznek, ám nem az eredeti Kleinmann-, hanem egy Plesch-féle chromophotometerből átalakított Rusznják-féle nephelometerrel.¹

A meghatározás számítással együtt kb. 12 percig tart csupán, figyelemreméltó továbbá az is, hogy a méréshez csak 1 cm³ szérum szükséges. A gravimetrikus vérfehérje-elemzés ezzel szemben három napot igényel és 100 cm³ vérből kell kiindulni.

Összefoglalva tehát: a nephelometriás elemzés igen csekély mennyiségű alkotórészek gyors meghatározására kiválóan alkalmas és különösen sorozatos vizsgálatoknál ajánlható.

Mikrochemische Analyse mit Nephelometer.

Die Nephelometrie ist derjenige Zweig der analytischen Chemie, welcher durch das Tyndall'sche Phänomen die Bestandteile quantitativ bestimmt. Diese Methode dient in der Biochemie zur Bestimmung von Calcium und Phosphat, wobei Stammlösungen der betreffenden Bestandteile notwendig sind (Kleinmann). Dagegen sind Stammlösungen bei der relativen Bestimmung der Eiweissfraktionen im Plasma nach der Rusznják'schen Methode überflüssig, da die Albumine, Globuline und Fibrinogen durch verschiedene Ammoniumsulfatlösungen suspendiert und die Suspensionen im Nephelometer miteinander verglichen werden.

Imre Szolnoki.

¹ St. Rusznják: Die Umgestaltung des Chromophotometers von Plesch in ein Nephelometer. Bioch. Ztr. 133. 365, 1922.

Diffúziós oxigénelektrod.¹

Dr. Náray-Szabó István-tól.

Bár az elektromos energia termelésénél a dinamó feltalálása és kifejlesztése óta a galvánelemek nagyon háttérbe szorultak, még ma is jelentékeny ipar foglalkozik az előállításukkal; Németországban például a háború alatt évi 50 millió darab szárazelemet gyártottak.

A használatos galvánelemek legnagyobb részének pozitív elektródja oxigén-, vagyis helyesebben oxidálóanyag-elektrod (pl. MnO₂, H₂CrO₄, HNO₃ stb.). Ennek következtében az oxigént drága alakban fogyasztják.

Ott, ahol csak aránylag csekély mennyiségű energiára van szükség (amint a galvánelemek jelenlegi használatánál általában), ez a körülmény még nem akadályozza meg az alkalmazásukat. Nagyobb energiamentiséget azonban a jelenlegi galvánelemekkel gazdaságosan termelni nem lehet.

Legfőbb energiaforrásunknak, a tüzelőanyagoknak hasznosítása is oxidálás — elégetés — útján történik, a felszabaduló hőnek mechanikai munkává való átalakításával; ez az eljárás azonban a legújabb adatok szerint gőzgépeknél legfeljebb 22—24⁰/₀-os kihasználást enged meg és a hőelmélet szerint ez a határfok már alig növelhető.

¹ Szerző előadta a kémiai szakosztály 1926. május 25-én tartott 213. ülésén.

Egyetlen utat ismerünk csak, amely reményt ad arra, hogy a tüzelőanyagok energiáját közvetlenül és jó hatásfokkal (80—90%) alakítsuk át elektromos árammá: ez az út a tüzelőanyagelemen át vezet.

Az eddigi, több mint 80 évre visszanyúló tapasztalatok azt mutatják, hogy az ilyen elemek csak gázelektrodokkal valósíthatók meg.

Világos dolog, hogy itt már nem használhatunk oxidálóanyag-elektrodokat, mert hiszen az oxidálóanyagokat, drágaságuktól eltekintve, nem is tudnók kellő mennyiségben bányászni.

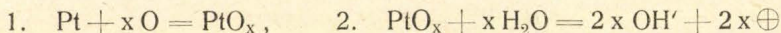
Hogy tehát galvánelemben áramtermelésre hasznosíthassunk gáznemű tüzelőanyagokat, szükségünk van olyan oxigénelektrodra, amely a levegő oxigénjét hasznosítja megfelelő nagy teljesítménnyel, anélkül, hogy méretei igen nagyok lennének.

Gázreakció elektromotoros működésének a feltétele az, hogy olyan elektrodokat alkalmazzunk, amelyekben a gázok iónos állapotba tudnak átmenni.

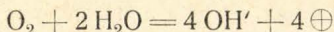
Erre két lehetőség van: Az egyik az, hogy találhatunk olyan, a gáz és az elektrolit által meg nem támadható elektrodot, amely a gázt elegendő mennyiségben és elegendő gyorsan oldja és iónos állapotban az elektrolitba tudja küldeni, a gáz elektrolites oldódása és leválása megfordíthatólag megy végbe rajta. Az ilyen elektrodot *megfordítható gázelektrod*-nak nevezzük; példa rá a Pt-hidrogénelektrod.

A másik lehetőség az, hogy találjunk olyan elektrodanyagot, amely a gázzal olyan, könnyen széteső közbeeső terméket ad, mely bomlása közben iónokat tud termelni. Az ilyen elektrod *közvetett gázelektrod*, a közbeeső reakciónál a szabadenergia csökkenése lokálisan megy végbe és nem alakul elektromos energiává, tehát az ilyen elektrod potenciálja kisebb, mint a megfelelő megfordítható gázelektrodé.

Közönséges hőfokon megfordítható oxigénelektrodot nem ismerünk; a Grove óta (1839) ismeretes Pt-oxigénelektrod vizsgálata azt mutatta, hogy ezen az oxigén nem ionizálódik közvetlenül, hanem közbeesőleg Pt-oxidok képződnek és ezek bomlásánál keletkeznek hidroxiliónok. Az itt végbemenő reakciók:



Ha megfordítható lenne a reakció, akkor egyszerűen így menne végbe:



Szükséges, hogy a gáz oldása és iónosodása kellő sebességgel menjen végbe, mert különben az egyensúly a zavaró hatásokkal (pl. az oldott gáz kidiffundálásával) szemben nem állhat helyre és így az elektrod a megfelelő potenciált nem veheti fel.

Ez a feltétel sem teljesül a Pt-oxigénelektrodnál, ezért a közönséges durranógázelem jóformán semmi áramot sem tud szolgáltatni.

Az irodalomban elszórva találhatók olyan adatok, amelyek szerint szén is szolgálhat oxigénelektrod gyanánt; a potenciálja azonban mélyen a Pt-oxigénelektrodé alatt marad. S m a l e¹ pl. durranógázelembe szén-oxigén-elektrodot téve, ennek potenciálját $E_H = +0.683$ voltnak találta normál kénsavban, a platinázott Pt-oxigénelektrodét pedig $E'_H = +1.031$ volttnak. (Más szerzők a Pt-oxigénelektrod potenciálját max. 1.14 volttnak találták.)

Az eddig használt szén-oxigénelektrodok teljesítőképessége csekély;

¹ S m a l e, Z. phys. Chem. 14, 577 (1894).

A. Nasarjswily¹ pl. rövid terhelésnél max. 0·03 amp/dm²-t tudott elérni ilyen elektróddal, tartósabb terhelésnél az elérhető teljesítmény még sokkal kisebb, tehát technikailag elégtelen.

Ha a szén-oxigénelektódot meg akarjuk javítani, ismernünk kell működésének mechanizmusát.

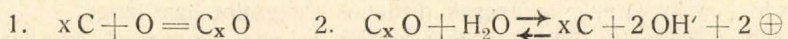
A szén-oxigénelektód működését vizsgálva, elsősorban az oxigénnek a szénen való adszorpcióját kell tanulmányoznunk.²

Régóta tudják, hogy a szén nagymértékben képes gázokat abszorbeálni, ezeket a gázokat hevítéssel és evakuálással újra el lehet távolítani a szénből. Oxigénnel szemben azonban különleges viselkedést mutat a szén. Erre vonatkozólag a régebbi adatok meglehetősen ellentmondók. Újabban Lowry és Hulett³ végeztek gondos vizsgálatokat erre nézve és dolgozatuk igen érdekes felvilágosítást ad az úgynevezett aktív szén (különleges módon előállított, nagy specifikus felületű faszén) oxigén-abszorpciójáról. Az oxigén és a szén közt csak hosszú idő (1600—3000) óra alatt áll be az egyensúly, vagyis ennyi idő múlva telítődik csak a szén. Az elnyelt oxigén kétféle módon van megkötve: 1. mint abszorbeált, 2. mint felületileg vegyült oxigén. Az első rész könnyen nyelődik el és aránylag alacsony hőfokon evakuálással reverzibilisen felszabadítható; a másik rész csak igen lassan nyelődik el, eredeti alakjában nem szabadítható fel, hanem csak erős izzítással lehet eltávolítani szénoxid és széndioxid alakjában, tehát irreverzibilisen.

Kimutatták, hogy már közönséges hőfokon képződik egy szén-oxigénkomplex, mely lényegében a szénnek egy szilárd és állandó oxidja. Read és Wheeler⁴ szerint ez „fizikochemiai“ komplex, C_xO_y, melynek képződése annál csekélyebb mértékű, minél magasabb a hőfok.

Minél több ilyen komplex képződött a szén felületén, annál kisebb az abszorpcióképessége. Az ily módon lekötött oxigén mennyisége Lowry és Hulett szerint 1·7—3·5 %.

Már most a szén-oxigénelektód működésének a magyarázatára feltelesszük, hogy ez az irreverzibilis módon megkötött oxigén az, amely a komplex szétesése útján ionokat szolgáltat, és pedig a következő módon:



Mint hogy már az 1. reakciónál is csökken a szabad energia, anélkül, hogy elektromos munkát végezhetne, a szén-oxigénelektód potenciálja nem éri el termodinamikai adatokból számított értéket.

A szóbanforgó szén-oxigénkomplex összetételére nézve tájékozásul szolgálhat az, hogy a benne lekötött oxigén max. 3·5 súlyszázalék. Ezt azonban nem az összes szénre, hanem csak a felületi molekuláris rétegre kell vonatkoztatni, mert hiszen a képződésében csak ez a molekuláris réteg vesz részt. Az aktív szén specifikus felülete igen nagy, grammonként legalább 100 négyzetméter. Ennyi felületű egymolekula vastagságú réteg térfogata kb. 2·10⁻² cm³, súlya kb. 0·4 gramm, amiből számítva C₃O képlet

¹ Nasarjswily, Z. Elektroch. 29, 320 (1923).

² Az irodalomban erre adat nem található. Akik ezzel foglalkoznak, pl. Féry, E. T. Z., 1918. 218 és 1921. 1304, azt mondják, hogy a szénelektrodon hidrogén válik ki a Leclanché-elemben, melyet a levegő oxigénje oxidál. Így nem magyarázzák meg, hogy miért csak szén használható, miért nem megy ez más meg nem támadható elektróddal.

³ Lowry and Hulett: Journ. Am. Soc. 42, 1408 (1920).

⁴ Read and Wheeler: J. Chem. Soc. 101, 103 (1912), 103, 461 (1912).

jön ki. Minthogy a specifikus felület meghatározása nem mondható pontosnak, ez a képlet is csak közelítő lehet, ez azonban a fenti magyarázat lényegét nem érinti, viszont azt bizonyítja, hogy itt az eddig ismert szén-oxidoknál nagyobb széntartalmú vegyülettel van dolgunk.

Az elektródnak használt, magasabb hőfokon huzamosabb ideig hevített lyukacsos szén az aktív szénhez teljesen hasonló módon viselkedik, a fenti reakciómechanizmust tehát alkalmazhatjuk a szén-oxigénelektrodra is.

Gázelektrodokon általában heterogén reakció megy végbe a gáz, az elektród és az elektrolit között; ennek a reakciónak a sebességét azáltal növelhetjük, ha a különböző fázisok határfelületét megnagyobbítjuk. Ugyanilyen hatást érünk el a diffúziósebesség növelésével is, amit például a hőfok emelésével idézhetünk elő.

Növelnünk kell tehát a gázelektrod felületét a gázzal és az elektrolittal szemben. Erre a célra alkalmasak az úgynevezett diffúziós elektródok, melyek lyukacsos, belül üres vezető testekből állanak; a belső térbe gázt vezethetünk, mely a lyukacsokon át az elektród és az elektrolit határfelületére juthat és az elektródot állandóan gázzal telített állapotban tartja. Így az elektródelektrolit-gáz hármass érintkezési felülete sokkal nagyobb lesz, mint a közönségesen gázelektrodnak használt, félig az elektrolitba, félig a gázba merülő Pt-lemezénél, ahol a hármass érintkezés helye csak egészen keskeny sáv a lemeznek a gáz-elektrolit-felülettel való metszsvonala mentén.

Ilyen diffúziós elektródot ír le pl. az 1888-ból származó 48,466. sz. német szabadalom (P. Scharf). Bővebben A. Schmid (Basel) foglalkozott vele „Die Diffusionsgaselektrode“ c. munkájában (Stuttgart, Enke, 1923).

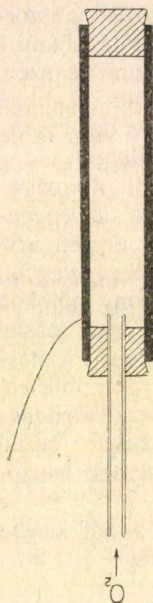
A szén-oxigénelektrod teljesítményének növelésére irányuló kísérleteimben ugyancsak diffúziós elektródot használtam.

Hogy összehasonlító értékeket kapjak, mindig ugyanabból az anyagból készült, egységes méretű elektródokat használtam. Ezeket 14 cm hosszú, 3 cm külső átmérőjű és 3 mm falvastagságú retortaszéncsőből készítettem. Alul és felül erősen beszorított gummidugóval zártam el őket; a felső gummidugón át üvegső nyúlt bele az elektród belsejébe, ezen lehetett a gázt bevezetni (l. az 1. ábrát). Áramvezetésre a széncső felső pereme alatt bevágott kis csatornába csavart rézdrótot szolgált; ezt az elektrolit behatásától paraffinozással lehetett megvédeni. A széncsövet csak körülbelül 8 cm mélyen mártottam az elektrolitba, úgy hogy a bemerülő felület 50 cm^2 volt. Minden mérést 20° -on végeztem.

Ha ezt az elektródot elektrolitba mártjuk, az oldattal szemben potenciálkülönbséget mutat, amelyet normálelektroddal való kombináció útján ismert módon mérhetünk.¹

Már az egyszerű széncső is potenciált vesz fel az oldattal szemben, anélkül, hogy gázt vezetnénk bele. Ez a potenciál egy ideig emelkedik és csak

¹ A potenciálmérésre egy Crompton-féle műszer szolgált, amellyel 0.1 millivolt közvetlenül leolvasható. Normálelektrodnak savanyú oldatban 2 n. merkuro-sulfát-, neutrális és lúgos oldatban pedig normál kalomelektrodot használtam.



1. ábra.

pár óra alatt állapotodik meg; de a végső értéke is igen különböző, a kísérlet megismétlésénél ritkán kapunk még csak közelítőleg egyező értékeket is.

Ennek a jelenségnek az az oka, hogy a széncsőben a levegőből elnyelt oxigén van C_xO -komplex alakjában, tehát közvetett oxigénelektrod módjára viselkedik. A C_xO -komplex koncentrációja a széncsőben különböző körülmények közt igen változó lehet, változó tehát a széncső ilymódon kialakuló potenciálja is. Minthogy azonban a C_xO -komplex a levegővel érintkező széncsővön lassan képződik, a potenciál is alacsony lesz, az ilyen elektrod csak igen kis áramot tud szolgáltatni.

Jobban definiált viszonyokat érünk el, ha az elektrodot diffúziós elektrodnak használjuk olymódon, hogy állandó, csekély túlnyomással ($0.3-0.5 \text{ kg/cm}^2$) oxigént vezetünk át rajta, melynek fölöslege finom, apró buborékok alakjában száll fel az elektrod felületéről a folyadékba. Ekkor a potenciál azonnal emelkedni kezd, először gyorsabban, később lassan; állandó értéket csak 2—5 óra alatt vesz fel így sem mindig ugyanaz a potenciál végső értéke egy bizonyos elektrolitban, bár az eltérések csekélyebbek, mert könnyebben megközelíthető a C_xO -komplex maximális koncentrációja; teljesen elérni csak igen hosszú idő alatt lehetne és akkor is csak úgy, ha ez a komplex a folyadékkal szemben teljesen stabil lenne, ami előreláthatólag nem áll. — Az így mért potenciál végső értéke függ a gázsebességtől és az elektrod előzetes igénybevételének mértékétől.

Diffúziós szén-oxigénelektroddal $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban maximálisan

$$E_H = +0.8271 \text{ volt elektrodpotenciált}$$

értem el a normál hidrogénelektrodra ($\text{H}_2\text{-Pt}/2n \text{ H}_2\text{SO}_4$) vonatkoztatva (a durranógázem Pt-oxigénelektrodjának potenciálja max. $1.08-1.14$ volt). $S \text{ m a l e } n \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban csak $+0.683$ voltot tudott elérni, ha faszenet alkalmazott oxigénelektroddnak; diffúziós oxigénelektrod használatánál tehát jóval kedvezőbb az eredmény. (A dolgozatban közölt elektrodpotenciálok mind a normál hidrogénelektrodra vonatkoznak.)

Az oxigénelektrod potenciálja függ a hőfoktól, a nyomástól és az oldat hidroxiliónkoncentrációjától:

$$E = \frac{0.0002 T}{4} \log \frac{k_o \cdot C_{O_2}}{C_{OH'}}$$

állandó hőfok és nyomás esetén¹ csak a hidroxiliónkoncentrációtól. Mint-hogy a fenti képlet szigorúan csak megfordítható oxigénelektrodra áll, az ismeretes oxigénelektrodok pedig mind közvetett gázelektrodok, a képlet csak tájékoztató számítás alapjául szolgálhat. Azt mindenesetre látjuk belőle, hogy minél lúgosabb az oldat, annál kevésbé pozitívnak kell lenni az oxigénelektroddnak, ami a tapasztalattal meg is egyezik.

Megmértem tehát a diffúziós szén-oxigénelektrod potenciálját más oldatokkal szemben is, úgymint telített (27% -os) ammoniumklorid-oldatban és 15% -os nátronlúgban. A potenciál emelkedésének és megállapodásának folyamata ezekben is ép olyan, mint a kénsavban; az elért maximális végső értékek² telített H_4NCl -ban $+0.3784$ volt, 15% -os NaOH -ban pedig $+0.2042$ volt.

* * *

¹ A hőfok állandóan 20° , a túlnyomás pedig 0.5 kg/cm^2 volt.

² A normálelektrod folyadéká és a használt elektrolit közt fellépő csekély elektromotoros erőt elhanyagolva.

Tudvalevő, hogy az eddig ismert oxigénelektrodok a terhelést alig bírják; ennek oka a csekély reakciósebesség.

A szén-oxigénelektrodon végbemenő heterogén reakció sebességét diffúziós elektród alkalmazásával megnövelhetjük; várható volt tehát, hogy az elektród teljesítőképessége is növekedjék.

A kísérletek ezt a várakozást be is váltották: a diffúziós oxigén-elektrod igen jelentékeny áramszolgáltatásra képes.

Az áramszolgáltatás mérésére a diffúziós oxigénelektrodot egy másik, ugyancsak nagy teljesítményű elektróddal kellett kombinálni. Erre a célra igen alkalmasnak bizonyult az amalgamált cinkelektrod. Ezt nagyfelületű hengerpalást alakjában helyeztem az elektrolitot tartalmazó pohárba; a diffúziós elektród ennek a tengelyében foglalt helyet. Így egy galvánelemet kapunk, amelyet változtatható külső ellenálláson és ampèremérőn át zárva, különböző áramerősséggel terhelhetünk meg, miközben a diffúziós elektród potenciálját normálelektrod segítségével mérhetjük.

1. táblázat.

Áramsűrűség amp/dm ²	2nH ₂ SO ₄ -ban	Szénecső 27% H ₄ NCl-ban	15% NaOH-ban
	volt	volt	volt
0	+0.8271	+0.3784	+0.2042
0.04	—	—0.0777	—0.0246
0.08	—	0.1345	0.0553
0.12	—0.0616	0.1846	0.0750
0.16	0.0912	0.2282	0.0939
0.20	0.1186	0.2703	0.1102
0.24	0.1391	0.3097	0.1240
0.28	0.1531	0.3444	0.1389
0.32	0.1680	0.3715	0.1493
0.36	0.1830	0.4002	0.1644
0.40	0.1950	0.4244	0.1771
0.60	0.2420	0.4952	0.2322
0.80	0.2817	0.5482	0.2968
1.00	0.3098	0.5995	0.3836
1.20	0.3421	0.6329	0.5356
1.40	0.3740	0.6603	0.5959
1.60	0.4042	0.6964	0.6465
1.80	0.4285	0.7095	0.6896
2.00	0.4355	—	0.7387
2.20	0.4834	—	0.8014
2.47	0.5289	—	—

A mérést oly módon végeztem, hogy a vizsgálandó elektródon először annyi ideig bocsátottam át oxigént, amíg a potenciálja állandó értéket ért el, aztán a cinkelektrodot is az elektrolitba helyeztem és a fenti berendezés segítségével 20 milliampèretől fölfelé fokozatosan mindig nagyobb áramerősséggel terheltem az elektródot. Minden beállított áramerősségnél megmértem az elektród potenciálját, aztán beállítottam a következő nagyobb terhelést, újra mértem és így tovább. (Ha az egyes mérések után hosszabb ideig várnánk, akkor nagyobb igénybevételnél idővel csökkenne a potenciál; lásd alább).

A kapott eredményeket az 1. táblázat tünteti fel, ahol az áram-sűrűség

a diffúziós elektród felületének 1 dm^2 -ére, a potenciál pedig a normál hidrogénelektrodra vonatkozik.

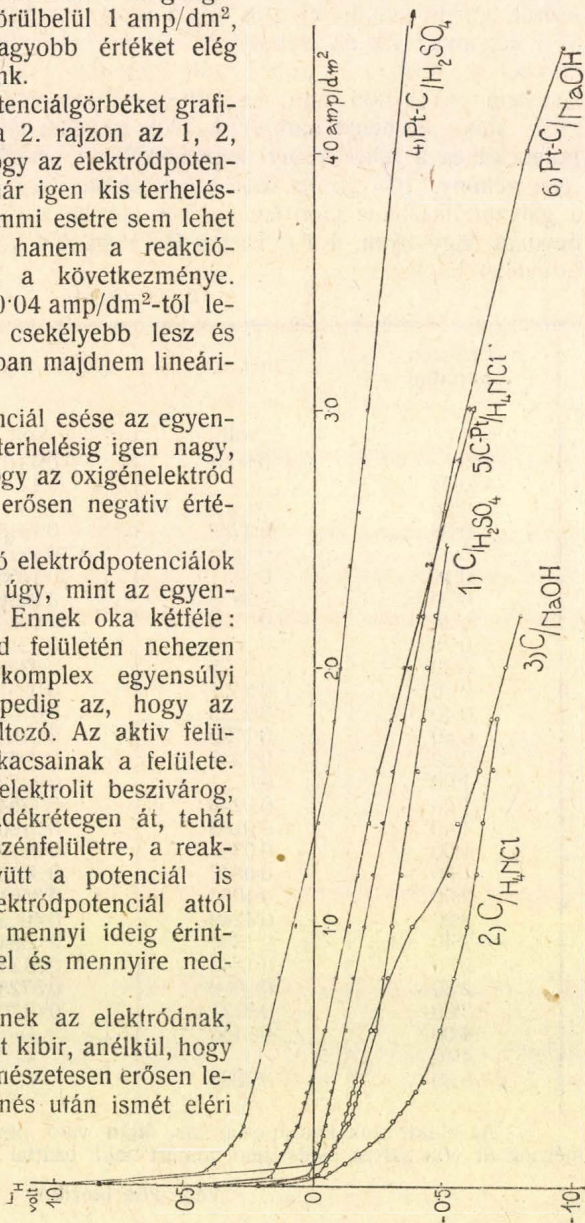
Ezekből az eredményekből azt látjuk, hogy a diffúziós oxigénelektrod igen jelentékeny terheléseket bír el; a teljesítmény a legnagyobb a kénsavban, azután nátronlúgban és azután ammoniumkloridoldatban. Ha meggondoljuk, hogy pl. Tudor-akkumulátorlemezek megengedett maximális terhelése körülbelül 1 amp/dm^2 , az elért 2 amp/dm^2 -nél nagyobb értéket elég tekintélyesnek kell tartanunk.

Ha az áramsűrűség-potenciálgörbéket grafikonban tüntetjük fel (l. a 2. rajzon az 1, 2, 3 görbéket), azt látjuk, hogy az elektródpotenciál egyensúlyi értékéről már igen kis terhelésnél is erősen zuhan; ez semmi esetre sem lehet koncentrációs polarizáció, hanem a reakciósebesség elégtelenségének a következménye. Később azonban — már 0.04 amp/dm^2 -től lefelé — a potenciál esése csekélyebb lesz és a savanyú és lúgos oldatokban majdnem lineárisan folytatódik tovább.

Feltűnő, hogy a potenciál esése az egyensúlyi értéktől a maximális terhelésig igen nagy, több mint egy volt, úgy hogy az oxigénelektrod még savanyú oldatban is erősen negatív értékeket vesz fel.

A terhelésnél mutatkozó elektródpotenciálok nem mindig ugyanazok, ép úgy, mint az egyensúlyi potenciálok esetében. Ennek oka kétféle: egyik az, hogy az elektród felületén nehezen érhető el a szén-oxigénkomplex egyensúlyi koncentrációja, a másik pedig az, hogy az elektród aktív felülete is változó. Az aktív felület a széncső összes lyukacsainak a felülete. Ha a kísérlet folyamán az elektrolit beszivárog, az oxigén már csak a folyadékrétegen át, tehát sokkal lassabban juthat a szénfelületre, a reakciósebesség és ezzel együtt a potenciál is csökken. Így tehát az elektródpotenciál attól függ, hogy a kísérlet előtt mennyi ideig érintkezett az elektród oxigénnel és mennyire nedvesedett át.

Igen jó sajátága ennek az elektródnak, hogy bármily erős túlterhelést kibír, anélkül, hogy baja történne; ilyenkor természetesen erősen leesik a potenciálja, de pihenés után ismét eléri az eredeti értékét. Más oxid-elektrodok, pl. az ólomperoxid-elektrodok, erősebb túlterhelésnél teljesen tönkremennek.



2. ábra.

Felmerülhet az a gondolat, hogy nem lehetne-e ilyen diffúziós elektródot készíteni platinából is, amellyel tudvalevőleg magasabb elektródpotenciált kapnánk. Ezt természetesen a szén kizárásával kell végrehajtani, mert hiszen a szén maga is mint oxigénelektrod működik. Kísérletileg úgy valósítottam meg a dolgot, hogy platinával bevont, de nem vezető porózus anyagból készült csövet használtam, még pedig ú. n. Pasteur-Chamberlain-szűrőt, amely katódporlasztás útján néhány század μ vastag platinaréteggel volt bevonva.¹ Ez az elektród 0.5 kg/cm^2 oxigénnyomással lúgos oldatban cinkkel szemben 1.51 volt feszültséget mutatott, de jóformán semmi terhelést sem bírt; 0.05 amp. megterhelésnél a feszültség közel nullára csökkent.

Más eredményt kapunk, ha széncsöveket látunk el platinabevonattal: a potenciál és a teljesítmény nagymértékben emelkedik. Érdekes, hogy már igen vékony, $10-20 \mu\mu$ vastagságú platinaréteg is ilyen hatású, de legjobb a galvanoplasztikus úton leválasztott, egy-két μ vastagságú lyukacsos platina-bevonat. Egy ilyen, 1.7μ vastag Pt-réteggel bevont széncsővel a következő értékeket kaptam:

2. táblázat.

Terhelés amp/dm ²	2nH ₂ SO ₄	27% H ₄ NCI	15% NaOH
	volt	volt	volt
0	+0.9631	+0.4310	+0.2154
0.04	—	0.1776	0.0264
0.06	0.4104	—	—
0.08	0.3762	0.1415	0.0116
0.12	0.3334	0.1226	—0.0040
0.16	0.3111	0.1055	0.0214
0.20	0.2835	0.0830	0.0348
0.24	0.2796	0.0669	0.0458
0.28	0.2655	0.0515	0.0560
0.32	0.2495	0.0389	0.0668
0.36	0.2407	0.0251	0.0773
0.40	0.2233	0.0103	0.0845
0.60	0.1735	—0.0464	0.1278
0.80	0.1245	0.0957	0.1618
1.00	0.0751	0.1472	0.2032
1.20	0.0298	0.1754	0.2381
1.40	—0.0163	0.2190	0.2773
1.60	0.0530	0.2618	0.3107
1.80	0.0840	0.3055	0.3460
2.00	0.1066	0.3551	0.3794
2.20	0.1249	0.4065	0.4190
2.40	0.1390	0.4584	0.4507
2.60	0.1847	0.5131	0.5095
2.80	0.2000	0.5728	0.5572
3.00	0.2171	0.6170	0.6107
4.00	0.3150	—	0.8388
4.40	—	—	0.9768
5.30	0.3985	—	—

¹ Az elektródok katódporlasztás útján való bevonását Kisfaludy István mérnök úr volt szíves elkészíteni, amiért neki ezúttal is hálás köszönetet mondok.

(Vége következik.)

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, akik 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 kivételeivel 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, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
most jelent meg:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 80,000 K,
bolti ára 120,000 K.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
rövidesen megjelenik

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

című munkája 15—16 ívnyi terjedelemben.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. JULIUS

XXXII. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1927.

TARTALOM.

	Oldal
Náray-Szabó István dr.: Diffúziós oxigénelektrod. (Vége.)... --- --- ---	65
— Diffusions-Sauerstoffelektrode . --- --- ---	69
Vavrincz Gábor: Kristályos szőlőcukornak nádcukorból való kicsinybeni előállítására szolgáló módszer javítása. --- --- ---	70
— Verbesserung der Laboratoriumsmethode zur Darstellung kristallinischer Glykose aus Saccharose --- --- ---	72
Maudta Rezső dr.: A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról	72

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 átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. JULIUS

7. FÜZET.

Diffúziós oxigénelektród.

Dr. Náray-Szabó István-tól.

(Vége.)

Amint ezekből az értékekből látjuk és a rajzból is kivehetjük (l. a 2. rajzon a 4, 5, 6 görbéket), a platinával bevont széncső teljesítménye erősen megnövekedett, a potenciálja is mindig magasabb, mint az egyszerű széncső hasonló körülmények között. A leírt oxigénelektrodnál levegőt is alkalmazhatunk oxigén helyett, ekkor azonban a potenciál csökken és a teljesítmény is jóval csekélyebb.

Az átvezetett oxigén kihasználása nem tökéletes; függ a terheléstől; 2 amp. igénybevételnél például percenként 14 cm^3 oxigén fogy elméletileg; a tényleg átvezetett gázmennyiség percenként kb. 30 cm^3 , vagyis ilyen terhelésnél a kihasználás 36.7% . A felbuborékoló gázt természetesen újra is át lehet vezetni az elektródon.

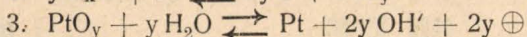
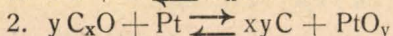
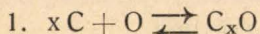
Az elért teljesítmények rendkívül nagyok, kénsavban például meghaladják négyzetdeciméterenként az 5 ampèret. Kénsavas oldatban igen erős megterhelésnél érdekes jelenség mutatkozik: az oxigénelektrodon egy bizonyos terhelésen túl hirtelen igen erős gázfejlődés áll be. A fejlődő gáz nem egyéb, mint hidrogén, amely a cink oldódása folytán képződik és a katódon távozik. Ilyenkor tehát az oxigénelektród részben úgy működik, mint a Smee-elem platinaelektrodja, vagyis elősegíti a hidrogénnek közönséges nyomású gáz alakjában való eltávozását, mert ez a folyamat a platinán túlfeszültség nélkül megy végbe.

Megemlítendő, hogy 20% -os KHSO_4 -oldatban sikerült a platinázott oxigénelektród potenciálját egészen $+1.0637$ voltig fokozni, ami már meg-egyezik a durranógázelemben elért potenciállal.

A platinázott szénelektród ilyen viselkedését a következő módon magyarázhatjuk: A Pt-oxigénelektród működésénél keletkező primaer-oxid képződési hője kisebb, mint a szén-oxigénelektród működésénél képződő szén-oxigénkomplexé; kisebb a szabad energia csökkenése a folyamat első, elektrochemiaiilag nem hasznosítható részében, ezért tehát a Pt-oxigénelektród potenciálja nagyobb.

Azonban nemcsak a potenciál, hanem a teljesítmény is növekedik a platinázott elektródnál. A szigetelő alapanyagon előállított diffúziós Pt-oxigénelektród vizsgálata azt mutatta, hogy áramszolgáltatásra nem képes. Ezért tehát a szén és a platina együttes működését kell feltételeznünk a következő módon: Az oxigén ionizációja, vagyis a hidroxiliónek képződése három szakaszban folyik le; 1. a szén és oxigén érintkezésénél szén-oxigénkomplex képződik; 2. a szén-oxigénkomplex platinával érintkezve platina-

oxidot ad, miközben a szén felszabadul; 3. a platinaoxid vízzel érintkezve platinára és hidroxiliónokra esik szét, az elektródon ennek megfelelőleg pozitív töltések maradnak hátra.



Az 1. folyamat gyorsabb, mint a platina primaeroxidjának közvetlen képződése ($Pt + y O \rightleftharpoons Pt O_y$), viszont a 3. folyamat gyorsabb, mint a szén-oxigénkomplex szétesése vízzel való érintkezésnél. Minthogy a teljesítőképesség erős növekedése a reakcióképesség emelkedésére mutat, ennek magyarázatára fel kell tételeznünk, hogy a közbeeső 2. folyamat is elegendő sebességgel megy végbe, úgy hogy az oxigén ionizációja ily módon gyorsabban történhetik, mint akár a szénen, akár a platinán magában. Egyébként újabb vizsgálatoknál többször tapasztalták, hogy több szilárd fázis érintkezésének a helye fokozott katalitikus hatású, így például több katalizátor keveréke erősebben katalizál, mint akármelyik katalizátor külön-külön véve.

A szén-oxigénelektrod vizsgálatánál ezért megpróbáltam más anyagokkal helyettesíteni a platinát. Kísérleteztem mangánperoxidhidráttal, továbbá *Weldon*-iszappal bevont széncsövekkel; ezek az elektródok azonban nem mutattak lényegesebb javulást a közönséges széncsövekkel szemben.

A szén minőségének, elsősorban a specifikus felületének nagy befolyása van a teljesítményre. Újabban forgalomba hozták a francia gyártmányú nagyfelületű „*Le Carbone*” szénelektrodokat, amelyeknek az a célja, hogy a *Leclanché*-elemben a barnaköves szénelektrodot pótolják. A katalógus szerint a szén levegőben mint oxigénelektrod működik, speciális sajátsága minden kémiai depolarizáló anyag teljes hiánya.

Ezeknek az elektródoknak a vizsgálatánál azt találtam, hogy ha egyszerűen levegővel érintkezve használjuk őket oxigénelektrodnak telített $H_4 NCl$ -oldatban cinkelektroddal szemben, lényegesebb polarizáció nélkül $0.03-0.05$ amp/dm² áramsűrűséget bírnak el. Ha 0.1 amp/dm²-rel terheljük őket, a sarokfeszültség egy óra alatt 1.27 voltból 1.07 voltra csökken, szóval ennyi idő alatt a polarizáció már erős. Rövid ideig erős áramokat lehet az ilyen elemből kivenni, természetesen ilyenkor a sarokfeszültség erősen leesik és pár perc alatt rohamosan csökken. Viszont diffúziós elektród sokkal erősebb terheléseket órákon át elbir minden lényegesebb polarizáció nélkül.

A megvizsgált különböző alakú *Le Carbone*-szenek nem bizonyultak egyformáknak, a négyszögű elektród egyenlő felületre vonatkoztatva jobb eredményt adott. Sikerült ebből a szénrúdból csekély szilárdsága ellenére kis zárt csövecskét készíteni. Ez mint diffúziós elektród Pt-bevonat nélkül is nagy áramokat tudott adni hosszabb időn át, ha oxigént buborékolattam át rajta. Az elért maximális terhelés 4.47 amp/dm² volt. Viszont a nagyobb, hengeres keresztmetszetű szénrúdból készített diffúziós elektród semmivel sem adott jobb eredményt oxigén átbuborékolatásánál, mint a tömör elektród levegőben; ez a gyártmány tehát nem volt ugyanolyan, mint az előbbi.

A négyszögű szénrúd anyagát elégetve, meghatároztam a hamutartalmát; ez 39.2% -ot tett ki, ami szokatlanul sok. A hamu főleg SiO_2 , Al_2O_3 és CaO -ból áll, meglehetősen mennyiségű Fe , kevés Mg és alkáliák vannak benne. Az eredeti anyagot kénsavval bepárolva $PbO_2 + HNO_3$ -val határo-

zottan ki tudtam mutatni benne a mangán nyomait is. A hamu mennyisége és összetétele azt sejteti, hogy a lyukacsos szén alumínium vagy kalcium-sóval itatott fa elszenesítése útján készült.

* * *

Gyakorlati alkalmazásra csak akkor használható valamely elektród, ha hosszabb ideig tud áramot szolgáltatni. Ennek a megállapítására a diffúziós elektródból és nagyfelületű cinkelektrodból galvánelemeket állítottam össze különböző elektrolitokkal. A kísérleteket úgy végeztem, hogy az elemet egy bizonyos intenzitással terheltem s ezt az intenzitást egy órán át állandóan tartottam a külső áramkörbe kapcsolt szabályozható ellenállás segítségével; közben megfigyeltem, hogy mennyivel esett a sarkfeszültség. Kísérleteket végeztem levegővel és oxigénnel is, az utóbbiakból kiderül, hogy a levegővel a potenciál és teljesítmény jóval csekélyebb.

Az eredmények összefoglalva a 3. táblázatban láthatók. Ehhez a táblázathoz még meg kell jegyezni, hogy a kísérleteket egymásután végeztem, úgy hogy némelyik elektród megszakítás nélkül 6—8, sőt 10 óráig volt üzemben; ezzel tehát a gyakorlati használhatóság bebizonyult.

* * *

A diffúziós oxigénelektroddal tehát olyan oxigénelektrodot valósítottunk meg, amelynek teljesítménye közönséges hőfokon 5 amp/dm²-nél is nagyobb lehet, a terhelést hosszú időn át minden baj nélkül bírja, rövidzárlattal szemben pedig érzéketlen.

Ha ehhez az oxigénelektroddhoz lehetne hasonló teljesítményű hidrogén-, szénoxid- vagy szénhidrogénelektrodot találni, a technikailag hasznosítható tüzelőanyagelem kérdése elvileg meg lenne oldva.

* * *

Ez a munka a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában készített „Gázelektroddok vizsgálata“ c. doktori dolgozatom egy fejezete, melyet azóta némely irányban kiegészítettem. Nagy hálával tartozom főnökömnek, dr. Szarvasy Imre műeg. ny. r. tanár úrnak, akinek felszólítására fogtam munkámhoz és aki állandó érdeklődésével, tanácsaival és útbaigazításaival érdeklődéssel szíves támogatni, amiért neki e helyen is őszinte köszönetemet fejezem ki.

Budapest, 1926 május havában.

Összefoglalás.

1. A gázelektroddok feloszthatók: a) megfordítható és b) közvetett gázelektroddokra.

2. Szén is használható mint oxigénelektrodd; ez, épúgy, mint a Pt-oxigénelektrodd, közvetett.

3. A szén-oxigénelektrodd működésének magyarázata az abszorpciós jelenségek alapján C₃O összetételű, szilárd és állandó szénoxid képződése, amely vízzel OH⁻-ionokat tud létesíteni.

4. A szén-oxigénelektrodd teljesítőképességének növelésére diffúziós elektródd használható; ennek potenciálja ugyan alacsonyabb, mint a Pt-oxigénelektroddé, a teljesítőképessége azonban rendkívül nagy, több mint 2 amp/dm². A dolgozat közli ennek az elektróddnak a potenciálját különböző elektrolitokban, terhelés nélkül és terheléssel.

5. Platinából készült diffúziós elektródd teljesítménye minimális. Ha

3. táblázat.

Diffúziós O₂-elektród/Zn-elemek sarkfeszültségei.

Szám	Oxigénelektród	T e r h e l é s a m p.										Megjegyzés	
		0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0		
1.	Széncső, O ₂	<i>a</i>	0·94	0·72	0·65	0·64	0·46	0·30	—	—	—	—	Elektrolit 15% NaOH
		<i>b</i>	0·95	0·73	0·65	0·60	0·42	—	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·094	0·146	0·195	0·248	0·220	—	—	—	—	—	
2.	Ugyanaz levegővel	<i>a</i>	1·03	0·91	0·54	0·46	—	—	—	—	—	—	Elektrolit 15% NaOH
		<i>b</i>	0·84	0·63	0·51	0·40	—	—	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·092	0·142	0·156	0·184	—	—	—	—	—	—	
3.	I. Pt-C-cső, O ₂ (Pt 48 μμ)	<i>a</i>	1·10	0·91	0·84	0·76	0·58	0·43	—	—	—	—	Elektrolit 15% NaOH
		<i>b</i>	1·18	0·93	0·83	0·69	0·49	—	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·118	0·184	0·249	0·294	0·260	—	—	—	—	—	
4.	III. Pt-C-cső, O ₂ (Pt 1·7 μ)	<i>a</i>	1·25	1·18	1·14	1·09	0·94	0·86	—	—	—	—	Elektrolit 15% NaOH
		<i>b</i>	1·23	1·18	1·13	0·97	0·57	0·66	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·123	0·236	0·340	0·431	0·376	0·456	—	—	—	—	
5.	IV. Pt-C-cső, O ₂ (Pt 3—4 μ)	<i>a</i>	1·18*	1·14	1·03	—	—	1·00	—	—	—	—	Elektrolit 15% NaOH * 0·12 atm.
		<i>b</i>	1·19	1·11	0·63	—	—	0·59	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·145	0·225	0·255	—	—	—	—	—	—	—	
6.	V. Pt-C-cső, O ₂ (Pt-korommal)	<i>a</i>	1·14	0·99	0·93	0·85	0·60*	0·65	0·61	0·55	0·51	0·41	Elektrolit 15% NaOH * Pillanatnyi rövidzárlat
		<i>b</i>	1·15	1·02	0·93	0·86	0·79	0·68	0·60	0·58	0·49	—	
		<i>c</i>	0·114	0·203	0·279	0·342	0·385	0·402	0·423	0·456	0·450	—	
7.	III. Pt-C-cső, O ₂	<i>a</i>	0·87	0·75	0·68	0·64	0·60	0·55	0·58	0·50	0·45	0·41	Elektrolit 27% H ₄ NCl
		<i>b</i>	0·89	0·74	0·68	0·64	0·60	0·55	0·54	0·47	0·47	0·38	
		<i>c</i>	0·088	0·149	0·204	0·256	0·300	0·330	0·392	0·388	0·417	0·397	
8.	Ugyanaz Al-elektróddal	<i>a</i>	0·59	0·50	0·44	0·46	0·43	0·40	0·34	—	—	—	Elektrolit 27% H ₄ NCl
		<i>b</i>	0·60	0·53	0·49	0·46	0·43	0·41	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·060	0·103	0·144	0·184	0·215	0·243	—	—	—	—	
9.	„Le Carbone“-szén, levegőben	<i>a</i>	1·27	1·15	1·09	0·73	0·54	—	—	—	—	—	Elektrolit 27% H ₄ NCl Felület 120 cm ²
		<i>b</i>	1·07	1·85	0·77	0·58	0·37	—	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·117	0·200	0·278	0·262	0·227	—	—	—	—	—	
10.	Diffúziós elektród ugyan- abból, O ₂	<i>a</i>	0·98	0·84	0·76	0·70	0·63	0·51	—	—	—	—	Elektrolit 27% H ₄ NCl Felület 35 cm ²
		<i>b</i>	0·93	0·83	0·74	0·68	0·61	0·53	—	—	—	—	
		<i>c</i>	0·095	0·167	0·225	0·278	0·310	0·310	—	—	—	—	

a rovat : sarkfeszültség a kísérlet kezdetén (volt); *b* rovat : sarkfeszültség egy óra múlva (volt); *c* rovat : teljesítmény átlaga (watt).
Az 1—8. csövek lemerülő felülete 50 cm².

azonban szén-diffúziós elektródot látunk el vékony, lyukacsos platinabevo-nattal, az elektród potenciálja és teljesítkéessége erősen megnövekedik. A közölt áramsűrűség-potenciálgörbék szerint az így elért maximális teljesít-mény több mint 5 amp/dm².

6. A platinázott szén-diffúziós elektród működésének magyarázatára fel kell tennünk, hogy a képződött szén-oxigénkomplex platinával Pt-primaer-oxidot adhat, amelynek potenciálja magasabb, mint a szén-oxigénkomplexé.

7. Nagy specifikus felületű elektródszenek („Le Carbone“) is használ-hatók oxigénelektrodnak, a potenciáljuk és teljesítményük azonban nem éri el a diffúziós elektródot.

8. A diffúziós elektród galvánelemben hosszú ideig használható erős áramok létesítésére; nem kényes, rövidzárlat nem okoz benne kárt. Ezt az elektródot megfelelő hidrogén- (ill. CO- vagy CH₄-) elektróddal kombinálva, nagyteljesítményű tüzelőanyagelemet állíthatnánk elő.

Diffusions-Sauerstoffelektrode.

Die Gaselektroden können 1. in *umkehrbare* und 2. in *mittelbare* Gaselektroden eingeteilt werden. Zu den letzteren gehören die Sauerstoffelektroden, bei welchen wir eine Zwischenreaktion annehmen müssen. Ausser Platin kann auch Kohle als Sauerstoffelektrode dienen; diese ist ebenso eine mittelbare Gaselektrode, deren Wirkung durch eine intermediäre Bildung eines festen und bei gewöhnlicher Tem-peratur beständigen Kohlenoxydes erklärt wird. Aus der Untersuchung der Sauer-stoffabsorption der „aktiven“ Kohle durch Lowry und Hulett (l. c.) schliesst Verfasser auf die Existenz einer Verbindung C₃O; durch Berührung mit Wasser kann diese Verbindung — unter Freiwerden des Kohlenstoffes — Hydroxyionen liefern.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der an Gaselektroden ablaufenden heterogenen Reaktionen kann man vorteilhaft Diffusionselektroden benützen.

Aus Kunstkohlenrohr dargestellte Diffusionselektrode zeigt zwar ein niedrigeres Potential, als die Platin-Sauerstoffelektrode der Knallgaskette, zeichnet sich aber durch eine sehr grosse Leistungsfähigkeit aus, welche 2 Ampère pro Quadratdezimeter erreicht. Das Elektrodenpotential verändert sich natürlich mit der Belastung; die Stromdichte-Potentialkurven wurden aufgenommen.

Ein poröser Platinüberzug auf einer nichtleitenden Unterlage nimmt zwar das entsprechende Potential auf, doch kann man damit nur ganz minimale Ströme erhalten.

Wenn wir aber eine aus Kohlenrohr verfertigte Diffusionselektrode mit porösem Platinüberzug versehen, erhöht sich das Potential und die Leistungsfähigkeit ganz erheblich. An solchen Elektroden kann die Stromdichte je nach den Bedin-gungen bis 4–5 Ampère pro Quadratdezimeter steigen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wird eine schnell ablaufende Reaktion zwischen Platin und dem festen Kohlenoxyd angenommen, welche zur Bildung von Platin-Primäroxid führt.

Es wurden auch die „Le Carbone“ Kohlenelektroden untersucht; dieselben haben eine gute Leistungsfähigkeit, werden aber durch die Diffusions-Sauerstoff-elektrode weitaus übertroffen.

Als positive Elektrode von Galvanelementen erweist sich die Diffusions-Sauerstoffelektrode auch bei längerem Gebrauch sehr leistungsfähig, ist gar nicht heikel und wird durch Kurzschluss nicht beschädigt.

Wenngleich leistungsfähige Wasserstoff- oder Kohlenoxyd oder Kohlenwasser-stoffelektroden hergestellt werden könnten, wäre das Problem des technischen Brennstoffelementes als prinzipiell gelöst zu betrachten.

Dr. St. v. Náráy-Szabó.

Kristályos szőlőcukornak nádcukorból való kicsinybeni előállítására szolgáló módszer javítása.

Vavrinecz Gábor-tól.

Tiszta, kristályos szőlőcukornak laboratóriumban való előállítására legkényelmesebb a nádcukorból való készítés. Az eljárás alapelve: nádcukrot invertálni (pl. sósavval) megfelelő körülmények között, miáltal olyan invertóz-oldatot nyerünk, mely a glükózra nézve túltelített. Erre vonatkozólag három, egymáshoz nagyon hasonló eljárást találunk az irodalomban:

1. Schwarz¹ és Neubauer² szerint: 500—600 cm³ 80^o/o-os (térfogatszázalék) alkohol és 30—50 cm³ füstölgő sósav keverékébe finoman porított cukrot adagolunk telítésig s azután elzárva hideg helyre állítjuk.

2. Soxhlet³ vízfürdőn 12 liter 90^o/o-os alkohol és 480 cm³ füst. sósav elegyét 45^o-ra melegíti, kevergetés közben lassankint 4 kg finomra tört saccharoset ad hozzá, ügyelve arra, hogy a hőmérséklet 50^o fölé ne emelkedjék. Két óra multán az inverzió végbement, ekkor le kell hűteni és vízmentes glükózzal beoltani. 12—36 óra alatt a glükóz legnagyobb része leválik.

3. Müller⁴ és Otto⁵: 600 cm³ 80^o/o-os alkohol és 20 cm³ füst. sósav keverékébe 20—30 C^o közt, gyakori rázogatas közben 3—4 hét alatt annyi finomra tört cukrot adunk, amennyi feloldódik; körülbelül 300 g. Szűrés után hűvös helyre állítva, 4—6 hét alatt kikristályosodik a szőlőcukor.

E három módszer tehát csak az alkohol és sósav koncentrációjában és az előirt hőmérsékletben tér el egymástól. Az alkoholhozzáadás célja a a glükóz oldhatóságát lenyomni, ez azonban egyúttal közös hátránya is ezen eljárásoknak, mert az alkohol a saccharóz oldhatóságát is nagy mértékben csökkenti, amint azt Scheibler táblázatából vett néhány adat mutatja:

1. táblázat.⁶

Oldószer	100 g oldószerben oldható saccharóz	100 g oldószerben levő víz magában mennyi saccharózt old	Túltelítettség	
			Q	%
14 ^o -ú víz	195.6	195.6	1	0
„ 70 ^o /o-os alkohol..	23.9	73.2	3.06	67.3
„ 80 ^o /o-os „ ..	7.96	55.4	6.96	85.6
„ 90 ^o /o-os „ ..	1.08	21.8	25.74	96.1
40 ^o -ú víz	238.1	238.1	1	0
„ 70 ^o /o-os alkohol..	45.8	89.5	1.95	48.8
„ 80 ^o /o-os „ ..	15.3	62.6	4.09	75.6
„ 90 ^o /o-os „ ..	2.35	33.8	14.38	93.0

¹ Schwarz: Öst.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 7, 703.

² Neubauer: Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 188.

³ Soxhlet: Journ. f. prakt. Chem. II, 21, 227.

⁴ Müller: Journ. f. prakt. Chem. II, 26, 78.

⁵ Otto: Journ. f. prakt. Chem. II, 26, 87.

⁶ Scheibler: Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind. 22, 246. és Lippmann: Chemie der Zuckerarten II. kiad. (1895) 619. köv.

E táblázat utolsó rovatában a túltelítettségi hányados (Q) megmutatja, hogy a vízben telítésig oldott cukornak hányadrésze marad oldatban, ha annyi abs. alkoholt adunk hozzá, hogy az a jelenlevő vízzel 70, 80, ill. 90⁰/₀-os elegyet képezzen; a legutolsó rovat pedig az ez esetben kiváló cukor mennyiségét százalékban adja meg, az összes cukorra számítva.

Sósav jelenlétében a feloldott mennyiségek az előrehaladó inverzió következtében természetesen nagyobbak, de az oldási sebességek, illetve oldóképességek *gyakorlatilag* a fenti táblázat adataival *párhuzamosan* tolnak el.

A fentiek alapján tehát sokkal nagyobb saccharózmennyiségeket vihetünk a rendszerbe (vagyis többszörösen magasabb glükóz-koncentrációt érhetünk el), ha a saccharóz és alkohol hozzáadásának sorrendjét megfordítjuk.

Ezen megfontolások vezettek kísérleteimben, melyeknek részletes leírása helyett alábbi táblázatot közlöm:

2. táblázat.

Név	A z o l d ó s z e r						100 g oldószere esik	
	összeállítása			sósav cm ³	összetétele		HCl g	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ g
	víz cm ³	alkohol			H ₂ O* 0/0	C ₂ H ₆ O (súly-) 0/0		
	0/0	cm ³						
Schwarz-Neubauer	—	80	500—600	30—50	29·9—30·9	69·1—70·1	3·1—4·0	
Soxhlet	—	90	12,000	480	17·1	82·9	2·1	35·8
Müller-Otto	—	80	600	20	28·3	71·7	1·7	56·3
Szerző 4. kísérlete	306	96 ¹ / ₂	2,000	100	22·0	78·0	2·26	110·7
" 6. "	31	96	100	10	32·1	67·9	3·0	147·1
" új módszere	300	100	1,000	50—100	25—27	73—75	2—4	

* 1·19 fajsúlyú sósavval számítva, melyben 62⁰/₀ víz van.

A szőlőcukor leválása igen gyorsan megindult beoltás nélkül is, ha pedig glükóz-kristályokkal oltottam be, akkor már 24 óra alatt a kinyerhető mennyiségnek kb. fele levált.

A glükóz előállítására szolgáló javított módszer előírása a következő:

300 g vizet forrón cukorral telítünk s ha már 50⁰ alá hült, 50—100 cm³ tömény sósavat adunk hozzá. Ezután kis részletekben még annyi finomra tört cukrot adunk a keverékhez, amennyit az feloldani képes. Ezt a műveletet legcélszerűbb egy erősfalú közönséges palackban végezni, melyet bedugaszolva gyakran összerázunk az oldódás elősegítése céljából. E műveletet napokon át folytathatjuk; az oldás mind lassabban és nehezebben megy; a folyadék viscositásának csökkentése céljából a későbbi napokban az edényt 40—45⁰-os vízfürdőbe állítjuk, ezáltal még újabb cukormennyiségeket oldhatunk föl. Végül 1000 cm³ abszolút alkoholt adunk a sziruphoz (a gyors és tökéletes keveredés céljából ajánlatos az alkoholt is előbb 40—50⁰-ra melegíteni) és erőteljes, huzamosabb rázással összekeverjük: Kihülés után néhány napon belül megkezdődik a glükóz leválása; természetesen sokkal hamarabb megy ez végbe, ha kevés krist. glükózzal beoltjuk.

A keverék hőmérsékletének a sósav hozzáadásától kezdve egészen az erősen sósavas anyaszirup eltávolításáig (amit a szokásos tisztítás és

átkristályosítás követ) nem szabad 50⁰-ot elérnie, mert ennél a hőmérsékletnél már erősen megbarnul az oldat a szénhidrátok kezdődő bomlása következtében.

Verbesserung der Laboratoriumsmethode zur Darstellung kristallnischer Glykose aus Saccharose.

Verfasser verwertete bei seinen Versuchen über die Verbesserung der Ausbeute an Glykose den Umstand, dass der Rohrzucker in alkoholfreiem Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in alkoholhaltigem. Schwarz, Neubauer, Soxhlet, Müller und Otto invertieren eine alkoholische Zuckerlösung, erhalten hiedurch eine Übersättigung an Glykose, welche letztere dann ausscheidet. Verfasser kehrte die Reihenfolge um, indem er einen höchstkonzentrierten Invertzuckersyrup darstellt und erst dann die zur Abscheidung der Glykose nötige Alkoholmenge zusetzt. Dadurch kann viel mehr Saccharose in derselben Flüssigkeitsmenge aufgelöst werden und die Übersättigung und damit auch die Ausbeute an Glykose auf das Mehrfache gegen die der obgenannten Methoden gehoben werden.

G. Vavrinecz.

A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról.

Maucha Rezső-től.

Miként a mezőgazdaságban, a halastavas termelés terén is az intenzív gazdálkodás egyik legfontosabb eszköze a trágyázás. A mezőgazdaságban használt trágyázó eljárások kialakulása azonban ellentétben a tőgazdasággal hosszú idő alatt ment végbe. Az istállótrágyát már az ókorban is szelvényben használták talajjavításra, hiszen már Homeros is felemlíti ezt az *Odysseidában*. A műtrágyákat pedig már csaknem 90 esztendeje használják céltudatosan a termés hozam fokozására. Tudjuk, hogy alkalmazásuk tudományos alapjait J. Liebig¹ (1840) korszakalkotó munkássága vetette meg és ma már ott tartunk, hogy átlagterméseink a száz év előttié kétszeresét is gyakran túlszárnyalják.

Nem így áll a dolog a tőgazdasági termelési ágazatban. Noha természetes trágyákkal (istállótrágya, fekáliák) gyakran még a mezőgazdasági eredmények sikereit is felülmúlják, a műtrágyákkal végzett kísérletek akárhányszor negatív vagy ellentmondó eredményre vezettek. Meg kell azonban állapítanunk, hogy ez nem minden műtrágyára vonatkozik, mert pl. a foszfortrágyákkal, mint azt alább ki fogjuk fejteni, határozott sikereket értek el. De ezen nem is csodálkozhatunk, mert a halastavak trágyázásának kérdése még csak alig két évtizedes multra tekinthet vissza. A tőtrágyázás tudományának alapelvei csak most vannak a kialakulás stádiumában. Megnehezíti haladását, hogy egészen új, eddig még járatlan utakon kénytelen haladni. Itt egyrészt sokkal több, ma még jobbára ismeretlen tényező hatásával kell számolnunk, mint a mezőgazdaságban, másrészt a vízben élő szervezetek életfeltételei és környezetük fizikai és kémiai tulajdonságai lényegesen eltérnek a körülötte természetett növényzetétől. Ezért itt analógiákkal dolgozni nem lehet.

Csodálatosképen erre a fontos körülményre csak a legutóbbi években

¹ J. Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. 1840.

kezdték tekintettel lenni, mert még Zuntz,¹ Cronheim,² Knauthe,³ Hofer,⁴ Alexander, Haempel és Nehresheimer⁵ és Walter⁶ is, akik a kezdeményező lépéseket e téren megtették, egészen a legutóbbi időig részint hallgatólag, részint ebbeli felfogásuknak kifejezést is adva, azon a nézeten voltak, hogy *a mezőgazdaságban kialakult trágyázó mód-szerek minden változtatás nélkül ültethetők át a tógazdasági üzembe, amit Knauthe⁷ szövszerint a következőképen fejez ki: „... dass wir mithin wohl berechtigt sind, die Errungenschaften der landwirtschaftlichen Düngerlehre wenigstens versuchsweise auch auf den Teich zu übertragen.“*

Véleményünk szerint ez a merev álláspont volt egyik legfőbb oka annak, hogy annyi negatív és ellentmondó kísérleti eredményre jutottak. Ma már a kísérletezés a helyes irányba terelődött. Ezt bizonyítja Demoll⁸-nak 1925-ben megjelent és a tudományos alapon való tótrágyázás első kézikönyvének tekinthető munkája, melyben szerző Lautzsch⁹ és Breest¹⁰ vizsgálatai alapján már hangsúlyozza, hogy a két termelési ág között mélyreható különbségek vannak, a halastavak trágyázása tehát csak egészen más elvek szemmel tartásával vihető véghez. Demoll ezeket a nagy különbségeket főleg az iszap fizikai-chemiai tulajdonságaiban látja, melynek kolloidjai hasonlíthatatlanul finomabb eloszlásúak, mint a legjobb szántó-földi talajéi.

Lantzsch és Breest ugyanis összehasonlító vizsgálatokat végeztek a tipikus tóiszap és a különböző termőtalajok kolloidjainak dispersiofokának kiderítése végett. Erre a célra a hidrogénhiperoxid bomlásának mértékét és

¹ N. Zuntz: Einiges über die Teichdüngungsstation Sachsenhausen-Oranienburg. Fischerei-Zeitung. Neudamm. XVI. 1913. 347.

— Bericht über die Tätigkeit der Teichdüngungs-Versuchsstation Sachsenhausen vom 1. April 1915 bis 31. März 1916. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1917. XX. 43.

N. Zuntz u. K. Knauthe: Eine neue Methode zur Bonitierung von Fischeichen. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1900. III. 97.

² W. Cronheim: Über Kalkzufuhr. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1907. X. 317.

— Zur Teichdüngungsfrage. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1911. XIV. 361.

— Zur Frage der Gründüngung in Teichwirtschaften. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1911. XIV. 441.

³ K. Knauthe: Über die Düngung der Gewässer. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1901. IV. 211.

— Einiges über die Düngung der Karpenteiche und ihre Vorbedingungen. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1903. VI. 161.

⁴ B. Hofer: Teichdüngungsversuche. Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1914. XXXIX. 139.

— Teichdüngungsversuche. Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1915. XXXX. 234.

— Teichdüngungsversuche in Wielenbach im Jahre 1914. Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1915. XXXX. 297.

— Bericht über die Düngungsversuche in der Kgl. Bayer. Teichwirtschaftlichen Versuchsstation zu Wielenbach im Jahre 1914. Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1916. XXXXI. 20.

⁵ Alexander, Haempel, Nehresheimer: Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich. 1915. 388.

⁶ E. Walter: Kleiner Leitfaden d. Teichdüngung. 1922. Neudamm.

⁷ K. Knauthe: Die Karpfenzucht. Neudamm. 1904. 168.

⁸ R. Demoll: Teichdüngung. Handbuch d. Binnenfischerei Mitteleuropas. 1925.

⁹ K. Lantzsch: Der Boden der Wielenbacher Teiche. Archiv f. Hydrobiologie. XV. 1924.

¹⁰ Fr. Breest: Über die Beziehung zwischen Teichwasser, Teichschlamm und Teichuntergrund. Archiv f. Hydrobiologie. XV. 1924.

a festékek adszorbcíóját használták fel és azt találták, hogy a talajkolloidok dispersiofokát a hidrogénhiperoxid elbontása alapján a homoktalajnál 1—4, a szántóföldi talajnál 7—12 és a tóiszapnál 30—40 viszonyszámokkal fejezhetjük ki. A festékanyagokkal végzett kísérletek pedig azt mutatták, hogy a homokos talaj a festékeknek $1/7$ — $1/8$, a szántóföldi talaj $1/40$ — $1/140$ és végül a tóiszap $1/1000$ — $1/4000$ részét engedi át, a többi adszorbeálja. Erre mondja Demoll¹ szösz szerint, hogy: „*Hieraus entnehmen wir zunächst wieder, dass die Gesetze, die für den Ackerboden gelten, keinesfalls ohne weiteres auf den kolloid-chemisch sich ganz anders verhaltenden Teichschlamm übertragen werden dürfen.*“

A m. kir. halélettani állomáson² végzett kísérleteink alapján mi ezt más alapon ugyan, de már 1923-ban kifejtettük és álláspontunkat néhány szóval itt is körvonalozni óhajtjuk. A két termelési ág között fennálló különbségek legfontosabbika a termelés természetében rejlik. Míg ugyanis a mezőgazda kizárólag egy bizonyos fajta növényt (pl. búzát, árpat, burgonyát stb.) lehetőleg tisztán óhajt földterületén természetien és a növényi tápanyagokat a trágyával közvetlenül a természetett növényeknek nyújtja, addig a tógazda halhúst akar termelni és a halat a legkülönbözőbb fajtájú vízi szervezetek társaságában kénytelen egyidejűleg tenyészteni. A trágyát a vízben élő növényeknek adagolja, hogy azok szervesanyagtermelését fokozván, a tenyésztett halfaj természetes táplálékát növelje. A trágyázás hatása a tógazdaságban közvetve érvényesül, hatása nem lehet tehát olyan mértékű mint a mezőgazdaságban, már csak azért sem, mert a gazdaságilag értékes halaknak igen sok konkurrensa él a tóban.

Hogy a vízben lefolyó anyagforgalomról képet alkothassunk magunknak, néhány szóval ismertetnünk kell a vízben élő különböző szervezetek egymáshoz való viszonyát. Miként a szárazföldi szervezetek, a víziek is két főcsoportba oszthatók élettani szempontból, nevezetesen: *producensekre* és *konzumensekre*. Előbbiek *autotroph*, utóbbiak *heterotroph* módon táplálkoznak. A chlorophyll-tartalmú producensek *fotoszintetikus* úton, tehát a napfény energiájának felhasználásával építik fel CO_2 -ből és vízből a bonyolultabb összetételű szénvegyületeket. Vannak azonban a tavakban még másfajta producensek is, melyek ugyancsak széndioxid-asszimilációt folytatnak, de az energiát nem a napfényből merítik. Ilyenek pl. a nitrifikáló, a vas- és a kénbaktériumok, melyek az energiát az ammonia, a vas és kén oxidációja útján nyerik. E baktériumoknak igen fontos szerepe van a tavak háztartásában.

Mind e producensek közül halászati termelés szempontjából legfontosabbak a chlorophylltartalmú phytoplankton szervezetek, mert ezek termelik a halak megélhetéséhez szükséges szénvegyületek túlnyomó részét. A magasabbrendű vízi növényzet termelőképességének mértéke ugyanis, mint azt már e folyóirat hasábjain is volt alkalmunk kifejtetni,³ a phytoplanktontól mögött messze elmarad. Szóval a hydrobios összes konzumensei közvetve, vagy közvetlenül főleg a phytoplankton szénvegyület termelésére vannak utalva.

¹ R. Demoll: *Teichdüngung*. Handbuch d. Binnenfischerei Mitteleuropas. Von R. Demoll und H. N. Maier. Stuttgart, 1925. Band IV, 60.

² R. Maucha and E. Unger: Theoretical Considerations on the mutual Connections between the Hydrobios and E. Naumann's Milieu-spectra. Verh. d. Internat. Vereinigung f. Limnologie. Innsbruck, 1923. 402.

³ Maucha R.: Magy. Chem. Folyóirat. XXIX. 1923. 36.

A konzumensek közé sorolandók az összes állati lények és az aerob és anaerob hasadógombák egész légiója. Ezek tehát a producensek *asszimilációs* folyamatával szemben a szerves anyagok lebontását végzik, hogy energiához jussanak. Ezt nevezzük *disszimilációnak*. Asszimiláció és disszimiláció nagy általánosságban egyensúlyban tartják egymást a tavakban és csak kivételes esetekben fordul elő, hogy e folyamatok egyike a másik rovására túlsúlyba kerül. Ilyenkor rendszerint katasztrofális tünetek lépnek fel, ami gyakran a hydrobios tömeges elhullásában nyilvánul.

A hydrobios most körvonalozott csoportjai között táplálkozás élettani szempontból láncszerű kapcsolat áll fenn, melynek részletei még nincsenek azonban kiderítve, ez a modern hydrobiológia egyik legégetőbb feladata. Tény azonban, hogy ez a kapcsolat fennáll és tudjuk, hogy a plankton- és a fenékfauna-konzumensek közvetve, vagy közvetlenül a phytoplanktonból táplálkoznak. Tudjuk továbbá, hogy planktonkonzumensek (rendszerint alsóbbrendű rákok) és a fenékfauna (chironomidák, tubifexek stb.) a leginkább tenyésztett ponty fő táplálékai, előbbi a fiatal ivadéké, utóbbi a kifejlett állaté.

A fenékfauna és a phytoplankton közötti kapcsolatot a tófenéken képződő biogén iszap közvetíti. Ezt az iszapot régebben *sapropelnek*, *rothadó iszapnak* (Faulschlamm), újabban svéd műszóval *gyttjá*-nak nevezik. A *gyttja* a jól termő (eutroph) tavakban tekintélyes vastagságot is érhet el és tárháza különféle növényi tápanyagoknak (N. P.). A *gyttja* ugyanis az elhalt phyto- és zooplanktonszervezetek testmaradványaiból, szilárd excrementumaiból, továbbá a magasabbrendű állati és növényi szervezetek hulladékaiból képződik és így a rothasztó és egyéb hasadógombák melegágya. Itt tehát élnek baktériumtevékenység megy végbe, mely végeredményben növényi tápanyagokat, ammoniát, nitríteteket, nitrátokat és foszforsavat eredményez. A baktériumflórán kívül azonban gazdag konzumens fauna is tartózkodik a *gyttjában*, mely az itt található szénvegyületekből táplálkozik. Itt élnek pl. a pontyok fő táplálékát képező és a *Chironomus*-nembe tartozó szűnyogálcák is, valamint a *tubificida*-férges és más a legkülönbözőbb állattörzsbbe tartozó konzumensek, melyekkel azonban mi nem foglalkozhatunk.

Itt említjük meg, hogy a rendszerint mészből szegény, savanyú, humuszos talajú tavakban *gyttja* nem képződik. Itt az úgynevezett *dy*-iszap alakul ki, mely főleg a magasabbrendű növényzet törmelékéből áll. Az ilyen tavak termelőképessége igen kicsiny.

Az elmondottakból már mostan képet alkothatunk magunknak arról, hogy a tóvízbe, vagy az iszapba adagolt trágyázó anyagok hatása csak kerülő úton érvényesülhet a halhúshozam fokozásában. A trágyázó anyagok elsősorban a phytoplankton termelőképességét növelik és ennek hatása csak a planktonkonzumensek, valamint a *gyttjában* élő fenékfauna útján jut el a halhúsra. A planktonkonzumenseket és a fenékfauna egyedeit azonban nem kizárólag a tenyésztett halak fogyasztják. Említettük már, hogy azoknak konkurrensai is élnek a tóban. Ilyenek a gazdaságilag nem értékesíthető szeméthalak, melyek petéit a víz és vízi madarak hozzák magukkal, továbbá a békák, melyek fiatal korukat a vízben élik át (ebihal) és melyekkel, valamint az álcaállapotban vízben élő rovarok kirajzásakor becslésünk szerint tonnaszámra hagyja el a nagy tavak háztartását a phytoplanktontól termelt szervesanyag. Sok, ma még ismeretlen tényező is játszik még szerepet ebben a bonyolult életrendszerben, úgy hogy könnyen beláthatjuk, hogy a

műtrágyák alkalmazásától már eleve sem várhatunk olyan hatást, mint a mezőgazdaságban, ahol azt a növényt aratják, melynek a trágyát közvetlenül nyújtották.

A második igen fontos különbséget a kétféle termelési ág között a szénszükséglet felvételének mikéntjében látjuk. A mezőgazdaságiag termesztett növények ugyanis szénszükségletüket a légrétegből merítik, amennyiben levélzetükkel, szárukkal a légköri CO_2 -t veszik fel. A többi növényi tápanyag (K, N, P, S, Ca stb.) a talajból, gyökérzetük útján kerül testükbe. Ezzel szemben a phytoplankton az összes növényi tápanyagot, a széndioxidot sem véve ki, egész testfelületével a vízből, szóval ugyanazon közegből, ugyanazon szervével meríti. A légkör CO_2 -koncentrációja azonban az egész föld felszínén közel állandó (0.03%). Viszont a természetes vizek szabad széndioxid-tartalmának koncentrációja igen nagy ingadozást mutat. Egyes vizek szabad CO_2 -tartalma egyensúlyban van a légkör széndioxid-koncentrációjával, sőt átmenetileg annál nagyobb is lehet. Igen sok esetben a víz szabad CO_2 -t egyáltalán nem tartalmaz. Ez különösen akkor van így, ha a vízben normális alkális karbonátok is vannak feloldva, amikor tehát szabad CO_2 egyidejűleg nem lehet jelen. Míg tehát a körlevegő élő növényzet chromatophoráiba mindenkor ugyanazon, addig a phytoplankton egyedek sejtnedveibe a legkülönbözőbb koncentráció mellett diffundál be a széndioxid. Minthogy a diffúziósebesség a koncentrációval arányosan változik, könnyen beláthatjuk, hogy a phytoplankton széndioxidfelvétele a különböző széndioxidtartalmú vizekben igen eltérő intenzitással mehet végbe. Ez a körülmény tehát a körlevegő élő növényeknél nem játszik szerepet. De még egy dolognak van itt különös jelentősége.

Eddigélé ugyanis azt hitték, hogy a vízinnövényzet is csak a szabad széndioxidot asszimilálja, miként a szárazföldi. Vizsgálataink ennek ellentmondanak, amennyiben azt találtuk, hogy a phytoplankton asszimilációs folyamata olyan természetes vizekben, melyek szabad CO_2 -t egyáltalán nem tartalmaztak, gyakran sokkal intenzívebben ment végbe, mint a szabad CO_2 -t tartalmazó vizekben.¹ Fel kellett tehát tételeznünk, hogy a phytoplankton nemcsak a szabad széndioxidot, hanem a hidrokarbonátok félig kötött CO_2 -készleteit is asszimilálja. Legújabbban ezen álláspontunkat Minder² is elfogadta, aki a zürichi tóban végzett vizsgálatai alkalmával kimutatta, hogy a tó vízének szabad CO_2 -készlete nem tudná a phytoplankton szénszükségletét fedezni. A tó vízének biogenetikus elmesztelenedését is ezzel a jelenséggel magyarázza. Tehát úgy kvalitatív, mint kvantitatív szempontból tekintve a dolgot, lényeges különbségek állnak fenn a szárazföldi és submers vízi életmódot folytató növények széndioxidfelvétele között már csak azért is, mert a légkör hidrokarbonátokat nem

¹ Maucha Rezső: A fényintenzitás és hőmérséklet befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakciósebességére. Magy. Chem. Folyóirat. XXIX. 1923. 36.

R. Maucha: Upon the Influence of Temperature and Intensity of Light on the photosynthetic Production of Naunoplankton. Verh. d. Internat. Vereinigung f. Limnologie. Innsbruck. 1923. 381.

R. Maucha and E. Unger: Theoretical Considerations on the mutual Connections between the Hydrobios and E. Naumann's Milieu-spectra. Verh. d. Internat. Vereinigung f. Limnologie. Innsbruck. 1923. 402.

² L. Minder: Biologisch-chemische Untersuchungen im Zürichsee. Separat-abdruck aus der Zeitschrift f. Hydrologie. III. 1926. 49.

tartalmaz és így a szárazföldi növényzet csupán a szabad CO_2 -re van utalva.

Míndezekből már most önként következik, hogy ellentétben a mezőgazdasági termeléssel, a tavakban a *szénminimum* lehetősége is fennforog. A természetes vizek szabad és félig kötött CO_2 -koncentrációjának nagy ingadozása kétségtelenül nagy mértékben befolyásolja a tó termelőképességét, annál is inkább feltehető ez, mert a szén a legfontosabb valamennyi növényi tápanyag között és miért éppen ez volna kivétel az összes növényi tápanyag között? Egészen másképen áll ez a szárazföldi növényzetnél, ahol a rendelkezésre álló légköri széndioxid koncentrációja nagy általánosságban mindig állandó.

Ezt egyébként Ungerrel végzett vizsgálataim is igazolták, melyeket a következőképen végeztünk: Több vízvezetéki vízzel töltött Erlenneyer-lombikba Zuntz¹ előírása szerint különböző növényi tápsók oldatát adagoltuk; egyik lombikba azonban *kizárólag csak nátriumhidrokarbonátot* tettünk anélkül, hogy előzőleg bárminő növényi tápanyagot adtunk volna bele. Ezután beoltottuk mindenik lombik tartalmát phytoplanktonnal. Már néhány nap múlva határozottan eldőlt, hogy a phytoplankton a legerőteljesebben a nátriumhidrokarbonáttal kezelt vízben szaporodott el, jeléül annak, hogy a víz phytoplanktontól hasznosítható széndioxidtartalmának fokozásával a phytoplankton termelőképességét és ennek szaporodását is elősegíthetjük.

A víz szabad széndioxidtartalmát azonban a tóban végbemenő disszimilációs folyamat is növelheti. Ha a vízbe organikus anyagok kerülnek (pl. szennyvizekkel vagy istállótrágyával), akkor az organikus anyagokon élősködő hasadógombák élénk disszimilációs tevékenysége folytán bőséges széndioxidtermelés indul meg. Az ekként termelt széndioxidot a phytoplankton asszimilációjánál értékesíti. Erre a körülményre először Zuntz² hívta fel a figyelmet és azt a mi kísérleteink is igazolni látszanak. Az organikus anyagokkal szennyezett vizek öntisztulása során fellépő és Kolkwitz és Marsson³ szerint *mesosaprob oekologiai jellegűnek nevezett algaflóra nagy felvirágzását is hajlandók vagyunk ezzel magyarázni*. Feltételezzük ugyanis, hogy a mesosaprob jellegű oekologiai jellegű vizekben az algák a rothasztóbaktériumokkal szinbioszisban élnek, amely abban áll, hogy a hasadógombák széndioxidot termelnek, melyet az algák asszimilálva, egyenértékű mennyiségű oxigéngázt adnak át az aerob hasadógombáknak disszimilációs folyamatuk fenntartásához.

Az utóbb elmondottaknak igen nagy jelentősége van az istálló- és általában az organikus anyagokat tartalmazó természetes trágyákkal való trágyázás szempontjából és ezen a ponton ismét a mezőgazdaság és haltermelés között fennálló éles ellentétek egyikére bukkanunk. A tóvízbe került organikus trágyák ugyanis nemcsak nitrogén, foszfor, kálium stb. növényi tápanyagtartalmuk folytán növelik a phytoplankton termelőképességét, hanem, mint azt most már könnyen beláthatjuk, széntartalmukkal is. A gyorsan

¹ N. Zuntz u. Knauthé: Eine neue Methode der Bonitierung von Fischteichen. Fischerei-Zeitung. Neudamm. III. 1900. 97.

² N. Zuntz: Einiges über die Teichdüngungsstation Sachsenhausen—Oranienburg. Fischerei-Zeitung. Neudamm. 1913. 353.

³ R. Kolkwitz und M. Marsson: Oekologie der pflanzlichen Saprobien. Berichte. d. Deutsch. Bot. Ges. XXVI/a. 505. 1908.

elszaporodó rothasztó hasadógombák ugyanis CO_2 -t termelnek és ezzel a velük szinbiotikus viszonyban élő planktonalgák nagymérvű elszaporodásának feltételei is meg vannak adva. A szántóföldek talajába adagolt istállótrágya széntartalma ilyen módon nem érvényesülhet, mert a szárazföldi növényzet szénszükségletét nem a talajból, hanem a légkörből meríti. Szabatosság kedvéért meg kell itt azonban jegyeznünk, hogy az istállótrágya organikus anyagainak a mezőgazdasági trágyázás terén is van szerepe, ez azonban elvileg tér el a fent említett hatástól. A szántóföld talajába adagolt istállótrágya szénhidráttartalmának ugyanis a nitrogénygyűjtő hasadógombák táplálása és a talaj víztartóképeségének konzerválása körül jut szerepe.

Van azonban az organikus trágyáknak a tőgazdaságban még egy szerepe, amelynek a mezőgazdaságban egyáltalában nincsen analógiája. A trágyák organikus anyag tartalma ugyanis közvetlenül, avagy közvetve a hydrobios konzumensek táplálékául is szolgál. Kitűnő közvetlen haltáplálék pl. a trágyában levő anorganikus hulladékokon kívül a trágyába rakott petékből kifejlődő légyálcák és bábok tömege. Továbbá az organikus anyagok rothadási folyamatát kísérő gazdag baktériumflórán a szintelen (chlorophyllmentes) flagelláták és ciliáták egész légiója élőszködik. E mikroszkópos kicsinységű szervezetek más magasabbrendű és a halak természetes táplálékát képező konzumenseknek szolgálnak táplálékául. A tő vízébe adagolt természetes trágyák tehát nemcsak *N, P, S, K stb. növényi tápanyagtartalmuk, hanem széntartalmuk trágyázó hatásánál, valamint szerves tápanyagtartalmuknál fogva mint haltáplálék is növelik a halhúshozamot.*

Ez az utóbbi hatás, amely legalább is olyan jelentőségű, mint a trágyázó, az autotroph módon táplálkozó, mezőgazdaságilag termesztett növényeknél szóba se jöhet.

A fentiek tehát mind oda mutatnak, hogy a *tőgazdasági üzemben a szénminimumnak fontos szerepe van.* Ez viszont más szóval azt jelenti, hogy a halastavas termelés terén a széntrágyák is szóba jöhetnek. A természetes trágyákkal elért kitűnő eredmények így nagyrészt a szén trágyázó hatására vezethetők vissza, már csak azért is, mert a természetes trágyák néhány tizedszázalék nitrogén-, foszfor- és káliumvegyület mellett 20—25⁰/₀ szénvegyületet tartalmaznak.

Mégis vannak bűvárok, akik a szénminimum lehetőségét kétségbevonják. Többek között Demoll¹ is hevesen ellenzi. Ezzel szemben Nienburg,² Czensny,³ Haempel⁴ és mások a széntrágyák alkalmazásának célszerűsége mellett foglalnak állást.

Ezen általános fejtegetések után ama gyakorlati eredményeket óhajtom még csupán nagy vonásokban vázolni, amelyeket természetes és mesterséges trágyázóanyagokkal a tőgazdasági üzemben elértek.

Mindenekelőtt ki kell emelnünk, hogy eredményes trágyázást csakis lúgos közegben lehet végezni. Ez egyébként természetes, hiszen tudjuk, hogy a savanyú közeg az élet egyik legnagyobb ellensége. E tekintetben

¹ R. Demoll: Idézett helyen.

² W. Nienburg: Die Mikroflora des Süßwassers und ihre Bedeutung für den Haushalt der Gewässer. 94. (Demoll-Maier: Handbuch d. Binnenfischerei Mitteleuropas. I. kötet. 1924.)

³ R. Czensny: Chemische Untersuchungen des Teichwassers. Zeitschrift f. Fischerei. Neue Folge B. IV. 1919. 60.

⁴ O. Haempel: Szóbeli kijelentés alapján.

hatalmas kutatómódszer a víz hidrogénion koncentrációjának meghatározása. Ilyen irányú kísérletek már úgy külföldön, mint a m. kir. halélettani állomáson folyamatban vannak. E kísérleteim eredményeit a közeli jövőben szándékozom e folyóirat hasábjain közzétenni.

Savanyú talajon épült tógazdaságokban trágyázás alkalmával tehát legelőször a kioldott savak közömbösítésére kell törekedni. Ezt a célt a talaj meszezésével érik el. A meszezés történhetik mészkőporral, mésztejjel, nemkülönben cukorgyári mészsizsappal, mely utóbbi még trágyázó anyagokat is tartalmaz (N, P, K). Általában katasztrális holdankint 5—10 q meszező anyagot szoktak használni és már a legrégebb időktől fogva ismeretes, hogy a meszezés fokozza a tavak termelőképességét. E jó hatást Hofer¹ a méz savköltőképességének, táplálóhatásának és talajfeltáráképességének tulajdonítja. Mi nagyon valószínűnek tartjuk azonban, hogy itt főleg a méz CO₂ megkötőképességének van elsőrendű jelentősége. A vízben és iszapban végbemenő disszimilációs folyamatok alkalmával termelt, továbbá a levegőből oldott CO₂ a talajba adott kalciumkarbonát egy részét hydrokarbonátok alakjában feloldja és így a víz lényegesen több hasznosítható CO₂-t tartalmaz, mint a nem meszezett tavaké. Hozzájárul ehhez még egy hatás, amely Tillmans és Heublein-nak² az agresszív szénsavra vonatkozó vizsgálatai alapján magyarázható. E vizsgálatok szerint a kalciumhydrokarbonáttartalmú vizek a tömeghatás törvényének folyamányaként jóval több szabad CO₂-t képesek oldatban tartani, mint amennyi a kalciumhydrokarbonátmentes vizekben a légköri CO₂-vel egyensúlyban van. A tóvízbe vagy altalajába adagolt méz tehát a hasznosítható széndioxid felhalmozódását jelenti és ezért a meszezés a széntrágyázás egyik módjának is tekinthető.

A természetes trágyákkal, pl. az istállótrágyával, városi szennyvizekkel³ stb., a lehető legjobb eredményeket érték el. Ezt a fentebb előadottak szerint természetesnek fogjuk találni, mert ezek egyrészt mint széntrágyák (organikus anyagtartalmuk átlag 20—25%), másrészt mint közvetlen állati táplálék is hatnak. Nem szabad azonban megelégednünk arról sem, hogy a természetes trágyák néhány tizedszázalék nitrogént, foszfort, kálit és más növényi tápanyagot is tartalmaznak. Régebben kizárólag ezeknek a tápanyagoknak tulajdonították a trágyázó hatást. De mint azonnal látni fogjuk, különösen a nitrogénnel, ha azt anorganikus alakban adagoljuk a tóvízbe, trágyázó hatást ezideig alig lehetett elérni, ha csak nem adagolták a nitrogéntrágyát organikus trágyákkal egyidejűleg. Csak-hogy úgy a természetes trágyák, mint az organikus anyagokkal egyidejűleg beadagolt nitrogéntrágyák nitrogéntartalma az egyidejűleg adagolt organikus anyagok széntartalmához viszonyítva elenyésző csekély, fel kell tennünk, hogy mindkét esetben a jó trágyázó hatást nem a nitrogén, hanem az organikus anyagok széntartalma váltja ki.

Itt kell megemlékeznünk az ú. n. zöld trágyákról is. Ezt kétféleképen alkalmazzák, vagy úgy, hogy a tófenéket gazdasági művelés alá veszik és azon valamely leguminozát (lupinust vagy borsót) termelnek. Azután vagy

¹ B. Hofer: Allgemeine Fischerei-Zeitung. XXXIX. 1914. 141.

² Tillmans u. Heublein: Gesundheits-Ingenieur 35. 1912. 669.

³ B. Hofer: Über die Vorgänge der Selbstreinigung im Wasser. Münch. Med. Wochenschrift. 1905. 226.

R. Demoll: Die Reinigung von Abwässern in Fischteichen. (Demoll—Maier: Handbuch d. Binnenfischerei Mitteleuropas. B. VI. 223.) 1926.

a termés learatása után, vagy helyesebben még azelőtt a tófenéket elárasztják vízzel és halakkal népesítik. Ilyenkor az ottmaradt termény organikus anyaga mint természetes trágya szerepel, rothadásnak indul és mindazok a jelenségek játszódhatnak le, melyekről már szólottunk. Kétségtelenül nagy szerepe van ilyenkor a leguminozákban és a talajban felhalmozódott nitrogénvegyületeknek, valamint a gyökérgumók nitrogéngyűjtő baktériumainak is. A másik módja a zöld trágyázásnak, melyet Czernsny javasolt, először abban áll, hogy a halászatot amúgy is gátló magasabbrendű vízi-flórát, mint a sást, nádat, hinárt stb., összegyűjtik, illetve lekaszálják s rendszerint lehalászás után a tófenéken kupacokba rakják és tavasszal vízzel elárasztják. A növényi anyagok már most a vízben elrothadnak és hatásuk úgy jelentkezik, mint akár a természetes trágyáké, vagy az előbb ismertetett többi zöld trágyáké.

A természetes trágyák használatának két tényező szab határt. Ezek egyike abban áll, hogy a vízbe adagolt szerves anyagok rothadását kísérő megnövekedett baktériumtevékenység a víz oldott oxigénkészleteit rohamosan fogyasztja. Nehogy a halak tehát oxigénhiány következtében elpusztuljanak, az organikus trágyákat akként kell adagolni, hogy az oxigénhiány be ne következhessek. Kellő körültekintéssel azonban holdankint 200—300 q természetes trágyát is lehetne felhasználni, ami mindenesetre igen jó eredményre vezetne. Ennek azonban a másik gátló tényező szab határt, t. i. a természetes trágya csak korlátolt mennyiségben áll rendelkezésre, illetőleg nem vonható el a mezőgazdaságtól, továbbá a trágyának az egész üzem-évad alatt részletekben való beadagolása igen költséges. Ezért holdankint átlag 40—50 q istállótrágyát szoktak felhasználni.

A természetes trágyák alkalmazásának tehát az azokban való hiány szab határt. Ezért, miként a mezőgazdaságban, itt is a műtrágyák használatára tértek át. Az ezekhez fűzött remények azonban nem minden esetben váltak valóra. Említettük már, hogy ellentmondó és negatív eredményekre jutottak különösen a nitrogéntrágyák (ammoniumsulfát, csilisalétrom, mésznitrogén stb.) használatánál, úgy hogy lassanként az a nézet alakult ki, hogy a nitrogéntrágyák alkalmazása egyáltalán nem rentábilis. Ez a tapasztalat egyértelmű azzal, hogy a nitrogén a halastavakban nem kerül minimumba, mert ellenkező esetben a trágyák hatásának okvetlenül jelentkeznie kellene. Az első pillanatra merésznek látszik ez a feltevés, különösen ha a mezőgazdaságban szerzett tapasztalatok lebegnek szemeink előtt, ahol a nitrogénminimumnak igen nagy jelentősége van. Azonban Hofer-nek¹ a wielenbachi tógazdaságban 1913-ban végzett kísérletei alapján ma már határozottan állíthatjuk, hogy a halastavakban és általában a természetes és mesterséges tavakban nitrogénminimumról nem beszélhetünk. Csudálatos dolog ez annál is inkább, mert a természetes és mesterséges tavak vízében nitrogénvegyületeket csak igen kis mennyiségben lehet meghatározni, úgy hogy kémiai értelemben a nitrogén rendszerint minimumban van. Hofer-nek fent említett trágyázási kísérletei továbbá azt mutatták, hogy a halastavakba adagolt salétrom nitrogéntartalmából 15—28% három óra alatt eltűnt. Három nap múlva a tó vize a beadagolt salétrom nitrogéntartalmának csak 36,1%-át tartalmazta és két hét múlva már az összes beadagolt nitrogéntartalom eltűnt.

¹ B. Hofer: Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1915. XXXX. 234.

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, akik 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 kivételeivel ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint 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 Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ

műegyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,
bolti ára 10 pengő.

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,
bolti ára 12 pengő.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. AUGUSZTUS—SZEPTEMBER

XXXII. ÉVFOLYAM. 8—9. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1927.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Maucha Rezső</i> dr.: A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról. (Vége.).. --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	81
— Teichdüngungsfrage und ihre Fortschritte --- --- --- ---	85
<i>Plank Jenő</i> dr.: Carbonylsulfid mennyiségi meghatározása... --- --- --- ---	85
— Bestimmung des Kohlenoxysulfids --- --- --- ---	87
<i>Vavrincez Gábor</i> : Az első magyarországi pisanit --- --- --- ---	88
— Das erste Pisanit aus Ungarn --- --- --- ---	95
<i>Windisch Rikárd</i> : Apró közlemények --- --- --- ---	95

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.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. AUGUSZTUS—SZEPTEMBER

8—9. FÜZET.

A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról.

Maucha Rezső-től.

(Vége.)

Hofer ezt kizárólag a denitrifikáló baktériumok tevékenységével magyarázza. A kísérletek ugyanis azt mutatták, hogy a talaj az anorganikus nitrogénvegyületeket, első sorban a nitrátokat nem adszorbeálja. Szerinte a phytoplankton sem használhatta el a nitrátokat, mert azok elszaporodását megfigyelni nem lehetett. Ma már tudjuk azonban, hogy a phytoplankton egyedeinek száma nem lehet a phytoplankton termelőképességének mértéke, mert a vízben élő konzumensek fogyasztása egyensúlyban van a phytoplankton termelőképességével és így a termelőképességgel arányos szaporulatot a konzumensek állandóan felemésztenek.¹ Fel kell tehát tennünk, hogy a nitrogénvegyületek nagyrészt a phytoplankton nagy nitrogénszükségletének fedezése végett mohón vonja ki a vízből és ez az oka, hogy a természetes vizek állandóan olyan kevés nitrogénvegyületet tartalmaznak. Természetesen a denitrifikáló hasadógombáknak is lényeges szerepük lehet ezen a téren, azonban azok jelenlétét a vízben nagyobb mennyiségben ezideig még nem sikerült kimutatni.

Tény tehát az, hogy a vízbe adagolt nitrogén csakhamar eltűnik, ennek egy részét a denitrifikáló hasadógombák elemi nitrogéngáz alakjában visszaadja a légkörnek, másik része azonban a phytoplankton közvetítésével a konzumensek testét felépítő proteinokban halmozódik fel. Innen az excrementumok és a szervezetek elhalása folytán a gyttjába kerülnek, amely a Velencei tavon végzett vizsgálataink szerint tekintélyes mennyiségű organikus nitrogént tartalmaz. A gyttjában élő rothasztó baktériumok működése folytán a szerves nitrogénvegyületek nitrogénkészlete ammoniumsók alakjában ismét a vízbe kerül, ahol a nitrifikáló hasadógombák nitríté és nitráttá oxidálják, melynek egy része ismét a denitrifikáló baktériumok áldozatául esik, úgy hogy végeredményben a tő nitrogénkészleteinek el kellene fogyoniok. És a nitrogénminimumot eddigelé még sem lehetett sohasem megállapítani. Kell tehát egy olyan tényezőnek lennie, amely a denitrifikáló hasadógombák működését ellensúlyozza és ezt a tényezőt Hofer a nitrogéngyűjtő baktériumok tevékenységében találta meg. Eleinte Reinke² vizsgálatai alapján, aki a tengerben a nagy tengeri algák felületén fedezte fel a nitrogéngyűjtő hasadógombákat, Hofer is a vízi növényzeten kereste

¹ Maucha R.: A phytoplankton fotoszintézisének kinetikai elmélete. Magy. Chem. Folyóirat. 1925. XXXI. 22.

² Reinke: Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 1903. XXI. 371. és 484.

azokat, mert Reinke nyomán feltételezte, hogy miként a tengerben, itt is a magasabbrendű algákkal és vízi növényekkel élnek ezek a hasadógombák szymbiozisban. T. i. a növényzet szénhidrátokat nyújtana a nitrogényűjtő hasadógombáknak, melyeknek a szerves vegyületekre energiaszükségletük fedezése végett okvetlenül szükségük van és viszontásul nitrogénvegyületeket kapna azoktól. De a vízi növényzet felületén csak igen kevés nitrogényűjtő hasadógomba jelenlétét sikerült kimutatnia. Ezért H. Fischer¹ azzal bízta meg, a hogy *wielenbachi* tógazdaság tavainak vizében és iszapjában keresse azokat. Fischer¹ a vízben nem tudta kimutatni, ezzel szemben az iszapban és altalajban olyan nagy mennyiségben találta fel a nitrogényűjtő baktériumokat, hogy Hofer becslése szerint hektáronként 537 kilogrammra lehet tenni azt a nitrogénmennyiséget, amelyet egy év alatt a nitrogényűjtő hasadógombák felhalmozhatnak. Pedig Fischer csak 3 cm mélységig vizsgálta a talajt és már Hofer is feltételezte, hogy e hasadógombák még mélyebbre is lehetnek. Ilyen óriási mennyiségű nitrogén műtrágyákkal beadagolni nem volna rentábilis és egyúttal ez a magyarázata annak is, hogy miért nem kerül a nitrogén minimumba? Ennek felismerése alapján dolgozta ki Hofer² *nitrogénmentes trágyázó módszerét*, melynek alapelve, hogy a céltalan és drága nitrogéntrágyázás helyett a nitrogényűjtő hasadógombák tevékenységét kell fokozni az azoknak szükséges tápanyagok beadagolása útján. Minthogy a bakteriológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a nitrogényűjtő baktériumoknak szénhidrátokra van szükségük, valamint káliumra és életműködésükre a foszfor ingerlőleg hat, a nitrogénmentes trágyázó módszer abban állott, hogy szénhidrát tartalmú anyagok mellett foszfortrágyát és kálisókat használt Hofer a tavak trágyázásához. A szénhidrát tartalmú anyagok cellulózgyári hulladék (Fangstoff), fűrészpors, sörtörköly, mellasse és szulfitszennylug voltak, foszfortrágyának pedig főleg szuperfoszfátot és Thomas-salakot használt.

Demoll³ Hofer nyomdokain még tovább ment. Miután vizsgálatai szerint a szénhidrátoknak trágyaként való alkalmazása eredményre nem vezet, ő csupán a foszfortrágyáknak adagolását javasolja. Szerinte ugyanis a szénhidrátok a vízi növényzet útján kellő mennyiségben vannak jelen a tavakban. Sőt a szénhidrátok túlságos mennyiségben való használatát károsnak tartja, mert a denitrifikáló hasadógombák tevékenységének megnövekedésére és elszaporodására vezethet. Szerinte a foszfortrágyáknak van e tekintetben igen nagy jelentőségük. Lantzsich ugyanis azt találta, hogy a foszfortrágyákkal trágyázott halastavak iszapjában és altalajában az *Azotobakter* és *Amylobakter* nitrogényűjtő baktériumok sokkal erőteljesebben vannak kifejlődve és jóval nagyobb mélységig hatolnak a talajba, mint a nem trágyázott tavakban. Míg ugyanis a nem trágyázott tavakban csak 8—20, addig a trágyázott tavakban 30—40 cm mélységig voltak a talajban a nitrogényűjtő hasadógombák kimutathatók. Ez tehát kétségtelen jele annak, hogy a foszfortrágyák a nitrogényűjtő hasadógombák elszaporodását igen nagy mértékben elősegítik, ami egyébként a laboratóriumi vizsgálatokból is ismeretes, amelyek szerint ugyanis a foszforsav jelenléte elegendő ahhoz,

¹ H. Fischer: Über Denitrifikation in Teichen und ihre praktische Bedeutung. Zeitschrift f. Fischerei. Neue Folge. Bd. II. 1916. 1.

² B. Hofer: Die Wielenbacher Methode der stickstofflosen Teichdüngung. Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1916. XXXXI. 79.

³ Demoll: Idézett helyen.

hogy a nitrogénygyűjtő baktériumok élénk tevékenységet fejtsenek ki. Továbbá a tótrágyázási kísérletek egyértelműleg arra az eredményre vezettek, mint azt már Walter¹ is megállapította, hogy a foszfortrágyák mennyiségének növelésével a terméshozamot csak egy bizonyos határig lehet fokozni. Így például holdankint 10 kg vízben oldható foszforsavval (P_2O_5) ugyanakkora hatást érhetünk el, mint 30—40 kg-mal. Mindezen tapasztalati tényeket egymással kapcsolatba hozva, már most Demoll arra a következtetésre jut, hogy a foszfortrágyák kizárólag a nitrogénygyűjtő baktériumokra gyakorolt ingerlő hatásuknál fogva érvényesülnek a tótrágyázásnál, vagyis más szóval, *hogy ha foszfortrágyákat használunk, tulajdonképpen a nitrogéntrágyázás leghatásosabb módját alkalmazzuk.*

Ez a feltűnő megállapítás igen plauzibilis, mert egyúttal megmagyarázza azt a régi tapasztalatot is, hogy aránylag kicsiny foszforsavadagokkal maximális hatást lehet elérni, de egyszersmind a mezőgazdasági és halastavas termelés között fennálló mélyreható különbségekre is élesen rávilágít.

Bármennyire tetszetős is Demoll fenti álláspontja, még sem zárkozhathatunk el teljesen annak a régi felfogásnak az elfogadásától sem, hogy a foszforsav részben mint a phytoplankton közvetlen tápláléka is hozzájárul a tavak szervesanyag-termelésének fokozásához. Bizonyos proteintestek felépítéséhez ugyanis, melyek a phytoplankton szervezetek testében is jelen vannak, foszfor feltétlenül szükséges. A foszfort pedig a phytoplankton csakis a vízből, tehát feloldva tudja felvenni. Ezért indokolt Demoll felfogásával szemben, aki a talajbaktériumokra való tekintettel főleg a talajtrágyázásra fekteti a főszólyt, a vizet is trágyázni. Ez pedig célszerűen csupán vízben oldható foszfátokkal, tehát első sorban szuperfoszfáttal történhetik. Már Hofer felismerte és tapasztalati tényekkel is támogatta a víz trágyázásának szükségességét és hangsúlyozta, hogy a víztrágyázást lehetőleg több részletben kell eszközölni. Ennek oka az, hogy a foszforsav, ellentétben a nitrogénvegyületekkel, a vízből mint homogén rendszerből kilépő tendenciát mutat. A szuperfoszfát vízben oldható monokalciumfoszfát tartalma ugyanis a tóvízben mindig jelenlévő kalciumionnal di- és trikálciumfoszfáttá alakul, mely vegyületek vízben oldhatatlanok s ezért a foszforsav egy része előbb-utóbb a vízből kiválk és inhomogén csapadék alakjában a tó fenekére süllyed. Ezért ajánlotta Hofer, hogy az egész évi szuperfoszfátmennyiséget legalább hat részletben márciustól—július végéig tartó időszak alatt adagolják a tavakba, mert ebben az időszakban a legélénkebb a phytoplankton élettevékenysége, tehát legnagyobb a foszfor szükséglete. Ilyen módon biztosítani lehet azt, hogy vízben oldható foszfátok huzamosabb ideig álljanak a phytoplankton rendelkezésére.

A vízből kiválkott és a tófenék iszapjába került oldhatatlan foszfátok sem mennek azonban veszendőbe a tógazdasági üzem szempontjából. Mert a gytjtában végbemenő rothadási folyamatok alatt keletkező organikus savak a vízben oldhatatlan foszforsavat ismét oldható módosulatba viszik át, melyet a talajbaktériumok hasznosíthatnak. Megerősíti ezt a tapasztalat is, amennyiben a szuperfoszfátos trágyázás hatása a következő üzemévben anélkül is jelentkezik, hogy a vizet, vagy talajt szuperfoszfáttal trágyáznók. Ezt a jelenséget a szuperfoszfát utóhatásának nevezik.

A most elmondottak alapján tehát beláthatjuk, hogy nemcsak a víznek,

¹ E. Walter: Kleiner Leitfaden der Teichdüngung. Neudamm. 1922. 66.

hanem a tótalajnak trágyázása is célravezető. Minthogy a talajban végbemenő rothadási folyamatok során gyenge savak képződnek, erre a célra vízben nem oldódó foszfátokat is használhatunk, amilyenek pl. a Thomas-salak és a Rhenania-foszfát. Ezek a trágyázóanyagok nagyon jól beváltak, noha hatásuk, könnyen érthető okoknál fogva, sokkal lassabb, de tartósabb is mint a vízbe adagolt szuperfoszfáté. Amíg tehát a víz trágyázása a phytoplankton termelőképességét van hivatva fokozni, addig a talaj trágyázása főleg a nitrogénygyűjtő baktériumokat serkenti nagyobb élettevékenységre.

A műtrágyák közül a foszfátokkal úgyszólván minden esetben jó eredményt értek el. Holdankint 10—15 kg foszforsavnál (P_2O_5 -re számítva) többet beadagolni azonban fölöslegesnek bizonyult, mert azáltal a termés-eredményeket tovább fokozni nem sikerült. Ennek 75—100 kg 17%-os szuperfoszfát felel meg, amelynek hatására holdankint legalább 50 kg hal-húshozamtöbbletre lehet számítani. Ennél azonban jobb eredményeket is értek el, úgy hogy a foszfátokkal való trágyázás eredményessége minden kétségen felül áll.

Nem áll ez a káliumtrágyákra. Az eddigelé rendelkezésre álló adatok még nem elegendők ahhoz, hogy azokból végérvényes következtetéseket lehetne levonni, mert igen sok az ellentmondó trágyázási eredmény. Hofer¹ kálisókkal végzett kísérletei mintegy 25%-os terméstöbbletre vezettek, ha a kálisót egyedül alkalmazta. Ha a kálisót szuperfoszfáttal együtt adagolta, 100%-os terméstöbbletet is ért el. Igen sok kísérlet azonban negatív eredményre vezetett. Minthogy a talajok és a természetes vizek rendszerint meglehetősen sok káliumot tartalmaznak, ma még általában kétséges, hogy kerülhet-e a természetben a kálium minimumba. Az eddigi kísérletek erre a kérdésre még nem adtak feleletet, úgy hogy a káliumkérdés ma még nyitva áll.

Összefoglalva az elmondottakat, a következőket állapíthatjuk meg:

1. A mezőgazdasági és halastavas termelés között olyan lényeges különbségek vannak, hogy a mezőgazdaságban használatos trágyázó mód-szerek nem vihetők át a tógazdaságba.

2. A halastavakban a szénminimum is bekövetkezhetik, miért is itt a széntrágyák is szóba kerülhetnek. A víz szabad CO_2 -tartalmán kívül az organikus anyagok rothadásánál keletkező CO_2 -öt, valamint a hidrokarbonátok félig kötött CO_2 -készletét is felhasználják a tavak producensei szén-szükségletük fedezésére.

3. A természetes trágyák igen jól beválnak. Az ezekkel elért jó eredmények azok széntartalmára vezethető vissza, mert egyrészt mint széntrágyák szerepelnek és másrészt szervesanyagtartalmukból egyes konzumensek közvetlenül táplálkoznak.

4. A műtrágyák közül a nitrogénvegyületekkel végzett kísérletek negatív eredményre vezettek. A nitrogén tehát nem kerül minimumba a halastavakban, ami az iszapban és általában élő nitrogénygyűjtő hasadógombák tevékenységének köszönhető.

5. Kétségbevonhatatlan eredményeket a műtrágyák közül eddigelé csupán a foszfortrágyákkal értek el. Az újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy a foszfortrágyák a nitrogénygyűjtő baktériumok élettevékenységére gyakorolt ingerlő hatásuk folytán növelik főleg a tavak termelőképességét. Ebből

¹ B. Hofer: Allgemeine Fischerei-Zeitung. 1916. XXXXI. 73.

a szempontból ítélve meg a foszfortrágyázást, azt közvetett nitrogéntrágyázásnak tekinthetjük.

6. A káliumsókkal végzett kísérletek eredményei olyan bizonytalanok, hogy azokból végérvényes következtetéseket levonni még nem lehet.

Die Teichdüngungsfrage und ihre Fortschritte.

1. Die Unterschiede zwischen Agrikultur und Teichwirtschaft sind so tiefgreifend, dass die landwirtschaftlichen Düngungsmethoden keineswegs in die Teichwirtschaft übertragbar sind.

2. In den Fischteichen kann auch ein Kohlenstoffminimum eintreten, und so ist auch die Möglichkeit einer Kohlenstoffdüngung gegeben. Neben dem freien CO_2 -Gehalte des Wassers verwerten die Produzenten des Teiches auch die bei der Fäulnis der in dem Teich vorhandenen organischen Verbindungen entstehende und in den Bikarbonaten enthaltene halbgebundene Kohlensäure.

3. Die natürlichen Düngemitteln bewährten sich sehr gut. Die erzielten guten Resultate sind hauptsächlich auf deren Kohlenstoffgehalt zurückzuführen. Der Kohlenstoffgehalt der natürlichen Düngemitteln wirkt teils als Kohlenstoffdünger, und in Form von organischer Verbindungen, als direkte Nahrung der Teichkonsumenten.

4. Die Versuche mit künstlichem Stickstoffdünger führten zu negativen Resultate. Ein Stickstoffminimum kommt also in Fischteichen niemals vor. Dies ist der Tätigkeit der Stickstoffbakterien zuzuschreiben.

5. Sichere Resultate sind bisher nur mit Phosphordüngung erhalten worden. Die neuere Untersuchungen haben es gezeigt, dass diese guten Erfolge der auf die Stickstoffbakterien ausgeübten Reizwirkung der Phosphorsäure zu verdanken sind. Von diesem Standpunkte kann die Phosphordüngung als eine indirekte Stickstoffdüngung betrachtet werden.

6. Die Ergebnisse der mit Kalisalzen bisher durchgeführten Versuche sind noch so unsicher, dass jetzt noch keine endgültige Folgerungen daraus gezogen werden dürfen.

Rudolf Maucha.

Carbonylszulfid mennyiségi meghatározása.¹

Dr. Plank Jenő-től.

A carbonylszulfid mennyiségének, valamint a széndioxid és hidrogén-szulfid meghatározására carbonylszulfid mellett az irodalomban több eljárást találunk leírva. Ezek közül a legrégebbi Klason-tól² származik, ki a széndioxidot és hidrogén-szulfidot vizes, a carbonylszulfidot alkoholos kalium-hydroxidoldattal nyelte el. Ez az eljárás nem használható, mert a carbonylszulfid egy részét már a vizes lúgoldat megköti. Schwartz³ a vízben oldott carbonylszulfidot úgy határozta meg, hogy az oldatot kaliumhydroxiddal lúgosította, amikor az oldatban kaliumsulfid és kaliumcarbonat keletkezik; kénsavval való savanyítás után a szulfidot jóddal titrálta. Witzeck⁴ ugyanígy járt el. Stock, Kuss és Selig⁵ különböző töménységű kalium-hydroxidoldatokat (1—1 cm³.t) használnak a széndioxid, carbonylszulfid és széndisulfidnak egymás mellett való meghatározására. Ők először tömény lúggal elnyelik a széndioxidot, utána hígabbal a carbonylszulfidot. Tekintettel arra, hogy a tömény lúg is nyel el carbonylszulfidot, korrekciót kell

¹ Dolgozat a kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából. Szerző ismertette a kémiai szakosztálynak 1926. évi május hó 25-én tartott 213-ik ülésén.

² Journ. f. prakt. Chem. 1887. 36. 71.

³ Chem. Ztg. 1888. 1018.

⁴ Chem. Zbl. 1903. I. 1052.

⁵ Berichte d. d. Chem. Ges. 50. (1917) 159 és 52. (1919) 672.

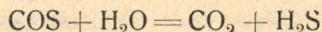
számításba venni mindkét eredménynél. Treadwell és Mayer¹ a carbonylsulfid és széndioxid elnyeletésére ammoniás calciumchloridoldatot használnak. Az oldatot absorpció után neutrális hydrogenperoxiddal forralják, úgy hogy ammoniumsulfat keletkezik a calciumcarbonat mellett. Szűrés után a calciumcarbonatot $n/10$ szósavval titrálják, a szüredékből pedig bariumchloriddal bariumsulfatot választanak ki. Egy másik ugyanolyan térfogatú gázmintát jóddal vezetnek át és a jódfelesleget natriumthiosulfatoldattal visszaitrálják. A hydrogensulfid, carbonylsulfid és széndioxid meghatározására Hempel² közölt egy eljárást, melyről azonban ő is elismeri, hogy nem pontos és többszázalékos hiba is előfordulhat.

Egyedül carbonylsulfid meghatározására Deede³ ismertet egy nagyon pontos módszert, mely azonban csak akkor alkalmazható, ha kevés a carbonylsulfid a gázelegyben és hydrogensulfid nincsen jelen. A meghatározás palladiumchlorür sósavas oldatával történik.

Az eddig ismertetett módszerek nem elég pontosak, részben hosszadalmasak, illetőleg csak carbonylsulfid meghatározására alkalmasak. Ezért olyan eljárást igyekeztem kidolgozni, mely a fenti hibáktól mentes. Leginkább célravezetőnek mutatkozott a carbonylsulfid azon sajátosságát felhasználni, hogy vízzel hydrogensulfidra és széndioxidra bomlik. Az irodalomban található adatok szerint hígabb lúgoldatok a carbonylsulfid elbomlását jobban elősegítik mint tömény lúgok. Ezért és a bariumcarbonatnak oldhatatlansága miatt bariumhydroxidoldatot használtam a carbonylsulfid elbontására és a bomlástermékek megkötésére.

Az eljárás lényege az, hogy ismert titerű (legjobb a gáznormál oldat) bariumhydroxidoldaton átbuborékolatva a carbonylsulfidot, az elbomlik és a belőle keletkezett széndioxid bariumcarbonatot választ ki. A bariumhydroxidoldatot a csapadékkal együtt normál lombikba átmosva, abból egy részletet száraz szűrőn leszűrünk és gáznormál sósavval titrálunk methylorange indikálása mellett. A fogyott bariumhydroxid cm^3 -ek száma egyenesen a carbonylsulfid cm^3 -ek számát adja meg.

Ha a carbonylsulfid mellett, mint a legtöbb esetben, széndioxid és hydrogensulfid is van a gázelegyben, akkor a gázt előbb ismert titerű jóddal oldaton és azután bariumhydroxidoldaton buborékolatjuk át. A jóddal visszaitrálásból megkapjuk a hydrogensulfid mennyiségét. A bariumhydroxidoldatot csapadékkal együtt normállombikba mossuk át és száraz szűrőn való szűrés után egy részletet sósavval titrálunk, másik részletet pedig kénsavval savanyított jóddal oldathoz csurgatunk a jóddal visszaitrálásáig és utána kevés keményítőt adva hozzá, jóddal visszaitráljuk. A jóddal visszaitrálásból megkapjuk a hydrogensulfid mennyiségét, hogy a jóddal visszaitráláshoz csak 1—2 cm^3 jóddal legyen szükség. A jóddal való visszaitrálásból megkapjuk a carbonylsulfidból keletkezett hydrogensulfid mennyiségét, illetőleg a carbonylsulfid mennyiségét, mert a



egyenlet szerint 1 cm^3 carbonylsulfidból 1—1 cm^3 hydrogensulfid és széndioxid keletkezik.

A gázelegyben lévő széndioxid mennyiségét most úgy számítjuk ki, hogy a sósavval való visszaitrálásnál észlelt bariumhydroxidfogyasztásból levonjuk

¹ Treadwell: Quant. Analyse. 1921. 657

² Hempel: Gasanalytische Methoden.

³ Deede: Chem. Ztg. 38. 1073.

a carbonylsulfid mennyiségének megfelelő értéket és a különbség megadja a széndioxid mennyiségét.

A meghatározás elvégzéséhez legjobban használhatók a Lunge-féle tizgolyós csövek, mert ezekben a carbonylsulfid nagyon jól érintkezik a bariumphydroxidoldattal és az összerázás felesleges. Célszerű két tizgolyós csövet egymásután kapcsolni és a gáz teljes áthajtását hydrogengázzal elősegíteni.

Carbonylsulfid, hydrogensulfid és széndioxidból álló gázelegyeket úgy elemeztem meg, hogy a gázt először Pottenkoffer-csőben elhelyezett gáznormál jóddalaton, majd két gáznormál bariumphydroxidoldattal töltött tizgolyós csövön vezettem át. Mikor a gázmintát a bürettából már teljesen kiszorítottam, tömény lúggal mosott hydrogennel hajtottam tovább a gázt az egész rendszeren keresztül. A meghatározást azután a fent leirt módon folytattam.

Tiszta carbonylsulfid esetén:

55·2 cm³ (normál tf) COS fogyasztott 55·1 cm³ gáznormál Ba(OH)₂ oldatot
 98·3 " " " " 98·35 " " " "
 38·9 " " " " 39·0 " " " "

Carbonylsulfidból, hydrogensulfidból és széndioxidból álló gázelegyek esetében következő eredményeket sikerült elérnem:

	A gázelegy össze- tétele cm ³			Talált cm ³		
	COS	H ₂ S	CO ₂	COS	H ₂ S	CO ₂
I. --- ---	10·2	10·5	9·9	10·2	10·6	9·8
II. --- ---	2·7	15·3	10·8	2·5	15·4	10·9
III. --- ---	5·8	19·3	40·9	5·8	19·2	40·7

A fenti eredmények jól egyeznek, tehát a módszer kielégítő pontosságú és e mellett egyszerűen és gyorsan végezhető el a meghatározás.

Bestimmung des Kohlenoxysulfids.

Das Kohlenoxysulfid enthaltende Gasmisch wird langsam durch eine, am besten Gasnormale, Bariumhydroxidlösung geleitet. Es entsteht Bariumsulfid und carbonat. Die Lösung wird auf bekanntes Volumen aufgefüllt, ein Teil durch ein trockenere Filter gegossen und mit Salzsäure der Verbrauch an Bariumhydroxid festgestellt. Das Ergebnis zeigt die Menge des Kohlenoxysulfids an.

Sind im ursprünglichen Gasmische auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zugegen, so wird das Gas erst durch eine wässrige Jodlösung geleitet und nachher durch die Bariumhydroxidlösung. Die Jodlösung bindet den Schwefelwasserstoff, die Bariumhydroxidlösung die Kohlensäure und das Kohlenoxysulfid (siehe oben). Ein Teil der filtrierten Lösung wird mit Salzsäure titriert, ein zweiter Teil zu einer angesäuerten Jodlösung gegossen. Letzte gibt die Kohlenoxysulfidmenge an; dieselbe wird vom verbrauchtem Bariumhydroxid abgerechnet und somit ergibt sich die ursprüngliche Kohlensäuremenge.

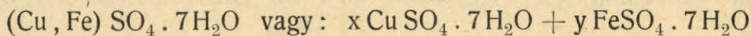
Dr. E. Plank.

Az első magyarországi pisanit.

Vavrinecz Gábor-tól.

A recski (Hevesmegye) energitbánya, melyet már hosszabb idő óta nem művelnek, sok helyütt a mállás és omlás, valamint a dúcok elkorhadása miatt nehezen járható, de éppen ezen körülménynek köszönhető a tekintélyes vastagságú kivirágzások és szép kristálydrúzák zavartalan képződése. A bányamécs világánál kék színük miatt rézgálicnak tartott darabok kémiai vizsgálata által kiderült, hogy pisanittal — mely eddig hazánkban ismeretlen — van dolgunk, amire aztán teljes bizonyosságot szolgáltatottak a kristallografiai vizsgálatok.

Pisanit alatt a melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és boothit ($\text{CuSP}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) izomorf keverékkristályait értjük, képlete tehát:



melyben a Cu:Fe viszony változó s ennek megfelelően ingadoznak a lap-szögek és kristályelemek is a melanterit és boothit megfelelő értékei között; ásványunk eszerint az egyhajlású rendszer holoéderes osztályában kristályosodik.

A recski energitbánya középső (2-ik) szintjében, ahol a pyrit és enagit mállási termékei egymásra hatnak, fordul elő ez az ásvány. Kivirágzott az az elmállott kőzetem és a dúcolások faanyagán; eközben szép kristálydrúzák is keletkeznek, a dúcok repedéseiben bennöve és fennöve egyes kristályok is, továbbá cseppkövek, melyek több centiméternyi hosszúságot is elérnek. E cseppkőalakú kristályokon a növekedés és újraoldódás fölváltva működött, mint azt számos lapjuk és sok helyen mély csatornává egyesült étetési idomaik bizonyítják. Az ásvány világos zöldeskék színű; vízvesztés közben kékesfehér lesz és szétmállik, idővel oxidáció következtében rozsdabarna tömeggé válik. Némely példányon találtam oly fénytelen kristályokat, amelyek rozsdabarna bevonat alatt fehéres tömegtől állottak, csak belsejükből maradt még valami a változatlan kék anyagból. A pisanit üvegfényű, többé-kevésbé átlátszó; némelyik kristályban sok zárvány található (földes részek, faszilánkok). Jól hasad (001) szerint.

Mint hogy a kristályelemek a vas és réz viszonylagos mennyiségétől függnék, a szögmérésre alkalmas darabok mindegyikét külön megelemeztem. Az elemzés eredményét az I. táblázat mutatja.

I. táblázat.

T á r g y	Lemért mennyiség g	Kapott (g)			Százalékos összetétel			Cu : Fe
		Fe ₂ O ₃	CuO	BaSO ₄	FeSO ₄	CuSO ₄	H ₂ O (diff)	
A. jelzésű kristály	0·1650	0·0327	0·0171	—	37·7	20·8	41·5 ¹	1 : 1·91
B. C. „ „	0·6457	0·1215	0·0667	0·5414	35·60	20·57	43·83	1 : 1·81
Cseppkőves kristály	0·208	0·034	0·024	—	31·1	23·1	45·8	1 : 1·43

¹ Mintavétel után részben elmállott.

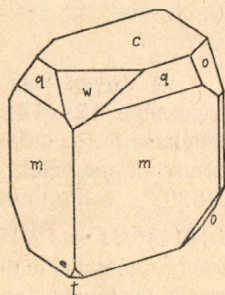
A kivirágzás rövid tűkből, oszlopokból áll, a kristályok néha 10 mm-re is megnőnek, vastagságuk 1—4 mm. Uralkodó forma a prizma m (110) és III. véglap c (001); többnyire megjelenik még a II. véglap b (010), egy laposabb negatív hemidóma w (103) és a klinodóma o (011). A szögmérésekhez egy drúzából vett kristály („A”), egy repedésben bennöt két kristály („B” és „C”) és egy cseppköves kristály volt használható.

Az „A” jelzésű kristályon (1. ábra) a fönt felsorolt egyszerű alakokon kívül a + hemidóma t ($\bar{1}01$) és egy ferde prizma q (221)* lép föl. Ez a kristály vastag, párhuzamosan összenőtt táblás egyedekből áll, szélessége 8 mm, vastagsága 6 mm, magassága 6 mm. Lapszögei s az ezekből számított elemek a következők:

	Mérés:	Számítás:
(110) : ($\bar{1}10$)	96° 42'	—
(110) : (001)	79° 45'	—
(001) : (103)	20° 23'	20° 50 ¹ / ₂ '
(001) : ($\bar{1}01$)	63° 36'	63° 12'
(001) : (011)	56° 13 ¹ / ₂ '	56° 8'
(010) : (011)	34° 10'	33° 52'
(221) : (110)	24° 28'	24° 11'
(221) : (001)	55° 43'	55° 34'

$$a : b : c = 1.16696 : 1 : 1.5468$$

$$\beta = 105^{\circ} 31.8'$$



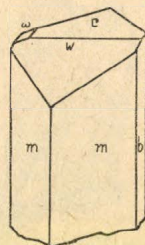
1. ábra.

A „B” jelzésű kristály (2. ábra) 6 mm hosszú, 3 mm vastag oszlop, melyen a fentemlített lapokon kívül más nem lép fel, csupán a (011) klinodómát helyettesíti egy laposabb ω (0.1.12)*:

	Mérés:	Számítás:
(110) : ($\bar{1}10$)	95° 48'	—
(110) : (001)	80° 0'	80° 3'
(103) : (001)	20° 22'	20° 24 ¹ / ₂ '
(0.1.12) : (010)	81° 44'	83° 7 ¹ / ₂ '
(0.1.12) : (001)	6° 37'	6° 52 ¹ / ₂ '

$$a : b : c = 1.16656 : 1 : 1.4936$$

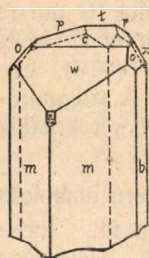
$$\beta = 105^{\circ} 51.2'$$



2. ábra.

A „C” jelzésű kristály (3. ábra) nagyságra és habitusra a „B”-hez hasonló, azonban a fentemlített egyszerű alakokon kívül még jelen van az I. véglap a (100), + hemidóma t ($\bar{1}01$) és + ferde prizma p ($\bar{1}11$)*; észrevettem továbbá egy, kb. a ($\bar{1}21$) formának megfelelő helyzetű lapot (a rajzon x betűvel jelezve), mely a ($\bar{1}11$) és (011) lapok között foglalt helyet, mielőtt azonban felmérésére sor került volna, a kristály elveszett.

* Az új alakokat a következőkben is csillaggal jelöltem.



3. ábra.

	Mérés :	Számítás :
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	97° 17'	—
(110) : (001)	80° 35'	80° 33 1/2'
(001) : (011)	56° 24'	54° 53'
(001) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	49° 49'	50° 11'
(001) : (103)	21° 33'	21° 11'
(001) : (100)	75° 18 1/2'	75° 37 1/2'
(001) : ($\bar{1}01$)	62° 8'	62° 35 1/2'
(010) : (011)	33° 32 1/2'	35° 7'
($\bar{1}10$) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	49° 20'	49° 15'

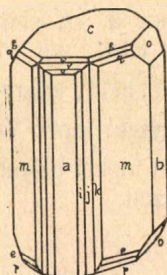
$$a : b : c = 1.1726 : 1 : 1.5623$$

$$\beta = 104^\circ 22\frac{1}{2}'$$

A cseppköves kristály (4. ábra) 3 cm hosszú lapos oszlop, melynek szélessége 12—14 mm, vastagsága 7—8 mm. Alsó részén (001) szerint kettéhasadt (hasadás helye az ábrán látható). Ezen a kristályon sok magasabb formának megfelelő gyenge reflex volt észlelhető: prizmák $i(810)^*$, $j(210)$, $k(530)^*$, orthodómák $u(502)^*$, $v(101)$, ferde prizmák $q(221)^*$, $g(115)^*$, $p(\bar{1}11)^*$ és $e(\bar{1}2.12.1)^*$. Az e kristályon előforduló összes egyszerű alakok kombinációját idealizálva az 5. ábra mutatja be. Míg az A, B és C kristályok fényes lapjaiknál fogva elég jól mérhetőek voltak, addig a cseppköves kristálynak egyenetlen és homályos lapjai nagyon megnehezítették a mérést. A kristályelemek kiszámítására sok lapszög áll rendelkezésre, ezekből a legkisebb négyzetek módszerével a legvalószínűbb értékeket számítottam ki.



4. ábra.



5. ábra.

	Mérés :	Számítás :
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	96° 58'	96° 56.2'
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	83° 2'	83° 3.8'
(110) : (100)	48° 29'	48° 28.1'
(110) : (010)	41° 31'	41° 31.9'
(110) : (001)	80° 4'	80° 3.7'
(110) : ($00\bar{1}$)	99° 56'	99° 56.3'
(100) : (001)	75° 4 1/2'	74° 54.0'
(100) : (101)	33° 37'	31° 12.8'
(100) : (103)	55° 41'	53° 52.1'
($0\bar{1}1$) : (010)	33° 36'	33° 36.0'
(011) : (001)	56° 24'	56° 24.0'
(001) : (101)	42° 5'	43° 41.2'
(001) : (103)	20° 1'	21° 1.9'
(810) : (100)	8° 7'	8° 1.9'
(810) : (010)	81° 56'	81° 58.1'
(210) : (100)	30° 15'	29° 26.7'
(210) : (010)	59° 34'	60° 33.3'
(530) : (100)	34° 58'	34° 6.9'

	Mérés:	Számítás:
(530) : (010)	54° 51'	55° 53'1'
(502) : (100)	15° 55'	15° 2'6'
(502) : (001)	59° 47'	59° 51'4'
(221) : (110)	25° 15 1/2'	25° 12'5'
(221) : (001)	55° 9'	54° 51'2'
(115) : (110)	71° 25'	71° 16'8'
(115) : (001)	8° 24'	8° 46'9'
($\bar{1}$ 11) : ($\bar{1}$ 10)	49° 43'	48° 9'5'
($\bar{1}$ 11) : (001)	50° 47'	51° 46'8'
($\bar{1}$ 2.12.1) : ($\bar{1}$ 10)	4° 31'	4° 40'9'
($\bar{1}$ 2.12.1) : (001)	96° 21'	95° 15'4'

$$a : b : c = 1.1694 : 1 : 1.5589$$

$$\beta = 105^{\circ} 6'$$

Az irodalomban eddig leírt pisanitokban a Cu : Fe arány 1-nél nagyobb, ezzel szemben a recski pisanitban (melyhez hiányos analizise alapján a toscanai is hasonlítható) a Cu : Fe arány 1-nél kisebb. Az elemzési adatokból számított Cu : Fe viszony, valamint az ezzel összefüggő tengelyarány a II. táblázatban van feltüntetve.

II. Táblázat.

Név és lelőhely	Cu : Fe	Mol. %		Kristályelemek	
		CuSO ₄ · 7H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O	a : b : c	β
Boothit ¹ CuSO ₄ · 7H ₂ O	—	100	—	1:1622 : 1 : 1:5000	105° 36'
Pisanit : Törökország ²	1:28 : 1	56.1	43.9	1:1609 : 1 : 1:5110	105° 21'5/6'
„ Kalifornia ¹	1:15 : 1	53.5	46.5	1:1670 : 1 : 1:5195	104° 30'*
„ Recsk cseppk.	1 : 1:43	41.2	58.8	1:1694 : 1 : 1:5589	105° 6'
„ „ B	1 : 1:81	35.6	64.4	1:1666 : 1 : 1:4936	105° 51'2/3'
„ „ C	1 : 1:81	35.6	64.4	1:1726 : 1 : 1:5623	104° 22'1/2'
„ „ A	1 : 1:91	34.4	65.6	1:1670 : 1 : 1:5468	105° 32'
„ Toscana ³	1 : 1:85	35.1	64.9	—	—
Melanterit FeSO ₄ · 7H ₂ O	—	—	100	1:1828 : 1 : 1:5427	104° 15'1/2'

* A megadott lapszögekből β = 105° 11'-hez jutottam.

¹ Schaller: Bull. Dept. Geol. Univ. Calif. 3 (1903), 191—217, kiv.: Zeitschr. Kryst. 41 (1906) 205. — ² Des Cloizeaux, N. R. (1867), 157, Pisani, Compt. Rend. 48 (1859) 807; Kennigott: Übersicht... 10 (1859), 1860. — ³ Hintze: Zeitschr. Kryst. 2 (1878), 309.

Magyarázatot kerestem arra a kérdésre, hogy miért oly ritka ásvány a pisanit, midőn képződéséhez minden kénes vas- és rézércbányában (pl. chalkopyrit-telepen) megvan a lehetőség? E célból mesterségesen állítottam elő pisanitot; a kristályosítási kísérletekből s a nyert pisanit-frakciók, valamint az anyalúg elemzéseiből érdekes következtetésekhez jutottam. Ismert Cu : Fe arányú oldatot állítottam elő réz- és vasgálicból, az oldatot a ferrosulfát oxidációjának meggátlására kénsavval kb. n/10-erősségűre meg-

savanyítottam, azonkívül a kísérletek folyamán több ízben kénessavat adtam hozzá. A keletkezett kristályokat naponként eltávolítottam s az oldatot tovább kristályosítottam; összesen 14 frakciót sikerült előállítani:

eredeti oldat Cu : Fe = $\frac{1}{2.70}$	1. frakció Cu : Fe = $\frac{1}{4.55}$
	2. " " $\frac{1}{3.81}$
	⋮
	⋮
	⋮
	6. " " $\frac{1}{2.32}$
anyalúg a 6. frakció után Cu : Fe = $\frac{1}{1.13}$	
	7. " " $\frac{1}{2.11}$
	⋮
	⋮
	12. " " $\frac{1}{1.004}$
	13. " " $\frac{1.17}{1}$
	14. " " $\frac{1.21}{1}$

Ezek a frakciók ez év február—március havában, fűtetlen de egyenletes hőmérsékletű védett helyiségben képződtek; a hőmérséklet 5 és 8 C° között ingadozott, a napi maximum 9—12° volt. A 14. frakció után a Cu : Fe viszony nem emelkedett már, hanem kb. állandó összetételű pisanit mellett a chalkanthit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vált le nagy kristályokban. Ugyanez a jelenség mutatkozott már alacsonyabb réztartalom mellett is melegebb helyen (állandóan 10 C°-nál magasabb hőmérsékletű helyiségben). E kísérleteknél tapasztaltakat a következő 2 pontban foglalhatjuk össze:

1. A pisanit, melyben a Cu : Fe hányados 1-hez közeledik, vagy annál nagyobb, csak kb. 10°-nál állandóan alacsonyabb hőmérsékletű helyen képződik; magasabb hőmérsékleten alacsonyabb réztartalmú pisanit (7H₂O-val) és vastartalmú rézgálic (chalkanthit, 5H₂O-val) kristályai válnak ki egymás mellett.

2. Bizonyos Cu : Fe-viszonyú oldatból kiváló kristály ill. elemi kristályréteg Cu : Fe-viszonya alacsonyabb mint az oldaté, még pedig 9 kísérlet középértékében kb. 45—50%-kal. Ennek következtében az oldat Cu : Fe-viszonya folyton növekedik, s ezzel közel párhuzamosan emelkedik a leváló kristályréteg Cu : Fe-viszonya; tehát a külső rétegek rézben dúsabbak, a belsők pedig vasban.¹

Az e 2 pontban összefoglaltakat visszavezethetjük arra a tényre, hogy közönséges hőmérsékleten a cupriszulfátnak pentahidrátos alakja az állandó (heptahidrátos alakja, a boothit, még csak egyszer fordult elő Kaliforniában); mestersegesen csak körülményesen állítható elő gyorsan elmálló szemcsés alakban.

A pisanit ritkaságát és összetételének még ugyanazon lelőhelyen is tapasztalható többféleségét, úgy vélem, elegendően megmagyarázzák a fentiek. A 2. pontból következik az is, hogy a pisanit-elemzés eredményét az elemzéshez felhasznált kristályok rétegeinek *átlagos* összetételével kell tekin-

¹ Ennek pontos megállapítása optikai úton volna lehetséges, ehhez azonban nem volt alkalmam.

tenünk. Ez az oka részben, hogy az összetétel (vagyis a Cu:Fe-viszony) és a kristallografiai állandók közt nem látnak pontos összefüggést; ugyanezt tapasztaljuk a mesterséges pisanit frakcióknál is, melyek közül három adott pontosabb szögmérésekhez alkalmas kristályokat.

1. frakció. Cu:Fe = 1:4·55. Új formák $\varepsilon(\bar{1}04)$ és $h(112)$.

	Mérés:	Számítás:
(110):($\bar{1}10$)	96° 50'	—
(110):($\bar{1}\bar{1}0$)	83° 10'	—
(110):(001)	80° 2'	—
(110):(100)	—	48° 25'
(001):(103)	20° 34'	20° 28 $\frac{1}{2}$ '
(001):(101)	41° 45'	43° 2'
(001):($\bar{1}01$)	61° 50'	61° 49'
(001):($\bar{1}04$)	17° 7'	18° 45'
(100):(001)	76° 21'	75° 1'
(100):(103)	—	54° 32 $\frac{1}{2}$ '
(100):(101)	34° 36'	31° 59'
(100):(10 $\bar{1}$)	41° 32'	43° 10'
(100):(10 $\bar{4}$)	86° 15'	86° 14'
(112):(110)	56° 22'	55° 34'
(112):(001)	24° 6'	23° 32'

$$a : b : c = 1 \cdot 16665 : 1 : 1 \cdot 503$$

$$\beta : = 104^{\circ} 59'$$

10. frakció. Cu:Fe = 1:1·20.

	Mérés:	Számítás:
(110):($\bar{1}10$)	96° 16'	—
(110):(001)	80° 7'	—
(110):(10 $\bar{1}$)	60° 54'	60° 39'
(001):($\bar{1}01$)	62° 38'	62° 10'

$$a : b : c = 1 \cdot 1546 : 1 : 1 \cdot 5045$$

$$\beta = 104^{\circ} 54'$$

14. frakció. Cu:Fe = 1·21:1. Új forma: $\delta(\bar{9}08)$.

	Mérés:	Számítás:
(110):($\bar{1}10$)	96° 7'	—
(110):(001)	80° 3'	—
($\bar{1}01$):(001)	62° 54'	—
($\bar{9}08$):(001)	67° 44'	66° 54'
(908):($\bar{1}01$)	4° 5'	4° 0'

$$a : b : c = 1 \cdot 1484 : 1 : 1 \cdot 5462$$

$$\beta = 104^{\circ} 17 \cdot 6'$$

A pisaniton eddig észlelt összes egyszerű alakot a fentiekben felsoroltakkal együtt a III. táblázatban állítottam össze; az új alakok csillaggal vannak megjelölve. Az egyszerű alakok száma eszerint 19-ről 30-ra emelkedett.

III. táblázat.

	Egyszerű alakok		Előfordulás
	jel	index	
véglapok	<i>a</i>	(100)	gyakori mindenütt „
	<i>b</i>	(010)	
	<i>c</i>	(001)	
prizmák	* <i>i</i>	(810)	Recsk
	<i>j</i>	(210)	Recsk, Kalifornia
	* <i>k</i>	(530)	Recsk
	<i>l</i>	(320)	Kalifornia
	<i>m</i>	(110)	mindenütt
	<i>n</i>	(120)	Kalifornia
negatív hemidómák	* <i>u</i>	(502)	Recsk
	<i>v</i>	(101)	Recsk, Kalifornia
	<i>w</i>	(103)	mindenütt
pozitív hemidómák	* δ	($\bar{9}$ 08)	mesterséges kristályon
	<i>t</i>	($\bar{1}$ 01)	gyakori
	<i>s</i>	($\bar{2}$ 05)	Kalifornia
	* ε	($\bar{1}$ 04)	mesterséges kristályon
klinodómák	<i>o</i>	(011)	mindenütt
	* ω	(0.1.12)	Recsk
negatív ferde prizmák	* <i>q</i>	(221)	Recsk
	<i>r</i>	(111)	Kalifornia
	* <i>h</i>	(112)	mesterséges kristályon
	* <i>g</i>	(115)	Recsk
	<i>f</i>	(121)	Kalifornia
pozitív ferde prizmák	* <i>e</i>	($\bar{12}$. 12. 1)	Recsk
	α	($\bar{2}$ 21)	Kalifornia
	* <i>p</i>	($\bar{1}$ 11)	Recsk
	γ	($\bar{8}$ 89)	Törökország
	<i>g</i>	($\bar{3}$ 35)	Kalifornia
	π	($\bar{1}$ 12)	Törökország és Kalifornia
	β	($\bar{5}$. 5. 22)	Törökország

Már e cikk elején utaltam arra, hogy Magyarországról eddig még nem jelentettek pisanitot; ennél fogva megállapítom, hogy Recsk energitbányája a Magyar Szent Korona Országainak első és ezideig egyetlen pisanit-lelőhelye.

Das erste Pisanit aus Ungarn.

Verfasser entdeckte in der Enargit-Grube zu Reck (Komitat Heves) Pisanit $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das in Ungarn bisher noch *unbekannt* war. Die chem. Analysen ergaben, dass die Ausblütungen und Kristalldrusen wechselnde Zusammensetzung haben, indem das Verhältnis $\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}}$ zwischen $\frac{1}{1.43}$ und $\frac{1}{1.91}$ schwankt; demgemäss unterliegen die an 4 Individuen festgestellten Winkel und Kristallelemente auch gewissen Schwankungen.

Versuche, durch Kristallisation künstliche Mischkristalle von $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Boothit) und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Melantherit) darzustellen, ergaben, dass die äusseren Schichten der Kristalle kupferreicher und eisenärmer sind, als die inneren, so dass das Analysenergebnis eines Kristalls eigentlich die durchschnittliche Zusammensetzung sämtlicher Kristallschichten darstellt.

Die Seltenheit des Pisanites erklärt die Erfahrung, dass über 10^0 Cels. nur sehr kupferärmer Pisanit (also eigentlich ein kupferhaltiger Melantherit) neben gleichzeitig gebildeten Kristallen von eisenhaltigem Kupfervitriol (mit $5\text{H}_2\text{O}$) ausscheidet.

An Kristallen von Reck wurden folgende neue Grundformen bestimmt: (810), (530), (502), (0.1.12), (221), (115), ($\bar{1}2.12.1$), ($\bar{1}11$), an künstlichen Kristallen weiters ($\bar{9}08$), ($\bar{1}04$), (112); die Zahl der am Pisanit gefundenen Grundformen stieg hiemit von 19 auf 30.

G. Vavrincez.

APRÓ KÖZLEMÉNYEK.

Dr. Windisch Rikárd-tól.

A Fixanal-ról.

E. de Haën chemiai gyár r.-t. Seelze, Hannover mellett, ellentállóképeségű üvegből készült csövekbe beforrasztott sókat, tömény oldatokat s bizonyos elemeket hoz forgalomba *Fixanal* néven. Eme csövek tartalma pontosan lemért, s egy-egy cső tartalmát egy-egy literre öldva $2^{0/00}$ pontossággal normál vagy tizednormál oldatot nyerünk. A *Fixanal* segítségével normál vagy tizednormál oldat elkészítése nagyon gyors és igen egyszerű.

Az ide mellékelt 1. ábra mutatja a *Fixanal*-csövecskét. Feneke — *a* — homorú. Találunk felső részén egy könnyen átszűrhető — *b* — részt is.

A 2. ábra mutatja a *Fixanal*-csövecske felhasználásához való berendezést, melyet a mérőlombikra helyezünk. Ez utóbbi egyes részeit a 2. számú ábrán külön-külön találjuk megjelölve.

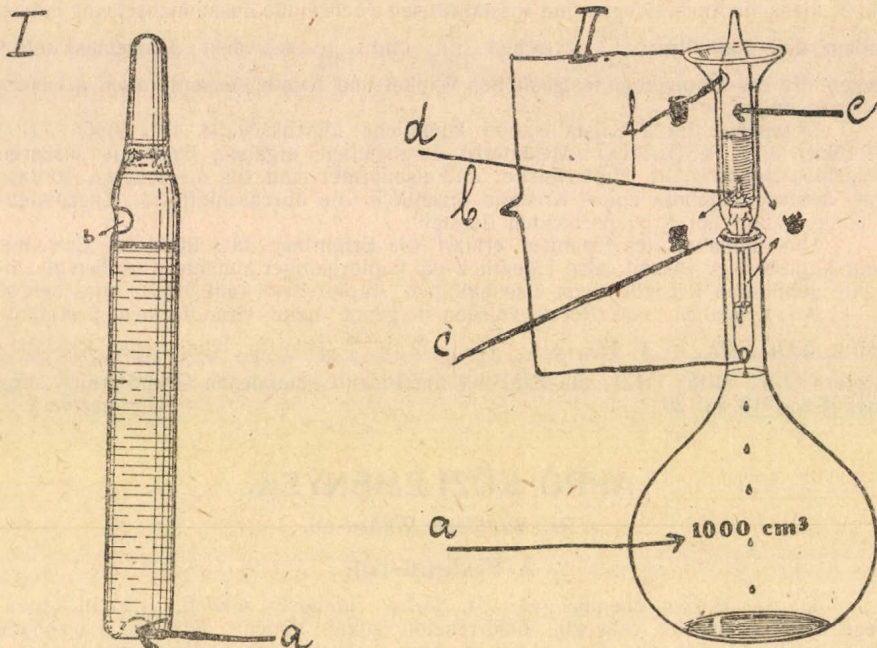
Normál vagy tizednormál oldat *Fixanal* segítségével az alábbi módon készül: A mérőlombikra reáerősítjük a beforrasztott csövecske széttörésére való készüléket. Ebbe belehelyezzük, majd belecsúsztatjuk a csövecskét. Amikor ez a tövisre ráesik, az átüti homorú fenekét. Majd kissé megemeljük a csövecskét, hogy egy másik tövissel átbökhessük a könnyen átszűrhető (1. ábra) *b*-részét. Ha a csövecske tartalma folyékony, ez most kifolyik. Ha szilárd részecskék vannak benne, gyenge rázogattással eltávolíthatjuk a csőből. A csövecskéből, fecskendőpalack segítségével, tartalmának utolsó nyomait is kimossuk. Végezetül a csövecskeeltörő-készülék (ára $4\frac{1}{2}$ Schilling) tölcserét is vízzel gondosan kiöblítjük és tartalmát a mérőlombikba folytatjuk.

Ha a csövecskében *szilárd anyag* van, az eltörőkészüléket *teljesen száraz állapotban* használjuk, hogy a csövek tartalma ne tapadhasson a tölcser oldalfalaihoz, hanem teljes egészében a mérőlombikba csúszhasson.

Készletben nemcsak az összes normál és tizednormál oldatok készítéséhez való anyagokkal megtöltött csövecskéket tartják — Na_2CO_3 , H_2SO_4 , K(OH) , Na(OH) , HCl , $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, AgNO_3 , J , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, — hanem különleges rendeltetésű laboratóriumokban (cukorgyári, vér- és vizeletvizsgáló, olaj- és zsírvizsgáló, borvizsgáló, vaskohászati laboratórium) szükséges oldatok készítésére alkalmas csövecskéket is.

A gyár a *Fixanal* használatának előnyeit az alábbi hat pontban foglalja össze: 1. Az oldat töménységét szavatolják $2^{0/00}$ -es pontossággal. 2. Az oldat elkészítése — öt perc alatt — gyors, nincs hosszadalmas lemérésre s beállításra szükség. 3. Mindig kifogástalanul friss oldatokkal dolgozhatunk. 4. A kémszerek a beforraszt-

tott csövekben meg nem változnak. 5. Gyorsan és olcsón szállítható (még postán is egyszerűen csomagolva). 6. Minden egyes elemzés gyors és pontos végrehajtása gazdasági előnyökkel jár.



1. ábra. a) az ampulla homorú fenéke, b) az ampulla behajló része.
 2. ábra. a) mérőlombik, b) az ampulla széttöréséhez való készülék, c) gummikarika, d) az ampulla fenekét átütő tövis, e) ampulla a normál oldat elkészítéséhez való anyaggal, f) az ampulla behajló része — áttörve annak átöblítését teszi lehetővé.

Szaklapban a *Fixanal* előnyeit, hátrányait felesleges részletezni. Ausztriában a Lenoir és Forster cég Wien tartja raktáron. Az egy-egy liter tizednormál-oldat készítéséhez való csövecske ára darabonként két osztrák Schilling. A jód- és az ezüstnitráttartalmú csövecske ára darabonként 8 Schilling.

Gummispongyák alkalmazása kémiai laboratóriumokban.

Általánosan ismert és tudott dolog, hogy a kémiai laboratóriumokban minő siralmas állapotban vannak a vászon- és a mindenféle más anyagból készült törölőruhák. Nemcsak a kezdők, hanem a haladók sem tudnak azok épségére eléggé vigyázni. Ha minden egyes dolgozóasztalt törölőruhán kívül még gummispongyával is felszerelünk, ezáltal igen nagy mértékben kiméltük a törölőruhákat. Különösen ha a dolgozóasztal lapjának feltörlesztésére, s minden csepp kiömlött, bármely folyadék felítatására bevezetett gummiszivacsot használunk előbb, s csak azután a törölőruhát.

A gummiszivacs nem drága, s nagyon sokáig használható. Ezek gyártásánál mindenféle szabálytalan alakú hulladékot kapnak, amelyet mint gummiszivacsot eladni nem lehet. Eme bizonyára nagyon olcsón beszerezhető hulladékspóngyák, ha bizonyos méretűek, laboratóriumi célokra nagyon jól megfelelnek.

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műegyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,
bolti ára 10 pengő.

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,
bolti ára 12 pengő.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. OKTÓBER

XXXII. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1927.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Zechmeister László dr. és Cholnoky László dr.:</i> A paprika carotinjáról ...	97
— Über das Paprika-Carotin ...	102
<i>Plank Jenő dr.:</i> Gázok belső surlódásának meghatározása ...	102
— Bestimmung der inneren Reibung von Gasen ...	106
<i>Endrédy Endre:</i> Adatok a borkősav és a káliumhydrotartarat acidimetriás meghatározásához ...	107
— Beiträge zur acidimetrischen Bestimmung der Weinsäure und des Weinstein ...	112

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék 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.

Minden kéziratához mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

1926. OKTÓBER

10. FÜZET.

A paprika carotinjáról.¹

Zechmeister László és Cholnoky László-tól.

A növényi festékek egyik érdekes csoportját „carotinoidek” névvel szokták megjelölni. Ide tartoznak ismeretlen szerkezetű, vízben oldhatatlan pigmentek, amelyek savanyú vagy erősen bázisos jelleget nem mutatnak, könnyen oxidálhatók és 40 szénatómot tartalmaznak. Eddig mindössze öt festék sorozható biztosan közéjük: a carotin $C_{40}H_{56}$, a lycopin $C_{40}H_{56}$, a xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$, a lutein $C_{40}H_{56}O_2$ és a fucoxanthin $C_{40}H_{56}O_6$.

A lycopint a paradicsomból, a fucoxanthint a barna algákból állították elő, míg a carotin és xanthophyll (a két chlorophyll mellett) a levélzöld állandó alkotórésze s a növényben fontos, bár még ismeretlen szerepet játszik.²

A carotin a természetben hihetetlenül elterjedt, úgy hogy a rávonatkozó adatok seregéből csak néhányat ragadhatunk ki. A festék sajátos spektrumával és sötétké kénsav-reakciójával sok esetben elárulta magát, növényi szervek vizsgálatánál.³ De az állati testben és állati termékekben is gyakran előfordul, így többek közt marhafaggyúban, a vajban,⁴ poloskában.⁵ Újabb vélemény szerint a rák vörös pigmentje is carotin lenne.⁶ Kristályos festéket nyert H. Fischer és H. Röse állati epekövekből,⁷ H. H. Escher pedig a tehén ováriumából.⁸

A carotin elterjedtségével éles ellentétben áll leválasztásának és tisztításának körülményessége. A szénhidrogén in vitro igen érzékeny, már a levegő oxigénjével szemben is; könnyen megváltozik, úgy hogy preparatív méretekben való előállítás a alig néhány nyersanyagból és csak türelmes munkával sikerült.

A festék története Berzelius-ig nyulik vissza, aki, mintegy 90 évvel ezelőtt, megkísérelte az elsárgult őszi levelek pigmentjét kinyerni.⁹ Az első fontos eredmények azonban csak Arnaud nevéhez fűződnek.¹⁰

¹ A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat.

² R. Willstätter és A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin (1913). — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin (1916.)

³ V. ö. pl. F. G. Kohl, Untersuchungen über das Carotin u. seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig (1902). — Tammes Tine, Flora. 87, 205—247 (1900). — H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze. Jena (1923) stb.

⁴ Palmer és Eckles, Journ. biol. Chem. 17, 190 (1914).

⁵ Palmer és Knight, Journ. biol. Chem. 59, 443 (1924).

⁶ J. Verne, C. r. soc. de biol. 94, 1349 (1926).

⁷ Zeitschr. f. physiol. Chem. 88, 331 (1914).

⁸ Zeitschr. f. physiol. Chem. 83, 198 (1913).

⁹ Annalen der Chem. 21, 257 (1837).

¹⁰ A. Arnaud, Comptes rendus 100, 751 (1885); 102, 1119 és 1319 (1886); 104, 1293 (1887); 109, 911 (1889), továbbá Bulletin soc. chim. 48, 64 (1887).

Ez a kutató, a nyolcvanas évek végén, falevelekből kristályos carotint kapott, amelyet minden valószínűség szerint azonosnak jelentett ki a sárgarépa (*daucus carota*) ismert festékével. Legújabban Willstätter és Mieg megmutatták, hogy az Arnaud-féle képlet ($C_{26}H_{38}$) helytelen és hogy a festék molekulásúlya sokkal magasabb, mint hitték. A *daucus* pigmentjével való azonosságot ők is megerősítik és mindkettőre nézve a $C_{40}H_{56}$ képletet állítják fel.¹

Érdekes szerepet játszott a carotin a *paprika festékének* történetében, amely vizsgálataink megkezdéséig főleg botanikai téren mozgott. Több év-tizeddel ezelőtt kijelentette Pabst, hogy a paprika pigmentje, az úgynevezett „capsicum-vörös“ valószínűleg azonos a carotinnal,² Kohl pedig, aki e kísérleteket ellenőrizte, így ír: „Megvizsgáltam a capsicum annuum-gyümölcs festékét s nem látok különbséget közte és a *daucus carotinja* között.“³

Pabst, Kohl és mások adatai idővel beszűrődtek az összefoglaló irodalomba. Zörnig-nél pl. ezt olvashatjuk: „A capsicum-vörösnek nevezett festék igen közeli rokona a carotinnak.“⁴

A paprika-pigment behatóbb vizsgálatánál arra a meggyőződésre jutotunk, hogy az uralkodó vélemény semmiesetre sem lehet helyes, mert már nyers készítményeink egy része jóval színerősebbnek bizonyult, mint a levélzöldből, vagy a répából leválasztott vegytiszta carotin.

Más helyen részletesen beszámolunk egy kísérlet-sorozatról, amely a paprika-főfesték, a *capsanthin*, megismerésére vezetett.⁵ A „főfesték“ szó itt elsősorban nem a súlymennyiségre, hanem a színeképzésnél való fontosságra vonatkozik. A szépen kristályosodó capsanthin annyira színerős, hogy a dróg élénk vörössége e pigment jelenlétére vezetendő vissza.

A capsanthin akkor vált le, midőn a paprika-pericarpium petrolaetheres percolatumát, a zsíros mellékanyagok elszappanosítása végett, methylalkoholos lúg hatásának vetettük alá. Nincs ugyan teljesen kizárva, hogy kálium-hydroxyd az eredeti festékmolekulában csekélyebb eltolódást okoz, bizonyos azonban, hogy sikerült így a színadó atomcsoportosulást lényegében sértetlenül kihámozni a paprika anyagalmazából.

Némely tekintetben a carotinoidokrá emlékeztet a capsanthin, de akkor sem a carotinnal, hanem inkább a fucoxanthinnal hozható párhuzamba. Döntő fontosságú volt azért molekulásúlyának szabatos meghatározása. Az eredmény *teljesen kizárta a capsanthin és a carotinoidok összetartozását*. A capsanthinmolekula ugyanis kereken egy negyeddal kisebb, mint hasonló összetételű carotinoidé volna. (M = kb. 500.) A bixin, vagy az azafrin molekulásúlya közelebb áll az új festékéhez, anélkül, hogy azonosságról szó lehetne.

A capsanthin annyira oldhatatlan petrolaetherben, hogy a zsírok eltávolításakor jelentékeny része kikristályosodik. Az alkalikus kezelés megismétlése már alig növeli a capsanthin-termelést, harmadszori lúgozás pedig egyáltalán nem vezet eredményre.

¹ Annalen der Chem. 355, 1 (1907).

² F. Pabst, Zur chemischen Kenntnis der Früchte von Capsicum annum. Diss. Erlangen (1892).

³ l. c. 42. oldal.

⁴ H. Zörnig, Arzneidrogen. I. 194 (1909).

⁵ Math. és Természettud. Értesítő. (Sajtó alatt, 1927.)

Megfigyeltük, hogy az ilykép *capsanthinmentessé tett oldat is szép sárga színű*, és pedig a megejtett Sorby-Kraus-féle szétválasztási próba szerint szénhidrogén-festéket tartalmaz.¹

Midőn az oldatot a kísérleti részben leirt módon bepároltuk, vízmentes borszesszel elegyítettük és lehűtöttük, gyönyörűen ragyogó pleochroitikus táblák kezdtek kiválni. A termék néhány átsapásra tökéletesen megtisztult. Képlete, az elemzési adatok, valamint a molekulasúly tanúsága szerint $C_{40}H_{56}$. Behatóbb vizsgálat tényleg megmutatta, hogy a paprikának ez a második festéke *mindenben azonos a lombból vagy sárgarépből előállítható carotinnal*.

Igy két kristályos festéket nyertünk a paprikából, amelyek közül az egyik (a carotin) jelenlétét sejtették, anélkül, hogy elkülönítése eddig sikerült volna, míg a másik (a capsanthin) különleges paprikafesték, amely eddig egyáltalán nem szerepelt az irodalomban. A paprika megítélésénél nem egy szerző azért tévedett, mert néhány kvalitatív carotinreakciót elegendőnek vélt, a capsicumvörös egységességének bizonyítására.

Megállapításaink szerint, a pigment (legalább is túlnyomó részben) capsanthinból és carotinból áll, amiből persze nem következik, hogy harmadik, csekély mennyiségű festék előfordulását kizárnók. Ismeretes, hogy a levélzöldnek négy, sőt a barna algák festőanyagának öt alkotórésze van.

Egy másik érdekes kérdés a két paprikafesték közti esetleges genetikuss összefüggésre vonatkozik. Hiszen, pl. az alkaloidok csoportjában, együttes előfordulás rokon szerkezetet szokott jelenteni. Elméletileg az is elképzelhető lett volna, hogy a capsanthin csak másodlagosan, a carotinmolekula lúgos felhasítása útján keletkezett, azonban a szénhidrogén alkali-állandósághoz, Willstätter és Mieg vizsgálatai után, semmi kétség sem fér.

Legközelebbi feladatul a paprikafestékek szabatos mennyiségi meghatározása kínálkozik, hogy eldönthessük, mekkora szerepet visz a carotin a dróg színének előidézésénél és hogy van-e állandó molekuláris arány a két festék között? Ezen az úton kétségtelenül el lehet majd jutni a capsicumvörös mélyebb ismeretéhez.

Kísérleti rész.

Carotin előállítása érett paprikából.

1.7 kg kimagozott paprikagyümölcs petrolaetheres percolatumát 30%-os *methylalkoholos kálival* jól átráztuk és a folyadékok teljes szétválása után, a kristályosodás kezdetével, leeresztettük és elhanyagoltuk az alsó réteget. Az állásnál mintegy $\frac{1}{2}$ nap alatt kivált capsanthint, valamint annak amorph melléktermékét kiszűrtük a petrolaetheres rétegből és a szűrletet újabb lúgozási műveletnek vetettük alá, ami ismét capsanthint eredményezett. Ekkor, ellenőrző kísérlet tanúsága szerint, a capsanthin eltávolítása be volt fejezve,

A lúgmentesre mosott oldatban kolorimeterrel meghatároztuk a carotin mennyiségét, mely a dróg súlyának kb 0.06%-át tette ki. Az oldat és 1 térfogat aether elegyével rázva, 70, majd 90%-os methylalkohol alig színeződött, a sárga festék tehát biztosan *szénhidrogén* (Sorby-Kraus). Észlelhető mennyiségű xanthophyll nincs jelen.

Most a folyadék óvatos besűrítése következett, aminek légritkított tér-

¹ H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. 21, 442 (1873). — G. Kraus, Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Stuttgart. (1872.)

ben, lassú szénsav-áram segélyével, 35° körül kell történnie. A mintegy 50 cm^3 -nyi híg szirup és ugyanannyi szénkéneg elegye nem adott ugyan nyomban csapadékot 300 cm^3 abs. alkohollal, azonban 0° -nál 1-2 napon belül megindult a carotinra jellemző, ritka szép *kristályosodási folyamat*: felcsillámló, fémes fényű táblácskák villogása („Flimmern“). Termelés: pl. 0.3 g pro kg dróg (egy heti állás után, CO_2 -légtérben). Kétszeri átcsapás széndisulfid-alkoholból analízis-tiszta terméket adott és mintegy 40% -nyi veszteséggel járt. Bár az anyalúg carotintartalmát eddig még nem sikerült kristályos alakba hozni, eljárásunk így is a legegyszerűbb carotin-előállításí módszerek közé tartozik, tekintettel a dróg nagy elterjedtségére és olcsóságára.

Tisztítás, összetétel és molekulasúly.

A nyers carotin hamumentes, de kristályalkoholt tartalmaz¹ s az egyik kísérletnél a következő, csupán tájékozódásra szánt összetételt mutatta:

14.36 mg anyag adott:

44.46 mg CO_2 -t és 13.04 mg H_2O -t.

Talált:

84.44% C és 10.16 % H.

E készítményt 45° -nál az éppen szükséges szénkénegben oldottuk. A szűrt folyadék és 5—6 térfogat vízmentes borszesz elegyéből 0° -on, széndioxydban, néhány napon belül mintegy fél gramm festék vált le, amelyből 1%-os petrolaetheres oldatot készítettünk. A petrolaether egy részének óvatos leszívása után, -15° körül *tiszta carotin* kristályosodott ki. A ritkított CO_2 -légtérben, phosphorpentoxyd fölött, súlyállandóságig szárított készítmény elemzése az alábbi eredménnyel járt:

0.1232 g anyag adott:

0.4025 g CO_2 -t és 0.1185 g H_2O -t.

Talált:

89.10% C és 10.76% H. Összeg: 99.86%.

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Számított:

89.48% C és 10.52% H. Összeg: 100.00%.

A molekulasúly meghatározása.

a) *Fagyponcsökkenéssel* benzólban:

($K = 5.12$)

0.1451 g anyag 9.647 g benzólban: $\Delta = 0.154^{\circ}$.

Talált:

$M = 510$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Számított:

$M = 536$.

A daucus carotából nyert festéknél talált:

$M = 520, 500$ és 506 . (H. H. Escher.)²

¹ V. ö. Willstätter és Mieg, l. c. 15. old.

² Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Diss. Zürich (1909).

b) Rast kámforos mikromódszere¹ is alkalmazható carotinra, ha bizonyos módosításokat betartunk. Az eléggé nehéz átvilágítást célszerű villanylámpával kierőszakolni s Gattermann-féle rövidített hőmérőt alkalmazni. Ekkor az anyag és a higanyszál egyszerre figyelhető meg, széles nagyító látóterében. Tekintettel a carotin-kámforolvadék gyors kifehéredésére, csakis hajszálcsőbe zárt, friss eleggyel dolgozhattunk.

7.1 mg anyag 84.7 mg kámforban ($K = 40.0$).

$$A = 6.5^0, 7^0, 7^0, 7.5^0, 6.5^0, 6.5^0.$$

Talált:

$$M = 515, 479, 479, 447, 515, 515, \text{átlag: } 491.$$

$$C_{40}H_{56}. \text{ Számított: } M = 536.$$

Tulajdonságok.

A tiszta paprika-carotin fénylő, vörös táblákból áll. A mikroszkop alatt jellegzetesen csoportosult lapokat látni, ha az átkristályosítás szénkéneg-alkoholból történt. A festék mérsékelten oldódik aetherben (0.1%), elég nehezen forró alkoholokban, könnyen chloroform- és széndisulfidban.

A levegőn a paprika carotinja is kifehéredik és aránylag gyorsan tönkremegy, míg szénsavas légkörben úgy a szilárd festék, mint suspensiója hosszú ideig eltartható. Színerőssége 9–10-szer kisebb, mint a capsanthiné, az összes eddig vizsgált oldószerekben. A carotin oldatait egyébként is könnyű megkülönböztetni az új festékétől, mert az előbbieket sárgásabbak, kevésbé élénkek; csupán a szénkéneges oldat vörös. Jódal a carotin azonnal reagál s adja kénsavval a sötétkék színreakciót. A nem éles olvadáspont 170–172° közt van (korr.).

Spektrum. A mérés rács-spektroskópon történt. (5 mg anyag pro liter abs. aethylalkohol, 10 mm-es rétegben.)

	C a r o t i n	
	levélzöldből (Willstätter és Stoll) ²	paprikából (jelen dolgozat)
I. szalag	492–476	492–476
II. szalag	459–445	460–446

A közölt adatok figyelembevételével, a paprika-, levélzöld- és répa-carotin azonossága kétségtelen.

* * *

Végül hálás köszönetünket nyilváníthatunk az amsterdami tudományos akadémiai *van t'Hoff-Fonds*-nak, valamint az *Országos Magyar Természettudományi Alap*-nak, munkálataink anyagi támogatásáért.

¹ K. Rast, *Berichte d. d. chem. Ges.* 55, 1051 (1922). — *Handb. der biol. Arbeitsmethoden*, Abt. III., Teil A. 754. old. (1924).

² *Unters. über Chlorophyll*, 246. old.

Über das Paprika-Carotin.

Nachdem der gegenwärtige Stand der Carotin-Chemie kurz zusammengefasst wurde, erörtern die Verf. das Problem des Capsicumrots. Aus *Fructi Capsici ann. L.* ist der Hauptfarbstoff Capsanthin isoliert und anderen Ortes beschrieben worden. Aus den Mutterlaugen desselben haben die Verf. einen zweiten, blasseren Farbstoff $C_{40}H_{56}$ erhalten, der nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, Eigenschaften, Spektrum, reines, krystallisiertes Carotin ist, identisch mit dem Pigment der Mohrrübe (*Daucus carota*) und mit einer Komponente des Blattgrüns. Die Ausbeute betrug 0·3 g aus 1 kg reifer Paprika-Fruchthaut.

László Zechmeister und László v. Cholnoky.

Gázok belső surlódásának meghatározása.¹

Plank Jenő-től.

Gázok tisztaságának ellenőrzésénél, vagy sorozatos vizsgálatoknál sokszor kényelmetlenek a szokásos analitikai módszerek. Ezek a nehézségek késztettek egy olyan eljárás kidolgozására, illetőleg készülék szerkesztésére, mely különösen gázok tisztaságának ellenőrzésére vagy két gázból alkotott elegyek (mint pl. methan-aethan, methan-hidrogén, nitrogén-argon stb.) összetételének megállapítására lenne alkalmas. E célt elérjük, ha a gázok belső surlódását, illetőleg sűrűségét határozzuk meg. Szobahőmérsékleten a különböző gázok belső surlódásának abszolút értékei és sűrűségei meglehetősen tág határok közé esnek ($\eta \cdot 10^7 = 900 - 2200$ és $S = 0\cdot069 - 2\cdot5$). A sűrűség két alkatrészi gázelegyeknél az összetétellel arányosan változik, a belső surlódás és összetétel összefüggése nem lineáris, de kísérleti úton könnyen megállapítható. Ha tehát egy gáz (pl. elektrolizissal fejlesztett hidrogén vagy oxigén) tisztasági fokát, vagy egy kétalkatrészi gázelegy összetételét akarjuk megismerni, meghatározzuk a belső surlódást vagy a sűrűséget aszerint, hogy a két gáznak melyik sajátsága mutat nagyobb különbséget.

A belső surlódás meghatározására a transpirációs eljárást, a sűrűség meghatározására a Bunsen-féle kiömlési módszert választottam. Így mindkét meghatározáshoz csekély módosítással ugyanaz a készülék alkalmazható, amennyiben megfigyeljük azt az időt, mely szükséges, hogy egy meghatározott gáztérfogat vékony kapillárison (belső surlódás), vagy nagyon vékony platínalamez apró nyílásán áramlik ki (sűrűség.)

A készüléken (1. ábra) *a* cső a gáz bevezetésére, *b* a gáz befogadására, *c* megfelelő nyomás létesítésére szolgál, *d* arra való, hogy az *a*, *b* és *c* csöveket légbuborékoktól mentesen lehessen higannyal megtölteni. Az I. és III. csap háromágú kapilláris furatú, II. pedig bőnyílású egyszerű csap. A *b* cső a II. csap fölött kb. 2 cm-nyire folytatódik és kónikus kőszőrülettel végződik, melyre csiszolt kónusszal kb. 1 mm nyílású cső illeszkedik. A kőszőrület összeszorítására kis üvegszarvakat készítünk a két csőre, melyeket gummiszalagokkal összefogunk. A *b* csőre még két tetszésszerű magasságban rögzíthető fémgűrűt helyezünk, a higany meniszkusz vizirozására.

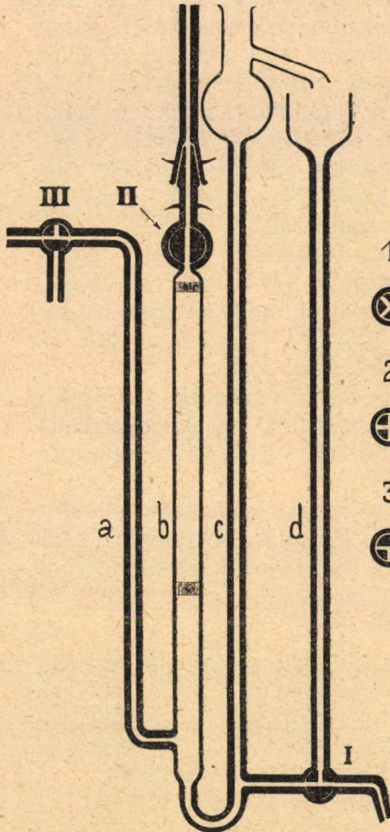
Gondos tisztítás és szárítás után a készüléket tiszta higannyal töltjük meg. Az I. csapot 1. helyzetbe fordítjuk, a *d* végén levő kehelybe higanyt töltünk és a csapot lassan átfordítjuk 2. helyzetbe. A kehelyt úgy kell méretezni, hogy annyi higany férjen bele, amennyi *c* és *d* kapilláris, vala-

¹ Dolgozat a m. kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából, mely az 1924/25. évben a „Tudományt mentő bizottság“ támogatásával készült. — Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1926. évi május hó 25-én tartott 213-ik ülésén.

mint *a* és *b* alsó részeinek megtöltésére elegendő. Most *c* végén levő gömbbe öntünk higanyt és II., majd III. csapot lassan nyitva, megtöltjük az egész készüléket és a csapokat megint elfordítjuk. A vizsgálandó gáz bejuttatása végett *a* cső végét összekötjük a gázt tartalmazó térrel (büretta, gazometer), az I. csapot lassan elfordítjuk 3. helyzetbe és *c*-ből kifolytatjuk a higanyt. Mikor már a higany nivója olyan alacsonyra szállt alá, hogy *a* csőnek *b*-be

való betorkolásával körülbelül egy magasságban van, III. csap elfordításával összeköttetést létesítünk a gáztér és készülék között. Ha a higanyt tovább folytatjuk, akkor a szívóhatás eredményeként a gáz a higanyon keresztül buborékolva, betölti *b* csövet. A *b* csőbe annyi gázt kell bocsátani, míg nem *a* torkolatáig megtelt gázzal. Ekkor gyorsan elfordítjuk I. és III. csapokat, *d* tölcserbe higanyt töltünk, I. csapot 2. helyzetbe fordítjuk el és *c*-t megtöltjük higanyval. Hogy minden mérésnél egyenlő kezdeti nyomással dolgozzunk, a *c* cső végén levő tekét a túlfolyóig megtöltjük higanyval. A higanyoszlopnak megfelelően a *b* csőbe gyűjtött gáz összenyomódik, tehát a higany nivója magasabb lesz. Az első alkalommal úgy rögzítjük a két fémgyűrűt, hogy az egyik lehetőleg közel legyen a II. csaphoz, a másinak alsó szélé pedig néhány mm-rel magasabban álljon, mint a higany felszíne.

Ha egy gáz belső surlódását akarjuk meghatározni, akkor *b* cső végén kónusszal ráilleszthető kapilláris csövet, a forrasztólámpa lángjában meglágyítva, megfelelő hosszú vékony kapillárisra húzzuk ki és úgy helyezzük rá a készülékre.



1. ábra.



2. ábra.

Ha sűrűséget kívánunk meghatározni, akkor kisnyílású platinalemez-kével kell felszerelnünk egy csőtoldalékot. Ezt nagyon egyszerűen lehet elérni, ha fémből kis fejet készítünk és azt piceinnel ráragasztjuk az üvegcsőre (2. ábra). Ez a fémfej két részből áll: az alsó, karimás részből (az üvegcsőre ragasztva) és egy, középen konikusan kivájt lemezből. A lemez belső oldalára nagyon vékony platinafoliát forrasztunk, melyet a közepe táján vékony hegyes tűvel átszúrunk. A nyílásnak nagyon kis méretűnek kell lennie, ezért az átszúrásnál úgy járunk el, hogy üveglapra vékony papirlapot teszünk, erre a fémlmezre a már felforrasztott platinafoliával. Így a tű csak annyira hatolhat be a lemezbe, amilyen vastag a papirlap, tehát csak a tű hegye mehet keresztül. Az így szűrt nyílást még szűkíteni kell, amit úgy

érhetünk el, hogy üveglemezre helyezzük a foliát és csiszolt végű acél-pálcikával óvatosan dörzsölgetjük a lemezt a nyílás körül. A szűkítést addig folytatjuk, mígnem erős fényforrás elé tartva a lemezt, csak gyenge fény-átszűrődést látunk. A fémfej két része közé lágy gummigyűrűt teszünk és három csavarral egymáshoz szorítjuk.

A meghatározásokat e készülékkel úgy végezzük, hogy a *b* csövet, a fent leirt módon, a vizsgálandó gázzal megtöltjük, majd *d* csövön keresztül tiszta száraz higannyal megtöltjük *c* csövet és a gömböt a túlfolyóig. Ezután II. csapot teljesen nyitjuk és figyeljük a higanynivó emelkedését. Mikor a higany felülete az alsó fémggyűrűhöz ér, elindítunk egy másodpercórát és megállapítjuk, mennyi idő alatt emelkedik a higany a felső fémggyűrűig. Ha a vizsgálandó gáz kiömléséhez szükséges időt megállapítottuk, akkor ugyanígy meghatározzuk az összehasonlításhoz választott gáz (levegő) kiömlési idejét. Vékony platinalemmez nyílásán kiömlő gázok kiömlési időinek négyzetei úgy aránylanak, mint a gázok sűrűségei, vékony kapillárison kiömlő gázok kiömlési ideje pedig a gázok belső surlódásával arányosak.

Ha az összehasonlításhoz választott gáz sűrűségét, illetőleg belső surlódását egységnek vesszük, megkapjuk a vizsgált gáz relativ sűrűségét, illetőleg transzpirációs koeficiensét. Úgy is járhatunk el, hogy az összehasonlító gáz abszolút belső surlódását vesszük a számítás alapjául, amikor az eredmény a vizsgált gázra vonatkozólag abszolút érték lesz.

Úgy a sűrűség, mint a belső surlódás értékei függetlenek a nyomástól, feltéve, hogy egyenlő kezdeti nyomást alkalmaztunk az összehasonlító méréseknél. A temperaturával változnak az értékek, ezért az összetartozó méréseket közvetlenül egymásután kell elvégezni.

A készülék használhatóságának és a mérések pontosságának ellenőrzésére nagyon tisztán előállított gázok sűrűségét és belső surlódását határoztam meg. Mint összehasonlító gázt száraz, széndioxidmentes levegőt használtam.

I. Sűrűségmérések.

<i>Hidrogén</i> : 65·2 mp	Levegő: 246·6 mp	<i>Széndioxid</i> : 307·4 mp	Levegő: 24·2 mp
65·6 mp	246·6 mp	307·2 mp	248·4 mp
64·8 mp	245·8 mp	307·2 mp	248·6 mp
65·2 mp	246·6 mp		
K. é.: 65·2 mp	246·4 mp	K. é.: 307·3 mp	248·4 mp
Sűrűség (lev = 1) = 0·07001		Sűrűség (lev = 1) = 1·5304	
[Irodalom szerint: 0·06960].		[Irodalom szerint: 1·52904].	

<i>Methyl-</i>		<i>Methan</i> : 181·8 mp	Levegő: 244·4 mp
<i>chlorid</i> : 326·4 mp	Levegő: 244·2 mp	181·8 mp	244·4 mp
326·4 mp	244·8 mp	181·8 mp	244·4 mp
326·2 mp	244·6 mp		
K. é.: 326·3 mp	244·5 mp	K. é.: 181·8 mp	244·4 mp
Sűrűség (lev = 1) = 1·7811		Sűrűség (lev = 1) = 0·5533	
[Irodalom szerint: 1·7825].		[Irodalom szerint: 0·55297—0·5539].	

<i>Oxigén</i> : ¹ 399·2 mp	Levegő: 378·8 mp
399·0 mp	379·0 mp
399·2 mp	379·0 mp
K. é.: 399·1 mp	378·9 mp
Sűrűség (lev = 1) = 1·1095	
[Irodalom szerint: 1·10529].	

¹ Ezekhez a mérésekhez kisebb nyílású platinalemezkét használtam.

II. Belső surlódás mérése.

<i>Hidrogén:</i>	158·4 mp	Levegő:	332·6 mp	$t = 23\text{ C}^0$
	158·4 mp		332·4 mp	
	158·6 mp		332·2 mp	
	158·4 mp		332·2 mp	
K. é.:	158·5 mp		332·3 mp	

Transpirációs coeff. (lev = 1) = 0·4769
Abs. érték $\eta \cdot 10^7 = 870$ (lev = 1824).

<i>Oxygén:*</i>	I. kap.	II. kap.	Levegő	I. kap.	II. kap.	$t = 17·8\text{ C}^0$
	788·4 mp	404·2 mp		705·2 mp	360·4 mp	
	778·0 mp	404·2 mp		705·2 mp	360·2 mp	
	788·2 mp	404·2 mp		705·6 mp	361·0 mp	
K. é.:	788·2 mp	404·2 mp		705·3 mp	360·5 mp	

Transpirációs coeff. (lev = 1) = I. = 1·117 II. = 1·121
Abs. ért.: $\eta \cdot 10^7 = 2036$ és 2042.

<i>Széndioxid:*</i>	I. kap.	II. kap.	Levegő	I. kap.	II. kap.	$t = 21·9\text{ C}^0$
	579·6 mp	296·6 mp		705·0 mp	361·8 mp	
	579·4 mp	296·8 mp		705·4 mp	361·8 mp	
	579·0 mp	296·6 mp		705·0 mp	361·8 mp	
K. é.:	579·3 mp	296·6 mp		705·1 mp	361·8 mp	

Transp. coeff. (lev = 1) = 0·8216 és 0·8198
Abs. érték: $\eta \cdot 10^7 = 1494$ és 1491.

<i>Methylchlorid:*</i>	I. kap.	II. kap.	Levegő	I. kap.	II. kap.	$t = 16·5\text{ C}^0$
	412·4 mp	211·2 mp		699·6 mp	357·8 mp	
	412·4 mp	211·0 mp		699·8 mp	357·8 mp	
	412·6 mp	211·4 mp		699·4 mp	358·0 mp	
	412·8 mp	—		700·0 mp	—	
K. é.:	412·5 mp	211·2 mp		699·7 mp	357·9 mp	

Transp. coeff. (lev = 1) = 0·5895 és 0·5901
Abs. ért.: $\eta \cdot 10^7 = 1056$ és 1057.

<i>Methan:*</i>	I. kap.	II. kap.	Levegő	I. kap.	II. kap.	$t = 24\text{ C}^0$
	394·6 mp	200·2 mp		651·0 mp	329·6 mp	
	393·8 mp	200·0 mp		650·8 mp	329·6 mp	
	393·8 mp	200·2 mp		650·8 mp	329·6 mp	
K. é.:	394·1 mp	200·1 mp		650·9 mp	329·6 mp	

Transp. coeff. (lev = 1) = 0·6054 és 0·6070
Abs. érték: $\eta \cdot 10^7 = 1107·3$ és 1110·1

* Két különböző méretű kapillárrissal végzett mérések.

A gázok belső surlódásának abszolút értékeit úgy számítottam ki, hogy a Millikan¹-féle képlet

$$\eta_t = 0\cdot000\cdot18240 - 0\cdot000\cdot000493 (23 - t)$$

alapján a levegő belső surlódási értékéhez jutottam, ebből és a kiömlési idők viszonyából kiszámítottam a keresett értéket.

A fenti adatok mellé nem írtam az irodalmi adatokat, mert azok meg lehetőségen eltérnek egymástól, pl. széndioxid belső surlódására 15⁰-on

¹ Ann. d. Physik. [4] 41. 763 (1923).

1464 · 10⁻⁷ és 1520 · 10⁻⁷ között változó értékek találhatók. A meghatározásaimnál kapott eredmények az eddig ismert értékekhez nagyon hasonlók és készülékemmel mindig azonos értékeket kaptam. Ezek az eredmények tehát azt mutatják, hogy a mérési módszer elég pontos és gázelemzéssel kapcsolatos alkalmazva teljesen kielégítő pontosságú. Ezért két gázból álló elegy százalékos összetételének meghatározására, illetőleg a készüléknek ilyen célra való használhatóságát próbáltam ki.

Nagyon gondosan tisztított hidrogén és metánból különböző összetételű elegyeket készítettem és meghatároztam ezen elegyek belső surlódását.

I. elegy	--- ---	19 % H ₂	+ 81 % CH ₄
II. „	--- ---	34·4 % H ₂	+ 65·6 % CH ₄
III. „	--- ---	56·9 % H ₂	+ 43·1 % CH ₄
IV. „	--- ---	78·4 % H ₂	+ 21·6 % CH ₄

	Kiömlési idő	Transp. coeff.
Levegő	681 mp	1·0
H ₂	323 mp	0·4743
CH ₄	413·4 mp	0·6070
I.	392·8 mp	0·5768
II.	378·0 mp	0·5551
III.	357·2 mp	0·5247
IV.	338·4 mp	0·4968

Ezen adatokból (százalékos összetétel és transp. coeff.) görbét szerkesztettem, mely kevésbé tér el az egyenestől és egészen szabályos lefolyású.

Egy további méréssel az előbb szerkesztett görbét ellenőriztem. Készítettem egy pontosan 45 % H₂ és 55 % CH₄-ből álló gázelegyet és azzal is végeztem transpirációs mérést. A kiömléshez szükséges idő volt 368·2 mp és az elegy transpirációs koefficiense ennek folytán 0·5406, amely számérték pontosan beleesik a görbébe.

A készülék és eljárás előnye, hogy csekély változtatással úgy a sűrűség, mint a belső surlódás meghatározható. Az eredmény elég pontos, hogy gázelemzéssel kapcsolatosan vagy ahelyett használhassuk. A belső surlódás meghatározásával csak két gázból álló elegyek összetételét lehet megállapítani, a sűrűség alapján azonban még három gáz esetén is kellő eredményhez juthatunk. Pl. egy nitrogénből, metánból és aethánból álló gázelegy esetében meghatározzuk az elegy sűrűségét, azután elégetjük a metánt és aethánt, miáltal megismerjük a nitrogén mennyiségét. E két adatról, segítségül véve a levegő litersúlyát és a nitrogén sűrűségét, kiszámíthatjuk a metán és aethán viszonylagos mennyiségét is.

Bestimmung der inneren Reibung von Gasen.

Es wird ein einfacher Apparat (Abb. 1) beschrieben, mit welchem die innere Reibung der Gase bestimmt werden kann, um daraus auf die Zusammensetzung binärer Gasgemische oder auf die Reinheit erzeugter Gase zu folgern. Kleine Gas-mengen strömen durch eine sehr enge, vor dem Gebläse ausgezogene Kapillare, wobei die Ausströmungszeit bestimmt wird. Das Verhältnis der Ausströmungszeiten der Luft (oder anderer Vergleichsgase) und des untersuchten Gases ergibt den Transpirationskoeffizienten.

Liegen die Transpirationskoeffizienten der beiden Gase nahe, so kann man an Stelle der Glaskapillare einen kleinen Metallkopf (Abb. 2) aufsetzen, auf welchem

eine sehr dünne Platinfolie mit sehr feinem Loche, aufgelötet wird. So ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit demselben Apparate möglich.

Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen, dass mit dieser Einrichtung die Transpirationskoeffizienten, sowie die spez. Gewichte schnell und pünktlich bestimmt werden können, somit die Untersuchung von binären Gasgemischen leicht möglich ist.

Dr. Eugen Plank.

Adatok a borkősav és a káliumhydrotartarat acidimetriás meghatározásához.¹

Endrédy Endré-től.

Mohr² könyvében említi, hogy a borkősavat és a káliumhydrotartarat lakmusszal, rosolsavval vagy phenolphtaleinnel indikálva, pontosan lehet titrálni.

A kérdéssel részletesebben A. Bayer³ foglalkozott, aki n/20 nátronlúggal, phenolphtaleinnel indikálva titrálta s a lúg titerét tiszta káliumhydrotartarral állította be.

P. Degener⁴ a szerves oxysavak titrálásával foglalkozva, az találta, hogy lakmusszal indikálva az átmenet a neutrális pontnál fekszik, ellenben phenolphtaleinnel indikálva, a számítottnál több, 100 helyett 101 cm³ n/10 lúg fogy. Ezt a jelenséget azzal indokolja, hogy forró oldatban az alkohol-hydroxylok is fogyasztanak lúgot. Ugyancsak ő mondja, hogy frissen 100^o-on szárított borkősav hidegen oldva aciditásának csak 60, melegen 90^o-át mutatja és a teljes aciditás csak forralás után mutatkozik. Ezt azzal indokolja, hogy „súlyvesztéség nélküli belső anhydrid“ keletkezik.

Carles⁵ egyik dolgozatában phenolphtaleint, későbbi munkáiban⁶ a lakmusszal való „Tüpfelprobe“-t ajánlja. Ugyancsak Carles-ra való hivatkozással lakmuspapirost ajánl Ordonneau⁷ is.

Heczko⁸ lakmuspapiros helyett lakmusztinkturát használt. Winkler Lajos⁹ káliummeghatározásánál¹⁰ melegen, kis térfogatban titrálta, indikátorul phenolphtaleint használt s a lúg titerének beállítására káliumhydrotartarat ajánl.

Mikor Winkler módszerével kálium-meghatározásokat végeztem, feltűntek az irodalomban található eltérő adatok az indikátor minőségét illetőleg. Minthogy ez a módszer szempontjából igen lényeges, szükségesnek látszott e kérdés tisztázása.

Bár a lakmusztinktúra az irodalmi adatok alapján jól indikálna, az átmenet megítélése, különösen mesterséges világításnál, ilyen híg (n/10) lúg esetében és forró oldatban, gyakorlott szemet igényel. A phenolphtalein hirtelen változtatja színét, de az irodalmi adatok alapján „relatív indikátor“,

¹ Közlemény a m. kir. Földtani Intézet kémiai laboratóriumából. Igazgató: báró Nopcsa Ferenc dr.

² Mohr, Titrirmethoden V. kiad. 18/7.

³ A. Bayer: Chem Ztg. 1893. p. 680.

⁴ P. Degener: C. B. 1897. II. p. 936.

⁵ Carles: C. B. 1906. I. 967.

⁶ Carles: Z. f. anal. Chem. 1909. 48. 459.

⁷ Ordonneau: Bull. soc. chim. France 50. (4. Série) 7. 1034.

⁸ Heczko: 2. f. anal. Chem. 50. 12. 1911.

⁹ L. W. Winkler: Lunge: Chem. techn. Unt. Meth. I. p. 541.

¹⁰ L. W. Winkler: Lunge: Chem. techn. Unt. Meth. I. p. 539.

t. i. a lúgot azonos körülmények között tiszta káliumhydrotartaratra kell beállítani.

Ezeket elkerülendő, olyan indikátort kellett használni, amely jó átmenetet ad és színváltozása a „neutrális pont“ ($H^+ = 10^{-7}$) közelében fekszik. Ilyen indikátor volna az alizarin, amely forró oldatban is éles színváltozást mutat, de fémcsészében való titrálás a munkát kényelmetlenné és bizonytalanná teszi. Szóba jöhet még két indikátor: a p-dimethylamidoazobenzol-o-carbonsav („methylvörös“, $H^+ = 10^{-6}$), amelynek alkalmazásával Lehmann és Wolff¹ szerint közepes erősségű savakat (oxalsav, pikrinsav) jól lehet titrálni; és az először Sørensen és Palitzsch² által ajánlott, majd Bosshard és Huggenberg³ által alkalmazott α -naphtolphtalein. A methylvörös hasznavehetetlennek bizonyult, mert 1—2 cm³ lúgon át húzódo folytonos átmenetet adott.

Nagyon jónak bizonyult az α -naphtolphtalein. Az átmenet nagyon éles, amellet még túltitrálni is nehéz; mert az indikátor erősen savanyú közegben szintelen, a neutrális ponthoz közeledve vöröses, majd vöröses-sárga színt ölt; kb. 0.01 cm³ n/10 lúggal az átcsapás előtt intenzív vöröses-sárga, majd ezen az intervallumon belül zöldre változtatja színét. Ha 0.01—0.02 cm³ n/10 lúggal túltitrálunk, intenzív kékeszöld színt ölt. Ez az átmenet lámpafénynél és forró oldatban is jól megfigyelhető. Sajnos, a forrás hőmérsékletén ez az indikátor is „relativnak“ bizonyult. Szénsavra természetesen szintén érzékeny, ezért lényeges kérdés volt a carbonatmentes lúg. Barytvizet nem akartam használni, tehát Sørensen⁴ előírása szerint praktikusán carbonatmentes lúgot készítettem, s a kész oldathoz kevés barytvizet adtam. 1—2 napi ülepedés után az oldat teljesen carbonatmentes volt.

A szénsav távoltartására gondosan ügyeltem s vagy forrás közben, vagy pedig a szobahőmérsékleten való titrálásoknál gondosan kifőzött vízzel és oldatokkal dolgoztam.

Az eredmények összehasonlítása szempontjából fontos volt a titrált folyadék térfogata, mely a borkősav-, illetve káliumhydrotartaroldat töménysége szerint 60—100 cm³ között változott, de egy-egy sorozaton belül ugyanaz maradt.

A kísérletekhez átkristályosított, 100⁰-on súlyállandóságig szárított borkősavat és káliumhydrotartaratot használtam.

Az indikátorok közül a lakmusztinktúra Kubel-Tiemann szerint készült „Grübler“ készítmény volt, a phenolphtaleinből 1%-os alkoholos oldatot, a thymolphtaleinből és az α -naphtolphtaleinből 0.1 g indikátornak 100 cm³ vízben + 150 cm³ alkoholban való oldatát használtam (Michaelis).⁵ A borkősavval 3, a káliumhydrotartarattal 2 kísérletsorozatot végeztem.

Az első sorozatban az oldatot felforraltam s a lángtól levéve, csaknem az összes lúgot gyorsan belesurgattam, s csak az utolsó 1—2 csepp lúgot adtam hozzá állandó forrás közben. A titrálásokat előzőleg kigőzölt lombikokban végeztem. A forrás egyenletessé tétele céljából kiizzított durva horzsakőport

¹ Lehmann und Wolff: Arch. d. Pharmazie: 255. 113. 1917.

² Sørensen und Palitzsch: Biochem. Zeitschr. 24. 381. 1910.

³ Bosshard u. Huggenberg: Z. f. angew. Chem. 27. 11. 456. 1914.

⁴ Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. 1914, p. 172.

⁵ Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. 1914. p. 178.

használtam. Az eredmények az első táblázatban láthatók. Amint ezekből kitűnik, a lakmusz a kísérleti hibák határán belül jól jelzett, a többiek átmeneti pontjuk ($H^+ = 10^{-8}$, 10^{-9} , 10^{-10}) arányában későn jeleznek.

A második kísérletsorozatban az oldatot kiforraltam, gyorsan lehűtöttem és hidegen titráltam. Itt eltérések nem mutatkoztak.

1. táblázat.

T = 100°

Lemért borkősav = 4·8714 g (1) → 1000 cm³-re
 „ „ = 2·7628 „ (2) → 1000 cm³-re

Oldat	Fogy n/10 lóg cm ³	Talált H ₂ C ₄ H ₃ O ₆ g	Középérték g	Számított H ₂ C ₄ H ₃ O ₆ g	Differencia mg	Tér- fogat cm ³	Indikátor	
(1) 50 cm ³	32·46 32·44	0·2436 0·2434	0·2435	0·2436	— 0·1	100	lakmusz 5 csepp	
(2) 25 cm ³	9·19 9·19 9·19 9·19	0·0690 0·0690 0·0690 0·0690	0·0690	0·0691	— 0·1	60		
(1) 50 cm ³	32·50 32·51	0·2438 0·2439	0·2438·5	0·2436	+ 0·25	100		α-naphtol- phtaleïn 1 cm ³
(2) 25 cm ³	9·27 9·27 9·27 9·27	0·0695 0·0695 0·0695 0·0695	0·0695	0·0691	+ 0·4	60		
(1) 50 cm ³	32·54 32·52	0·2442 0·2440	0·2441	0·2436	+ 0·5	100	phenol- phtaleïn 0·4 cm ³	
(2) 25 cm ³	9·29 9·28 9·27 9·29	0·0697 0·0696 0·0695 0·0697	0·0696	0·0691	+ 0·5	60		
(1) 50 cm ³	32·66 32·63	0·2450 0·2448	0·2449	0·2436	+ 1·3	100		thymol- phtaleïn 1 cm ³
(2) 25 cm ³	9·35 9·31 9·32 9·32	0·0707 0·0698 0·0699 0·0699	0·0701	0·0691	+ 1·0	60		

Hogy a szénsav által okozható hibát kiderítsem, egy harmadik sorozatban kiforralt vízzel készített és 48 óráig állott oldatokat hidegen titráltam. Itt a lakmusznál az eltérés lényegtelen, ellenben a többinél az oldat térfogatával arányos volt.

A káliumhydrotartaratot egyik sorozatban forrón titráltam, a borkősavnál megadott körülmények között. A másik sorozatban szintén forrón titráltam, de nem törzsoldatból dolgoztam, hanem az egyes részleteket külön-külön mértem le. Az eredmények a borkősavnál nyertekhez hasonlóak.

Az eredmények arra mutatnak, hogy lakmusszal indikálva helyes értékeket kapunk. Ellenben a többi indikátor alkalmazása esetén az eredmények forró oldatban magasabbak a számított értékeknél. A kísérletek alapján nem

2. táblázat.

T = 20°

Lemért borkősav = 4.5836 g → 1000 cm³-re

Oldat	Fogy n/10 lűg cm ³	Talált H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ g	Középérték g	Számított H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ g	Differencia mg	Tér- fogát cm ³	Indikátor
50 cm ³	30.51 30.54 30.53	0.2289 0.2291 0.2291	0.2291	0.2292	- 0.1	100	lakmusz 5 csepp
50 cm ³	30.56 30.56 30.58	0.2293 0.2293 0.2294	0.2293	0.2292	+ 0.1	100	α-naphtol- phtalein, 0.4 cm ³
50 cm ³	30.56 30.56 30.56	0.2293 0.2293 0.2293	0.2293	0.2292	+ 0.1	100	phenol- phtalein 0.4 cm ³

3. táblázat.

T = 20°

Lemért borkősav = 4.5836 g → 1000 cm³-re

Oldat	Fogy n/10 lűg cm ³	Talált H ₂ . C ₄ H ₄ O ₆ g	Középérték g	Számított H ₂ . C ₄ H ₄ O ₆ g	Differencia mg	Tér- fogát cm ³	Indikátor
50 cm ³	30.56 30.59	0.2293 0.2295	0.2294	0.2292	+ 0.2	100	lakmusz 5 csepp
50 cm ³	30.65 30.67	0.2300 0.2301	0.2301	0.2292	+ 0.9	100	α-naphtol- phtalein 1 cm ³
25 cm ³	15.31 15.32	0.1149 0.1149	0.1149	0.1146	+ 0.3	60	
50 cm ³	30.67 30.67	0.2301 0.2301	0.2301	0.2292	+ 0.9	100	phenol- phtalein 0.4 cm ³
25 cm ³	15.32 15.33	0.1149 0.1150	0.1149	0.1146	+ 0.3	60	

látszik valószínűnek Degener¹ feltevése a lűgtöbbletet illetőleg, mert a hiba nem a borkősav mennyiségével arányos, hanem adott körülmények között állandó; középértékben 0.6 mg borkősav illetve KHC₄H₄O₆ többlet adódott α-naphtolphtalein, 0.7 mg többlet phenolphtalein és 1.3 mg többlet thymolphtalein alkalmazása esetén.

¹ Degener: loc. cit.

A hiba valószínűleg az indikátorokban rejlik. Emellett az a megállapított tény is szól, hogy forrón a phenolphtalein túlkorán csap át vörösből színtelenbe. Ez a magyarázat kielégítő volna, ha a lúg titerét nem ugyan-

4. táblázat.

T = 100°

Lemért $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 3.6791 \text{ g} \rightarrow (1) 1000 \text{ cm}^3\text{-re}$ „ $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 1.7004 \text{ g} \rightarrow (2) 1000 \text{ cm}^3\text{-re}$

Oidat	Fogy n_{10} lúg cm^3	Talált $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ g	Középtérték g	Számított $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ g	Differencia mg	Tér- fogát cm^3	Indikátor	
(1) 25 cm^3	4.89	0.0921	0.0922	0.0920	+ 0.2	60	lakmusz 5 csepp	
	4.89	0.0921						
	4.90	0.0923						
	4.90	0.0923						
(2) 25 cm^3	2.26	0.0425	0.0425	0.0425	\pm 0.0	60		
	2.26	0.0425						
(1) 25 cm^3	4.93	0.0928	0.0928	0.0920	+ 0.8	60		α -naphtol- phtalein 1 cm^3
	4.94	0.0929						
	4.93	0.0928						
	4.94	0.0929						
	4.94	0.0929						
	4.93	0.0928						
	4.92	0.0927						
(2) 25 cm^3	2.29	0.0431	0.0431	0.0425	+ 0.6	60		
	2.29	0.0431						
(1) 25 cm^3	4.93	0.0928	0.0929	0.0920	+ 0.9	60	phenol- phtalein 0.4 cm^3	
	4.93	0.0928						
	4.93	0.0928						
	4.93	0.0928						
	4.94	0.0929						
	4.95	0.0931						
	4.94	0.0929						
(2) 25 cm^3	2.29	0.0431	0.0431	0.0425	+ 0.6	60		
	2.29	0.0431						
(1) 25 cm^3	4.97	0.0935	0.0936	0.0920	+ 1.6	60		thymol- phtalein cm^3
	4.98	0.0937						

azon körülmények között határozta meg, t. i. ezáltal a neutrális pont átlépésével elkövetett hiba a phenolphtalein átváltozási pontjáig ($\text{H}^+ - 10^{-8}$) kompenzálva van. Lehetséges, hogy ú. n. pufferhatás az egész jelenség oka, de lehet az is, hogy a phenolphtalein és a borkősav között valamilyen reakció megy végbe. Mindenesetre a kérdést csak lépésről-lépésre való elektrometriás titrálással lehet tisztázni.

Természetesen ugyanez a lehetőség forog fenn az α -naphtolphtalein és a thymolphtalein esetében is.

A kísérleti eredmények tehát azt mutatják, hogy hidegen mind a három indikátor (mert thymolphtaleint csak összehasonlítás céljából alkalmaztam) megfelel, míg forró oldatban csak lakmusszal lehet dolgozni.

5. táblázat.

T = 100°

Fogy n/10 lúg cm ³	Talált KHC ₄ H ₄ O ₆	Számított KHC ₄ H ₄ O ₆	Differencia mg	Térfogat cm ³	Indikátor
10·72	0·2016	0·2012	+ 0·4	100	α-naphtol- phtalein ·1 cm ³
24·98	0·4701	0·4696	+ 0·5		
15·83	0·2979	0·2975	+ 0·4		
11·64	0·2190	0·2188	+ 0·2	100	phenol- phtalein 0·4 cm ³
10·06	0·1892	0·1885	+ 0·7		
11·76	0·2213	0·2208	+ 0·5		
15·85	0·2983	0·2970	+ 1·3		

Még komplikáltabbak természetesen a viszonyok a magasabb organikus oxysavaknál (citromsav).

* * *

Dolgozatom végén hálás köszönetemet fejezem ki dr. Emszt Kálmán fővegyszár úrnak jóakarató támogatásáért.

Beiträge zur acidimetrischen Bestimmung der Weinsäure und des Weinstein.

Es wurde hauptsächlich die Frage des Indikators untersucht. Als Indikatoren wurden Methylrot, Lacmus, Naphtolphtalein und Thymolphtalein angewandt. Die Ergebnisse zeigen, dass Methylrot als Indikator weder in der Hitze, noch in der Kälte brauchbar ist; Lacmus, Phenolphtalein und Naphtolphtalein sind in der Kälte gut brauchbar, in der Hitze aber verwende man ausschliesslich Lacmus. Die Behauptung Degener's, es sei der Mehrverbrauch an Lauge durch die als Säuren funktionierende alkoholischen Hydroxylgruppen verursacht, konnte nicht bestätigt werden. Die Ursache der Abweichungen liegt in dem Verhalten der Indikatoren.

A. Endrédy.

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, akik 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 egyenazok.

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, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó *rendes tagjának* adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Írta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műgyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műgyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,
bolti ára 10 pengő.

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,
bolti ára 12 pengő.

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
VARGA JÓZSEF
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1926. NOVEMBER—DECEMBER

XXXII. ÉVFOLYAM. 11—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1927.

TARTALOM.

	Oldal
<i>Mauthner Nándor</i> dr.: Az oxidivarin szintézise	113
— Synthese des Oxydivarins	116
<i>Mauthner Nándor</i> dr.: Az iridinsav szintézise	117
— Synthese der Iridinsäure	122
<i>Millner Tivadar</i> dr.: A szénoxid photochemiai oxidációja	122
— Photochemische Oxidation des Kohlenoxids	125
Tudósítás a szakosztály üléseiről	125
Könyvismertetés	126
Sajtóhibakiigazítás	127

Cimlap és tartalom a XXXII. évfolyamhoz.

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.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXII. KÖTET.

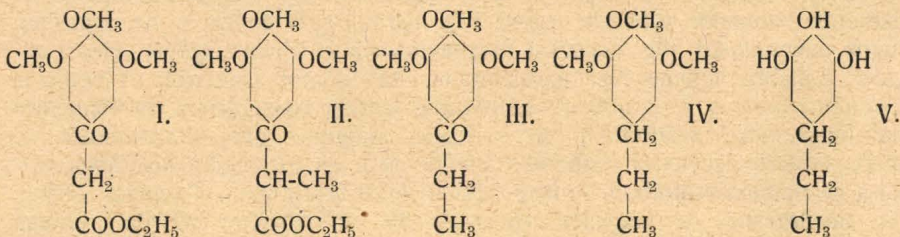
1926. NOVEMBER—DECEMBER

11—12 FÜZET.

Az oxidivarin szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Egynehány évvel ezelőtt Man z o N a k a o² a Ramalina diracerata-ból egy új phenolt különített el, melyet oxidivarinnak nevezett el. A vegyület methilezése és ezt követő oxidációjakor trymethylgallussav képződik. E viselkedése alapján a vegyületet 3,4,5-trioxi-1-propylbenzolnak (V) tartja.



Nem régen ismertetem³ a divarin szintézisét, melyet Hesse az Evernia divarikatából különített el. E vegyület szerkezetbeli hasonlatossága az oxidivarinnal arra indított, hogy az oxidivarin szintézisét megkíséreljem. *Kiindulási anyag gyanánt* a régebben általam előállított⁴ 3,4,5-trimethoxybenzoylacetestert (I) választottam. E vegyület trimethylgallussavesternek ecetesterrel való kondenzációja útján képződik nátrium jelenlétében. Ez utóbbi vegyület alkylézésekor nátriummethyláttal és jódmethyllel a 3,4,5-trimethoxybenzoylmethylacetestert nyerjünk (II). Az esternek híg kénsavval ketonra való bomlása útján a 3,4,5-trimethoxyphenylaethylketon képződött (III). E ketonnak redukciójakor Clemmensen módszere szerint a 3,4,5-trimethoxy-1-propylbenzol (IV) állott elő. Ez utóbbi aethernek jódhidrogénsavval való hevítésekor az alkylgyökök kiválnak és a 3,4,5-trioxy 1-propylbenzolt nyerjük (V), mely összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az oxidivarinnal. E szintézis így az oxidivarin szerkezetét mint 3,4,5-trioxi-1-propylbenzolt állapította meg. Az oxidivarin szerkezete így igen nagy hasonlatosságot mutat két előzőleg már általam szintézis útján előállított

¹ A budapesti Pázmány Péter tudományegyetem II. számú chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1926. évi október hó 26-án tartott 214-ik ülésén.

² Journ. Pharm. Soc. Japán 1923. Nr. 496, 29-38 Centr. 1925. II. 1768.

³ Journ für prakt. Chemie [2] 108, 275.

⁴ Journ. für prakt. Chemie [2] 82, 275. Math. és Term. Értesítő 29. kötet 40 l. (1911).

növényi anyaggal mint az elemicinnel¹ (3,4,5-trimethoxy-1-allylbenzol) és a pikamarral² 3,5-dimethoxy-4-oxy-1-allylbenzol.

Kísérleti rész.

3,4,5-trimethoxy-phenylaethylketon.

E vegyület előállításához szükséges trimethylgallussavat előírásom³ szerint nyertem. A savból methylalkohol és sósavgáz segélyével előállított ester 767 mm nyomás alatt 297—298 C°-on destillál át és így a Will⁴ által megadott forrpon (274—275 C°) túlalacsony. A 3,4,5-trimethoxybenzoylacetester régebben általam megadott előállítását⁵ most lényegesen megjavítottam.

64 g trimethylgallussavmethylestert, 25·2 g ecetsavaethylestert és 6·5 g fonallá sajtolt natriumot 8 óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdön hevítettem. A reakció bevezetésére 2 cm³ tömény methylalkoholt adtam az elegyhez. A kihűlt reakciókeverékhez 500 cm³ vízzel félóra hosszat ráztam, miközben a trimethoxybenzoylacetester feloldódik. Ezután a reakcióelegyet aetherrel összerázva a lúgos oldatot hűtés közben megsavanyítottam. Az aetheres kivonatot többször egész híg nátronlúggal átrázzuk. Az egyesített lúgos kivonatokot híg sósavval megsavanyítva a trimethoxybenzoylacetestsav-ester fentebbi főtömegével egyesítettem. Az oldatot aetherrel, az aetheres kivonatot tömény káliumbikarbonáttal kétszer összeráztam és vízmentes nátriumsulfáttal szárítottam. Az oldószer lepárlása után visszamaradt trimethoxybenzoylacetester mihamar megdermedt és ezt alábbi kísérletek céljaira vacuumexsiccatorban tömény kénsav felett szárítottam. Termelés 30·5 g. Az alkylzéshez a vegyület 15 g-ját 30 cm³ tömény aethylalkoholban oldottam és hűtés közben 1·4 g nátrium 30 cm³ alkoholos oldatával elegyíttem. Ezután 30 cm³ alkoholban oldott 40 g jódmethyllel elegyítve 8 óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdön hevítettem. A reakcióelegyet vízzel elegyíttem és aetherrel kioldottam. Az oldószer lepárlása után visszamaradó olajat 13 óra hosszat 200 cm³ 25⁰/₀-os kénsavval visszafolyó hűtővel hevítettem. A reakcióelegyet ezután aetherrel kioldottam, az aetheres oldatot kétszer híg nátronlúggal majd nátriumthiosulfáttal mostam és chlór-cálciummal szárítottam ki. Az oldószer lepárlása után visszamaradó olaj-szerű terméket frakcionálva desztilláltam, miközben a keton 11 mm nyomás alatt 177—178 C°-on átdesztillál. 30 g trimethoxybenzoylacetesterből 16·5 ketont nyertem. A keton további tisztítása céljából ligroinból kristályosítottam át, amikor szintelen tűkben válik ki, amelyek 51—52 C°-on olvadnak.

22,170 mg anyag adott:

52,270 mg CO₂-t és 14,845 mg H₂O-t.

A C₁₂H₁₆O₄ képlet alapján számított értékek:

C = 64·28%, H = 7·14%

¹ Ann. der Chemie 414, 250 (1017) Math. és Term. Értesítő 35. kötet 683.

² Journ. für prakt. Chemie 101, 1 (1920), Magy. Chem. F. 27. köt. 55. 1.

³ Organic Synthesis Vol. 6 New-York 1926.

⁴ Will Ber. 21,2022 (1888).

⁵ loc. cit.

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 64.27\%, H = 7.44\%$$

A keton könnyen oldódik alkoholban, benzolban és jégecetben, úgyszintén ligroinban és petróleumaetherben.

A keton további jellemzése céljából a p. nitrophenylhydrazonját állítottam elő.

1 g ketont feloldottam 20 cm³ 50%-os ecetsavban és 1 g p. nitrophenilhydrazin ecetsavas oldatát elegyítettem hozzá. Rövid hevítés után a hydrazon kiválik, melyet alkoholból kristályosítottam át. A vegyület vörös tűkben válik ki, 182—183 C^o-on olvad.

6.730 mg anyag adott:

$$0.735 \text{ cm}^3 \text{ nitrogént (706 mm, 21}^{\circ}\text{)}$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 11.46\%$$

A C₁₈H₂₁O₅N₃ képlet alapján a számított érték:

$$N = 11.69\%$$

A hydrazon könnyen oldódik meleg benzolban, alkoholban és jégecetben; meleg ligroinban oldhatatlan.

3,4,5-trimethoxy-1-propylbenzol.

A fentebbi keton redukciójára a vegyület 27.5 g-ját, 137 g amalgamozott cinkkel és 420 cm³ sósavval (1 rész tömény sósav + 1 rész víz) 8 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Ez idő alatt még 210 cm³ tömény sósavat adagoltam a reakcióelegyhez; ezután a lombik tartalmát többször aetherrel kioldottam, az aetheres oldatot híg nátronlúggal mostam és chlór-calciummal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó olajat frakcionálva desztilláltam, miközben a középső frakció 11 mm nyomás alatt 143—144 C^o-on megy át.¹ Termelés 8 g. Ezenkívül még egy-néhány gramm súlyu előpárlat megy át és a lombikban egy magasabb forrponú anyag marad vissza. E termékek közelebbi vizsgálatával nem foglalkoztam.

19,300 mg anyag adott:

$$48,425 \text{ mg CO}_2 \text{ és } 14,730 \text{ mg H}_2\text{O-t.}$$

A C₁₂H₁₈O₃ képlet alapján a számított értékek:

$$C = 68.57\%, H = 8.57\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 68.39\%, H = 8.47\%$$

Szintelen olaj, amely könnyen oldódik alkoholban és aetherben.

¹ Will, Ber. 21, 20 25 (1888); Sonn u. Scheffler, Ber. 57, 961 (1924).

3,4,5-trioxy-1-propylbenzol. (Oxidivarin.)

3 g 3,4,5-trimethoxy-1-propylbenzolt 30 cm³ tömény jóddihidrogénsavval (1·96) 5 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Ezután a reakcióelegyet vízzel kevertem, a kevés olajszerű termékről leöntöttem az oldatot és többször aetherrel kivontam. Az aetheres oldatot nátriumthioszulfátoldattal mostam és vízmentes nátriumszulfáttal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó terméket benzol és petróleumaether elegyéből kristályosítottam át és csontszénnel színtelenítettem. Termelés 1·7 g. Még egyszer benzolból a terméket átkristályosítva 78 C⁰-on olvad.

21,010 mg anyag adott:

49,710 mg CO₂-t és 13,465 mg H₂O-t.

A C₉H₁₂O₃ képlet alapján a számított értékek:

C = 64·34%, H = 7·14%

Kísérletileg talált értékek:

C = 64·49%, H = 7·12%

A vegyület összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a Nakao által¹ a Ramalina diracerataból elkülönített oxidivarinnal.

Die Synthese des Oxydivarins.

Vor einigen Jahren hatte Manzo Nakao aus Ramalina diracerata ein neues Phenol isoliert, welches er Oxydivarin nannte. Nach der Methylierung und darauffolgender Oxydation lieferte dieses Produkt Trimethylgallussäure. Auf Grund dieses Verhaltens schrieb er der Verbindung die Konstitution eines 3, 4, 5-Trioxy-1-Propylbenzols zu.

Vor kurzem berichtete ich über die Synthese des von Hesse aus der Evernia divaricata isolierten Divarins; die Ähnlichkeit der Konstitution dieser Verbindung mit dem Oxydivarin veranlasste mich, die Synthese des Oxydivarins in Angriff zu nehmen. Zu diesem Zwecke wählte ich als Ausgangsmaterial den vor längerer Zeit von mir durch Kondensation des Trimethylgallussäureesters mit Essigester in Gegenwart von metallischem Natrium entstehenden 3, 4, 5-Trimethoxybenzoylessigesters, dessen Darstellung wesentlich verbessert wurde. Diese Verbindung lieferte bei der Alkylierung mittels Natriummethylat und Jodmethyl den 3, 4, 5-Trimethoxybenzoylmethylelessigsäureäthylester. Bei der Ketonspaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dieser Verbindung das 3, 4, 5-Trimethoxyphenyläthylketon. Dieses Keton geht bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen in das 3, 4, 5-Trimethoxy-1-Propylbenzol über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird dieser Äther entalkyliert und geht in das 3, 4, 5-Trioxy-1-Propylbenzol über, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem Oxydivarin erwies. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Oxydivarins als 3, 4, 5-Trioxy-1-Propylbenzol festgelegt. Die Konstitution des Oxydivarins zeigt hiernach grosse Ähnlichkeit mit zwei bereits früher von mir synthetisch dargestellten Pflanzenstoffen, mit dem Elemicin und mit dem Pikamar.

(Siehe Journ. f. prakt. Ch. [2] 112. 268.)

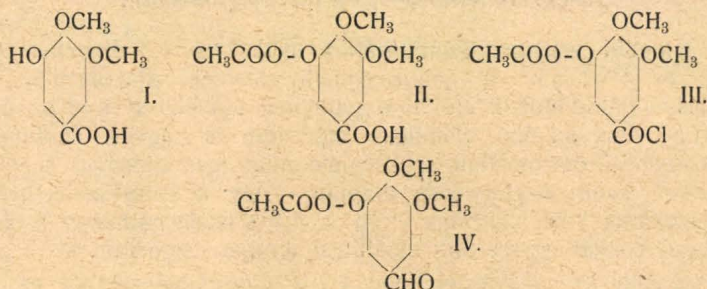
F. Mauthner.

¹ loc. cit.

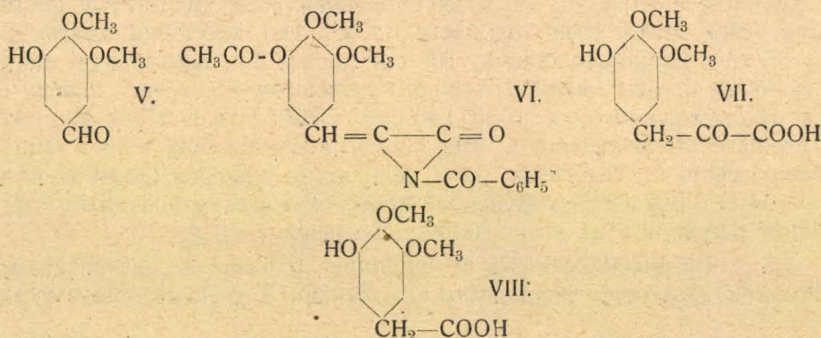
Az iridinsav szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Az *Iris florentina* gyökeréből Tiemann és de Laire² egy iridinnek nevezett glukosidet különitettek el, amely vegyület hidroliziskor d-glukosera, iretolra és iridinsavra bomlik. Míg a két első bomlási terméket már szintézis útján előállították, addig az iridinsav szintézise még nem sikerült. Tiemann és de Laire vizsgálatai alapján az iridinsav szerkezetére nézve egy dimethylhomogallussav. A trimethylhomogallussav³ szintéziséről szóló régebbi munkám folytatása, újabban az iridinsav szintéziséhez vezetett. Kiindulási anyag gyanánt a 4,5-dimethylgallussavat (I.) választottam, amelynek előállítására



alkalmas eljárást dolgoztam ki. E sav lúgos oldatát chlorszénsavasmethyllel összerázva 3-carbomethoxy-, 4,5-dimethylgallussavat (II.) kapunk, mely foszforpentachlorid hatására a 3-carbomethoxy-4,5-dimethylgallussav chloridjává alakul át. A chlorid hidrogénáramban való katalitikus redukciójakor, Rosenmund eljárása szerint, a 3-carbomethoxy-4,5-dimethoxybenzaldehyd (IV.) képződik. A carbomethoxygyököt hidrogénáramban natronlúggal le lehet hasítani és így a 3-oxy 4,5-dimethoxybenzaldehydet (V.) nyerjük, amely vegyület célszerűen iridinaldehydnek nevezhető.



¹ A budapesti Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. vegytani intézetében kész dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1926. évi október hó 26-án tartott 214-ik ülésén.

² Ber. 26, 2010 (1893).

³ F. Mauthner: Ber. 41, 3662 (1908).

Az iridinsav további szintézisét saját eljárásom¹ szerint eszközöltem. E célból az iridinaldehydet hyppursavval kondenzáltam a 3-acetoxy-4-,5-dimethoxy (α)-benzoyl-imino-fahéjsavanhydriddé (VI.). Ez utóbbi vegyületnek hidrogénáramban híg natronlúggal való hidrolizisekor a 3-oxy 4,5-dimethoxy-phenylpiroszólósav (VII.) képződött. Ha a ketosav ecetsavas oldata közönséges hőmérsékleten hidrogénperoxidoldattal elegyítve áll, a szénsav elemeinek kiválása közben 3-oxy-4,5-dimethoxy-1-phenylecetsavvá, (VIII.) alakul át, amely vegyület összes tulajdonságait azonosaknak ismertem fel az iridinsavéival. E szintézis így a Tiemann és de Laire által elkülönített iridinsav szerkezetét bizonyossággal mint 3-oxy-4,5-dimethoxy-1-phenilecetsavat állapította meg.

Kísérleti rész.

3-carbomethoxy-4,5-dimethylgallussav.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges 4,5-dimethylgallussavat Herzig és Pollak² a gallussavmethylesternek diazomethannal való methylálása útján állították elő. E vegyületnek újabban Fischer és Freudenberg³ által ajánlott előállítási módszere is nagyon körülményes és nagy mennyiségű diazomethan szükséglete miatt igen költséges is. Graebe és Martz⁴ azon megfigyelése alapján, hogy a gallussavmethylesternek dimethylszulfáttal való alkilálása útján a 4,5-dimethylgallussav is képződik, a következő sokkal egyszerűbb előállítási módját dolgoztam ki.

10 g gallussavmethylestert egy 4·7 g natriumhidroxidból és 45 cm³ vízből készített lúgban feloldjuk és az oldatot hideg vízzel jól lehűtjük. Ezután 14·5 cm³ dimethylszulfátot adunk hozzá és újból jól lehűtjük. A reakcióelegyet félóráig erősen rázzuk, majd félóráig visszafolyó hűtőcsővel ellátott lombikban hevítjük. A kihűlt reakcióelegyet 50 cm³ 50%-os natronlúggal erősen lúgosítjuk, lehűtjük és aetherrel kioldjuk a képződött trimethylgallussavmethylestert. A lúgos oldatot 30 cm³ tömény sósavval (1·19 f. s.) megsavanyítjuk és 40 g szilárd vízmentes szódát adunk hozzá. Az oldatot aetherrel extraháljuk és az oldószer lepárolása után visszamarad a 4,5-dimethylgallussavmethylester. Ha a fentebbi előállításhoz jó hűtésről gondoskodunk, csak kevés ester szappanosodik el. Hat kísérletből összegyűjtött estert 20 cm³ alkoholban oldunk, 100 cm³ meleg 2 n. natronlúggal elegyítjük és félóra hosszat hevítjük. A kihűlt reakcióelegyet 25 cm³ tömény sósavval megsavanyítjuk és a savat 140 cm³ vízből kristályosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítjük. Még kétszeri átkristályosítás után a fentebbi vízmennyiségből a vegyületet tiszta állapotban nyerjük. Olvadási pontja 193—194 C⁰. Egy előző vizsgálatból eredő,⁵ a Herzig-féle eljárás szerint előállított preparátummal azonosítottam. Termelés 7—8 g.

15 g 4,5-dimethylgallussavat feloldunk 151 cm³ n. natronlúgban és hűtőkeverék segítségével megfagyaszttjuk. Ezután 3 g chlorszénsavasmethylt

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 700 (1902).

² Math. és Természettud. Értesítő, 28. köt., 68. lap (1910). — Annalen der Chemie, 370, 369 (1909).

³ Ber. 45, 2716 (1912).

⁴ Ann. der Chemie, 340, 219.

⁵ Mauthner: Math. és Természettud. Értesítő, 30. köt., 458. lap (1912). — Journ. für prakt. Chem. [2] 85, 308 (1912).

négy részletben egy félóra lefolyása alatt hozzáadagolunk, miközben erősen összerázzuk és jól lehűtjük. A reakcióelegyet 155 cm³ n. kénsavval meg-savanyítjuk, leszűrjük, vízzel kimossuk és hig acetontól átkristályosítjuk. A termék 146—147 C⁰-on olvadó tükben válik ki. Termelés 17·6 g.

20·650 mg anyag adott:

39·010 mg CO₂-t és 8·695 mg H₂O-t.

A C₁₁H₁₂O₇ képlet alapján a számított értékek:

C = 51·54 0/0, H = 4·72 0/0.

Kísérletileg talált értékek:

C = 51·47 0/0, H = 4·67 0/0.

A vegyület könnyen oldódik alkoholban, acetonban és meleg benzolban, meleg ligroinban azonban nehezen.

A 3-carbomethoxy-4,5-dimethylgallussav chloridja.

A sav átalakítására a vegyület 15 g-ját teljesen száraz állapotban és finomra porítva 30 cm³ száraz chloroformmal leöntjük és 15 g porított foszforpentachloridot adunk hozzá. Egy chlorcalciumcsővel ellátott lombikban vízfürdőn tíz percig hevítjük a reakcióelegyet és ezután az illó terméket vákuumban 40⁰-nál alacsonyabb hőmérsékleten ledesztilláljuk. A visszamaradó anyagot 185 cm³ meleg ligroinban oldjuk, megsűrjük; az oldat lehülésekor a chlorid kiválik. Kétszeri ligroinból való átkristályosítás után a chlorid 65—66 C⁰-on olvad. Termelés 16·6 g.

0·2337 g anyag adott:

0·1221 g AgCl-t.

A C₁₁H₁₁O₆Cl képlet alapján a számított érték:

Cl = 12·93 0/0.

Kísérletileg talált érték:

Cl = 12·91 0/0.

A vegyület könnyen oldódik benzolban és meleg ligroinban.

3-oxy-4,5-dimethoxy-1-benzaldehyd.

(Iridinaldehyd.)

5 g 3-carbomethoxy-4,5-dimethoxy 1-benzoylchloridot 15 cm³ fémes natrium felett szárított toluolban oldjuk, 2 g palladiumbariumsulfát katalizátort adunk hozzá és hat óra hosszat szárított hidrogénáramot vezetünk a reakcióelegyen keresztül, miközben az oldat hőmérsékletét olajfürdő segítségével állandóan 110 C⁰-on tartjuk. Ezután még melegen a katalizátort leszűrjük, meleg benzóllal jól kimossuk és az oldatot vákuumban 40 C⁰ hőmérsékleten bepárologatjuk. A visszamaradó terméket, az iridinaldehyd carbomethoxyszármazékát nem tisztítjuk tovább, hanem alkohollal a lombikból kioldjuk, tömény kénsav felett vákuumexikkátorban szárítjuk és az alábbi

módon elszappanosítjuk. Termelés 70^o/_o. 14·6 g carbomethoxyiridinaldehydet 100 cm³ alkoholban oldunk és egy háromnyilasú Woulf-féle palackba öntjük. Miután a levegőt hidrogénnel kiszorítottuk az edényből, 61 cm³ 2 n. natronlúgot csepegtetünk hozzá. Egy óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagyjuk, miközben az edényen keresztül folytonosan hidrogént vezetünk, a folyadékot 63 cm³ 2 n. kénsavval megsavanyítjuk. Ezután a reakcióelegyet vákuumban 40 C^o-on körülbelül egyharmad térfogatra bepárologatjuk, az oldatot aetherrel kivonjuk, víztől mentes natriumszulfáttal szárítjuk és az oldószert bepárologatjuk. A visszamaradó olajszerű terméket vákuumban frakcionálva desztilláljuk. Az iridinaldehyd 12 mm nyomás alatt 177—180 C^o-on desztillál át. Termelés 6·7 g. A lombikban egy magasabb forráspontú termék marad vissza, amelynek további vizsgálatával nem foglalkoztam. Az aldehyd hamar megdermed, azután agyagtányéron kiszárítjuk és ligroin-petroleumaether elegyből átkristályosítjuk. Olvadáspontja 60—61 C^o.

21·570 mg anyag adott:

46·900 mg CO₂-t és 11·030 mg H₂O-t.

A C₉H₁₀O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 59·33^o/_o, H = 5·49^o/_o.

Kísérletileg talált értékek:

C = 59·20^o/_o, H = 5·67^o/_o.

Az iridinaldehyd könnyen oldódik alkoholban, benzolban és jégecetben. Meleg ligroinban a vegyület könnyen oldódik, ellenben meleg petroleum-aetherben nehezen.

Az aldehyd közelebbi jellemzése céljából még a semicarbazonját és p. nitrophenylhydrazonját is előállítottam.

1 g iridinaldehydet feloldottam 30 cm³ alkoholban, ezt 1 g semicarbazidchlorhydráttól, 1·2 g natriumacetáttól és kevés vízből készített oldattal elegyítettem. Három óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem, majd sok víz hozzáadagolásával a reakcióelegyből a semicarbazon leválasztottam. A vegyületet meleg vízből átkristályosítva, szintelen tűkben válik ki, amelyek 211—212 C^o-on olvadnak.

6·446 mg anyag adott:

1·035 cm³ nitrogént (723 mm, 17 C^o).

A C₁₀H₁₃O₄N₃ képlet alapján a számított érték:

N = 17·57^o/_o.

Kísérletileg talált érték:

N = 17·70^o/_o.

A vegyület könnyen oldódik alkoholban és jégecetben. Meleg benzolban a vegyület csak nehezen oldódik.

1 g aldehydet feloldottam 20 cm³ 50^o/_o-os ecetsavban és 1 g nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm³ 50^o/_o-os) oldatát elegyítve hozzá, rövid hevítés után a hydrazon kivált, melyet további tisztítása végett 50^o/_o-os ecetsavból kristályosítottam. Olvadáspontja 212—213 C^o.

7·440 mg anyag adott:

0·91 cm³ nitrogént (17 C⁰, 723 mm).

A C₁₅H₁₅O₅N₃ képlet alapján számított érték:

$$N = 13·25\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 13·41\%$$

A nitrophenylhydrazon könnyen oldódik alkoholban és jégecetben, ellenben nehezen meleg benzolban. A vegyület oldhatatlan ligroinben.

3-acetoxy 4,5-dimethoxy (α)-benzoyl-iminofahéjsavanhydrid.

6·7 g iridinaldehydet 3·5 vízmentes, porított natriumacetáttal, 9·8 hippur-savval és 16 cm³ ecetsavanhydriddel két óra hosszat a vízfürdőn hevítünk. Egynapi állás után a kiváltott azlactont leszűrjük, vízzel kimossuk és meleg alkoholból kristályosítjuk át. Termelés 5·2 g.

5·640 mg anyag adott:

0·21 cm³ nitrogént (16 C⁰, 716 mm).

A C₂₀H₁₇O₆N képlet alapján a számított érték:

$$N = 3·81\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 4·03\%$$

Az azlacton sárga tűkben kristályosodik, amelyek 140—141 C⁰-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, benzolban és jégecetben, ligroinban oldhatatlan.

3-oxy 4,5-dimethoxy 1-phenylecetsav (iridinsav).

48 g azlactont 50 cm³ 10⁰/₀-os natronlúggal visszafolyó hűtőcsővel felszerelt lombikban hidrogénáramban 5 óra hosszat hevítettem. Ezután a reakcióelegyet jeges vízzel 0 C⁰-ra lehűtve, 20 cm³ jégecettel és 15 cm³ 10⁰/₀-os hidrogénsuperoxidoldattal elegyítettem. A reakcióelegyet éjjelen át állni hagytam, azután hígított kénsavat adtam hozzá és a benzoésav eltávolítása végett két óra hosszat vízgőzzel desztilláltam. A kihűlt oldatot kevés gyantaszerű anyag eltávolítására megsűrtem és aetherrel összeráztam. Az aetheres oldatot vízmentes natriumszulfáttal szárítva, az oldószert lepárolgattam, a visszamaradó terméket benzol és petróleumaether keverékéből át-kristályosítottam és csontszénnel szintelenítettem. Ezután a terméket még egyszer benzolból, végül a teljesen tiszta sav nyerésére körülbelül ezer-szeres mennyiségű forró ligroinból kristályosítottam át. Termelés 1 g.

20·560 mg anyag adott:

42·710 mg CO₂-t és 10·410 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₅ képlet alapján a számított értékek:

$$C = 56·60\%, \quad H = 5·66\%$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 56.61\%, \quad H = 5.62\%.$$

A szintetikus iridinsav összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a Tiemann és de Laire által ibolyagyökérből elkülönített termékkel.

Die Synthese der Iridinsäure.

Aus der Veilchenwurzel (*Iris florentina*) haben F. Tiemann und G. de Laire ein Iridin genanntes Glykosid isoliert, eine Substanz, welche bei der Hydrolyse in d-Glucose, Iretol und Iridinsäure zerfällt. Während die beiden ersten Spaltprodukte bereits synthetisch dargestellt wurden, fehlt es bisher an einer Synthese der Iridinsäure. Nach den Untersuchungen von Tiemann und de Laire ist die Iridinsäure eine Dimethylhomogallussäure. Frühere Arbeiten von mir über die Synthese der Trimethylhomogallussäure führten mich jetzt auch zur Synthese der Iridinsäure. Als Ausgangskörper wählte ich die 4, 5-Dimethylgallussäure, für welche zunächst eine bequeme Darstellungsweise ausgearbeitet wurde. Beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Chlorkohlensäure-Methylester geht die Substanz in die 3-Carbomethoxy 4, 5-Dimethylgallussäure über. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird die letzte Verbindung in das Chlorid übergeführt, das durch katalytische Hydrierung nach dem Verfahren von Rosenmund in den 3-Carbomethoxy-4, 5-Dimethoxy 1-Benzaldehyd übergeht. Die Carbomethoxygruppe lässt sich im Wasserstoffstrom durch Natronlauge abspalten und man erhält so den 3-Oxy 4, 5-Dimethoxy 4-Benzaldehyd, für den ich den zweckmässigen Namen Iridin-Aldehyd vorschlage. Den weiteren Aufbau der Iridinsäure führte ich nach meiner Methode aus. Zu diesem Zwecke kondensierte ich den Iridin-Aldehyd mit Hippursäure zum 3-Acetoxy 4, 5-Dimethoxy-(α)-Benzoyl-Iminozimmtsäure-Anhydrid. Diese Verbindung geht bei der hydrolytischen Spaltung im Wasserstoffstrom mit verdünntem Alkali in die 3-Oxy 4, 5-Dimethoxy-Phenyl-Brenztraubensäure über. Lässt man die essigsäure Lösung der Ketosäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoffsperoxyd stehen, so geht die Substanz unter Kohlensäureabspaltung in 3-Oxy 4, 5-Dimethoxy 1-Phenyllessigsäure über, die in allen Eigenschaften mit der Iridinsäure identisch ist. Durch diese Synthese ist hiemit die Konstitution der Iridinsäure von Tiemann und de Laire sicher erwiesen.

(Siehe Ann. Chemie, 449. 102.)

F. Mauthner.

A szénoxid photochemiai oxidációja.

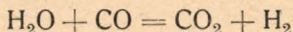
Millner Tivadar-tól.

Szénoxidtartalmú, nedves gázelegyekkel végzett kísérleteim szerint kvarchiganyívlámpa sugárzásának hatására a szénoxid egy része jól mérhető módon széndioxidá oxidálódik. Ez a vízgőz felhasználásával lejátszódó photochemiai oxidáció azonban lassú folyamat. Meggyorsítása és gyakorlatilag kvantitatív lefolytatása a következő gondolatmenet alapján látszott lehetségesnek.

Vízgőztartalmú (egyébként indifferens) gázatmoszférában kvarchiganyívlámpa fényének hatására jól észlelhető ezüstoxidképződés mutatkozik tiszta ezüstfelületeken. Az ezüstoxidnak azonban már közönséges hőmérsékleten is jelentékeny ($5 \cdot 10^{-4}$ mm) oxigéntenziója¹ van és elég nagy reakciósebességgel

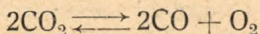
¹ A b e g g: Handb. d. anorg. Chem. 2. 1. S. 704.

képes szénoxidot széndioxiddá oxidálni.¹ Elképzelhető tehát, hogy egy kvarchiganylámpa sugárzásával megvilágított ezüstfelületen az ezzel érintkező nedves gázelegy szénoxidtartalma széndioxiddá oxidálódik oly módon, hogy a megvilágítás hatására képződő ezüstoxid végzi az oxidációt. Várható, hogy finom eloszlású fémezüst a



reakciónak photochemiai katalizátora lesz.

Várható egyúttal az is, hogy a szobahőfokon elérhető optimális $\text{CO} : \text{CO}_2$ arányt az a körülmény fogja megszabni, hogy a megvilágítás hatására keletkező széndioxid egy része ugyancsak a megvilágítás hatására ismét szénoxidra bomlik. A Coehn és H. Tramm² kísérleteiből ismeretes, hogy egy kvarchiganylámpa sugárzásának hatására nedves $2\text{CO} + \text{O}_2$ gázelegyben a szénoxid 99.9%-a széndioxiddá oxidálódik. Azaz a széndioxid photochemiai bomlása ezek között a körülmények között 0.1%. Ha ez a bomlás nem következne be, akkor az elérhető optimális $\text{CO} : \text{CO}_2$ arányt az ezüstoxid oxigéntenziója és a széndioxid disszociációs egyensúlya szabnák meg. Minthogy a

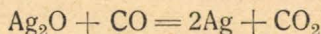


reakció egyensúlyi állandójának értéke Eucken³ adataiból számítva

$$K_{p, \text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$$

t C°	log K_{p, CO_2}
400	— 33.2
200	— 50.7
27	— 87.8

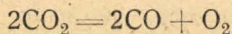
szobahőmérsékleten tehát 10^{-88} , az ezüstoxid oxigéntenziója pedig $5 \cdot 10^{-4}$ mm, a szobahőfokon egyensúlyban lévő gázelegyben a $\text{CO} : \text{CO}_2$ arányt a következőképpen számíthatjuk:



egyenletből

$$K_{p, \text{Ag}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

valamint a



egyenletből

$$K_{p, \text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}$$

Ennélfogva

$$\log \frac{1}{K_{p, \text{Ag}_2\text{O}}} = \frac{1}{2} (\log K_{p, \text{CO}_2} - \log p_{\text{O}_2})$$

$$\frac{1}{K_{p, \text{Ag}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{10^{41}}$$

¹ F. Ephraim: Anorg. Chemie 628.

² Bericht 54. (1921.) 1148.

³ Zeitschrift f. Physik, 29 (1924.) 52.

ezüstoxid jelenlétében. Ez az igen kedvező arány azonban nem érhető el, mert a széndioxid photochemiai bomlása 0.1% (1:1000) relatív koncentráció elérésére törekszik (ezüstoxid jelenlétében is). Így is várható azonban hogy már eredetileg is kevés (1—2%) szénoxidot tartalmazó gázelegyekben a szénoxid gyakorlatilag teljesen széndioxiddá oxidálható.

*

Megkíséréltem ezen az alapon 2—3% szénoxidot tartalmazó nedves hidrogéngázáramban, finomeloszlású ezüst jelenlétében photochemiai úton széndioxiddá oxidálni a szénoxidot. E célból a vizsgálandó gázelegyet egy olyan köpenyes Haereus-kvarchiganyívlámpa gázterén vezettem át, amelynek gázterét ezüsttel borított apró horzsakődarabokkal töltöttem ki. A gázt állandó megvilágítás mellett lassú áramban vezettem át a reakcióterén és a keletkező széndioxidot báriumhidroxid-oldattal felfogva mértem. A finomeloszlású ezüstöt a táblázatban felsorolt vegyületeknek hosszás megvilágítása (megfeketítése) útján állítottam elő. A táblázat adatai azonos gázsebességekre vonatkoznak és azt tüntetik fel, hogy — ha az üres horzsakővel töltött gázterben megvilágítás hatására képződő széndioxid-koncentrációt egységnyinek vesszük — hányszoros széndioxid-koncentráció volt elérhető a különböző katalizátorokkal.

Ag	- Liebigoldatból	1.4
AgCl	előzetesen megvilágítva	8.5—16.5
AgBr	„	(20.0)
AgI	„	1.0
AgCN	„	6.7—7.0
AgNO ₃	„	7.2—8.3

Amint ezekből az adatokból látható, a finomeloszlású ezüstre vonatkozó feltevések nedves szénoxid-hidrogén gázelegyet esetében igazolhatók voltak. Megvizsgálandó volna még milyen szerepe van az észlelt hatás elérésénél az ugyancsak photoaktiv negatív alkatrészeknek. Valószínűen csak alárendelt. Ezt a felfogást támogatja az a körülmény, hogy ezüstjodiddal, amely igen hosszú megvilágítás hatására sem mutatott fémezüstkiválást, katalizáló hatást sem lehet elérni.

*

Kísérleteimnél a gázsebesség körülbelül 1 liter/óra volt és a literenként maximálisan képződött széndioxidmennyiség 5—6 cm³ körül járt. Ezek a kevésbé kedvező reakciósebességi viszonyok elsősorban onnan erednek, hogy a katalizátort hordozó horzsakő átlátszatlansága következtében a fényforrás összes rendelkezésre álló sugárzásából csak igen kis rész volt hasznosítható: a gázzal érintkező megvilágított katalizátorfelület igen kicsiny volt, a reakcióterén áthaladó gáznak csak igen kis része érinthetett hatékony katalizátorfelületet. Ezen a körülményen lehetséges volna oly módon javítani, hogy teljesen átlátszó katalizátort alkalmaznánk. Ebben az esetben ez úgy volna elérhető, ha a katalizátorul katódporlasztással készült, átlátszó ezüstréteggel bevont kvarcdarabkákat használnánk. Ezzel a módszerrel egyébként látható és ultraibolya sugárzásra egyaránt átlátszó, jó fénykihasználást biztosító photochemiai katalizátorokat készíthetünk.

*

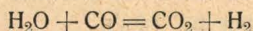
*

*

Ez a dolgozat a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában az Országos Magyar Természettudományi alap támogatásával készült. Ehelyütt is köszönetet mondok dr. Szarvasy Imre professzor úrnak a munkám iránt tanúsított állandó érdeklődéséért és becses tanácsaiért.

Photochemische Oxydation des Kohlenoxids.

Versuchsergebnisse zeigen, dass Kohlenoxyd in feuchten Gasgemengen durch die Gesamtstrahlung einer Quarzquecksilberlampe mehr oder weniger oxydiert wird. Es wird gezeigt, dass man aus theoretischen Gründen erwarten, und experimentell bestätigen kann, dass feinverteiltes Silber bei der Reaktion



ein vorteilhafter photochemischer Katalysator ist.

Th. Millner.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A Kir. Magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztálya ez évben is, a nyári hónapok kivételével, minden hó utolsó keddjén tartotta üléseit.

Az üléseken tartott előadások a következők voltak :

209. ülés, 1926. évi január hó 26-án :

Bakonyi István : Az aceton-aethylalkoholos erjedés elméletéről.

Buzágh Aladár : Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidadatainak szerkezetéről.

Náray-Szabó István : Potenciometer talajvizsgálatokhoz.

210. ülés, 1926. évi február hó 23-án :

Maucha Rezső : A halastavak trágyázási kérdésének újabb haladásáról.

211. ülés, 1926. évi március hó 23-án :

Józsa István : A nikkeltalalizátorok hatófelületének befolyása az olajok hidrogénezésének gyorsaságára.

Tisztújítás.

212. ülés, 1926. évi április hó 27-én :

Schay Géza : A zsírállandók összefüggéséről.

Schay Géza : Brómozott zsírok törésmutatója.

Szolnoki Imre : Mikrochemiai elemzés nephelometerrel.

213. ülés, 1926. évi május hó 25-én :

Náray-Szabó István : Diffúziós oxigénelektród.

Plank Jenő : A carbonylsulfid mennyiségi meghatározásáról.

Plank Jenő : Gázok belső surlódásának meghatározása.

214. ülés, 1926. évi október hó 26-án:

Zemplén Géza: Tanulmányok az összetett cukrok szerkezetével.

Mauthner Nándor: Az oxidivarin szintézise.

Mauthner Nándor: Az iridinsav szintézise.

215. ülés, 1926. évi november hó 30-án:

Zechmeister László és Cholnoky László: A paprika festékjéről.

(Előterjesztette: Zechmeister László.)

216. ülés, 1926. évi december hó 14-én:

Földi Zoltán: Solfósaveszterek termikus elbontása.

Szolnoki I., Erdős I. és Puder S.: Az insulin és a dextróz mint a cyan ellenmérgei.

-A „Szakosztályok ügyrendjé“-nek 14-ik pontja értelmében a tisztikar három évre választatik és mivel ez az idő éppen letelt, a március havi ülés tárgysorozatába a tisztújítást is fel kellett venni. Az előírás szerinti titkos szavazás eredményeként az 1926—1928. évekre megválasztott:

Elnöknek: *Ilosvay Lajos.*

Alelnöknek: *Gróh Gyula.*

Jegyző-szerkesztőnek: *Plank Jenő.*

A szerkesztő bizottság tagjai lettek: *Buchböck Gusztáv, Bugarszky István, Karlovszky Geyza, Szarvasy Imre, Varga József és Zemplén Géza.*

Az októberi ülésen napirend előtt *Gróh Gyula* alelnök a szakosztály nevében meleg szavakkal köszöntötte fel az elnököt 75. születésnapja alkalmából.

Dr. Plank Jenő.

Könyvismertetés.

Kolloidchemie der Wasserbindung. Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik, von Dr. Martin H. Fischer, Eichberg, Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati. Neue Übersetzung der dritten amerikanischen Auflage von Dr. K. Popp. Band I: Wasserbindung in Ödemen. 368 Seiten, mit 142 Abbildungen. (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927.)

Kolloidchemikusok előtt Martin H. Fischer munkáinak érdemeit felesleges ismertetni, maradandót alkotott mint kiváló kísérletező s mint idegen hatástól mentes, individuális elme. Martin H. Fischer e munkája egy kolloidchemikus és biológus évtizedes kutatásainak és meggondolásainak gyümölcse. Kétségtelen, a biológiának kell elsősorban értékelnie e művet, mert a szerző nagyarányú kolloidvizsgálatait, melyek e munkában gondos részletességgel vannak ismertetve, elsősorban a biológia szolgálatába állította, de éppen ezek a kísérleti eredmények teszik fontossá, értékessé

e művet kolloidchemikusok számára is. — Martin H. Fischer vizsgálatai szolgáltatják azokat a klasszikus kísérleti bizonyítékokat, melyek alapján az élőszervezetben lévő víz felvételénél, felhalmozódásánál és vándorlásánál uralkodó erők között elsősorban a biokolloidok vízmegkötőképességét kell legfontosabb, determináló variáns gyanánt tekintenünk. A kolloidok vízfellevőképessége, lyophilitása azoknak állapotától függ; elektrolyteknek vagy más anyagoknak jelenléte pedig a kolloidoknak állapotát s így a vízfellevőképességét is megváltoztatja. Ezzel foglalható össze röviden azoknak a gondos kivitelű vizsgálatoknak eredménye, melyeket a szerző könyvének első részében ismertet. Kolloidokkal foglalkozó chemikusok számára főleg ez a rész nyújt közvetlenül értékes kísérleti adatokat; megismerhetők e vizsgálatokból azok a tényezők, melyek a biokolloidok duzzadását befolyásolják: elektrolyteknek, lúgoknak, savaknak, nem elektrolyteknek, mint variánsoknak szerepe, az ionsynergismus. Oly tényezők ezek, melyek nemcsak a biológust, hanem úgy az elméleti kolloidchemikust, mint a kolloidchemiai technológiával (szappan, enyv, bőr, plasztikus anyagok stb.) foglalkozó szakembert is közvetlenül érdeklik, és Martin H. Fischer művében ezekre vonatkozólag sok becses, az alkalmazott kolloidchemiában értékesíthető kísérleti adatot találunk. — A mű többi részének elsősorban biológiai vonatkozása van, de kiemelendő tény az, hogy a munkának ez a része sem tartalmaz kolloidokkal foglalkozó chemikus előtt idegenszerű fogalmakat, sőt itt is talál számtalan gondolatkeltő, saját céljainak szolgálatába állítható megállapítást. Martin H. Fischer művét a modern kolloidchemiai irodalom legértékesebb termékei közé kell sorolnunk.

Dr. Buzágh Aladár.

Értelemzavaró sajtóhiba.

34. lapon felül első sor: $\frac{1}{2} m v^2 = h \nu$ helyett $\frac{1}{2} m v^2 = h \nu$

36. lapon táblázat 3. oszlop; γ helyett ν

36. lapon alulról 21. sor: ($V = 300$ volt) helyett (1 el. stat. egység = 300 volt)

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, akik 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 chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e 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 rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítására ne késleltessék.

1907
1911 AUG 3

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

A MINŐSÉGI
CHEMIAI ANALIZIS
MÓDSZEREI

Irta:

DR. SCHEITZ PÁL †
műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

DR. PLANK JENŐ
műegyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,
bolti ára 10 pengő.

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában
megjelent:

DR. VUK MIHÁLY
AZ ÉLELMISZEREK
CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,
bolti ára 12 pengő.