

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

XXXIV. ÉVFOLYAM 1928.

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

1928

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

СЪВЪЕТЪ  
ГЕНЕРАЛЪ ОУЧЕНАТЪ

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXIV. évfolyam 1928.

## TARTALOM.

	Oldal
Auber László: Az ólom oldódássebességéről ... ..	62, 77
— Über die Auflösungs geschwindigkeit des Bleies... ..	82
Burger József: Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról	120, 136, 150
— Untersuchungen über die Amylase der Kartoffelknolle	154
Dubovitz Hugó: Mi a salan-vegyület ... ..	113
— Was ist die Salan-Verbindung ... ..	115
Erdélyi János: Tetrachlorchinon, trichlorchinon és sym. trichloranilin előállítása anilinból elektrolízis útján ...	180
— Darstellung von Tetrachlorchinon, Trichlorchinon und sym. Trichloranilin aus Anilin durch Elektrolyse ...	184
Földi Zoltán: Sulfosav esterek thermikus elbontása ...	45, 57
— Über die thermische Zersetzung der Sulfosäure-ester	61
Gerő István: Az asaronolaj összetételéről ... ..	103, 115
— Über die Zusammensetzung des Asaronöles ... ..	119
Gróh Gyula: Az atomok szétrombolása és az elemek átala- kítása $\alpha$ -szugarakkal ... ..	1
— Atomzertrümmerung, Verwandlung der Elemente durch Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen ... ..	9
Hatz Ella: Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebessé- gére és a neutrális sóhatás ... ..	141, 154, 177
— Einwirkung der Nichtelectrolyte auf die Geschwindig- keit der Ionreaktion ... ..	179
Imre Lajos: Az aktinium-probléma ... ..	49
— Das Problem des Actinimus ... ..	56
Jelentés a szakosztály üléseiről ... 32, 48, 88, 112, 128, 184,	224
Kocsis Endre: Adatok a nikkellammin complexvegyületek ismeretéhez ... ..	33, 213
— Beiträge zur Kenntnis der Nickelammincomplexe	39, 217
Lakner Antal: A rhodanecetsav egynéhány új alkohol és phenol estere ... ..	129
— Neue Ester der Rhodanessigsäure ... ..	135

	Oldal
Lányi Béla: Röntgensugarak és kristályszerkezet ...	89, 194
Lengyel Béla: A salétromsav vizes oldatainak szabad-energiája ...	9, 23, 39
— Freie Energie wässerigen Salpetersäure-Lösungen ...	44
Mauthner Nándor: Az acylgyök vándorlása az acetyl-dimethylpyrogallolnál ...	218
— Über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyl-dimethylpyrogallol ...	222
Ortvay Rudolf: A Pauli-féle elv és az elemek periodusos rendszere ...	171
— Das Paulische Princip und das periodische System der Elemente ...	177
Reiner László: Az elektrodializisről ...	161
— Über die Elektrodialyse ...	170
Stitz János: A méhviasz termikus elemzése ...	17
— Thermische Analyse verschiedener Wachsgemische mit Bienenwachs ...	22
Szaffka Tihámér: Három folyékony fázist tartalmazó rendszer vizsgálata ...	145
— Untersuchung eines Systems mit drei flüssigen Phasen ...	149
Szebellédy László: A nitrátok térfogatos meghatározása ...	83, 102, 210
— Über die Bestimmung der Nitrate... ...	103, 212
— Réz kimutatása vas mellett ...	223
— Nachweis des Kupfers neben Eisen ...	224
Varga József: Eocen-szén hidrogénezése ...	65
— Druckhydrierung einer Eocen-Braunkohle ...	76
Vavrincez Gábor: Borostyánkői psendophit további vizsgálata ...	149
— Untersuchung von Pseudophit ...	150
Zechmeister László: Növényi festékek vizsgálata a katalytikus hidrálás módszerével ...	185
— Untersuchung von Pflanzenfarbstoffen mit Hilfe der katalytischen Hydrierung... ...	193

4125

8  
1934

A BIBLIOGRAFIÁI  
B. I. rész  
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

1928. JANUÁR

XXXIV. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1928

## FELHÍVÁS.

A Kir. Magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának folyóirata, a *Magyar Chemiai Folyóirat*, melyet 1895-ben THAN KÁROLY indított meg, most lép 34. évfolyamába. Havonként egy ív terjedelemben egyrészt önálló dolgozatokat közöl a chemia minden ágából, másrészt összefoglaló közleményekkel gondoskodik arról, hogy olvasói jó tájékozást szerezzenek a chemiai tudomány haladásáról. Mindezen felül fontos kulturális missziót teljesített a *Magyar Chemiai Folyóirat* évtizedeken át azáltal, hogy könyvmelléklet gyanánt a chemiai szakkönyvek egész sorát adta ki, melynek úgy a gyakorlatban működő vegyészek, mint az e pályára készülő főiskolai ifjúság nagy hasznát látták.

Az elmúlt évtized nehézségei egyidőre megnehezítették ugyan a könyvmelléklet kiadását, azonban az 1927—28. évi melléklet pótlására megszereztük KRÁLIK PÁL és SASS LÓRÁNT *Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek* című 300 oldalas munkáját, melynek közelebbi ismertetése a boríték 3. oldalán olvasható s ezt 2 pengő 50 fillér minimális pótdíjért adjuk előfizetőinknek.

Hogy könyvmellékletünket mielőbb ismét a régi keretek közt megindíthassuk, minél több előfizetőre van szükségünk. Kérjük tehát a chemiai tudomány iránt érdeklődőket, lépjenek be előfizetőikül, régi tagjainkat és előfizetőinket pedig kérjük, hogy támogassák iparkodásunkat s igyekezzenek legalább 1—1 új előfizetőt gyűjteni. A *Magyar Chemiai Folyóirat* évi előfizetési díja 6 pengő. Azok az újonnan belépő előfizetők, kik KRÁLIK-SASS *Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek* című könyvét is meg kívánják szerezni, ehhez legolcsóbban úgy juthatnak, hogy egyszerre beküldik az 1927—28. évi előfizetési díjat és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat, tehát összesen 14 pengő 50 fillért. Ennek fejében megkapják az 1927. évi füzeteket is.

A *Magyar Chemiai Folyóirat* korábban megjelent könyvmelléleteit, melyek a boríték 3. oldalán vannak felsorolva, nevezetesen BUCHBÖCK GUSZTÁV, GSELL JÁNOS, SCHEITZ PÁL, WESZELSZKY GYULA és ZEMPLÉN GÉZA munkáit az ott jelzett kedvezményes áron csakis a Kir. Magy. Természettudományi Társulat tagjai kaphatják meg. Társulati rendes tag lehet minden magyar állampolgár, ki a természettudományok iránt érdeklődik s akit egy társulati tag ajánl. Évi tagsági díj a fővárosban 10 pengő, a vidéken 8 pengő, oklevéldíj 4 pengő. Az ajánlások a Kir. Magy. Természettudományi Társulat titkári hivatalához (VIII. Eszterházi-u. 16.) küldendőek.

A chemia-ásványtani szakosztály *előadó üléseit* a nyári szünet kivételével rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek az ülésekre külön meghívót küldünk. Vidékieknek csak úgy, ha ezt a szakosztály jegyzőnél (DR. PLANK JENŐ műegyetemi m. tanár, I., Budafoki-út 8, II. emelet) bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előfizetési, illetőleg tagdíj beküldésére póstatakarékpénztári csekklapot mellékelünk. A csekkszámra száma 32.399. Tévedések elkerülése céljából szíveskedjenek a nevet és lakcímet olvashatóan kitölteni. Pontosán kérjük megadni azt is, hogy a beküldött összeg milyen célra szolgál.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. JANUÁR

1. FÜZET.

## Az atomok szétrombolása és az elemek átalakítása $\alpha$ -sugarakkal.<sup>1</sup>

Dr. Gróh Gyulától.

A chemia új korszakának kerekén száz esztendeje, amely Dalton nevével a mult század elején kezdődött, az elemek átalakíthatatlanságának és az atomok oszthatatlanságának jegyében telt el. Az alchimisták törekvésének meddő volta, az a tapasztalás, hogy a legerélyesebb physikai és chemiai behatások sem változtatják át az elemeket, ezt a felfogást valósággal dogmává tették. Ha fel is vetődött a gondolat, hogy az egyes elemek nem tekinthetők egymástól merőben független, különálló természeti individuumoknak (*Prout* feltevése, a periódusos rendszerrel kapcsolatos összefüggések), hanem van bennük valami közös — legelsőbben az elektront ismerték fel (*Lenárd*), mint közös alkatrészét minden elemnek — az elemek átalakulásának és átalakításának kérdéséhez ez alig jelentett közeledést.

Csak a radioaktivitás felfedezése nyitott meg új utakat e téren s adott egyúttal egyszerű és világos magyarázatot arra nézve is, miért volt minden addigi mesterséges atomátalakítási kísérlet meddő.

A radioaktivitás jelensége, mint tudjuk,<sup>2</sup> abban áll, hogy egyes magas atomsúlyú elemek atomjai spontán, tehát külső beavatkozás nélkül egy-egy  $\alpha$ -részecskét (heliumatom-magot), vagy egy-egy  $\beta$ -részecskét (elektront) lövellenek ki s ezenközben energiában szegényebb atomokká alakulnak. A kilövelt  $\alpha$ , illetve  $\beta$ -részecskék sebessége igen nagy (pl. az  $\alpha$ -részecskék kezdősebessége másodpercenként 20.000 kilométer, a  $\beta$ -részecskéké pedig 200.000 kilométer is lehet) s az atomátalakulásoknál szabaddá váló energiamennyiségek sokszorta (kerekén 100.000-szer) nagyobbak, mint amekkorák a közönséges chemiai átalakulásoknál szerepelnek. Ily hatalmas energiefelzabálás mellett érthető, hogy a radioaktív átalakulás folyamatát, pl. annak sebességét semmiféle módon befolyásolni nem sikerült; ez az átalakulás ugyanoly sebességgel folyik le a folyékony hidrogén hőmérsékletén, mint fehér izzásnál, egy atmoszféránál vagy 20.000 atmoszféránál, igen erős mágneses vagy elektromos térben, vagy enélkül stb.

<sup>1</sup> H. Petterson és G. Kirsch: *Atomzertrümmerung, Verwandlung der Elemente durch Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen*, Leipzig, 1926. nyomán.

<sup>2</sup> A radioaktivitásról és az atomok szerkezetéről lásd *Weszelszky Gyula: Rádoaktivitás* c. könyvét vagy a szerző *Általános Chemia* c. munkájának megfelelő fejezeteit.

Ha tehát tekintetbe vesszük azt, hogy a rendelkezésre álló legerélyesebb külső physikai és chemiai hatások arra sem voltak elegendők, hogy az egymagában is instabilis atomok bomlásának sebességét befolyásolják, megérthetjük, hogy ugyanezek a hatások nyilván elégtelenek arra, hogy egymagukban stabilis (nem radioaktiv) atomokat szétbomlásra bírjanak.

A radioaktivitás jelenségeinek ismerete azonban nemcsak arról győződött meg, hogy a korábbi elemátalakítási kísérleteknek eo ipso meddőeknek kellett lenniök, hanem egyúttal az  $\alpha$ -részecskék formájában oly „koncentrált” energiaforrást juttatott kezünkbe, melynek hatása a leghevesebb robbanóanyagokét is százezerszeresen felülmulja. Hogy ez csakugyan így van, megítélhető a következőkből: A kinetikai gázelmélet alapján számítva 0 C<sup>0</sup>-on a héliumatomok mozgási sebessége 1·3 kilométer másodpercenként, míg — mint említettük — az  $\alpha$ -részecskék (ezek lényegileg héliumatommagok) kezdeti sebessége 20.000 kilométer, tehát kereken 15.000-szer nagyobb. Mint egyszerű számítással meggyőződhetünk róla, a héliumgázt kereken 60 milliárd fokra kellene felhevíteni, hogy azok molekuláinak akkora legyen a sebességük, mint az  $\alpha$ -részecskéké. Vagy: a RaC egyetlen  $\alpha$ -részecskéjének kinetikai energiája  $1\cdot22\cdot10^{-5}$  erg-gel egyenlő, ami egy grammra átszámítva  $2\cdot10^{18}$  erg-et, vagyis  $2\cdot10^{10}$  kilogrammétert (20.000 tonnakilométert) jelent. Oly energiamennyiség ez, amely mellett 1 gr robbantóanyag energiája elenyészően kicsi.

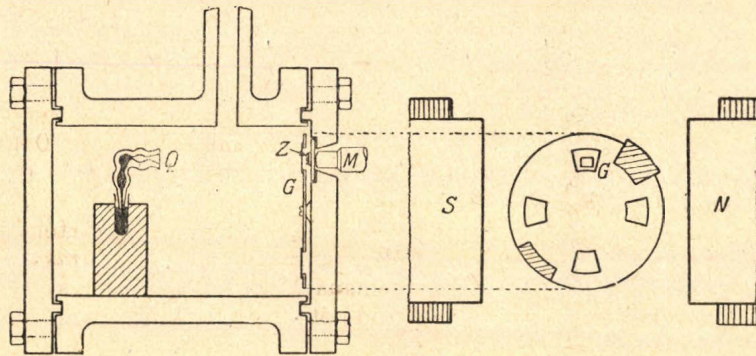
Az első, aki ennek a hatalmas energiaforrásnak értékét felismerte és elsőül atombontási kísérletet végzett, *W. Ramsay* volt (1908), ki rézszulfátoldatot rádiumemanációval sugárzott be s ezenközben spektroszkóposan lithium képződését mutatta ki; vízből vizint neonképződést, thoriumból CO<sub>2</sub>-képződést észlelt. Ezeket a feltűnést keltő eredményeket azonban más kutatók nem erősítették meg s ma már nyilvánvalónak kell tartanunk, hogy a csekély mennyiségben kimutatott „termékek” a használt apparaturából, illetve az anyagok szennyezettségéből eredtek.

*Ramsay* kísérletei eredménytelenségének okát könnyen megérthetjük azokból a vizsgálatokból, melyeket *Rutherford* épen az  $\alpha$ -részecskéknek az anyagokon való áthaladására vonatkozóan végzett s amelyek végeredményben a ma elfogadott atommodell kialakulásához vezettek. Eszerint az atom tömege az atom magjában van koncentrálva, melynek térfogata az atom egész térfogatához képest kicsiny; míg ugyanis a pozitív töltést viselő atommag sugara  $10^{-13}$  cm nagyságrendű, addig az egész atom sugarának nagyságrendje  $10^{-8}$  cm, tehát kereken százezerszer nagyobb. A mag körüli térben keringenek az aránylag nagyméretű ( $2\cdot10^{-13}$  cm sugarú), de igen kicsiny tömegű elektronok, számszerint annyi, mint ahány szabad pozitív töltése van az atommagnak, vagyis mint amennyi az illető elem rendszáma (a periódusos rendszerben elfoglalt helyének száma). Amikor már most az igen nagy sebességű  $\alpha$ -részecske valamely testen pl. egy gázon keresztül halad, az útjába kerülő több százezer atom kis tömegű elektronjait valósággal félrelöki útjából, miáltal gyorsan rekombinálódó gázionok keletkeznek; ez a körülmény az  $\alpha$ -részecskét nem téríti el pályájából észrevehetően s csupán a pálya végén



(RaC  $\alpha$ -részecskéinél 1 atm. nyomású levegőben 7 cm távolságban), mikor már jelentékeny a sebességveszteség, mutatkoznak irányváltások. Miután az atommag aránylag kicsiny, elenyészően csekély azoknak az eseteknek a száma, mikor az  $\alpha$ -részecske az áthatott anyag valamely atomjának *magjával* kerül ütközésbe; körülbelül egy milliárd elektronütközésre esik egy *magütközés*. Már pedig csakis ez utóbbiak vezethetnek a mag szétrombolására, vagyis a magtöltések számának erőszakos megváltoztatására, ami persze az atom rendszámának s vele együtt az atom kémiai sajátosságainak megváltoztatását, az elem transmutációját jelenti.

Elgondolható ezek szerint, hogy *Ramsay* vizsgálatainál oly csekély fokú volt a transmutáció, hogy ezt spektroszkóppal, vagy éppenséggel chemiailag nem vehette észre, hiszen ily úton még a legkedvezőbb esetben sem lehet kellő biztonsággal kevesebb atomot kimutatni, mint  $10^{13}$ -t. Érzékenyebb methodikát kellett tehát keresni.

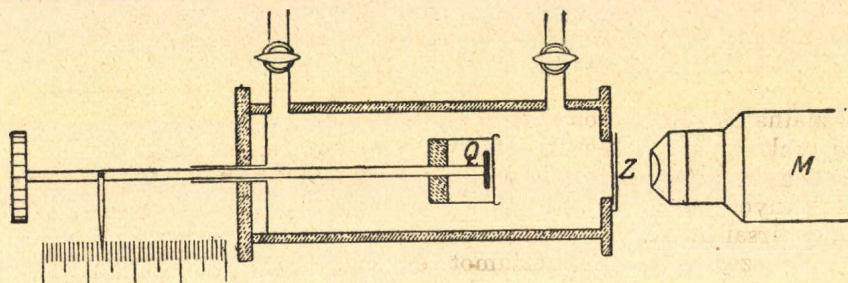


1. ábra.

Es ez mintegy 12 évvel *Ramsay* kísérletei után, 1920-ban, *E. Rutherford*nak sikerült is.

Ezt a szerzőt az ú. n. H-sugarak (nagy sebességű hidrogénatommagok) tanulmányozása vezette rá az első atombontási kísérletekre, mely sugarak akkor lépnek fel, midőn az  $\alpha$ -részecskék centrálisan hidrogénatommagokba ütköznek. Az ilyen H-sugarak az 1. ábrabeli készülékben figyelhetők meg. Az  $\alpha$ -sugárforrás (radiumemanáció, bomlástermékeivel) a *Q* kapillárisban van, mely egyik oldalon higanynyal, másik oldalon pedig vékony csillámlemezzel van elzárva. Az ezt környező tér hidrogéngázt tartalmaz, 4 atm. nyomás alatt. Az  $\alpha$ -részecskék ütközése által előállított H-sugarak a *Z* cinkszulfid-erNyőre esnek s az általuk okozott szcintillációk, melyek az  $\alpha$ -részecskék által okozottakhoz hasonlóak, de azoknál gyengébbek, de azoknál mikroszkóppal észlelhetők. A *G* tárcsára — melyet kívülről elektromágnesek útján forgathatunk — különböző fémlemezek erősíthetők s így a H-sugarak abszorpciós viszonyai tanulmányozhatók. Ha az eszközben indifferens gáz van, de *Q* és *Z* közé kellő vékonyságú parafinlemez-két teszünk, szintén fellépnek a H-sugarak, melyek ezúttal a szénhez kötött hidrogénatomokból származnak.

Meglepő volt az ilyenféle vizsgálatoknál, hogy az  $\alpha$ -részecskék-nél jóval nagyobb hatótávolságú H-sugarak akkor is mutatkoztak, midőn sem hidrogén, sem hidrogéntartalmú vegyület nem volt jelen az eszközben, ami kezdetben azt a gondolatot ébresztette fel, hogy talán a radioaktív készítmény (*RaC*) egy új sugárzásáról, vagyis bomlástermékéről van szó, annál is inkább, mivel nem volt feltehető, hogy az aránylag nagy számban fellépő H-sugarak az eszközben visszamaradt víznyomoktól, vagy egyéb hidrogéntartalmú vegyületekből eredjenek. A levegő igen gondos szárítása, pormentesítése nem változtatott a jelenségen, azonban elmaradtak a H-sugarak, midőn levegő helyett tiszta oxigén, vagy széndioxid volt az eszközben. Ilyformán a levegő nitrogénjére terelődött a gyanu, mit megerősített az a tapasztalat, hogy tiszta nitrogénben 25%-kal nagyobb számban voltak észlelhetők a H-sugarak, mint levegőben. A nagy körültekintéssel végrehajtott vizsgálatok egész sorozata kétségtelenné tette, hogy a nitrogénben észlelt nagy hatótávolságú H-sugarak az  $\alpha$ -részecskék



2. ábra.

hatására a nitrogén atomjaiból származnak, mint a nitrogénatomok szétbomlásának termékei. Nitrogénvegyületekből (bórnitrid, nátriumnitrid, paracián) hasonlóképen voltak H-részecskék leválaszthatók.

A nitrogénatomok szétbomlásáról szóló közlést — mely magasan kiemelkedő határkövet jelent a természettudományok történetében — csakhamar más atomok sikeres szétbontásáról szólók követték. *Rutherford* és munkatársa *Chadwick* ezeknél a kísérleteknél a 2. ábrabeli készüléket használta. Az  $\alpha$ -sugárforrás (*Q*) itt a cinkszulfidernyőhöz (*Z*) képest változtatható távolságba állítható be. Mikroszkópjuk (*M*) ezúttal nagyobb fényerejű volt úgy, hogy a gyöngye szcintillációkat is biztosabban számlálhatták, másrészt azonban e mikroszkóp (az ábrában fel nem tüntetett) totálreflektáló prizmaival is el volt látva, mely a sugármenetet  $90^\circ$ -kal elfordította. Ez avval az előnnyel járt, hogy erős  $\gamma$ -sugárzású készítmények is alkalmazhatók voltak anélkül, hogy a megfigyelőben s főként a megfigyelő szemében a  $\gamma$ -sugarak káros hatásaitól kellett volna tartani; ily elrendezés mellett e sugarak ugyanis ólomtömbökkel visszatartathatók. A  $\beta$ -sugárzást erős mágneses térrel térítik el, hogy az ezek által okozott gyenge szcintillációk a megfigyelést ne zavarják. Ha a „szétrombolandó“ elem gáz, ez közvetlenül a kamrába bocsátható. Szilárd halmazállapotú elemeket, vagy azok vegyületeit vékony lemezke alakjában (illetve aranyfüstlemezre

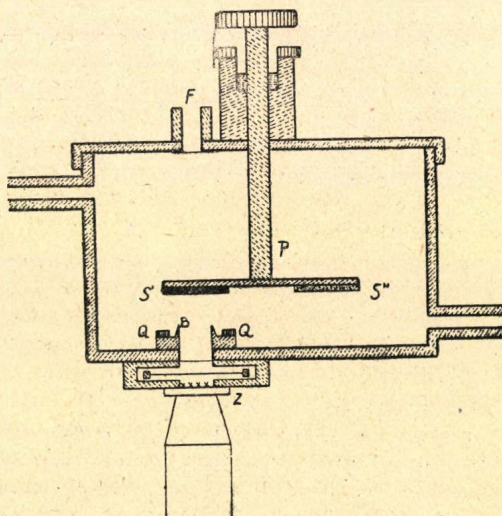
hozva) az  $\alpha$ -sugárforrás előtt alkalmazták. Ilyenkor száraz oxigént juttattak a kamrába s külön meggyőződtek arról, hogy ez nem szolgált nagy hatótávolságú H-részecskéket.

Evvel az eszközzel az említett szerzők a Li és Ca közti összes elemeket végigvizsgálták (a neon és argon kivételével), nemkülönben a következő elemeket: Ti, Mn, Fe, Cu, Sn, Ag, Au. Közülük csak a B, N, F, Na, Al és P bizonyultak e vizsgálatoknál szétrombolhatónak; a belőlük eredő H-részecskék maximális hatótávolsága ugyanilyen sorrendben: 45, 40, 40, 42, 90, illetőleg 65 cm volt 1 atm. nyomású levegőre számítva. Miután az utóbbi elemek mindegyikének atomsúlya a  $4n + 3$  formulával fejezhető ki (kivételesen a nitrogén, melynél a  $4n + 2 = 12 + 2$  formula érvényes), szerzők ezeknek az elemeknek atommagjait heliummagokból (atomsúly 4) és hidrogénmagokból (más néven protonokból, atomsúly 1) összetetteknek tételezték fel. Utóbbiakról, vagy azok egy részéről *Rutherford* és *Chadwick* feltételezik, hogy a mag külső részén helyezkednek el.

A szabaddátett hidrogén mennyisége igen csekély, az alumíniumnál pl. átlagosan 2 hidrogénatom szabadul fel egy millió  $\alpha$ -részecske hatására. Ha az egy gr. rádiumból eredő *RaC* összes  $\alpha$ -részecskéi egy éven keresztül alumíniumatom-rombolásra teljesen ki volnának használhatók, a felszabadított hidrogénatomok száma kb.  $10^{12}$  lenne, ami csak 0.00004 köbmilliméter hidrogénnek felelne meg.

Igy állott az atombontás kérdése 1922-ben, mikor is a bécsi tudományos akadémia rádium-intézetében *H. Pettersson* és *G. Kirsch* munkatársaikkal együtt szintén megindították atombontási kísérleteiket. E szerzők a magnéziumot és szilíciumot is szétbonthatónak találják. Kidolgozzák az ú. n. derékszögű módszert, melynek lényege *Rutherford* és *Chadwick* ama tapasztalatán nyugszik, hogy az  $\alpha$  részecskéekkel való bombázásnál nemcsak ezek irányában lépnek fel a H-részecskék, hanem minden más irányban, tehát „visszafelé” is,

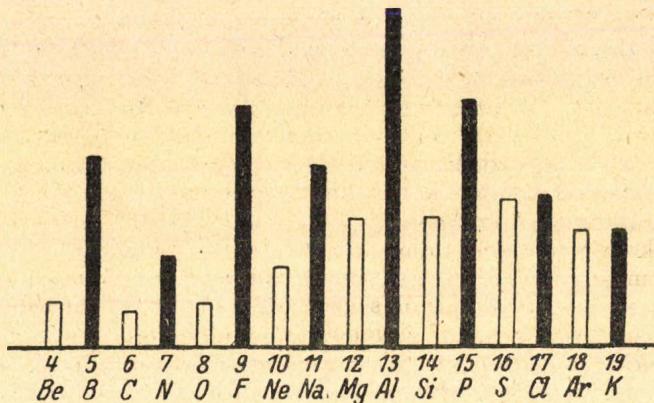
azaz az  $\alpha$ -részecskéekkel szemközti irányban is. A megfigyelés ezek szerint a primaer sugárzás irányára merőlegesen is történhetik, ami azzal az előnnyel jár, hogy így a primaer  $\alpha$ -sugarakból csak annyi juthat a cinkszulfid ernyőre, mint amennyi az atommagütkezések útján  $90^\circ$  alatt térítetik el, vagyis igen kevés; ez az észleléseket egyszerűbbé és biztosabbá teszi. Az így szerkesztett készülékek egyikét a 3. ábra tünteti fel. Itt a *RaC*-csapadék a *Q* gyűrűn van, míg a szétrombolandó elemet a *P* revolverre helyezik el (*S'*,



3. ábra.

ill.  $S''$ ), mely ilyformán egyszerre több anyag vizsgálatát teszi lehetővé. Az emittált H-részecskék (s az igen csekély számban reflektált  $\alpha$ -részecskék is) változtatható vastagságú csillámlemezen keresztül esnek a cinkszulfidernyőre ( $Z$ ) s az okozott felvillanások az alatta ábrázolt mikroszkóppal megfigyelhetők. A  $Q$  gyűrű alatti aranygyűrű a  $\gamma$ -sugárzás nagyobb részét visszatartja.

Evvél a berendezéssel H-emissziót észlelnek a szénél (gyémánt), berilliumnál és szilíciumnál és a maximális hatótávolságot (egy atm. nyomású levegőre számítva) 8, 9, ill. 11 cm-nek találják. Eredményeiket *Rutherford* és *Chadwick* eredményeivel egybevetve a 4. ábrában tüntetik fel, hol a felvett elemek rendszámuk szerint vannak rendezve s a függőleges vonalak a H-részecskék hatótávolságát jelentik. Mint látható, a páratlan rendszámú elemeknél a hatótávolság nagyobb, ami ezen elemek atomjainak kisebb stabilitásával hozható összefüggésbe.



4. ábra.

Később ugyane szerzők részben ugyanevvel a methodikával, majd az ettől lényegben nem sokkal eltérő ú. n. „retrográd“ eljárással más elemeket, köztük nehéz fémeket is vizsgálnak s megméri a H-részecskék hatótávolságát. Figyelemreméltó eredmény, hogy a polónium (aránylag kicsi hatótávolságú)  $\alpha$ -részecskéivel is észlelnek atomszétrombolást.

A cambridgei (*Rutherford* és munkatársai), meg a bécsi (*Petterson*, *Kirsch* és munkatársai) intézetek vizsgálatai közt egynémely pontban lényegesnek mondható eltérés van. A bécsiek szerint az atomok szétrombolhatósága általánosabb sajátság, mint azt a cambridgeiek feltételezik (több elemet, melyet a bécsiek szétrombolhatónak találtak, ott negatív eredménnyel vizsgáltak), másrészt a mindkét részről szétrombolhatónak talált elemeknél utóbbiak sokkal kevesebb H-részecskét számlálnak, mint az előbbieik. Pl. a bécsiek az alumíniumnál 100 H-részecskét találnak 1 millió  $\alpha$ -részecskére. A bécsiek ezt az eltérést azzal magyarázzák, hogy az ő methodikájuk tökéletesebb s így vele igen kicsiny hatótávolságú H-részecskék is észlelhetők, melyek tudományos ellenfeleik figyelmét — mikroszkópjuk kisebb fényerőssége folytán — elkerülték. Ez a magyarázat igen valószínűnek látszik.

Tudni kell ugyanis, hogy a szcintillációs számolás, de főként a gyöngé H-szcintillációk számolása igen nehéz, fárasztó s emellett egyéni hibáktól még azonos kísérleti berendezés mellett sem mentes munka. A bécsi szerzők éppen ezért különös gondot fordítottak a hibák kiküszöbölésére, részben azért, hogy lehetőleg nagy fényerejű mikroszkópokkal, a cinkszulfidernyő gondos elkészítésével objektíve iparkodtak lehetőleg minden szcintillációt észrevehetővé tenni, másrészt azért, hogy az egyéni, szubjektív hibákat törekedtek elkerülni. Utóbbi célból több (3—5) munkatársuk segítségét vették igénybe s mindenkor lehetőleg alkonyatkor végezték a számolásokat, mikor is a szem eleve alkalmazkodott a sötétséghez. A számlálók a munka megkezdése előtt még így is kb. félóraig egészen sötét szobában várják be a tulajdonképeni kísérleti berendezés előkészítését, majd ennek elkészülte s a számlálóhelyiség teljes besötétítése után vezetik őket bekötött szemmel a számlálás helyére. Egy számláló egyfolytában csak 20—30 másodpercig számol s a számlálók egymást sűrűn felváltják. S még így is — mint erről e sorok írója személyesen meggyőződött — fárasztó e munka, sőt egyesek egyenesen alkalmatlanok e munkában való részvételre. Hozzátehetjük, hogy a számláló sohasem tudja, hogy mit számol, milyen készítményről, milyen vastagságú abszorpciós réteg közbeiktatásáról van szó (ezeket egy külön személy sűrűn variálja) s így az előző megfigyelő eredményei a számlálót nem befolyásolhatják. (Az eredményeket hangos kiáltással mondják be a külön rekeszben ülő jegyzőkönyvvezetőnek.)

Természetesen még így sem mondhatók az eredmények menteseknek a szubjektív hibáktól s ezért igen nagy fontosságú lenne oly módszer kidolgozása, mely ilyenektől mentes lenne.

Elmellőzve itt a kísérleti berendezésre vonatkozó további részleteket s azt, hogy milyen eredményekhez jutottak, mikor — előbb a cambridgei, majd a bécsi intézetben — a szcintillációs módszert másokkal (*Wilson*-féle ködmódszer, fotografiai módszer, ionizációs-akusztikus módszer elektroncsöves erősítők felhasználásával) iparkodtak helyettesíteni — mindezt részletesen leírva találjuk *Kirsch* és *Petterson* idézett könyvében — álljanak itt még a következő megfontolások:

A közölt nagyszámú kísérlet alapján bebizonyítottak kell látnunk az egyetlen „őselem“-ről, a hidrogénről szóló, több mint százéves feltevést. Az atomok magját tehát hidrogénatommagok, protonok alkotják — ezek száma ( $P$ ) egyenlő az illető elem atomsúlyával ( $A$ ) — melyek közt magelektronok jelenlétét kell feltételezni. Utóbbiak miatt az atommag szabad pozitív töltéseinek száma, vagyis az illető elem rendszáma ( $Z$ ) kevesebb, mint  $A$ , vagyis  $Z = A - Q$ . Másszóval a magelektronok száma ( $Q$ ) az atomsúly és rendszám különbségével egyenlő,  $Q = A - Z$ . Ha már most az atomsúlyok között közelebbi összefüggést keresünk, feltűnik, hogy az elemek sorában  $4n$  típus aránylag gyakran fordul elő (He, C, O stb.) míg a  $4n + 1$  típus aránylag ritka. Másrésztől Földünk — számunkra hozzáférhető része — legnagyobb részben (85%)  $4n$  típusu elemből áll, illelőleg olyan elemekből (97%), melynek rendszáma ( $Z$ ) páros szám. Ugyanez érvényes a közelebről megvizsgált meteoritekre is, a megfelelő szá-

mok 90, illetőleg 97%. Feltűnő az a tapasztalat is, hogy 4n típusu, de páratlan rendszámú elemeket csak a radioaktív elemek sorában találunk. Ezek a szabályosságok arra hívják fel a figyelmet, hogy a *4n típusú és páros rendszámú elemek atomjai nyilván stabilisabbak.*

Az atomok stabilitásának kérdéséhez vezet a következő megfontolás is: A hidrogén atomsúlya a legújabb meghatározások szerint 1.0077, míg a héliumé 4.000. Ha a héliumot négy hidrogén-atomból összetettnek tételezzük fel, előbbi tömege  $4 \cdot 1.0077 = 4.031$  lenne. A mutakozó tömegcsökkenést a relativitás elmélete alapján *Sommerfeld* úgy magyarázza, hogy ez a héliumnak hidrogénből való keletkezésekor energiává alakul át, melynek nagyságát ( $\Delta E$ ) ez elmélet szerint a tömegcsökkenés ( $\Delta m$ ) és a fénysebesség ( $c$ ) négyzetének szorzata adja meg:  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$  (a tömegcsökkenés grammokban, a fénysebesség cm/sec egységekben adandó meg). Ily módon egy héliummag képződési hője  $4.5 \cdot 10^{-5}$  erg nek adódik ki, ami körülbelül háromszor akkora, mint amennyi a *ThC* gyors  $\alpha$ -részecskéinek kinetikai energiája. Vagy más formában: 1 gramm hélium képződési hője kerekén  $1.6 \cdot 10^8$  Cal lenne, ami húszmilliószor nagyobb érték, mint a szén egy grammjának égéshője.<sup>1</sup> Ez a képződési hő már most mértéke lenne a héliumatom stabilitásának. Hasonló számítások természetesen más elemek atomjainak stabilitására vonatkozólag is végezhetők, akadály azonban az, hogy a szükséges atomsúlyok nem ismeretesek a kellő pontossággal. Remélni lehet, hogy *Aston* „tömegspektrográf”-jával oly pontos atomsúlyokhoz juthatunk, melyek az ilyenféle számításokhoz biztosabb alapot nyújtanak.

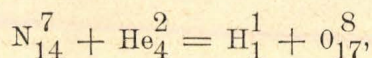
Ami az atommag szerkezetét illeti, a nézetek csak kevésé tisztázódtak az újabb időkben. Az  $\alpha$ -sugárzás tényéből és természetéből arra lehet következtetni, hogy a héliummagok az atomban preformálva vannak mint a mag diszkrét, szubnukleáris részei. Sőt *L. Meitner* tovább megy és feltételezi, hogy egyes  $\alpha$ -részek (melyeket  $\alpha'$ -vel jelöl) 2—2 elektronnal asszociálva képeznek magasabb egységeket s evvel magyarázza azt, hogy ilyen részecskék kilövélése előtt, vagy után közvetlenül a vele kapcsolt elektronoknak ( $\beta$ -részecskéknél) is ki kell lövellődniök, mint azt a rádióaktív elemek sorozatán valóban látjuk is. A sorrend ilyen esetben háromféle lehet:  $\alpha'\beta\beta$ ,  $\beta\alpha'\beta$ ,  $\beta\beta\alpha'$ . Az utóbbi két lehetőséggel jól magyarázhatók a rádióelemsorozatoknál ismert „elágazások” olymódon, hogy ha feltesszük, hogy egyugyanazon elem atomjainak egy részénél az egyik, más részénél pedig a másik sorrend érvényesül. Preformált héliummagok létezésének *Kirsch* és *Petterson* szerint ellene szól — legalább is az alacsony atomsúlyú elemeknél — az a körülmény, hogy ezekből  $\alpha$ -sugárzás hatása alatt nem hélium, hanem hidrogénmagok szakíttatnak ki.

Arra nézve, hogy milyen módon megy végbe az  $\alpha$ -részecskékkel történő atomszétbontás, *Petterson* felfogása eltér *Rutherford*-étól. Utóbbi szerző szerint ugyanis a leszakítható hidrogénmag az atom

<sup>1</sup> Sajnos, ennek a — mai fogalmaink szerint szinte elképzelhetetlenül nagy — energiaforrásnak értékesítéséről ma még nem lehet szó, mert nem tudjuk a hidrogénből való héliumképződést megindítani, vagyis a hidrogént héliumképzésre quasi „meggyújtani.” *Paneth*-nek a héliumszintézisre vonatkozó első, biztató kísérletei tévedésen alapulóknak bizonyultak.

tömegén kívülesik s ennek leválása után utóbbi csaknem változatlan marad. Ezzel szemben *Petterson* mélyebbreható, explóziószerű bomlást tételez fel, melynek folyamán egy, esetleg több „atomtöredék” szabadul fel az atomból. A rádióaktív atomok spontán felbomlása s a mesterséges felbontás közt nézete szerint csupán annyi különbség volna, hogy utóbbinál a szétbomlás intenzitását, az atomtörmelék kilépési sebességét az ütközés intenzitása, vagyis a romboló  $\alpha$ -részesceke sebessége szabná meg.

A cambridgei iskolához tartozó *P. M. S. Blackett*-nek (1925) sikerült a N-atomokból eredő részesceke pályáját fotografálni s e felvételekkel *Kirsch* és *Petterson* megerősítve látja azt a korábban tett feltevésüket, hogy az  $\alpha$ -részescekkék az általuk talált nitrogénatomokba tapadva maradnak. Ilyformán akkor, midőn az  $\alpha$ -részescekkék a nitrogénatomokba ütköznek, nem csupán rombolás, hanem szintézis is történék olyformán, hogy a 14-es atomsúlyú, 7-es rendszámú nitrogénatom atomsúlya 3-mal, atommagtöltése, vagyis rendszáma pedig 1-gyel növekednék. A szintézis eredménye tehát 17-es atomsúlyú oxigénisotop lenne a következő formula szerint:



hol a felső számok az atommagtöltést (rendszámot), az alsók pedig az atomsúlyt jelentik. Ugyanily séma szerint brómból kriptonisotopot, jódból pedig xenonisotopot várhatnánk, olyan elemeket tehát, melyeknek spektroszkópiai kimutatása egyszerűbb és biztosabb, mint az oxigéné.

\*  
\*  
\*

### Atomzertrümmerung, Verwandlung der Elemente durch Bestrahlung mit $\alpha$ -Teilchen.

Von Dr. J. Gröh.

Ein Auszug des Buches mit gleichem Titel von *H. Petterson* und *G. Kirsch*, Leipzig, 1926.

## A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája.

Írta: *Lengyel Béla*.

### I. Bevezetés. Történeti áttekintés.

**A vizsgálat célja.** A kémiai termodinamika lehetővé teszi az anyagok alapvető tulajdonságainak számszerű meghatározását. A legfontosabb kémiai tulajdonságnak, az affinitásnak, vagy reakcióképességnek a mérése a szabadenergia függvénye szolgál. Oldatoknál különösen ezen termodinamikai függvénynek a koncentrációval való változása bír fontossággal.

A vizes salétromsav szabadenergiája a kívánatos pontossággal és a szükséges terjedelemben mindmáig nem ismeretes, jóllehet a salétromsav szerepe az elméletben és a gyakorlatban igen fontos.

Jelen munka ezt a hiányt igyekszik pótolni olyan mérésekkel, melyeknek kivitele nagy gonddal és precízióval történt.

**Általános módszerek.** A szabad hígítási energia mérésére termodinamikai összefüggések alapján három mód áll rendelkezésünkre: valamely alkalmasan megválasztott galvánelem elektromotoros erejének megállapítása, az oldószer, vagy oldott anyag gőznyomásának mérése és végül az oldat fagyáspontjának meghatározása.<sup>1</sup>

Az első módszer jelen esetben a kitűzött cél elérésére nem alkalmas, mivel mindeddig nem sikerült olyan galvánelemet összeállítani, amelyben nem játszódik le egyéb reakció, mint a salétromsav átvitele valamilyen oldatból egy másikba. Ami a salétromsav gőznyomásának mérését illeti, ilyen vizsgálatokról találunk az irodalomban említést; nagyon koncentrált oldatoknál valóban ez az egyedüli út, amely a szabad hígítási energia ismeretéhez vezethet. Mivel azonban a salétromsav gőznyomása, valamint a vízgőznyomásnak a koncentrációval való változása már mérsékelt töménységű oldatoknál is igen csekély, ennek a módszernek a pontossága a hígítás növelésével rohamosan csökken. Ha tehát a salétromsav szabad hígítási energiáját a leghígabb oldatoktól kezdve lehetőleg magas töménységig, tehát kb. 1:2 hígításig kívánjuk megállapítani, csupán a fagyáspontcsökkenési módszer szolgáltat kielégítő értékeket. Az irodalomban található gőznyomás-mérések<sup>2</sup> közül Klemenc és Nagel nagy gonddal végzett mérései aránylag kis koncentrációig terjednek (1,5 mol literenként), azonban ilyen hígításoknál az elkerülhetetlen hibák már kb. 5%-ot tesznek ki, amint azt a szerzők megemlítik.

**A fagyáspontcsökkenési módszer.** Az első híg oldatok fagyáspontjára vonatkozó pontosabb méréseket Jones<sup>3</sup>, Loomis<sup>4</sup>, Wilderman<sup>5</sup> és P. B. Lewis<sup>6</sup> végezték. Ezek a szerzők higanyos hőmérőket használtak, melyeknek leolvasási pontossága elérte a 0,0001<sup>o</sup>-ot. Az egyensúlyt az ismert Beckmann-féle eljárás szerint állították elő, amennyiben valamely ismert koncentrációjú oldatból túlhűtés révén jeget fagyasztottak ki; a koncentrációt a kivált jég mennyiségének megfelelően korrigálták. Nernst és Abegg<sup>7</sup> a módszert nagy mértékben megjavították azzal, hogy kritikai megfontolás tárgyává tették a különbséget a valódi és leolvasott fagyáshőmérséklet között. Mindamellettsé hangúlyozandó, hogy a régi szerzők a higanyhőmérővel való hőmérsékletmeghatározás megbízhatóságát nagy mértékben túlbecsülték; az alkalmazandó korrekciók bizonytalansága következtében higanyhőmérővel 0,001<sup>o</sup>-nál nagyobb pontosság aligha érhető el.

Az érzékenység lényeges növekedése csupán akkor következett be, mikor Hausrath<sup>8</sup> a hőmérséklet megállapítására termoelemek hasz-

<sup>1</sup> Forráspontmeghatározások precíziós méréseknél nem jöhetnek tekintetbe.

<sup>2</sup> Burdick és Freed, Journ. Amer. Chem. Soc., **43**, 518, 1921. — Sproesser és Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1782, 1921. — Klemenc és Nagel, Z. f. anorg. Chem. **155**, 257, 1926.

<sup>3</sup> Jones, Z. f. phys. Chem. **11**, 110, 523, 1893.; **12**, 623, 1893.

<sup>4</sup> Loomis, Wied. Ann. **51**, 500, 1888.; **57**, 495, 1894.; **60**, 523, 1897.

<sup>5</sup> Wildermann, Z. f. phys. Chem. **15**, 337, 1894.

<sup>6</sup> P. B. Lewis, Z. f. phys. Chem. **15**, 365, 1894.

<sup>7</sup> Nernst és Abegg, Z. f. phys. Chem. **15**, 681, 1894.

<sup>8</sup> Hausrath, Ann. Phys. (4) **9**, 522, 1902.



nálatát vezette be. Ebben az esetben nem két külön mérés adatai közötti különbség szolgál a számítás alapjául, hanem közvetlenül megkapjuk a keresett fagyáspontcsökkenést, ha az egyik forrasztási helyet jég-vízkeverékbe, a másikat pedig a jég és oldat elegyébe mártjuk. Az eljárásnak az a nagy előnye is megvan, hogy a hőmérsékletmeghatározást a sokkal érzékenyebb feszültségmérésre vezetni vissza. A régiebb mérések azonban ezeknek ellenére sem érték el azt a megbízhatóságot, amelyet a mai mérési technika tesz lehetővé.

A régi túlhűtési módszernek egyébként még az is lényeges hibája, hogy a kivált jégmennyiségnek megfelelő koncentrációkorrekció teljesen bizonytalan. Ezt a hibaforrást Jahn<sup>1</sup> küszöböltte ki azáltal, hogy az egyszerűlt külön fagyasztott és megtört jégnek az oldattal való elegyítésével állította elő és a koncentrációt utólagos analízissel állapította meg.

A pontosság növeléséhez hosszabb szünet után Adams<sup>2</sup> mérései járultak nagy mértékben hozzá. Adams átvette Hausrath (termoelem) és Jahn (utólagos analízis) módszerének lényegét, azonban egy sereg újítás bevezetésével sikerült a megbízhatóságot lényegesen fokoznia. Adams módszeréhez kapcsolódnak a későbbi kutatók<sup>3</sup> vizsgálatai is.

**A mérések terjedelme.** Szükségesnek látszott a merendő oldatok koncentrációjának határait nagyobb mértékben széttolni, mint az az eddigi fagyáspontmérések legtöbbszörénél történt. A lehetőleg magas töménységű oldatok vizsgálatának az a célja, hogy ezáltal kapcsolat álljon elő a fagyáspontcsökkenési mérések és a gőznyomás-mérések között. Jóllehet a termodinamikai számítások a fagyáspontcsökkenésnek végtelen hígításra való extrapolációját követelik, igen híg oldatok fagyáspontját mégsem kellett vizsgálat tárgyává tenni, mert a még később tárgyalandó Debye-Hückel-féle elektrolytelmélet éppen ezen a területen kielégítő módon állapítja meg az oldatok termodinamikai sajátosságait. Ennek megfelelően a jelen vizsgálatok kb. 0,007 mol literenkénti salétromsavkoncentrációtól mintegy 4 mol koncentrációig terjednek.

Ami a mérési pontosságot illeti, a megkövetelt 0,1% pontosságot a híg oldatok kivételével sikerült el is érni; ez a pontosság a hőmérséklet meghatározásában a legmagasabb koncentrációknál 0,015°, a 0,1 moltartalmú oldatoknál pedig 0,0003° precíziót jelent; igen híg oldatoknál a fent megadott relatív precízió egy töményebb oldatok számára összeállított mérőberendezéssel természetszerűleg nem érhető el, azonban az abszolút pontosságot megszabó hőmérsékletmegállapítás ezeknél a legkisebb koncentrációknál is legalább 0,0002°-ig biztosnak vehető.

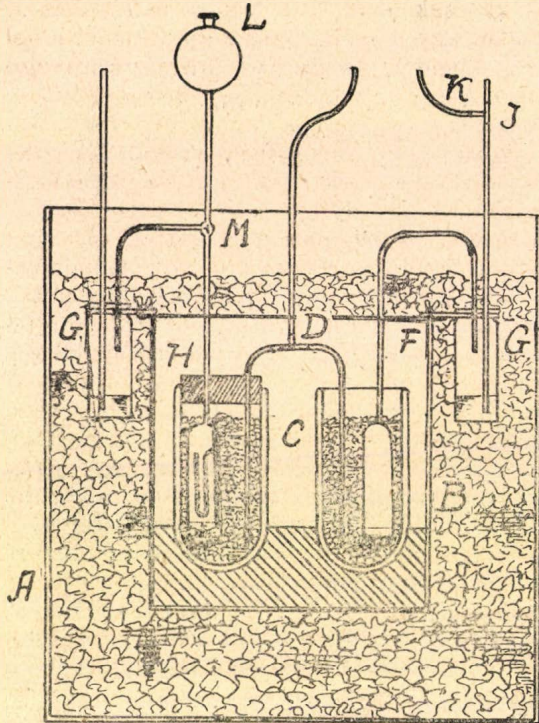
## II. Kísérleti berendezés.

A használt kísérletiberendezés nagyjából az Adams-féle készülékhez volt hasonló (1. ábra). Két rézzel bevont Dewar-edény C (a következők-

<sup>1</sup> Jahn, Z. f. phys. Chem. 50, 129, 1905.; 59, 31, 1907.

<sup>2</sup> Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 481, 1915.

<sup>3</sup> Hall és Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2292, 1916. — Randall és Vanselow, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2418, 1924. — Rodebush, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1402, 1918. — Rodebush és Hovorka, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1614, 1925.



1. ábra.

*A, B* = Bádogszekrények. *C* = Dewar-edények. *D* = Termoelem. *F* = Összehasonlító-edény keverője. *G* = Mosó palackok. *H* = Parafadugó. *I* = „*T*”-darab. *K* = Gumicső. *L* = Mérőedény keverőpipettája. *M* = Kettősfuratú csap.

alsó felületén egy 0,01 mm-es aranylemez volt ugyancsak méhviasszal reáragasztva. A két mosópalack *G* a befűjt levegőnek vízgőzzel való telítéséhez szolgált. A levegővezetékbe bekapcsolt *T* darabnak *I* az volt a célja, hogy a *K* gumicső időleges nyitásával és csukásával a keverést szabályozza.

**Termoelem.** A termoelemet Adams leírásának felhasználásával állítottam elő. Az eszköz 60 cm hosszú, 0,4 mm átmérőjű konstantandrótt darabokból és 0,2 mm átmérőjű ezüstdrótból állott. A selyemmel kétszeresen körülfont konstantandrótot használat előtt White<sup>1</sup> utasításai szerint termikus egyenlőtlenségekre megvizsgáltam. Az ezüstdrótot emállakkal gondosan szigeteltem. A forrasztás egy kis kb. 6–8 mm hosszú mikroláng segítségével történt, idegen forrasztóanyagot nem használtam. A kb. 1,5 cm-nyire csupasz forrasztási helyek szigetelése a legnagyobb pontosságot és gondot igényelte. A forrasztási helyeket mindenekelőtt egy kis ecset segítségével kb.

ben a baloldali edényt mérőedénynek, a jobb oldali összehasonlító-edénynek fogom nevezni) egy alkalmasan méretezett bádogszekrényben *B* foglalt helyet. Ez a szekrény egy másik alig nagyobb szekrénybe volt becsúsztható (ez utóbbi a rajzon nincs külön feltüntetve). A kettős bádogszekrény egy másik nagy szekrényben *A* állott, amely a kísérlet tartama alatt darált jéggel volt megtöltve. A belső *B* szekrényt felülről egy vízmentesen rácsavarható fedél zárta le. Ezen bádogfedél három nyílásán az összehasonlítóedény keverőcsöve *F*, a mérőedény keverőpipettája *L* és a termoelem *D* volt bevezethető. A mérőedényt egy 7 cm vastag parafadugó *H* zárta le, amely méhviasszal össze- ragasztott parafalemezekből állott. Hogy a dugót a mérőedény tartalma meg ne támadja,

<sup>1</sup> White, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 2292, 1914.

20-szor kéntartalmú benzolos kaucsukoldattal kentem be és mindenkor 120 fokon szárítottam, ezután az egyes forrasztási helyek selyemmel való körülfonása következett. Végül a forrasztási helyeket egy-egy csomóba kötöttem, az egészet még egyszer schellakkal szigeteltem és 24 órán át 160°-on szárítottam.

Ily módon egy 30 egymás után kapcsolt egyeselemből álló termoelementeplet állítottam elő. Az egészet két szimmetrikus részre osztottam, melyek mindegyike 15 forrasztási helyet tartalmazott. Ez a két rész méréskor egymás mögé volt kapcsolva. Ennek a berendezésnek az az előnye, hogy a két fél külön-külön vagy egymással szembe való kapcsolásával az esetleges kontakt, vagy szigetelési hibák könnyen ellenőrizhetők. A termoelemhez szolgáló vezetékeken keresztül a készülékbe áramló hőmennyiség a nagy érzékenységre való tekintettel lehetőleg kiküszöbölendő, ezért vezetékül aránylag igen vékony (0,1 mm átmérőjű) emaillezott rézdrótokat használtam.

Az összeforrasztott és összekötött elem két ágát két jeni üvegből készült 10 mm átmérőjű csőbe dugtam. Kívánatos, hogy az elem és a környezete között lehetőleg gyors hőkicserélődés következzen be. E célból az előbb említett üvegcsővek végére két vékony platina-kúp volt ráforrasztva. A csöveket kolofonium-paraffin keverékkel, felül paraffin-vaselinnal öntöttem ki és egy vastagfalú gummicsővel zártam el. A négy vezetékdrótot a középről egy T-darabon át vezettem ki. A kész elemet használatig exsiccatorban tartottam és később a kísérletek alatt is gondosan óvtam a nedvesség behatásától.

**A termoelem kalibrálása.** A kalibrálás hőmérsékleti fixpontok segítségével történt. Hyen pontok voltak:  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^2$  átváltozási hőmérséklete, ismert összetételű mannit,<sup>3</sup>  $\text{KCl}^4$  és  $\text{HCl}^5$  oldatok fagyáspontjai, végül a higany<sup>6</sup> fagyáspontja.

A sósavat és higanyt desztillálással tisztítottam meg, a többi használt anyag a mindenkori legtisztább Kahlbaum-féle készítmény volt, amelyeket egyébként még többször átkristályosítottam. A kalibrálást ugyanabban a készülékben végeztem, melyben a mérések történtek. Nátriumsulfát esetében a hőmérséklet állandósága semmi kívánnivalót sem hagyott hátra; az ingadozás egy óra leforgása alatt 0,0004° alatt maradt. Egy hat hónappal később végzett mérés az elsővel 0,01% (0,003°)-ig megegyezett. A mangánoklorid átváltozási hőmérséklete az átváltozáshó csekély értéke miatt már nem mutatkozott ilyen kiválónak; ebben az esetben az előbbivel egyező elrendezésben egy 0,01°-os óránkénti folyamatos hőmérsékletváltozás lépett fel. A mérés pontosságát azonban ez a körülmény gyakorlatilag nem befolyásolja. A higany fagyáspontja, mint hőmérsékleti fixpont a használt egyszerű berendezésben nem nagyon alkalmas. Egy kb. 0,03°-os óránkénti ingadozás nem volt elkerülhető.

<sup>1</sup> Richards, Z. f. phys. Chem. 61, 313, 1907.

<sup>2</sup> Richards, Z. f. phys. Chem. 43, 463, 1903.

<sup>3</sup> A mannit Adams (loc. cit.) és Hall és Harkins (loc. cit.) tapasztalatai szerint legalább 0,1 mol töménységig eleget tesz a híg oldatok törvényeinek.

<sup>4</sup> Rivett, Z. f. phys. Chem. 80, 543, 1912; Noyes és Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1011, 1916.

<sup>5</sup> Randall és Vanselow, loc. cit.

<sup>6</sup> Henning, Ann. d. Phys. [4] 43, 282, 1914.

A termoelemnek vizes oldatok fagyáspontcsökkenésével való ellenőrzése szabályszerű kísérlet formájában történt. (A kísérleti eljárás leírása lejjebb következik). A mérések alapjául a következő oldatok szolgáltak: 0,05 és 0,2 mol töménységű mannitoldatok, 0,1 és 1,0 mol töménységű KCl oldatok, végül 0,1 mol töménységű HCl oldat. Az analízis mannit és KCl esetében interferometerrel, HCl esetében pedig titrálás útján történt. Jóllehet a mannit és KCl oldatok töménységének meghatározása az interferometer apró rendellenességei miatt némi bizonytalansággal járt, az ezen meghatározásokból számított ellenőrzési pontok is jól igazodtak a felállított függvényhez.

A megfelelő hőmérsékleti adatokat az idézett munkákból vettem és szükség esetén interpolációt alkalmaztam.

A különböző ellenőrző méréseknek legjobban a következő egyenlet által jellemzett görbe felel meg:

$$t = 0,8403 \cdot E - 0,0009015 \cdot E^2 + 4,57 \cdot 10^{-6} \cdot E^3$$

ahol  $t$  a  $0^\circ$ -okban mért hőmérsékletet és  $E$  a millivoltokban kifejezett, megfelelő előjellel vett feszültséget jelenti. Összehasonlítás végett a következő táblázatban a fenti egyenlet segítségével számított, a kalibráló méréseknek megfelelő hőmérsékleteket és az irodalmi adatokat tüntettem fel.

Kalibrálóanyag	$t$ számított	$t$ irod.
Higany	— 38,89	— 38,89
KCl, 1 m	— 3,583	— 3,583
Mannit, 0,2 m	— 0,3883	— 0,3884
HCl, 0,1 m	— 0,3633	— 0,3632
KCl, 0,05 m	— 0,2039	— 0,2040
Mannit, 0,05 m	— 0,0902	— 0,0901
Nátriumsulfát	32,378	32,383
Manganoklorid	58,38	58,09

Mint ebből a táblázatból látható, az egyenlet azokon a határon belül, melyekben az ellenőrzési pontok definiálva vannak, ezeknek teljes mértékben megfelel. Csupán a manganokloridpont nem jellemezhető a fenti egyenlettel kielégítő pontossággal. Ez a körülmény egyéb tapasztalatokkal egyezően megfelel az ezüst-konstantan kombináció termoelektromotoros tulajdonságainak, egyébként a jelen mérések szempontjából jelentősége nincsen.

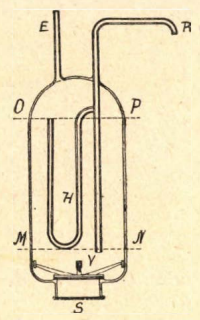
**Keverés.** A Dewar-edények tartalmának átkeveréséhez vízsugár-szivattyúból nyert légáramot használtam. A levegőt szárítás céljából két üveggyöngyökkel és koncentrált kénsavval megtöltött tornyon vezettem át, majd nátronmész, káliumhidroxid és végül kalciumklorid-dal telt csövekkel tisztítottam. Az így megtisztított levegő két  $0^\circ$  hőmérsékleten tartott telítődénybe ( $G$ ) került. A telítésre azért van szükség, mert ellenkező esetben a mérőedényben vízgőzlecsapódás, vagy elpárolgás következhetik be és az ezzel járó hőhatások a termikus egyensúlyt zavarhatnák. A telítődényekből a levegő a készülékbe áramlott. Mivel az összehasonlító edényben nincs szükség erélyes keverésre, keverő gyanánt egyszerűen egy pipettaszerűen kibővített

üvegcsövet alkalmaztam, amelyen keresztül a levegő a Dewar-edénybe buborékolt. A  $K$  elágazás (1. ábra) gumicsövet súly segítségével időlegesen megnyitottam és elzártam. Nyitáskor a pipettában a folyadék mindaddig emelkedett, míg a nivókülönbség kiegyenlítve nem volt. Csukásnál a beáramló levegő a folyadékot ismét kiszorította, ezáltal kettős keverést értem el, mert egyrészt a víznek a keverőben való emelkedése és süllyedése, másrészt a felemelkedő légbuborékok gondoskodtak a szükséges keveredésről.

A mérőedényben a keverésnek ez a módja már nem felelt meg, itt egy hatásosabb keverőről kellett gondoskodni, melynek szerkezetét a 2. ábra mutatja. Az  $E$  vezetéken állandóan levegő áramlik a készülékbe. Ha a pipettaformájú edény oldattal éppen tele van, a  $V$  szelep becsukódik és a folyadék a  $R$  csövön keresztül a mérőedénybe nyomódik ki. Mindez addig tart, amíg a vízszín a  $MN$  színvonalig nem süllyed. Ebben a pillanatban az  $S$ -alakú cső ( $H$ ) kifúvódik, aminek következtében a külső levegővel közvetlen összeköttetés áll elő. Ekkor a hidrosztatikai nyomás a szelepet kinyitja és az oldat benyomul a pipettába. Amint az  $OP$  magasságot elérte, a  $H$  cső ismét záródik és az egész játék előlről kezdődik. Egy-egy szakaszban kb. 30 ccm oldat emelkedik a fenékről a legfelső rétegekbe; ha tehát a keverő járását percnként 4–5 periodusra szabályozzuk be és az edény kb. 450 ccm oldatot tartalmaz, átlagban 3 percnként az egész folyadékmennyiség egy teljes köráramlást végez. A keverésnek ez a módja a követelményeknek megfelelt és a termikus egyensúly beállításról gondoskodott.

**Kapcsolás.** A feszültségmérésre szolgáló berendezés a 3. ábrán van feltüntetve. A mérés a kompenzációs módszer alapján történt. A  $R$ ,  $r$ ,  $\rho$  ellenállászekrényeken keresztül folyik az  $AKK$  akkumulátor árama. Az ellenállás sokat (Siemens & Halske-féle precízió-dugós reosztátok) egy a berlini Physikalisch-Technische Reichsanstalt-tól hitelesített ellenállászekrényvel hasonlítottam össze, értékük 0,02%-ig van megállapítva. A termoelem ( $Th$ ) mérendő elektromotoros erejének kompenzálása az  $r$  ellenállászekrényben történik, null-eszközü a  $G$  Galvanometer szolgál. A munkaáram erőssége az  $NE$  normálem (F. Köhler cég PTR 1,0186 V 1915<sup>1</sup>) segítségével határozható meg, amelynek elektromotoros ereje az  $R$  ellenállászekrényben kompenzálható. A munkaáram erősségének mérésénél az összes ellenállás állandó marad, amennyiben az  $R$  ellenállászekrényben keletkezett ellenállásváltozást a  $\rho$  ellenállás megfelelő változtatásával kiegyenlítetttem. Ebben az esetben az  $R$  és  $r$  ellenállások viszonya közvetlenül a normálem és termoelem feszültségének viszonyát adja.

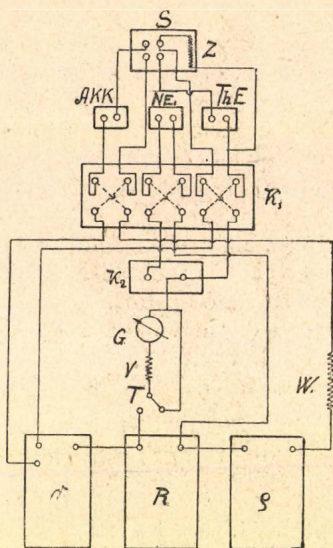
A nullaeszköz gyanánt használt tükrös galvanometer egy Siemens



2. ábra.

$E$  = Levegővezeték.  
 $H$  = S-alakú cső.  
 $R$  = Kifolyócső.  
 $S$  = Pt.-szűrő.  
 $V$  = Szelep.

<sup>1</sup> Mivel mérésnél és kalibrálásnál ugyanazt a normálemet használtam, az eredményre a normálem elektromotoros erejének abszolút értéke nincs befolyással, csupán a hibahatárokon belül való állandósága szükséges.



3. ábra.

$r, R, Q$  = Ellenállás-szekrények.  
 $T$  = Tasztér.  $V$  = Előtétellen-  
 állás.  $G$  = Galvanométer.  $W$  =  
 Ellenállás.  $Z$  = Helyettesítő  
 ellenállás.  $K_1$  = Kommutátor.  
 $K_2$  = Átkapcsoló.  $S$  = Termo-  
 kapcsoló.  $AKK$  = Akkumulá-  
 tor.  $NE$  = Normáelem.  $ThE$  =  
 Termoelem.

gyakorlatilag nem ad termoelektromotoros erőt. A  $K_1$  higanykommutátor és a  $K_2$  átkapcsoló, valamint az  $S$  termokapcsoló és a teljesen rézből készült  $T$  tasztér letakart és vattával kitöltött faládácskában állott. A berendezés egyes részei White szerint egymással fémes összeköttetésben levő bádoglemezekre voltak helyezve, hogy a kívülről jövő esetleges kóbor áramok ne érvényesülhessenek.

Ezen elővigyázatossági rendszabályok segítségével a káros elektromotoros erőket sikerült  $0,6 \cdot 10^{-6}$  V-ra lecsökkenteni. A White-féle termokapcsoló<sup>1</sup> bevezetésével (eliminating Switch,  $S$  a 3. ábrában) gyakorlatilag ezek a hibák is teljesen megszűntek. Ennek a kapcsolónak segítségével az  $AKK$  akkumulátor és a termoelem kikapcsolásával egyidejűleg egy teljesen termoerőmentes, a termoelem ellenállásának megfelelő nagyságú ellenállás ( $Z$ , rézdróttekeres) kapcsolható be az áramkörbe. Ez utóbbi esetben az egész vezeték árammentes, a galvanométer tehát csupán a különböző helyeken fellépő parazitikus elektromotoros erőket mutathatja. A galvanométernek ez az adata nullapont gyanánt használható fel és ily módon az esetleg fellépő káros termoerők legnagyobb része kiküszöbölhető. Ez a berendezés csupán a termoelem vezetékdrótjaiban fellépő esetleges rendellenességeket nem ellenőrzi. E drótokban azonban nem lépett föl semmiféle zavar, amiről más úton, az egyes kísérletek megkezdése előtt végzett vakkísérletekkel győződtem meg (lásd a következő fejezetet).

(Folytatjuk.)

<sup>1</sup> White, Journ. Amer. Soc. 36, 1859, 1914.

& Halske-féle  $50 \Omega$  belső ellenállású és  $200 \Omega$  aperiodikus határellenállású eszköz volt. Érzékenysége 3 méter skálátávolság esetén mm-kint  $0,7 \cdot 10^{-6}$  V-nak felelt meg. (Szubjektív leolvasás.)

A mérésektől megkövetelt magas precízió szükségessé tette, hogy az egész berendezés parazitikus elektromotoros erőkkel szemben teljesen meg legyen védve. E célból a kísérleti szoba hőmérsékletét állandó hőfokon tartottam, a galvanométer kaucsuklemezek segítségével gondosan el volt a faltól szigetelve, azonkívül kettősfalú, faforgáccsal kitöltött aszbesztházikóban állott. Mivel a galvanométer kapcsai rézzel szemben nem mutatkoztak termoerőmentesnek, az itt fellépő esetleges zavarok elkerülése végett a rézvezeték és a galvanométer közé vékony ezüstdrótokat iktattam be. Az ezüstdrótok több menethen csillámlemezekre voltak tekerve, amely lemezek a galvanométer fémrészeivel lehetőleg jó termikus összeköttetésben állottak. Ily módon az ezüstdrótok felvették a galvanométer hőmérsékletét, a kapcsokon tehát termoerő nem keletkezhetett. Másrészt a réz és ezüst érintkezési helyen sem lépett fel zavar, mert ez a két fém

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

### **Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai kémiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalízis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üvegyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélgártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalízis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Kémiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Kémiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetét is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Kémiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-kémiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

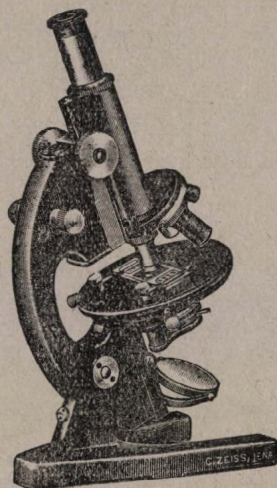
SCHWEITZ PÁL: *A minőségi kémiai analízis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára **6 pengő,** bolti ára **10 pengő.**

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája.* Kedvezményes ára **8 pengő,** bolti ára **12 pengő.**

WESZELSKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára **3 pengő 50 fillér,** bolti ára **6 pengő.**

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

CARL ZEISS  
JENA



Az új ZEISS-féle mikroszkopok úgy gyakorlati, mint esztétikai szempontból nagyon előnyösek. Tökéletesített kivitelük, a porfogó és éles sarkok eltávolítása, az állvány súlykiegyenlítése vízszintes állásban is, lényeges újítást jelent.

# **ZEISS**

## **MIKROSKOPOK**

A fent ábrázolt összeállítás:

### **E S A 95. „MINERVIEN“**

nagyítása 56-tól 1350-szeresig, egyszerűsített keresztasztal, kondenzor irisszel, négyes revolver, két achromat. szárazlencsével, elzárható faszekrényben. Ára BUDAPESTEN **Pengő 585**

Részletes leírást, árajánlatokat minden egyéb műszerről és laboratóriumi felszerelésekről küld:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

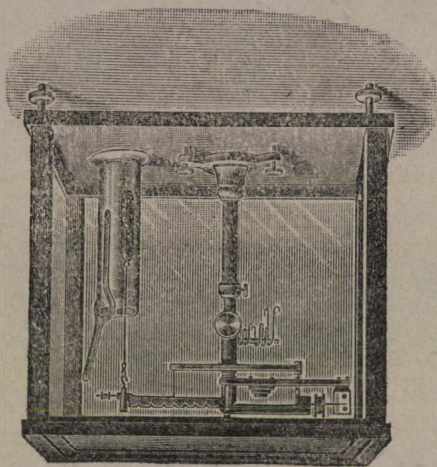
**BUDAPEST IV.,**

**Deák-tér 3. Mezz.**

**Telefon: Teréz 244—77.**

CARL ZEISS  
JENA

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
 és  
**analytikai mérlegeket**  
 gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
 asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
 szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

GRÓH GYULA: <i>Általános chemia</i> . . . . .	6.—	P
— <i>Organikus chemia</i> . . . . .	4.80	"
— <i>Anorganikus chemia</i> . . . . .	6.—	"
HÉRIES-TÓTH JENŐ: <i>Általános erjedéstan</i> . . . . .	24.—	"
— <i>Szesziparunk helyzete és nyersanyagai</i> . . . . .	—80	"
— <i>Termények és főzelékek eltevése erjesztéssel</i> . . . . .	1.20	"
PLANK JENŐ: <i>Chemia. Ált és szerves rész</i> . . . . .	6.—	"
VÁSÁRHELYI LÁSZLÓ: <i>Kémiai számítások</i> . . . . .	3.—	"
— <i>Quantitativ kémiai analysis elemei</i> . . . . .	4.—	"
— <i>Élelmiszeripar. I. Hús- és tejtermékek</i> . . . . .	3.—	"

Fenti munkák kaphatók:

**NÉMETH JÓZSEF** kiadónál  
 BUDAPEST, I., Horthy Miklós út 15. szám  
 és minden könyvkereskedésben.



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

1928. FEBRUÁR

XXXIV. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

BUDAPEST

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

1928

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Stitz János</i> : A méhviasz termikus elemzése	17
— Thermische Analyse verschiedener Wachsgemische mit Bienenwachs	22
<i>Lengyel Béla</i> : A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája	23
Tudósítás a szakosztály 224-ik üléséről	32

## MONDANIVALÓK.

A közelmúlt évek nehéz időket jelentettek a Magyar Chemiai Folyóirat számára. A tudományos munka jóformán szünetelt, a csekély előfizetési díjak elértéktelenedtek. Füzetek nagy késéssel jelenhettek meg s szokásos könyvmellékletünket évekre be kellett szüntetnünk.

A viszonyok javulásával késésünket pótoltuk, ez a füzet már szabályszerű időben jelenik meg s most már nincs akadálya annak, hogy füzeteinket rendszeren eljuttassuk Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz. Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására — anyagi erőnket meghaladó áldozattal — megszereztük **Králík—Sass: Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek** című, 300 oldal terjedelmű munkáját s ezt, mint a borítéklap 3. oldalán olvasható, minimális pótdíjért juttatjuk el Tagtársainknak, előfizetőinknek.

Avval a kéréssel fordulunk most Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz, honorálják iparkodásunkat, támogassák Folyóiratunkat oly módon, hogy szerezenek legalább egy-egy új előfizetőt és mielőbb küldjék be hátralékos tagdíjjaikat. Minél több tagunk lesz, annál hamarabb fogjuk újra megindítani könyvmellékletünket.

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

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobbzasabású és kiválóbb érdekű előadásokra az előző kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

### Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

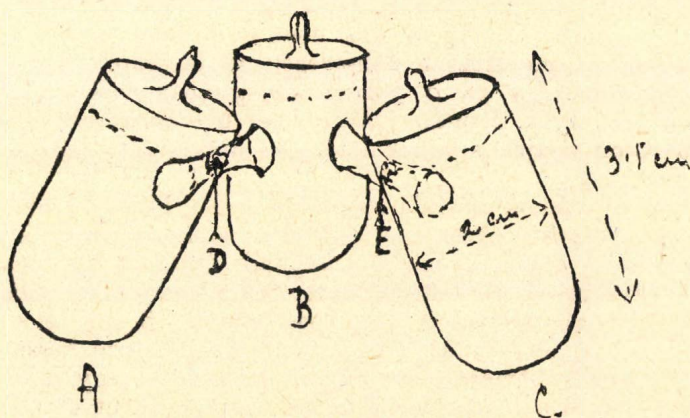
A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

## A méhviasz termikus elemzése.

*Stitz János-tól.<sup>1</sup>*

A méhviasz nagy értékénél fogva, továbbá, mivel a hamisítás kimutatására tökéletes módszereink nem voltak, állandóan ki volt téve a gyanúsításnak, hogy idegen anyagokat tartalmaz. Számos anyag van, melynek fiziko-kémiai tulajdonságai nagyon egyeznek a méhviaszéival, de különösen kisebb, 10–20%-os hozzáátételkor nem tudtunk határozott véleményt adni sem a felhasznált idegen anyagról, sem a százalékos összetételről.



1. ábra. A–C = edénykék, D–E vattaszűrők.

Az eddig használt viaszvizsgálási módszert tökéletesség dolgában messze túlszárnyalja *E. Elser*<sup>2</sup> termikus módszere. Alapját *Georges Damoy*<sup>3</sup> doktori értekezésében vetette meg, aki a viasz komponenseinek meghatározására annak szerves oldószerekben való frakcionált kikristályosítását használta fel. Elser a viaszvizsgáláshoz egy könnyen előállítható készüléket szerkesztett, melyet én egyszerűsítettem (1. ábra).

<sup>1</sup> Dolgozat a pécsi M. Kir. Vegykísérleti Állomás laboratóriumából.

<sup>2</sup> Archiv. für Bienenkunde 1927. VIII. 5/6. 177.

<sup>3</sup> Georges Damoy, Université de Paris, 1924. Contribution à l'étude chimique de la cire d'abeilles.

Mindenekelőtt a vizsgálandó anyagot meg kell tisztítani, még pedig oly módon, hogy a viaszt vízgőzzel hevített üvegtölcséren, vattán átszűrjük s így tartunk vissza minden, a lépből odakerült tisztátalanságot. Elser ugyan tökéletesebb és gyorsabb eljárást ajánl, amely szintén elég könnyen kivihető. Oly centrifugával dolgozik, amelynek kettős köpenyében fűtőfolyadékot alkalmaz.

Körülbelül 20 g viaszt 60 g vízzel 80° C-on jól összekeverünk. Ezt az előzőleg 80° C-ra hevített centrifugába, üveghengerbe öntjük, azt gumidugóval jól ledugaszoljuk s cca 10—15 percig centrifugáljuk, mialatt a centrifuga fordulatszáma percenként 2500—3000. Megjegyzem, hogy e műveletet közönséges Gerber centrifugával is kipróbáltam oly módon, hogy az üveghengert egy 80° C-os hőmérsékletű glicerint tartalmazó nagyobb üveghengerbe tettem s e műszer is megfelelt.

Centrifugálás után hideg vízbe állítjuk a viaszt tartalmazó üveghengert, míg a viasz meg nem merevedik. Ennek megtörténte után a viaszt kivesszük, felső és alsó rétegét lemetsszük s a középső részt vetjük alá a frakcionált kristályosításnak.

5 g átszűrt viaszt az *a* jelzésű üvegbe mérünk, a készüléket 80—90° C-os vízfürdőbe téve a viaszt megolvasztjuk, most gyorsan 15 cm<sup>3</sup> benzolt (purum Merck) adunk hozzá, bedugaszoljuk s a hideg benzol hozzáadásakor keletkezett csapadék felolvasztására rövid ideig vízfürdőbe tesszük. Ezután 5 óra hosszat hagyjuk 30° C-on állni. Most a bemérést megelőzően behelyezett vatta szűrőn átszűrjük a *b* jelzésű edénykébe. Így az *a* jelzésű edénykében visszamaradnak a nagyszemű kristályok. Ezután a készüléket 4 órán keresztül termosztatban 20° C-on tartjuk s ennek leteltével átszűrjük a még szabadon levő *c* edénykébe.

Az ilyen módon szétválasztott 3 frakciót Petri-csészébe töltjük ki s vacuum szárítószekrényben 75° C-on elpárologtatjuk a benzolt.

Hogy hibás eredményeket ne kapjunk fontos, hogy az olvadáspontokat egységesen állapítsuk meg, ezért azokat mindig áteső fényben kell meghatározni. A kapillaris csőnek 1·5 mm-nél szélesebbnek nem szabad lennie. Az olvadáspont meghatározó készülék olajfürdőjének kezdeti hőmérséklete mindig 10—15° C legyen. A hőfok-emelkedésre nézve a legmegfelelőbb, ha az percenként 4° C-nak felel meg. Végül az olvadáspontot csak 1 órával a benzol elűzése után szabad meghatározni.

Ha már most tekintetbe vesszük azokat a viaszokat, amelyek a viasz hamisításnál szóba kerülhetnek, a következő anyagokra kell kiterjeszkednünk:

- a) Karnauba viasz.
- b) Ceresin.
- c) Japánviasz.
- d) Halzsír (Spermacet.)
- e) Paraffin (o. p. 58° C)
- f) " (o. p. 48° C)

Ezekkel az anyagokkal keverve a méhviaszt a következő módon változik a százalékos összetétel szerint a méhviasz:

**Táblázat a tiszta méhviasz és különböző %-os arányban hozzá-  
kevert más viaszfajták frakcióinak olvadási pontjairól.**

*1. Különböző méhviasz o. pontja.*

I. frakció	68,8	67,2	68,2	67,0	68,0
II. „	61,4	61,0	62,0	60,4	61,0
III. „	52,2	61,0	52,0	51,6	51,0

*2. Karnaubá- és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

	Tiszta méhviasz	Karnaubaviasz					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	68,8	68,0	73,0	75,0	76,0	83,0 C <sup>o</sup>
II. „	61,0	62,9	—	—	—	—	„
III. „	52,0	53,1	—	—	—	—	„

*3. Ceresin és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

	Tiszta méhviasz	Ceresin					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	68,2	69,6	70,0	70,1	70,4	68,0
II. „	61,0	61,2	61,2	59,4	56,2	54,0	53,0
III. „	52,0	51,0	51,5	51,5	50,2	—	—

*4. Japán- és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

	Tiszta méhviasz	Japánviasz					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	67,0	65,9	68,8	—	—	—
II. „	61,0	62,5	62,8	62,7	64,8	66,2	—
III. „	52,0	50,8	49,2	48,0	47,5	48,0	47,0

*5. Halzsír és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

	Tiszta méhviasz	Halzsír					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	67,1	65,6	66,8	69,2	—	—
II. „	61,0	59,9	59,8	62,1	61,6	66,3	—
III. „	52,0	51,3	50,0	49,0	47,0	45,0	44,2

*6. Paraffin (58<sup>o</sup> C) és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

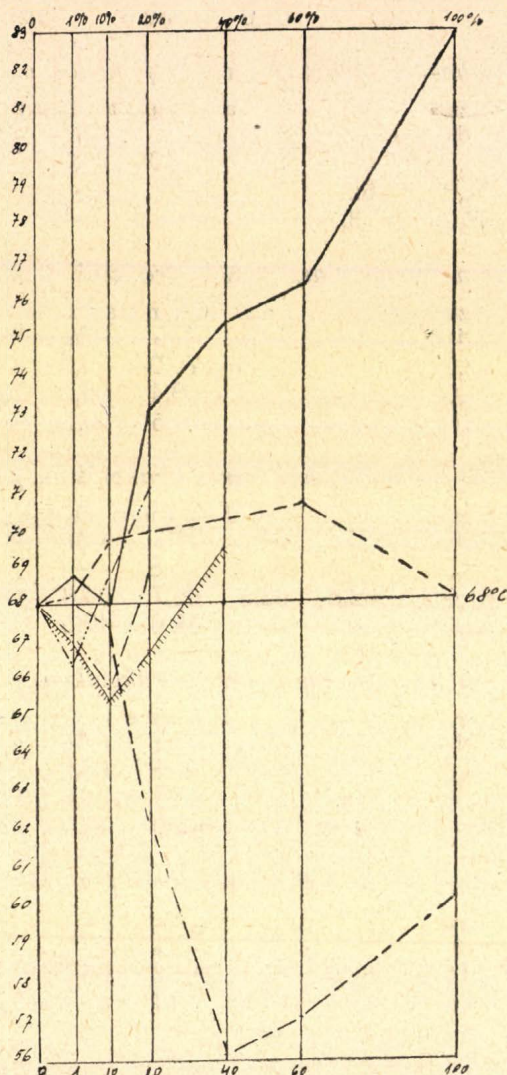
	Tiszta méhviasz	Paraffin					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	68,0	67,5	62,3	56,1	57,1	60,2
II. „	61,0	62,7	57,9	55,1	—	—	—
III. „	52,0	51,8	52,0	—	—	—	—

*7. Paraffin (48<sup>o</sup> C) és méhviaszkeverék frakciók o. pontja:*

	Tiszta méhviasz	Paraffin					
		1%	10%	20%	40%	60%	100%
I. frakció	68,0	66,5	68,6	70,8	—	—	—
II. „	61,0	60,8	62,0	64,2	58,0	56,0	52,3
III. „	52,9	51,4	51,0	50,3	—	—	—

Még jellemzőbb képet kapunk, ha az adatokat grafikusán ábrázoljuk, még pedig oly módon, hogy az abszcissa a % -os összetételt, az ordináta pedig az olvadási pontot tüntesse fel.

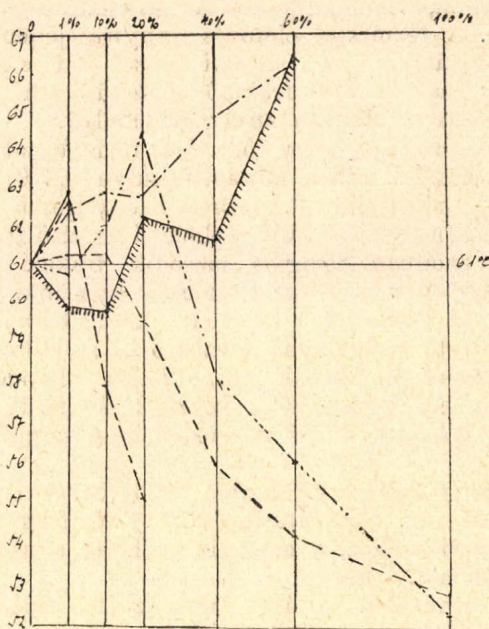
Az I. frakció görbéi.



2. ábra.

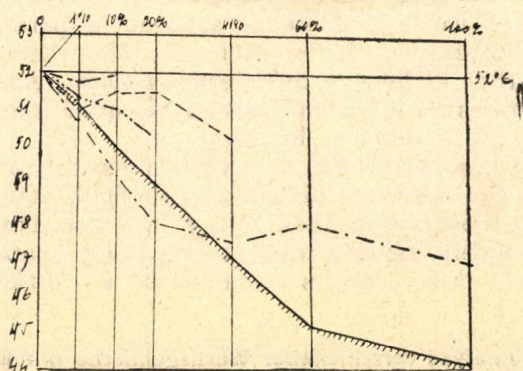
Jelmagyarázat: ————— = Karnauba viasz. - - - - - = Ceresin.  
 - . - . - . = Japán viasz. ..... = Spermacet.  
 - - - - - = Paraffin (58°). - \* - \* - \* = Paraffin (48°).

## A II. frakció görbái.



3. ábra.

## A III. frakció görbái.



4. ábra.

A méhviaszhoz kevert viaszok közül a hamisitásnál közkedvelt a *karnaubaviasz*.<sup>1</sup> Fizikai állandói közel állnak a méhviaszéihoz, szagtalan. A braziliai karnauba viaszpálma (*Corypha cerifera* Linn.) leveleiről gyűjtik össze. Nagy mennyiségben terem s ezért olcsó.

<sup>1</sup> Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette u. Wachsarten. 1045, 326, 883, 1051 és 317.

A karnaubaviasz fajsúlya (0,994) és olvadáspontja ( $83^{\circ}$  C) jóval magasabb a méhviaszénál, az elszáppanosítási és aetherszám vizsont igen közel esik hozzá. A termikus elemzés annyira jellemző, hogy csak 1% karnaubaviasznál kapunk 3 frakciót, ezen felül a méhviasz jellege teljesen eltűnik s csak az első frakciót nyerjük, ami pontosan meghatározza a hozzákevert idegen anyag százalékát.

A *ceresin* az ozokerit, vagy földviasz raffinálásakor nyert sárgásfehér, szagtalan, kagylós törésű anyag, fajsúlya (0,920) közel-, olvadáspontja összeesik a méhviaszéval. Görbéje lényegesen különbözik úgy a méh-, mint a karnaubaviaszétól. Jellemző az első frakcióé. A százalékos összetételt azonban főleg a második frakció mutatja élesen. 40% hozzáadásánál már 3. frakciót nem is nyerünk.

A *japánviasz* kevésbé használt hamisítóanyag, mert avas faggyúra emlékeztető szaga igen érezhető a méhviaszban; a japáni sumach-félék terméséből állítják elő. Fizikai állandói hasonlóak a méhviaszéihoz. Az első görbe 20% hozzáadásán felül elmarad. Különösen jellemző a második, mely minden más viasz görbétől lényegesen különbözik.

A *spermacet* szaga és fizikai tulajdonságai folytán ritkán használgák a méhviasz hamisítására. Az első frakció görbéje elég közel áll a japánviaszéhoz, a második és főleg a harmadik azonban élesen elhatárolják azt.

A *paraffin* szagtalan voltánál fogva szintén alkalmas töltőanyag. A nyers petroleum és barnaszénkátrányok desztillációjakor keletkező nehéz olajok egy frakciója, mely  $C_n H_{2n+2}$  képletű vegyületek tömegéből áll. E vegyületek különböző arányban vannak jelen s ezek szerint a különböző paraffinok olvadási pontjai és fizikai állandói igen változatosak, miután főleg  $58^{\circ}$  és  $48^{\circ}$  C-nál olvadó paraffinokról lehet szó, e kettő görbétől vázolom fentebb, azonban a paraffinok termikus elemzési adatai olyannyira különböznek a többi viaszfélekétől, hogy bármilyen paraffint ki lehet e módszerrel mutatni. Amíg pl. a kémiai és fizikai módszerekkel a *ceresin-paraffin* kimutatása igen nehéz, ezzel az eljárással gyors, könnyű és biztos.

A leglényegesebb és ami e módszert exaktá teszi azonban az, hogy nem találunk még egy olyan viaszféleséget, amely a méhviaszszal hasonló módon viselkednék s így az analitikus oly eljárást kapott kézhez, amely képessé teszi őt arra, hogy adatai alapján megfellebbezhetetlen és biztos ítéletet mondhasson a viaszkeverékekről.

\*

### Thermische Analyse verschiedener Wachsgemische mit Bienenwachs.

Es fehlte bis heute eine exacte Methode, mit welcher man zweifellos nachweisen kann, was für Wachsorten und in welcher perzentueller Zusammensetzung zum Bienenwachs in Handel kommen. Auf Grund der physikalisch-chemischen Methoden ist man öfters, besonders, wenn es sich von feineren Verfälschungen handelte, in die Lage geraten, dass man nicht einwandfreie Urteile bringen konnte. Die Methode *Damoy-Elser*, welche Verfasser etwas vereinfacht hat schuf die Möglichkeit die Beimengungen fremder Wachsorten im Bienenwachs rasch und genau perzentuell zu bestimmen.

J. Stitz.



## A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája.

Írta: *Lengyel Béla.*

(Folytatás.)

### III. A kísérletek kivitele.

**Anyagok.** A kísérletekhez Merck-féle salétromsavat használtam (pro Analyisi, fs. 1.40), melyet használat előtt vákumban kétszer átdestilláltam. A forráspont  $36-38^{\circ}$  között ingadozott. A használt kétszer desztillált vizet közönséges desztillált vízből nyertem, melyet a jeni üvegéből készült berendezésben még egyszer átdestilláltam. Az előállított víz vezetőképessége, melyet állandóan ellenőriztem,  $1,0$  és  $3,0 \cdot 10^{-6}$  rez.  $\Omega$  között váltakozott.

A szükséges jeget ebből a vízből fagyasztottam ki jeni edényben. Megtörés, vízzel való elegyítés és bemérés után a vezetőképesség rendszerint a kezdeti érték kb. tízszeresére emelkedett, amely emelkedés a levegőből származó elkerülhetetlen szennyeződésre vezethető vissza.

**Analízis.** Az analízis pontosságának természetesen legalább akkorának kellett lennie, mint amennyi a hőmérsékletmérés érzékenységeinek megfelelt. Ezenfelül azonban kívánatosnak látszott, hogy valamivel még nagyobb precíziót érjek el, hogy ily módon erről az oldalról gyakorlatilag minden hibát teljesen kizárjak. A megkívánt pontosság tehát  $0,1$  molosnál töményebb oldatok esetében néhány századszázalékot, a híg oldatoknál pedig néhány százezred mol literenkénti precíziót jelentett.

Ennek a követelésnek gondos titrálással sikerült eleget tennem. A használt oldatok voltak:  $0,1 n$  és  $0,01 n$  szénsavmentes  $\text{NaOH}$  és ugyanilyen töménységű  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A titer pontos beállítására szolgáló Merck és Kahlbaum-féle különböző nátrium-bikarbonatkészítmények egymástól kb.  $0,1\%$  al eltérő titerértéket adtak. E bizonytalanság elkerülése céljából egy Kahlbaum-féle készítményt szénsaváramban két-szer átkristályosítottam. Mivel az első és második átkristályosítás után felhasznált só a titerértékben már csak  $0,02\%$  eltérést mutatott, a kétszer átkristályosított és  $280^{\circ}$ -on súlyállandóságig szárított terméket, mint alapanyagot használtam fel és erre a  $0,1 n$  kénsav titerét úgy állítottam be, hogy a kis feleslegben alkalmazott kénsavval felforraltam, majd a savfölsöleget reá beállított  $0,01 n$  lúggal fenolftalein indikátorral visszatitráltam. Ellenőrzés céljából a lúgot olyan desztillált sósavval is beállítottam, amelynek összetételét előzőleg  $\text{AgCl}$ -el gravimetrikusan meghatároztam. Ezenkívül még  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -ot is használtam mint titeranyagot. A lemért mennyiségű káliumbijodátot (Kahlbaum, pro Analyisi egyszer átkristályosítva) Kolthoff<sup>1</sup> szerint lúggal és fenolftaleinnel megtitráltam. Az egyezés foka a következő összeállításból tűnik ki:

Alapanyag	HCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{KH}(\text{JO}_3)_2$
Talált lúgtiter	0,10775	0,10780	0,10783
	0,10775		0,10780

<sup>1</sup> Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2799, 1926.

Az ezen egymástól független meghatározások segítségével nyert titerérték pontossága néhány századszázaléknyra tehető. A titeranyagok súlyát vákumra számítottam át.

A meghatározandó próbát a később leírandó módon egy beköszörült üveg dugós Erlenmeyer-edénybe töltöttem be, melyet a mérleg hőfokának felvétele után megmértem (a méréseket vákumra számítottam át). A titrálás fenoftalein indikátorral és fölös mennyiségű lemért lúggal történt, a lúgfölösleget a (néhány köbcentiméter) 0,01 *n* kénssavval titráltam vissza.

**A kísérlet menete.** A két Dewar-edényt 300—400 g porcellánzosárban finomra tört jéggel és ugyancsak 300—400 ccm 0° C-ra lehűtött vízzel töltöttem meg, a bádogládát elzártam és a külső ládát darált műjéggel töltöttem fel, annyira, hogy a belső bádogedény teljesen körül volt jéggel véve. Egy óra hosszat tartó keverés után a rendszert tökéletes hőkiegyenlítés céljából éjszakán át magára hagytam.

A tulajdonképeni mérések a következő reggelen történtek. Mindenekelőtt megindítottam a keverést, a kapcsolók megfelelő állításával a termoelemet és galvanometert egy áramkörbe hoztam és megvártam míg az így kapott kitérés állandó maradt. A kitérés nagysága legfeljebb 0,2 mm volt, aminek 0,0001° hőmérsékletkülönbség felel meg. Ebben az ily módon észlelt minimális hőmérsékletkülönbségben az anyagok és a mérőberendezés hibáiból származó összes rendellenességek érvényre jutnak. Ezt a nulla kitérést mint korrekurát levontam a mindenkori leolvasás értékéből. A mérőedényből egyidejűleg kivett próba vezetőképességét meghatároztam.

Ezután következett a salétromsavnak a mérőedénybe való bocsátása. El célból a kívánt töménységnek körülbelül megfelelő mennyiségű koncentrált salétromsavat engedtem a *M* csap megfelelő állítása segítségével az *L* golyón keresztül a keverőpipettába (1. ábra). Ezután pedig a keverőpipettát váltakozó szívás és nyomás révén az oldattal gondosan kiöblítettem. A hőmérséklet állandóságának beállta után következett a feszültségmérés az ellenállászekrényben történő kompenzációval (3. ábra). A hőmérséklet állandósága a kívánt határon belül rendszerint 20 perc alatt bekövetkezik. A leghigabb oldatoknál órákon keresztül nem volt a leolvasás határain belül (0,2 mm = 0,14 · 10<sup>-6</sup> V = 0,00012°) változás észlelhető (l. a köv. fejezetet). A mérsékelt koncentrált oldatoknál a hőmérsékletkülönbség már nem volt állandó, hanem egy lassú, fokozatos csökkenés következett be, amely azonban csupán egy óra alatt érte el a megállapított hibahatárt (0,1%) és lényegesen a más szerzőktől, pl. Adamstól megadott érték alatt maradt (0,001° óránként 0,3° hőmérsékletkülönbség esetében). A legtöményebb oldatoknál természetesen még ilyen fokú állandóság sem volt elérhető. Itt a hőmérsékletkülönbség csökkenésének folyamata a koncentráció növelésével rohamosan fokozódik (0,1% 5 perc alatt — 16° C fagyáshőmérsékletnél) és ily módon a méréseknek határt is szab. A hőmérsékletkülönbség csökkenését okozó hőmennyiséget, mely a 0° C-u környezetből áramlik a mérőedénybe, körülbelül felerészben a termoelem drótjai és felerészben a Dewar-edény fala szállítják.

A meganalizálandó próbát a keverőpipettán keresztül az  $L$  golyóba szívtam, majd az  $M$  csap megfelelő beállításával a titráló lombikba bocsájtottam. A keverő szelepe platinaszítával volt bevonva, hogy a mérőedényből a próbába jég ne juthasson.

A második próbavétel után magasabb koncentráció mérésére tértem át, amennyiben újból salétromsavat folyattam a mérőedénybe. Egy mérési sorozat két-három koncentrációt tartalmazott.

**Érzékenység és korrekciók.** Mint már említettem, a használt analitikai módszer teljesen megfelelt az előre felállított hibahatároknak. Ugyanez áll a hőmérsékletmérésre is. A használt berendezésnél ugyanis a skálán 0,2 mm-t biztonsággal le tudtam olvasni. Ez az érték 0,00000014 V vagy 0,00012° C-nak felel meg, mivel 1°C hőmérsékletkülönbség a 30 forrasztási hely mindegyikén 0,00004 V termoerőt eredményez.

Mivel a mérés hőmérsékletkülönbség észlelése révén történik, a különbségmérés természetéből következik egy sereg kísérleti hibának csökkenése, illetve teljes elmaradása. Így pl. a légnyomás változásának hatása kiküszöbölődik; a folyadékban oldott levegőtől származó hiba csak annyiban jön tekintetbe, amennyiben a levegő oldékonyágát, illetőleg aktivitását a salétromsav jelenléte megváltoztatja. Ez a változás jelenleg nem ismeretes, azonban legfeljebb csak 1—2 tizedes fokos hibát okozhat. Ez a hiba bármikor korrigálható lesz, mert a levegő bevezetése révén az oldatok mindenkor telítve és így jól definiált állapotban voltak.

A talált vezetőképességi adatoknak megfelelő szennyeződések, amelyek nagyrésze a levegőből fölvevett szénsavtól ered, nem érik el a hőmérséklet meghatározásában a 0,0001°C bizonytalanságot.

A megkövetelt pontosságot valóban sikerült elérnem, amint azt a következőkben összeállított kísérleti eredmények egyezése bizonyítja.

#### IV. Eredmények.

A következő 1. táblázatban mindenekelőtt egy önkényesen kiválasztott mérési sorozatnak eredményeit tüntettem részletesen fel. A 2. és 5. oszlopban a bekapcsolt termoelemnek megfelelő skálaolvasásokat, a 3. és 4. oszlopban pedig a hozzájuk tartozó árammentes leolvasásokat (termokapcsoló  $S$  a 3. ábrában) jegyeztem fel. A kitérések nagyságát (6. és 7. oszlop) úgy állapítottam meg, hogy a 2—3, illetve 4—5. oszlop megfelelő adatainak különbségét vettem. A kommutált kitérések jó egyezése azt bizonyítja, hogy a parazitikus termoerőket valóban sikerült kiküszöbölni; a két kitérés középértéke (8. oszlop) szolgált a további számítások alapjául. A kompenzációs ellenállás  $r$  (9. oszlop) két alkalmas értéke között való interpolálással megállapítottam a 0,00 kitérésnek megfelelő  $r$  értéket. A termoerő (11. oszlop) a következő formula szerint számítható ki:  $E = \frac{r}{R} \cdot 1,0186 \text{ V}$  (1,0186 a normálem elektromotoros ereje); a thermoerőnek megfelelő fagyáspontcsökkenést (12. oszlop) a termoelem számára felállított egyenlet adja meg (lásd 7. old.)

$$\vartheta = -t = -0,8403 \cdot E + 0,0009015 \cdot E^2 - 4,57 \cdot 10^{-6} \cdot E^3$$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Idő	Osztályzatleolvasás:				Kitérés:			r
	Termo- elem	Termo- kapcsoló	Kommutálva		Kommu- tálva	Közép- érték	Termo- elő- kompenzáció ellenállítás	$\Omega$
			Termo- kapcsoló	Termo- elem				
cm					cm			
11 <sup>00</sup>	78, 10	78, 12	78, 12	78, 16	-0,02	-0,04	-0,03	0
11 <sup>05</sup>	10	12	12	14	-0,02	-0,02	-0,02	
11 <sup>15</sup>	10	12	13	14	-0,02	-0,01	-0,02	
12 <sup>10</sup>	77, 69	28	29	88	-0,59	-0,59	-0,59	0,5
12 <sup>20</sup>	73	31	32	89	-0,58	-0,57	-0,58	
12 <sup>30</sup>	71	39	10	68	-0,58	-0,58	-0,58	
12 <sup>40</sup>	76, 71	10	13	79, 51	-1,39	-1,38	-1,39	0,6
	77, 59	17	13	78, 71	-0,58	-0,58	-0,58	0,5
						korrigálva	0,00	0,430 <sub>1</sub>
12 <sup>55</sup>	51	09	16	72	-0,58	-0,56	-0,57	0,5
1 <sup>05</sup>	62	20	17	72	-0,58	-0,55	-0,57	
1 <sup>15</sup>	59	13	20	72	-0,54	-0,52	-0,53	
1 <sup>25</sup>	62	20	21	78	-0,58	-0,57	-0,57	
						korrigálva	-0,55	
							0,00	0,432 <sub>0</sub>
2 <sup>05</sup>	78, 40	20	23	02	0,20	0,21	0,21	1,2
2 <sup>25</sup>	59	29	29	01	0,29	0,28	0,29	
2 <sup>40</sup>	55	25	30	00	0,30	0,30	0,30	
2 <sup>50</sup>	62	30	31	01	0,32	0,30	0,31	
3 <sup>00</sup>	77, 85	30	33	80	-0,45	-0,47	-0,46	1,3
	78, 63	32	32	01	0,31	0,31	0,31	1,2
						korrigálva	0,33	
							0,00	1,242 <sub>8</sub>
3 <sup>15</sup>	59	29	30	01	0,30	0,31	0,30	1,2
3 <sup>35</sup>	67	36	37	01	0,31	0,33	0,32	
4 <sup>00</sup>	62	31	38	06	0,31	0,32	0,32	
	77, 90	35	38	83	-0,45	-0,45	-0,45	1,3
						korrigálva	0,34	
							0,00	1,244 <sub>3</sub>
5 <sup>20</sup>	78, 11	41	40	70	-0,30	-0,30	-0,30	3,0
5 <sup>40</sup>	10	39	41	69	-0,29	-0,28	-0,20	
	91	40	40	77, 89	0,51	0,51	0,51	2,9
6 <sup>10</sup>	19	44	49	74	-0,25	-0,20	-0,23	3,0
						korrigálva	-0,21	
							0,00	2,973 <sub>8</sub>
1 <sup>55</sup>	79, 30	81	88	44	0,49	0,44	0,46	12,4
2 <sup>15</sup>	31	82	88	43	0,49	0,45	0,47	
2 <sup>25</sup>	29	80	86	40	0,49	0,46	0,48	
	78, 54	81	88	79, 18	-0,27	-0,30	-0,28	12,5
2 <sup>35</sup>	79, 40	91	82	78, 36	0,49	0,46	0,48	12,4
						korrigálva	0,50	
							0,00	12,465 <sub>9</sub>
3 <sup>15</sup>	10	79	84	51	0,31	0,33	0,32	12,4
3 <sup>40</sup>	14	81	90	59	0,33	0,31	0,32	
3 <sup>55</sup>	23	89	91	60	0,34	0,31	0,33	
4 <sup>05</sup>	19	85	89	59	0,34	0,30	0,32	
						korrigálva	0,34	
							0,00	12,461
3 <sup>30</sup>	78, 82	92	79, 02	79, 10	-0,10	-0,08	-0,09	30,9
	20	92	01	82	-0,72	-0,81	-0,76	31,0
5 <sup>35</sup>	83	93	01	12	-0,10	-0,11	-0,11	30,9
5 <sup>55</sup>	87	91	04	10	-0,04	-0,06	-0,05	
						korrigálva	-0,03	
							0,00	30,855

10	11	12	13	14	15	16	17	18
<i>R</i>	<i>E</i>	<i>g</i>	A n a l i z i s :			<i>C</i>	<i>m</i>	<i>g/m</i>
Normálalom e. erőjét kom- penz. ellenállás	Termo- erő	Fagyáspont eszközes ( $g = t$ )	Bemért próba	Elhasznált hig: 0,00865 mol/1000 g	Elhasznált kénysz.: 0,0027 n.	Koncent- ráció	Mol- tartalom	Molekula- fagyáspont- eszköz
$\Omega$	mV	°C	g	ccm	mol/1000 g old.	mol/1000 g H <sub>2</sub> O		
19022 korrigálva 19020	0,0230 <sub>6</sub>	0,0194	26,514	16,669	0,45	0,00526	0,00526	3,686
	0,0231 <sub>1</sub>	0,0194 <sub>6</sub>	23,077	14,469	0,35	0,00528	0,00528	3,663
19020 korrigálva 19018	0,0665 <sub>6</sub>	0,0559	26,546	48,480	0,37	0,01556	0,01566	3,572
	0,0666 <sub>3</sub>	0,0560	18,467	33,851	0,30	0,01569	0,01569	3,572
19020 korrigálva 19018	0,1592 <sub>4</sub>	0,1338	18,542	81,943	0,90	0,03775	0,03784	3,573
19025 korrigálva 19023	0,6676	0,5615	27,130	Lég 0,10424 mol/1000 g 31,124	2,75	0,15947	0,16150	3,477
	0,6666	0,5606	25,225	28,790	1,30	0,15919	0,16122	3,477
19032 korrigálva 19030	1,6518	1,3907	16,517	46,298	5,05	0,38903	0,39968	3,480

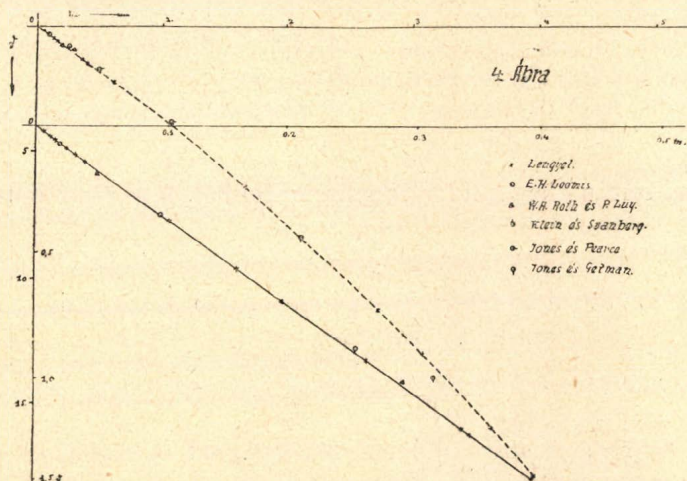
## 2. Táblázat.

1	2	3	4	5	6	7
Szám	$m$	$-E$	$-\vartheta$	$-\bar{\vartheta}$	$\bar{\vartheta}-\vartheta$	$\frac{\bar{\vartheta}-\vartheta}{\vartheta}$
	mol/1000 g. H <sub>2</sub> O	mV	°C	°C	°C 10 <sup>4</sup>	%
1	0,00526	0,0230 <sub>7</sub>	-0,0194	-0,0191	-3	
2	0,00528	0,0230 <sub>7</sub>	-0,0194	-0,0192	-2	
3	0,00777	0,0335 <sub>0</sub>	-0,0282	-0,0281	-1	
4	0,00788	0,0338 <sub>1</sub>	-0,0284	-0,0285	+1	
5	0,01402	0,0601 <sub>4</sub>	-0,0506	-0,0503	-3	
6	0,01404	0,0601 <sub>4</sub>	-0,0506	-0,0503	-3	
7	0,01566	0,0665 <sub>6</sub>	-0,0559	-0,0561	+2	
8	0,01566	0,0666 <sub>3</sub>	-0,0560	-0,0562	+2	
9	0,02289	0,0970 <sub>7</sub>	-0,0816	-0,0815	-1	
10	0,02301	0,0970 <sub>7</sub>	-0,0816	-0,0819	+3	
11	0,02869	0,1214 <sub>1</sub>	-0,1020	-0,1017	-3	
12	0,02882	0,1214 <sub>1</sub>	-0,1020	-0,1022	+2	
13	0,03784	0,1592 <sub>4</sub>	-0,1338	-0,1336	-2	
14	0,04605	0,1926 <sub>2</sub>	-0,1619	-0,1621	+2	
15	0,10090	0,418 <sub>8</sub>	-0,3522	-0,3526	+4	-0,11
16	0,10923	0,453 <sub>5</sub>	-0,3814	-0,3813	-1	+0,02
17	0,10933	0,454 <sub>2</sub>	-0,3820	-0,3817	-3	+0,08
18	0,16122	0,666 <sub>6</sub>	-0,5606	-0,5605		+0,02
19	0,16150	0,667 <sub>6</sub>	-0,5615	-0,5614		+0,02
20	0,26601	1,095 <sub>8</sub>	-0,9222	-0,9219		+0,03
21	0,34296	1,413 <sub>2</sub>	-1,1896	-1,1904		-0,07
22	0,34887	1,440 <sub>8</sub>	-1,2127	-1,2113		+0,11
23	0,34927	1,442 <sub>0</sub>	-1,2138	-1,2128		+0,08
24	0,36413	1,501 <sub>3</sub>	-1,2639	-1,2650		-0,09
25	0,36418	1,502 <sub>2</sub>	-1,2646	-1,2652		-0,05
26	0,36408	1,502 <sub>7</sub>	-1,2650	-1,2647		+0,02
27	0,39968	1,651 <sub>8</sub>	-1,3907	-1,3909		-0,01
28	0,63212	2,644 <sub>1</sub>	-2,2288	-2,2288		0,00
29	1,0679	4,581 <sub>8</sub>	-3,870	-3,867		+0,08
30	1,2086	5,223 <sub>8</sub>	-4,416	-4,419		-0,07
31	1,6819	7,500 <sub>0</sub>	-6,356	-6,349		+0,11
32	1,8129	8,139 <sub>8</sub>	-6,903	-6,907		-0,06
33	1,8297	8,228 <sub>9</sub>	-6,979	-6,979		0,00
34	2,2090	10,18 <sub>7</sub>	-8,659	-8,656		+0,03
35	2,3634	11,00 <sub>8</sub>	-9,366	-9,363		+0,03
36	2,7410	13,06 <sub>8</sub>	-11,147	-11,152		-0,04
37	3,0847	15,05 <sub>8</sub>	-12,866	-12,858		+0,06
38	3,5744	17,97 <sub>3</sub>	-15,432	-15,414		+0,12
39	3,6112	18,17 <sub>7</sub>	-15,605	-15,611		-0,04
40	3,6513	18,42 <sub>8</sub>	-15,827	-15,829		-0,01
41	4,009	20,67 <sub>0</sub>	-17,795	-17,819		-0,14

Ez a fagyáspontcsökkenés a 17. oszlopban feltüntetett salétromsavtöménységnek felel meg.

Hasonló módon jegyeztem fel a többi kísérlet eredményeit. Ezen kísérleti naplók kivonata a 2. táblázatban van összefoglalva. Ebben a táblázatban  $m$  a moltartalmat jelenti. E a termoerőt,  $- \vartheta$  a fagyáshőmérsékletet,  $-\vartheta$  a később megemlíthető módszerek szerint kiegyenlített fagyáshőmérsékletet tünteti fel; a 6. és 7. oszlop ezen hőmérsékleteknek egymáshoz való abszolút és relatív eltérését mutatja.

A 4. ábrában a fagyáspontnak a moltartalommal való összefüggése van felrajzolva. A görbéből a régi módszerekkel nyert erősen szóródó adatok és a jelenlegi precíziós mérések közötti különbség azért nem tűnik ki kellőképpen, mert ez a rajz az eltérések kimutatására nem elég érzékeny. A pontos viszonyokat csupán a számértékek egybevetése adja meg. A pontosságban való nyereség természetesen időben és fáradságban nagy áldozatot követel, úgyhogy az ilyen módszerek a célul kitűzött területnek inkább intenzív, mint extenzív átkutatására alkalmasak.



4. ábra.

## V. Az eredmények áttekintése.

**Definíciók.** Az oldatokra jellemző részleges moláris szabadenergia<sup>1</sup> a szabadenergiának (állandó nyomáson, Gibbs-féle termodinamikai potenciál) a molszám szerinti differenciálása révén vezethető le:

$$\bar{F}_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1} ; \bar{F}_2 = \frac{\partial F}{\partial n_2} \quad 1.$$

A részleges moláris szabadenergiák ismerete azért fontos, mert valamely alkotórész részleges szabadenergiájának különböző fázisokban egymással egyenlő értékűeknek kell lenniök, ha ezek a fázisok

<sup>1</sup> Jelölésmódot és a számítás menetét illetőleg lásd: Lewis-Randall „Thermodynamik“, németre fordította Redlich, Springer-féle kiadás, Wien, 1927.

egyensúlyban vannak. A számítási menet megegyszerűsítése kedvéért célszerűnek látszik az aktivitás fogalmának bevezetése, amely a következő egyenletekkel van meghatározva:

$$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^0 = RT \ln a_1; \quad \bar{F}_2 - \bar{F}_2^0 = RT \ln a_2 \quad 2.$$

$\bar{F}_1^0$  és  $\bar{F}_2^0$  a részleges moláris szabadenergiának egy alkalmasan választott normálállapotra vonatkozó értékét jelenti. A normálállapotot nem disszociáló molekulák esetében úgy választjuk, hogy a részleges moláris szabadenergia a végtelen hígítás határán az  $RT \ln N_1$  (oldószer,  $N_1 = \text{moltört}$ ), illetve  $RT \ln m$  (oldott anyag  $m = \text{moltartalom}$ ) értékeket vegye fel.

Valamely binaer elektrolyt disszociációs egyensúlyára az ionok normálállapotának célszerű választása esetében a következő feltétel<sup>1</sup>

$$a_2 = a_+ a_- = a_{\pm}^2 \quad 3.$$

érvényes, ha  $a_+$ ,  $a_-$  az ionok aktivitását,  $a_{\pm}$  az ebből képzett mér-tani középértéket,  $a_2$  pedig a nem disszociált elektrolyt aktivitását jelenti.

Valamely binaer elektrolyt aktivitási együtthatóját ( $\gamma$ ) olyan oldatban, mely 1000 g vízre  $m$  mol elektrolytet tartalmaz, a következő egyenlet határozza meg:

$$a_{\pm} = m \gamma \quad 4.$$

**Az aktivitás kiszámítása fagyáspontokból.** A jég és oldat között fennálló egyensúly feltételéből

$$a_{\text{jég}} = a_1 \quad 5.$$

( $a_{\text{jég}}$  a jég,  $a_1$  az oldatban levő víz aktivitása) következik az ismeretes van t'Hofftól származó összefüggés

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 6.$$

ahol  $T$  a fagyáspont abszolút hőmérsékletét,  $\Delta H$  egy mol jég és egy mol víz energiataralmának különbségét, vagyis az olvadás közben megkötött hőmennyiség negatív értékét jelenti.<sup>2</sup>

A jelen méréseket és számításokat nagymértékben megkönnyítette az a körülmény, hogy a salétromsav a megvizsgált koncentrációhatárok között gyakorlatilag a jégben nem oldódik. Erre vonatkozólag a kísérletek megkezdése előtt alkalmas előkísérleteket végeztem. Különböző koncentrációjú salétromsavoldatokból jeget fagyasztottam ki, a kivált jeget gyorsan leszűrtem, jeges vízzel jól kimostam és lúggal megtitráltam. Mivel a salétromsav jégoldhatóságának csak felső értékei érdekeltek, az oldatnak a jégtől való tökéletes elválasztása céljából nem vezettem be különleges rendszabályokat. Ezek szerint a kísérletek szerint a salétromsavnak a jégre és vízre vonatkozó eloszlási együtthatója a tekintetbe jövő területen legfeljebb 0,0002. Az esetleges jégben való oldhatóság figyelembevétele tehát nem szük-

<sup>1</sup> Lewis-Randall, Thermodynamik 279. old.

<sup>2</sup> Lewis-Randall, Thermodynamik 240. old.



séges. Az eredményeket egyébként a következő táblázat foglalja össze.

$m$ mol/1000 g víz	$\vartheta$ fagyáspontcsökkenés	1000 g jég tartalmaz legfeljebb mol HNO <sub>3</sub> -t
1,80	9°	0,00048
3,50	21°	0,00083
6,16	36°	0,07

A 6. egyenletbe bevezetendő:

$$\Delta H = \Delta H_{\Theta} - \vartheta \Delta c_p \quad 7.$$

$$T = \Theta - \vartheta \quad 8.$$

$$dT = -d\vartheta$$

Itt  $\Delta H_{\Theta}$  a jég negatív olvadási hőjét,  $\Delta c_p$  a jég és a víz molekulahőjének különbségét,  $T$  az abszolút hőmérsékletet,  $\Theta$  a tiszta jég olvadáspontját jelenti. Ha ezeketán az egyenletet  $\frac{\vartheta}{\Theta}$ , mint kicsiny mennyiség szerint sorba fejtsük, nyerjük:

$$d \ln a_1 = \frac{\Delta H_{\Theta} - \vartheta \Delta c_p}{R(\Theta - \vartheta)^2} d\vartheta \quad 9.$$

$$d \ln a_1 = \frac{d\vartheta}{R\Theta^2} \left[ \Delta H_{\Theta} + \left( \frac{2\Delta H_{\Theta}}{\Theta} - c_p \right) \vartheta + \left( \frac{3\Delta H_{\Theta}}{\Theta^2} - \frac{2\Delta c_p}{\Theta} \right) \vartheta^2 + \dots \right] \quad 10.$$

Az integrálás a normálállapotok definíciójának figyelembevételével ( $a_1 = 1$ ;  $\vartheta = 0$ ) a következőket adja:

$$\ln a_1 = \frac{1}{R\Theta^2} \left[ \Delta H_{\Theta} \vartheta + \left( \frac{\Delta H_{\Theta}}{\Theta} - \frac{\Delta c_p}{2} \right) \vartheta^2 + \left( \frac{\Delta H_{\Theta}}{\Theta^2} - \frac{2\Delta c_p}{3\Theta} \right) \vartheta^3 + \dots \right] \quad 11.$$

Kritikai megfontolások alapján a következő számértékeket helyettesíttem:

$$\begin{aligned} \Theta &= 273,2 & 1 \\ \Delta H_{\Theta} &= -1437 \text{ cal} & 2 \\ c_p(\text{jég}) &= 18,01 (0,485 - 0,000914 \vartheta - 0,00000546 \vartheta^2) & 3 \\ c_p(\text{víz}) &= 18,01 (1,00671 - 0,0006 \vartheta - 0,0000044 \vartheta^2) & 4 \\ \Delta c_p &= -9,40 - 0,027 \vartheta - 0,000178 \vartheta^2 \\ R &= 1,986 \end{aligned}$$

Ezekkel a számmértékekkel a 11. egyenletből a következő adódik:

$$\ln a_1 = -9,694 \cdot 10^{-3} \vartheta (1 + 39,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 0,88 \cdot 10^{-5} \vartheta^2) \quad 12.$$

A salétromsav aktivitása a víz aktivitásából a Gibbs-Duhem-Margules-féle differenciálegyenlet segítségével számítható ki.

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad 13.$$

<sup>1</sup> Henning és Hense, Z. f. Physik 5, 285, 1921.

<sup>2</sup> A. W. Smith, Phys. Rev. 16, 383, 1903, 17, 193, 1903. — W. A. Roth, Z. f. phys. Chem. 63, 441, 1908. — Z. f. Elchem. 18, 100, 1912. — Dickinson und Osborne, Bull. Bur. of Stand. 12, 49, 1915.

<sup>3</sup> Mass és Waldbauer, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1, 1925.

<sup>4</sup> Cotty, Ann. chim. phys. [8] 24, 282, 1911.

Itt

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; N_1 + N_2 = 1 \quad 14.$$

az egyes alkatrészek moltörtjeit jelenti. A salétromsav aktivitását a 12. egyenlet segítségével nyerhetjük.

$$\begin{aligned} d \ln a_2 &= -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1 = -\frac{n_1}{n_2} d \ln a_1 \\ &= \frac{1000}{18,01} \cdot \frac{1}{m} d \ln a_1 \\ d \ln a_2 &= \frac{55,51}{m} \cdot 9,694 \cdot 10^{-3} (1 + 2,39,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 3 \cdot 0,9^{-5} \vartheta^2) d \vartheta \\ &= \frac{d \vartheta}{1,858 m} (1 + 78,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 2,64 \cdot 10^{-5} \vartheta^2) \quad 15. \end{aligned}$$

Ez az utóbbi egyenlet rendkívül hígított binaer elektrolytok ( $a_+ = m$ ) esetén az ismert kryoskopikus formulába megy át.

$$\begin{aligned} d \ln a_2 &= 2 d \ln m = \frac{2 dm}{m} = \frac{d \vartheta}{1,858 m} \\ \frac{d \vartheta}{dm} &= 2 \cdot 1,858 \quad 16. \end{aligned}$$

Míg nem elektrolytok esetében a megfelelő egyenlet mint határtörvény néhány tized mol töménységig érvényes, elektrolytoknál a legkisebb mérhető koncentrációnál is észrevehető eltérések lépnek fel.

Ezeknek az eltéréseknek alkalmas mértékűl a következő függvény szolgálhat

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{2 \cdot 1,858 \cdot m} \quad 17.$$

végtelen hígításnál  $j$  értéke nullával lesz egyenlő.

(Folytatjuk.)

### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1928. évi január hó 24-én tartott 224. ülése.

Az ülést, melyen Tagtársaink nagy számban jelentek meg, Plosvay Lajos elnök távollétében *Gróh Gyula* alelnök nyitotta meg. Meleg szavakkal üdvözölte körünkbe jött *Gustáv F. Hüttig* urat, a prágai német műegyetem ny. r. tanárát és felkérte előadásának megtartására. Az előadás címe volt: „Az állandó és többszörös súlyviszonyok törvénye mint közelítő törvény.”

Az előadó német nyelven ismertette saját és munkatársaival rendkívüli gondnal és pontossággal végzett munkáit, melyekkel igazolta, hogy az eddig szigorú törvénynek ismert ú. n. állandó és sokszoros súlyviszonyok törvénye, sok esetben csak közelítő törvény, vagyis a vegyületek alkatrészei nem a stöchiometriai arányban vannak egymáshoz kapcsolva, hanem attól eltérően s így a viszony nem egyszerű egész számokkal, hanem részben törtekkel fejezhető ki.

A mindvégig nagy érdeklődéssel meghallgatott előadás után némely irányban felvilágosítást kértek *Neubauer K.*, *Kónék F.*, *Pogány B.* és *Heidelberg* tagtársak. *Gróh* alelnök megköszönte végül előadónak fáradozását és az ülést berekesztette.

*Dr. Plank Jenő*, szakoszt. jegyző.

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

Králik Pál és Sass Lóránt:

Technikai

## Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkénőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzeteit is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő**. A bolti ár **18 pengő**.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő**.

GSSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analýzisének módszerei.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő**.

SCHEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analýzis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára **6 pengő**, bolti ára **10 pengő**.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára **8 pengő**, bolti ára **12 pengő**.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára **3 pengő 50 fillér**, bolti ára **6 pengő**.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő**.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Hosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**Hőmérők  
Barométerek**

Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

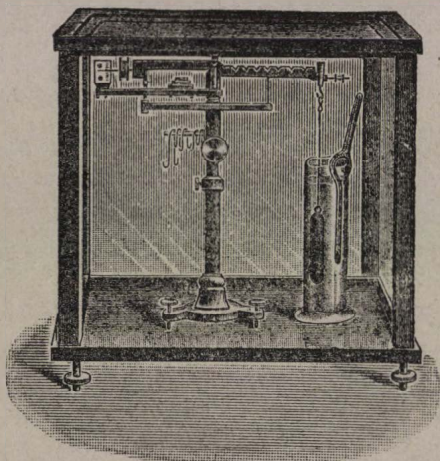
Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
 és  
**analytikai mérlegeket**  
 gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
 asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
 szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!      Gyors szállítás!

EDVI ILLÉS: Elektrochemia . . . . .	2.— P	JENDRASSIK ALADÁR: Táblázatok a kvantitatív kémiai elemzésekhez . . . . .	—60 „
GRÓH GYULA: Általános kémia	6.— „	Magyar Vegyészek évkönyve . . . . .	3.— „
— Organikus kémia . . . . .	4:80 „	PLANK JENŐ: Kémia, általános és szervetlen rész . . . . .	6.— „
— Anorganikus kémia . . . . .	6.— „	SCHLEICHER ALADÁR: Metallografia	16.— „
— Kémiai laboratóriumi munkák jegyzőkönyve	3.— „	'SIGMOND ELEK: Mezőgazd. che- mia, technológia (Kő- nyomat) . . . . .	20.— „
— Rádióaktivitás és atomok szerkezete . . . . .	—80 „	VARGA JÓZSEF: Kémiai techno- logia . . . . .	8.— „
GYURISS ÖDÖN: Kémia ipar gé- pei I. (Könyomat) . . . . .	10.— „	VÁSÁRHELYI LÁSZLÓ: Kémiai szá- mítások . . . . .	3.— „
HÉRIC-S-TÓTH: Ált. erjedéstan . . . . .	24.— „	— Kvantitatív kémiai ana- lysis elemei (Könyom.)	4.— „
— Szesziparunk helyzete és nyersanyagai . . . . .	—80 „	— Élelmiszeripar. I. Hús- és tejtermékek . . . . .	3.— „
— Termények és főzelékek eltevése erjesztéssel . . . . .	1:20 „		
HUTTKAY: Elektrochemia (Kő- nyomat) . . . . .	8.— „		
KLEMP GUSZTÁV: Gyakorlati che- mia vezérfonala . . . . .	3:20 „		

Fenti munkák kaphatók:

**NÉMETH JÓZSEF** kiadónál  
 BUDAPEST, I., Horthy Miklós út 15. szám  
 és minden könyvkereskedésben.

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

1928. MÁRCIUS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

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

1928

	Oldal
<i>Kocsis Endre</i> : Adatok a nikkellammin complexvegyületek ismeretéhez	33
— Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe ...	39
<i>Lengyel Béla</i> : A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája (Vége) ...	39
— Freie Energie wasseriger Salpetersäure-Lösungen ...	44
<i>Földi Zoltán</i> : Sulfosav esterek thermikus elbontása ...	45
Tudósítás a szakosztály 225-ik üléséről ...	48

## MONDANIVALÓK.

A közelmúlt évek nehéz időket jelentettek a Magyar Chemiai Folyóirat számára. A tudományos munka jóformán szünetelt, a csekély előfizetési díjak elértéktelenedtek. Füzetek nagy késéssel jelenhettek meg s szokásos könyvmellékletünket évekre be kellett szüntetnünk.

A viszonyok javulásával késésünket pótoltuk, ez a füzet már szabályszerű időben jelenik meg s most már nincs akadálya annak, hogy füzeiteinket rendszeren eljuttassuk Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz. Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására — anyagi erőnket meghaladó áldozattal — megszereztük **Králik—Sass: Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek** című, 300 oldal terjedelmű munkáját s ezt, mint a borítéklap 3. oldalán olvasható, minimális pótdíjért juttatjuk el Tagtársainknak, előfizetőinknek.

Avval a kéressel fordulunk most Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz, honorálják iparkodásunkat, támogassák Folyóiratunkat oly módon, hogy szerezenek legalább egy-egy új előfizetőt és mielőbb küldjék be hátralekos tagdíjaikat. Minél több tagunk lesz, annál hamarabb fogjuk újra megindítani könyvmellékletünket.

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

### Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. MÁRCIUS

3. FÜZET.

## Adatok a nikkellammin complexvegyületek ismeretéhez.<sup>1</sup>

### I. Egyszerű kristályviz tartalmú nikkelhexammin vegyületekről.

*Kocsis Endré-től.*

*Ungvári Gyula* dolgozatában<sup>2</sup> észrevettem, hogy az általa előállított nikkellammin complexvegyületek víztartalmuk szerint sorozatosan csoportosíthatók. Az egyes sorozatok hiányosaknak mutatkoztak, de az egyes tagok előállításmódjából arra következtettem, hogy úgy a meglevő, mint a hiányzó tagok tervszerűen is előállíthatók. Éppen ezért arra törekedtem, hogy előállítsam a hiányzó tagokat valamint adatokat szolgáltatassak a víztartalmú complexammin vegyületek képződési viszonyainak ismeretéhez.

### A vegyületek előállításmódja.

Az alább közölt nikkellammin complexvegyületeket úgy állítottam elő, hogy a nikkelsók megfelelő koncentrációjú vizes oldatába  $\text{NH}_3$ -gázt vezettem. A vizes oldatból  $\text{NH}_3$ -gáz hatására először bázisos nikkelsó keletkezett, amely fölösleges  $\text{NH}_3$ -gáz hatására feloldódott. A bázisos oldódási folyamata alatt az oldat erősen felmelegedett. Az így keletkezett magas hőmérsékleten az  $\text{NH}_3$ -gáz további bevezetésekor rendszerint jól fejlett kristályok alakjában kivált a kérdéses vegyület. Gyakran előfordult, hogy a bázisos feloldódása és a vegyület kiválása egyszerre következett be.

Az így kapott vegyületeket gyorsan leszűrtem és mázolatlan agyaglapok között a lehetőségig kiszárítottam. A szárításnál az abszorbeált ammonia elüzését óvatosan végeztem, mert különben a vegyület könnyen elbomolhatott volna. Éppen ezért a kérdéses vegyületek  $\text{NH}_3$  tartalma a számított értéknél csaknem minden esetben magasabbnak adódott.

A közölt vegyületek légmentesen elzárva jól eltarthatók.

Az analízisnél a vegyületeket minden esetben híg savban oldottam s a hígavas oldatból határozta meg az egyes alkotórészeket.

<sup>1</sup> Készült az „Országos Magyar Természettudományi Alap” támogatásával a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében (Szeged.) Igazgató: Dr. Kiss Árpád e. nyilv. r. tanár. Előadatot a kémiai szakosztály 1927. évi november hó 29-én tartott 223. ülésén.

<sup>2</sup> Bölcsészettud. ért. Szeged, 1927.

Az  $\text{NH}_3$ -at acidimetrikusan, a  $\text{NO}_3$ -ot Kjeldahl-Jodlbauer módszer szerint, a Cl, Br és J-ot Volhard-féle térfogatós módszerrel, hasonlóképpen a  $\text{CrO}_4$ -ot gyengén ecetsavas közegből, a  $\text{SO}_4$ -ot bariumsulfát alakjában, a Ni-t pedig mint nikkeldimethylglyoxymot Tschugaeff-Brunck-féle módszerrel határoztam meg.

Ez alkalommal csak azokat az egyszerű nikkellhexammin complexvegyületeket ismertetem, amelyek  $\text{NH}_3$ -gáz hatására, illetőleg egyes esetekben ammoniával telített oldatból alkohollal való kicsapás útján keletkeztek. Ilyen irányú vizsgálatok azonban még folyamatban vannak.

### Nikkellhexamminchlorid.

Az eddigi irodalmi adatok a  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  előállítására több féle módszert ismertetnek. *H. Rose*<sup>1</sup> ezt a vegyületet úgy állította elő, hogy száraz  $\text{NiCl}_2$ -dal  $\text{NH}_3$ -gázt abszorbeáltatott, míg Ungvári addig vezetett  $\text{NH}_3$ -gázt koncentrált  $\text{NiCl}_2$  vizes oldatába míg a lila színű oktaeder kristályok ki nem váltak. Ungvári ugyanezt az eredményt érte el akkor is, ha  $\text{NH}_3$ -gáz helyett koncentrált  $\text{NH}_4\text{OH}$  használt. Ez a vegyület keletkezik *H. Rose* és *O. L. Erdmann*<sup>2</sup> szerint akkor is, ha a só ammoniás vizes oldatához alkoholt adunk.

Ungvári a két mol. vizet tartalmazó  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  úgy állította elő, hogy 10—20%-os  $\text{NiCl}_2$  vizes oldatát  $\text{NH}_3$ -gázzal telítette és ki-kristályosodni hagyta. A vegyület lila színű oktaederekben vált ki. Így szükségesnek látszott, hogy előállítsam az egy molekula vizet tartalmazó, valamint reprodukáljam a két mol. vizet tartalmazó vegyületet.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : úgy állítottam elő, hogy  $\text{NiCl}_2$  30—40%-os vizes oldatába  $\text{NH}_3$ -gázt vezettem, amikor a kérdéses vegyület magas hőmérsékleten lilás színű oktaederekben kivált. Ugyan ezt a vegyületet kapom sokkal világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is. Levegőn állva gyorsabban veszít ammoniát mint a vízmentes vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : vegyületet 10—15%-os vizes oldatból úgy állítottam elő mint az előbbit. A vegyület lila színű oktaedereket formál; levegőn lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület. Ugyanezt a vegyületet kapom világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is.

Az analízis eredménye:

	$\text{H}_2\text{O}$		$2\text{H}_2\text{O}$	
	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
$\text{NH}_3$	= 40.91%	41.28%	38.16%	38.68%
Cl	= 28.39 "	28.19 "	26.48 "	26.93 "
Ni	= 23.49 "	23.69 "	21.91 "	21.63 "
$\text{H}_2\text{O}$	= 7.21 "	6.84 "	13.45 "	12.76 "

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 20. 104. 1830.

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chem. 7. 266. 1836, 19. 445.



## Nikkelhexamminbromid.

*C. Rammelsberg*<sup>1</sup> a vízmentes  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2$  koncentrált vizes oldatból fölös mennyiségű ammonia hozzáadásával világoskék színű oktaederekben nyerte. Ungvári ugyanezt a vegyületet kapta tömény vizes oldatból  $\text{NH}_3$ -gáz bevezetésével.

Ungvári a  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  úgy állította elő mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. Ez esetben csak az egy  $\text{H}_2\text{O}$  tartalmú vegyületet kellett előállítanom és a két  $\text{H}_2\text{O}$  tartalmút reprodukálnom.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő mint a megfelelő Cl tartalmú sót. A vegyület kék színű jól fejlett oktaedereket alkot levegőn állva gyorsabban veszít ammoniát, mint a vízmentes vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő, mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. A vegyület lila színű oktaederekben kristályosodik; levegőn lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi származék.

Az analízis eredménye:

$\text{H}_2\text{O}$		$2\text{H}_2\text{O}$	
Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
$\text{NH}_3 = 30.17^0/0$	$30.75^0/0$	$28.64^0/0$	$29.12^0/0$
$\text{Br} = 47.19 \text{ „}$	$46.62 \text{ „}$	$44.80 \text{ „}$	$43.68 \text{ „}$
$\text{Ni} = 17.32 \text{ „}$	$17.04 \text{ „}$	$16.45 \text{ „}$	$16.51 \text{ „}$
$\text{H}_2\text{O} = 5.31 \text{ „}$	$5.59 \text{ „}$	$10.10 \text{ „}$	$10.69 \text{ „}$

## Nikkelhexamminjodid.

*O. L. Erdmann*<sup>2</sup> a vízmentes  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2$  úgy állította elő, hogy a  $\text{NiJ}_2$ -ot ammoniában oldotta és kikristályosította. A vegyület oktaederekben kikristályosodott. *C. Rammelsberg*<sup>3</sup> ugyanezt a vegyületet azonos eljárásmóddal, de alkoholos lecsapolással, Ungvári pedig koncentrált vizes oldatból  $\text{NH}_3$ -gáz bevezetésével szintén előállította.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : úgy állítottam elő, hogy a  $\text{NiJ}_2$  40—45<sup>0</sup>/0-os vizes oldatába  $\text{NH}_3$ -gázt vezettem, amikor magas hőmérsékleten lilászürke színben rosszul fejlett oktaederekben kivált a kérdéses vegyület, amely levegőn állva lassan ammoniát veszít.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : úgy állítottam elő 25—30<sup>0</sup>/0-os vizes oldatból, mint az előbbi vegyületet. A vegyület barna színű rosszul fejlett oktaedereket formál; levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : úgy állítottam elő 15—20<sup>0</sup>/0-os vizes oldatból, mint az előbbi vegyületeket. A vegyület halványabb lilászürke színű oktaedereket mutat mint az egy  $\text{H}_2\text{O}$  tartalmú; levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : úgy állítottam elő 5—10<sup>0</sup>/0-os vizes oldatból, mint az előbbi vegyületeket. A vegyület okkersárga színű rosszul fejlett oktaedereket mutat: levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 55. 237. 1842.

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chem. 7. 249. 1836.

<sup>3</sup> Pogg. Ann. 48. 151. 1839.

Az analízis eredménye:

	H <sub>2</sub> O		2H <sub>2</sub> O		3H <sub>2</sub> O		4H <sub>2</sub> O	
	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
NH <sub>3</sub> =	23.61	23.59	22.67	22.55	21.80	22.75	21.00	21.55%
J =	58.65	58.25	56.31	56.39	54.15	54.10	52.15	51.59%
Ni =	13.56	13.44	13.01	12.96	12.52	12.37	12.05	11.75%
H <sub>2</sub> O =	4.16	4.72	7.99	8.10	11.53	10.78	14.81	15.11%

### Nikkelhexamminitrát.

*F. Ephraim*<sup>1</sup> a vízmentes [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasonlóképen állította elő, mint *H. Rose* a megfelelő Cl tartalmú vegyületet.

Az irodalmi adatok sem egy sem két H<sub>2</sub>O tartalmú vegyületet nem ismertettek, amiért ezeket előállítottam és a vízmenteset reprodukáltam.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; úgy állítottam elő, hogy Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tömény vizes oldatába NH<sub>3</sub>-gázt vezettem, amikor a kérdéses vegyület magas hőmérsékleten kékeslila színű oktaederekben kivált. A vegyület levegőn állva gyorsan ammoniát veszít.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; úgy állítottam elő, mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. A vegyület acékkék színű rosszul fejlett oktaedereket képez; levegőn állva gyorsabban veszít ammoniát, mint a vízmentes származék. Ugyanezt a vegyületet kapom világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; úgy állítottam elő, mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. A vegyület jól fejlett kékeslila oktaedereket képez; levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület. Ugyanezt a vegyületet kapom világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is.

Az analízis eredménye:

	vízmentes		H <sub>2</sub> O		2H <sub>2</sub> O	
	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
NH <sub>3</sub> =	35.86%	35.60%	33.74%	34.86%	31.85%	32.27%
NO <sub>3</sub> =	43.51 "	43.44 "	40.94 "	40.99 "	38.65 "	38.96 "
Ni =	20.59 "	20.71 "	19.37 "	18.38 "	18.29 "	17.77 "
H <sub>2</sub> O =	—	—	5.94 "	5.77 "	11.23 "	11.00 "

### Nikkelhexamminsulfát.

*H. Rose*<sup>2</sup> a vízmentes [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub> úgy állította elő, hogy vízmentes NiSO<sub>4</sub>-tal melegítés közben ammoniát abszorbeáltatott.

*O. L. Erdmann*<sup>3</sup> ugyanezt a vegyületet kristályos NiSO<sub>4</sub>-ból készített koncentrált ammoniás oldatból kristályosította ki. Ennél fogva előállítottam az egy és két H<sub>2</sub>O tartalmazó vegyületet és a vízmenteset pedig reprodukáltam.

[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>; úgy állítottam elő, mint a megfelelő NO<sub>3</sub> tartalmú vegyületet. A vegyület lila színű jól fejlett oktaederekben vált

<sup>1</sup> Ber. 46. (1913) 3103; C. 1913. II. 2097.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 20. 147. 1830.

<sup>3</sup> Journ. f. prakt. Chem. 7. 249. 1836.

ki; levegőn állva nagyon gyorsan ammoniát veszít. Ammonias légtérben szürtem és szárítottam.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő, mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. A vegyület kékeslila színű jól fejlett oktaedereket alkot; levegőn állva ugyan úgy viselkedik, mint az előbbi vízmentes vegyület. Ugyanezt a vegyületet kapom világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő, mint a megfelelő Cl tartalmú vegyületet. A vegyület lila színű jól fejlett oktaedereket képez; levegőn állva ugyan úgy viselkedik, mint az előbbi két vegyület. Ugyanezt a vegyületet kapom világosabb színben alkohollal való kicsapáskor is.

Az analízis eredménye:

	vízmentes		$\text{H}_2\text{O}$		$2\text{H}_2\text{O}$	
	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
$\text{NH}_3 =$	39.78%	40.40%	37.16%	37.41%	34.87%	35.54%
$\text{SO}_4 =$	37.40 "	37.00 "	34.93 "	34.57 "	32.79 "	32.76 "
$\text{Ni} =$	22.84 "	22.34 "	21.34 "	21.19 "	20.02 "	19.59 "
$\text{H}_2\text{O} =$	—	—	6.55 "	6.83 "	12.30 "	12.11 "

### Nikkelhexamminchromát.

A  $\text{NiCrO}_4$  hexamminsóit, amennyire az irodalmi adatok alapján megállapíthattam, nem közölték. Épen ezért előállítottam az ide tartozó vegyületeket is.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4$ ; úgy állítottam elő, hogy a  $\text{NiCrO}_4$  50—60%-os vizes elegyében  $\text{NH}_3$ -gázt vezettem, amikor a vízben alig oldható  $\text{NiCrO}_4$  feloldódott és magas hőmérsékleten kivált olivzöld színű jól fejlett hexaederek alakjában a kérdéses vegyület. Levegőn állva nagyon lassan ammoniát veszít.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő 30—40%-os vizes elegyből, mint a vízmentes vegyületet. A vegyület jól fejlett barna színű hexaedereket alkot; levegőn gyorsabban veszít ammoniát, mint a vízmentes vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő 10—15%-os vizes elegyből, mint az előbbi vegyületeket. A vegyület az előbbi vegyületnél sötétebb barna színű, jól fejlett hexaedereket formál; levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az egy  $\text{H}_2\text{O}$  tartalmú vegyület.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; úgy állítottam elő 5—6%-os vizes elegyből, mint az előbbi vegyületeket. A vegyület zöldesbarna színű hexaedereket képez; levegőn állva lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

Az analízis eredménye:

	vízmentes		$\text{H}_2\text{O}$		$2\text{H}_2\text{O}$		$3\text{H}_2\text{O}$	
	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.	Szám.	Tal.
$\text{NH}_3 =$	36.91	37.16	34.65	34.59	32.66	32.85	30.87	31.63%
$\text{CrO}_4 =$	41.90	41.70	39.34	39.56	37.07	37.09	35.05	35.15%
$\text{Ni} =$	21.19	21.33	19.90	19.75	18.75	18.17	17.73	17.69%
$\text{H}_2\text{O} =$	—	—	6.10	6.10	11.52	11.89	16.33	15.53%

### A vizsgálatok eredménye.

Az egyszerű víztartalmú nikkelhexammin complexvegyületek képződési vizsgálatánál azt tapasztaltam, hogy összefüggés van a keletkezett complexvegyület és a vizes oldatok vagy elegyek töménysége között. Így az 50%-nál töményebb oldatokból vízmentes, 30–40%-os oldatokból egy, 10–15%-os oldatokból két molekula vizet tartalmazó vegyület keletkezik.  $\text{CrO}_4$  anion jelenlétében 5–6%-os vizes elegyből három molekula vizet tartalmazó vegyületet kapunk. Azonban ezek a töménységi határok J jelenlétében némileg módosulnak, azaz az 5–50%-os határértékek között változatosabb víztartalmú vegyületek képződnek.

A megadott százalékos értékek helyességét bizonyíthatja az a körülmény, hogy a  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  anionok jelenlétében 10, illetőleg 30%-os oldatban alkoholos kicsapással végzett kísérleteim az előbb leírt vegyületeket eredményezték. Továbbá a  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vegyületet kiválása után az alapoldatnak megfelelő mennyiségű vízben oldottam és újra  $\text{NH}_3$ -gázt vezettem bele, amikor rövid idő múlva ismét kivált az eredeti vegyület. Ilyen módon e vegyületek átkristályosítása, illetőleg tisztítása is végezhető.

Az egyszerű víztartalmú nikkelhexammin vegyületek színe igen változatos, azonban a legtöbb esetben a vízmentes vegyület színe határozza meg a sorozat tagjainak a színét. Nagyon feltűnő, hogy a  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  tartalmú vegyületeknél az egy mol. vizet tartalmazó vegyületek színe kék vagy helyesebben kékesebb mint többieké, amelyek lilás színt mutatnak. Sajátságos két színt, ú. m. a lilásszürkét és a barnás színt találjuk a J tartalmú vegyületeknél, amelyek közül a lilásszürke a páratlan, míg a barnás a páros számú vizet tartalmazó vegyületekre jellemző. Mindezekről eltérő tulajdonságot mutat a  $\text{CrO}_4$  aniont tartalmazó, amelynél a vízmentes só olivzöld, míg a víztartalmúak barnás színűek. A J és  $\text{CrO}_4$  anionok jelenlétében való színeltéréseket az illető ionok színes voltában kereshetjük. Megemlíthető még az alkoholos lecsapással kapott vegyületek színei is, amelyek sokkal világosabb színűek mint a más úton képzett vegyületek, aminek okát a vegyületek mikrokristályossága adhatja meg.

A közölt vegyületek között legállandóbbnak a vízmentes, míg legbomlékonyabbnak az egy vizet tartalmazó vegyület bizonyult. A többi vegyületeknél az állandóság a vízmolekulák számának növekedésével csökken, azonban a kapott legmagasabb víztartalmú vegyület sem látszik annyira bomlékonynak mint az egy vizet tartalmazó vegyület. Az alkohollal lecsapott vegyületek állandóbbaknak látszanak, mint más módszerrel előállítottak. Ezzel kapcsolatban megemlítem, hogy a vízmentes vegyületek vízben jobban oldódnak, mint a víztartalmúak, amelyek oldódásukkal egyidőben alkotórészeikre esnek szét. Híg savakban az összes vegyület hosszabb vagy rövidebb idő alatt feloldódik.

Az egyszerű víztartalmú nikkelhexammin vegyületekben előforduló vízmolekulákat kristályvíznek tekinthetjük, mivel minden complexmolekula  $\text{NH}_3$ -val coordinatívén telítve van, amiért a víz a complexion képzésében nem vehet részt. Lehetségesnek látszik az is,

hogy a víz mint anionhydrát van jelen, azonban ennek a kérdésnek a felderítéséhez nagyobb számú kísérleti adatra van szükség. A víz kérdésével kapcsolatban feltűnőnek látszik, hogy a Cl, Br,  $JNO_3$ ,  $SO_4$  tartalmú vegyületek oktaederben, míg a  $CrO_4$  tartalmú vegyületek hexaederben kristályosodnak. A kristályalak kialakulásakor azt várhatnók, hogy azt a különböző számú vízmolekula befolyásolja. Ez azonban nem következik be, amiért ez a jelenség a kísérletek halmozódásakor adatot szolgáltathat a víz megkötésének felderítéséhez. Itt említem meg, hogy a Br, J,  $CrO_4$  tartalmú vegyületek a bázisos sók feloldódásával egyidőben kristályosodtak ki, amiért ezek sokkal rozszabbul fejlett kristályokat formáltak, mint a többiek, amelyek a bázisos sók feloldódása után csak bizonyos idő elteltével kristályosodtak. Ennélfogva tehát a vegyületek gyors kiválása hátrányosnak mutatkozik a kristályalak kiképződésére.

A további kísérletek folyamatban vannak.

\*

## Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe.

### I. Über Krystallwasserhaltige Nickelhexammin-Verbindungen.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität, Szeged.

Vorstand: Prof. Dr. A. v. KISS.

Es wurden einige Nickelammincomplexe dargestellt und ihre Eigenschaften und Bildungsweise studiert.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalte des gebildeten Komplexes und der Konzentration der Ausgangslösung gefunden.

Es zeigten sich Regelmässigkeiten in den Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.

E. Kocsis.

## A salétromsav vizes oldatainak szabadenergiája.

Írta: Lengyel Béla.

(Folytatás.)

A Debye-Hückel-féle elektrolytelmélet. A salétromsav típusú elektrolytokra Debye-Hückel szerint 0 fokon a következő határtörvény érvényes

$$\log \gamma = -0,486\sqrt{m} \quad 18.$$

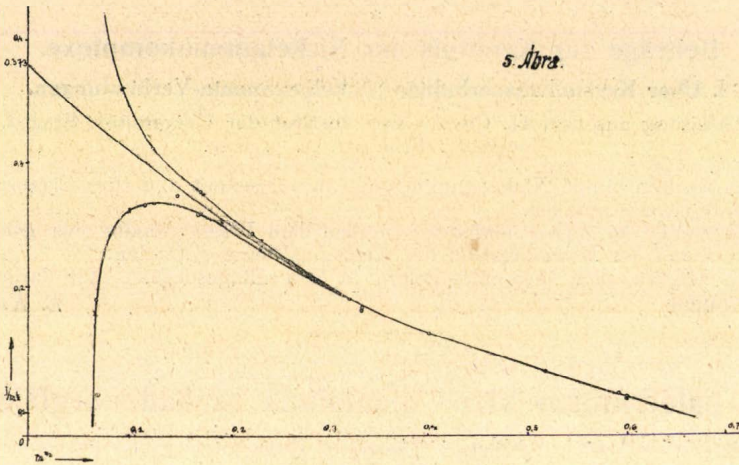
az ebben előforduló számértéket egyetemes természeti állandókon kívül a víz dielektromos állandója határozza meg. Oly hígításoknál, melyeknél  $9^2$   $\vartheta$  mellett elhanyagolhatóan kicsiny, a 3. és 4. egyenlet figyelembevételével következik a 15. és 18. egyenletből:

$$\begin{aligned} d\ln a_2 &= \frac{2dm}{m} + 2 \ln \gamma \\ &= \frac{2dm}{m} - 2 \cdot 2,303 \cdot 0,486 \frac{dm}{2\sqrt{m}} \\ &= \frac{d\vartheta}{1,858 m} \end{aligned}$$

Vagy

$$\begin{aligned} \frac{d\vartheta}{2 \cdot 1,858} &= \left(1 - \frac{2,303}{2} \cdot 0,486\sqrt{m}\right) dm \\ \frac{\vartheta}{2 \cdot 1,858 \text{ m}} &= 1 - \frac{2,303}{3} \cdot 0,486\sqrt{m} \\ j &= 1 - \frac{\vartheta}{2 \cdot 1,858 \text{ m}} = \frac{2,303}{3} \cdot 0,486\sqrt{m} \quad 19. \\ \frac{j}{m^{1/2}} &= 0,373 \end{aligned}$$

Ha tehát  $\frac{j}{m^{1/2}}$ -t mint  $m^{1/2}$  függvényét felrajzoljuk,  $m = 0$  esetén határértékül 0,373-nak kell kiadódnia. Az 5. ábra bizonyítja, hogy ez a követelés a mérési pontosság határain belül a tényeknek valóban



5. ábra.

megfelel. Az ábrázolásnak a használt módja azt eredményezi, hogy ebben a rajzban a kísérleti hibák kis koncentrációknál rendkívül megnagyobbodnak. A kiegyenlített görbe mindkét oldalán a  $\frac{j}{m^{1/2}}$  értékek vannak feltüntetve  $\pm 0,0002^{\circ}$  C hőmérsékleteltérés esetében. Jóllehet a Debye-Hückel-féle elmélet igazolására a fagyáspontcsökkenési módszer kísérleti okokból nem épen a legalkalmasabb, a görbéből kiviláglik, hogy a jelen mérések ezzel az elmélettel kiválóan összeegyeztethetők. A  $j$  függvény felépítéséből következik, hogy a mérések a  $\lim_{m \rightarrow 0} \frac{j}{m} = 2,1,858$  feltételt is kielégítik (lásd 6. ábra). A mondottak szerint tehát a 15. egyenlet integrálása céljából a Debye szerint végzett extrapoláció (5. ábra) felhasználható.

**Híg oldatok számítási képletei.** A víz  $a_1$  aktivitása a különböző oldatokban a 12. egyenlet szerint a mérési adatokból minden további nélkül kiszámítható.

Bonyolultabb a salétromsav  $a_2$  aktivitásának, illetve az aktivitási együtthatónak a kiszámítása. E célból a 15. egyenletet kell integrálnunk a  $\vartheta$  és  $m$  közötti kísérletileg megállapított összefüggés alapján. Ez az integrálás néhány a pontosság növelését célzó átformálás után grafikusan eszközölhető.

A  $j$  függvény definíciójából következik:

$$dj = -\frac{d\vartheta}{2.1,858 m} + \frac{\vartheta}{2.1,858 m} d \ln m$$

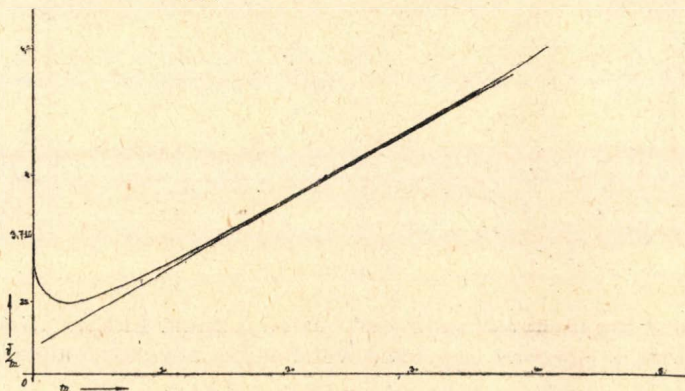
Ebből a 3. 4. és 15. egyenlet szerint adódik

$$d \ln \gamma = \frac{1}{2} d \ln a_2 - d \ln m$$

$$= \frac{d\vartheta}{2.1,858 m} + \frac{78,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 2,64 \cdot 10^{-5} \vartheta^2}{2.1,858 m} d \vartheta - d \ln m$$

$$d \ln \gamma = -dj - \left(1 - \frac{\vartheta}{2.1,858 m}\right) d \ln m + \frac{78,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 2,64 \cdot 10^{-5} \vartheta^2}{2.1,858 m} d \vartheta$$

6. Ábra



6. ábra.

vagy a 0 ( $\gamma = 1$ ) és  $m$  koncentrációk között végzett integrálás után

$$\ln \gamma = -j - \int_0^m j \frac{dm}{m} + \int_0^{\vartheta} \frac{78,0 \cdot 10^{-5} \vartheta - 2,64 \cdot 10^{-5} \vartheta^2}{2.1,858 m} d \vartheta$$

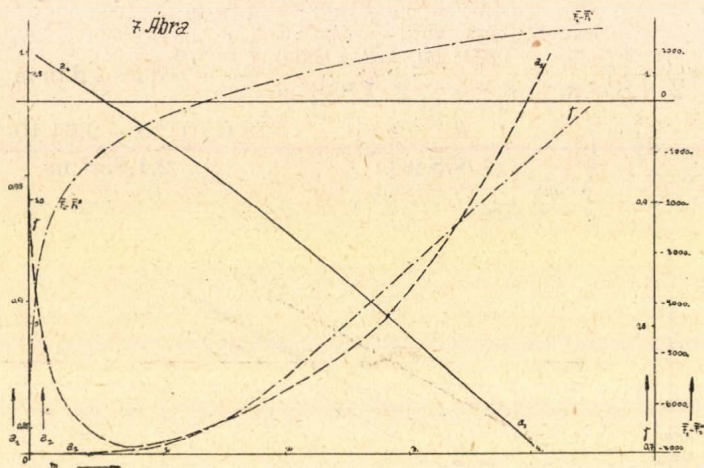
vagy

$$\log \gamma = -\frac{j}{2,303} - \frac{2}{2,303} \int_0^{m^{1/2}} j \frac{dm^{1/2}}{m^{1/2}} + 0,0000911 \int_0^{\vartheta} (1 - 0,0339 \vartheta) \frac{\vartheta d \vartheta}{m}$$

Ennek a látszólagos kerülő útnak az előnye abban rejlik, hogy pontos végeredmény elérése céljából csupán a kényelmesen számítható első összeadandó határozandó meg magasabb precízióval, a két grafikus integrál ellenben nem gyakorol nagy befolyást az eredményre, úgyhogy ezek értékének megállapítására közepes pontosság

is teljesen elegendő. A  $m^{1/2}$ -re mint integrációs változóra való átmenet azért ajánlatos, mert  $j$  még közepes hígításoknál is  $m^{1/2}$ -nek lineáris függvénye.

**Tömény oldatok számítási képletei.** Az előbb említett előny koncentrált oldatoknál kárba vész, mert itt a második összeadandó is jelentékeny nagyságúvá válik. Ha  $\frac{\mathcal{J}}{m}$ -et, mint  $m$  függvényét állítjuk elő (6. ábra) úgy látjuk, hogy ez a hányados 0,4 mol koncentráción túl a  $\frac{\mathcal{J}'}{m} = 0,2733 m + 3,307$  egyenestől alig különbözik. Ennek meg-



7. ábra.

felelőleg a  $\mathcal{J}$  függvényt  $\mathcal{J}'$  és  $(\mathcal{J} - \mathcal{J}')$  részre osztjuk. Ekkora 15. egyenlet (ismét a 3. és 4. egyenlet figyelembevételével) a következő alakot nyeri:

$$d \ln \gamma = \frac{1}{2.1,858} \cdot \frac{d\mathcal{J}'}{m} + \frac{d(\mathcal{J} - \mathcal{J}')}{2.1,858 m} + \frac{78,0 - 2,64 \mathcal{J}}{2.1,858 m} 10^{-5} \mathcal{J} d\mathcal{J} - d \ln m$$

$$\mathcal{J}' = 3,307 m + 0,2733 m^2$$

$$d\mathcal{J}' = (3,307 + 0,5466 m) dm$$

$$\log \gamma - \log \gamma_0 = \frac{3,307}{2.2,303.1,858} \int_{m_0}^m \frac{dm}{m} - \log \frac{m}{m_0} + \frac{0,5466 (m - m_0)}{2.2,303.1,858} +$$

$$+ \frac{1}{2.2,303.1,858} \int_{m_0}^m \frac{d(\mathcal{J} - \mathcal{J}')}{m} + 0,0000911 \int_{m_0}^m \frac{1 - 0,0339 \mathcal{J}}{m} \mathcal{J} d\mathcal{J}$$

$$\log \gamma = \log \gamma_0 - 0,110 \log \frac{m}{m_0} + 0,06393 (m - m_0) +$$

$$+ 0,1169 \int_{m_0}^m \frac{d(\mathcal{J} - \mathcal{J}')}{m} + 0,0000911 \int_{m_0}^m \frac{1 - 0,0339 \mathcal{J}}{m} \mathcal{J} d\mathcal{J}$$



## 3. Táblázat.

1	2	3	4	5	6
$m$	$-\mathcal{F}$	$a_1$	$a_2$	$\gamma$	$\overline{F}_2 - \overline{F}_2^0$
mol/1000 g. H <sub>2</sub> O	°C				cal.
0,002	-0,0073 <sub>2</sub>	0,999 929 0	0,000 003 637	0,9534	-6798
0,005	-0,0181 <sub>5</sub>	0,999 824 1	0,000 021 60	0,9296	-5832
0,010	-0,0360 <sub>0</sub>	0,999 651 0	0,000 081 9	0,9051	-5109
0,020	-0,0713 <sub>8</sub>	0,999 308 9	0,000 305 9	0,8746	-4390
0,050	-0,1758	0,998 298	0,001 703	0,8266	-3456
0,070	-0,2453	0,997 625	0,003 202	0,8084	-3116
0,1	-0,3494	0,996 618	0,006 140	0,7836	-2636
0,2	-0,6938	0,993 298	0,022 22	0,7453	-2062
0,5	-1,749	0,983 178	0,125 2	0,7079	-1121
0,7	-2,477	0,976 25	0,242 8	0,7039	- 761
1,0	-3,605	0,965 61	0,498 0	0,7057	- 374
2,0	-7,722	0,927 70	2,301	0,7586	+ 440
3,0	-12,430	0,886 12	6,424	0,8449	+ 964
3,5	-15,02	0,864 1	9,890	0,8985	+1175
4,0	-17,77	0,841 2	14,70	0,9587	+1365

Az integrálás alsó határául azt a koncentrációt ( $m_0$ ) választjuk, melytől kezdve ez az utóbbi számítás célszerűbb, tehát  $m_0 = 0,4$ . Az aktivitási együttható megfelelő értékét ( $\gamma_0$ ) a híg oldatoknál végzett számítások eredménye adja meg.

A számításoknak két csoportba való osztását gyakorlatilag az teszi jogosulttá, hogy a  $\frac{\mathcal{F}}{m}$  hányados kb. 0,4 m koncentrációnál egy minimumon halad keresztül.

**Az eredmények kiegyenlítése.** A kiegyenlítést híg oldatoknál egy, az 5. ábrához hasonló rajzon  $\left(\frac{j}{m^{1/2}}; m^{1/2}\right)$  tömény oldatoknál pedig egy ( $\mathcal{F} - \mathcal{F}'$ ) és  $m$  összefüggését adó görbén vittem végbe. A kiegyenlítésnek ez a módja azért ajánlatos, mert ezekben a rajzokban az eltérések rendkívül megnagyobbított mértékben mutatkoznak, úgyhogy a végső leolvasás könnyen történhetik nagy pontossággal. A közvetlenül nyert kísérleti adatok és a kiegyenlített görbék közötti eltérések már a 2. táblázatban voltak feltüntetve.

A végleges eredmények a 3. táblázatban vannak összefoglalva. A 2. oszlop tartalmazza a kiegyenlített fagyáspontokat, a 6. oszlopban pedig a részleges moláris szabad energiának az illető fagyásponton vett és az ugyanazon hőmérsékletű végtelenül hígított oldatra, mint normálállapotra vonatkozott értéke látható.

Az aktivitási adatok a megfelelő fagyáshőmérsékletre vonatkoznak. Kis töménységű oldatoknál az aktivitásoknak a hőmérséklettel való változása elenyészően csekély, ily módon tehát az aktivitási

adatok tág hőmérséklet határok között használhatók. A mért oldatok legtöményebbeire ez a megállapítás már nem érvényes, mert itt már a hígítási hő is lényeges befolyást gyakorol.

A nyert függvényeknek a koncentrációval való változása tájékozódás végett a 7. ábrán van szemléltetve. A rajzból kiviláglik, hogy  $\gamma$ -nak 0,4 m koncentrációnál egy minimuma van; ez a jelenség a legtöbb hasonló típusú elektrolytnál is feltalálható. Az  $a_2$  aktivitás ilyen fajta minimumot természetesen nem mutathat, mivel az ilyen viselkedés ellentétben állana a termodinamikai stabilitás feltételével.

### Összefoglalás.

1. Vizes oldatok fagyáspontjának meghatározása céljából olyan kísérleti berendezést állítottam össze, mellyel híg oldatok fagyáspontját  $0,0002^\circ$ , tömény oldatokét  $0,1\%$ -nyi pontossággal mérhettem. Ezt a pontosságot két Dewar-edény között végzett differenciálmérésekkel értem el, amelyekhez 30 egyeselemből álló termoelemet és tükrös-galvanometert használtam.

2. Ebben a készülékben a vizes salétromsav legfontosabb termodinamikai sajátságának megismerése céljából salétromsavoldatok fagyáspontjait határoztam meg, még pedig kb. 4 mol/1000 g víz töménységig.

3. A mérésekből mindkét oldalkatrész aktivitását és a salétromsav aktivitási együtthatóját, valamint szabad hígítási energiáját számítottam ki.

\*

Jelen dolgozat a Technische Hochschule in Wien fizikai-chemiai intézetében készült. Szíves kötelességnek teszek eleget, amikor ezen a helyen is hálás köszönetet mondok Dr. Abel Emil professzor úrnak, aki e tárgyra figyelmemet felhívta, állandó meleg érdeklődéséért és irányító támogatásáért, valamint Dr. Redlich Ottó úrnak értékes tanácsaiért.

### Freie Energie wässriger Salpetersäure-Lösungen.

Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, die freie Verdünnungsenergie wässriger Salpetersäurelösungen zu bestimmen. Von den verschiedenen allgemeinen Bestimmungsmöglichkeiten (EMK, Dampfdruck, Gefrierpunktserniedrigung usw.) ist in diesem Falle wegen der erwünschten hohen Präzision einzig die Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösungen, als experimentelle Grundlage der Berechnung geeignet. Dementsprechend wurde eine Versuchsanordnung zur Ermittlung der Gefriertemperaturen wässriger Salpetersäurelösungen aufgebaut, welche im Wesen aus zwei Dewargefäßen bestand, die mit Eis-Wasser bez. Eis-Lösungsgemisch beschickt waren; die entstandene Temperaturdifferenz wurde mittels eines Thermoelements und Spiegelgalvanometers bestimmt. Das Thermoelement bestand aus Silber-Konstantan Kombination mit 30 Lötstellen. Die gesamte Einrichtung erlaubte eine Festlegung der Temperatur auf  $0,0002^\circ$ , dementsprechend war es möglich, die Bestimmungen bis zu einer Verdünnung von etwa 0,1 M pro Liter mit einer relativen Genauigkeit von  $0,1\%$  durchzuführen; bei grösseren Verdünnungen war die relative Genauigkeit naturgemäss kleiner, entsprach aber der angegebenen Empfindlichkeit der Temperaturmessung. In dem beschriebenen Apparat wurden Gefriertemperaturen wässriger Salpetersäurelösungen von einer Konzentration von etwa  $0,005$  M  $\text{HNO}_3$  pro 1000 g Wasser bis zu einer Konzentration von etwa  $4$  M  $\text{HNO}_3$  pro 1000 g Wasser gemessen. Mit den Messungen wurden die Aktivitäten der beiden Lösungsbestandteile die Aktivitätskoeffizienten und die freien Energien der Verdünnung von Salpetersäure berechnet.

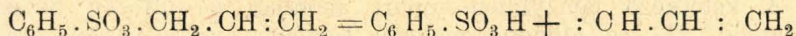
B. Lengyel.

## Sulfosav esterek thermikus elbontása.

Földi Zoltán-tól.<sup>1</sup>

Évekkel ezelőtt e folyóirat hasábjain<sup>2</sup> megemlékeztem arról, hogy a benzolsulfosav-allylester annyira bomlékony, hogy közönséges hőmérsékleten sem tartható el hosszabb ideig, hevítésre pedig robbanásszerű hevességgel bomlik. E különleges viselkedés arra indított, hogy a sulfosavestereket hőállékonyosságuk szempontjából vizsgálat tárgyává tegyem és megállapítsam, mik a bomlás termékei és milyen összefüggés van az ester alkohol komponensének szerkezete és az ester hőállékonyága között. Vizsgálataimat elsősorban az allylesterrel végeztem, melyet hivatkozott közleményem óta desztillálnom is sikerült: 1 mm vákuum alatt 120—122 C<sup>0</sup>-on forr a bomlás minden jele nélkül; 186<sup>0</sup>-on élesen pillanatnyi gyorsasággal bomlik. Ez a bomláspont igen jellemző és a készítmény tisztaságának ellenőrzésére ép oly alkalmas, mint szilárd testeknél az olvadáspont. Hasonlókép a többi sulfosav esternél is éles és jellemző a bomláspont, melynek meghatározása kapilláris csőben ép úgy hajtható végre, mint az olvadáspont meghatározás. Az allylester bomlásának terméke egyrészt benzolsulfosav, mely gyakran oly tisztaságban nyerhető, hogy azonnal kristályosodik. A bomlás másik terméke egy, a legtöbb szerves oldószerben oldhatatlan amorf szénhidrogén, melyet kristályos állapotba hoznom nem sikerült, dacára az ez irányban kifejtett minden igyekezetemnek. Midőn a molekulásúlymeghatározás, melyet pyridinben forrpont emelkedéssel végeztem, 2400 molekulásúlyt adott, lemondtam arról, hogy e testet valaha kristályos állapotba vinnem sikerül. Pyridines oldatból aetherrel vagy benzollal kicsapva tisztítható. Jellegzetes olvadáspontja nincs. Telítetlen kötést nem tartalmaz, mert brómot nem addicionál. A bróm helyettesítőleg hat, amennyiben az elfogyasztott bróm fele brómhidrogénné alakul. Permanganát alig támadja meg. Szerkezetének megállapítása céljából permanganáttal végzett oxydációs lebontás főleg szénsavhoz és kis mennyiségben egy amorf savhoz vezet, melynek aequivalens súlya 310 s amelynek bruttó összetétele az eredeti szénhidrogén szerkezetének felderítéséhez nem vitt közelebb. Hasonlókép eredménytelen maradt ama kísérlet, mely ömlesztett kálilúggal való destruktív lebontás útján célozta a szerkezet felderítését. Nyilvánvaló, hogy ez a magas molekulásúlyú test nem az eredeti szénhidrogén bomlásterméket képviseli, hanem annak másodlagos reakció folytán képződött polimér formáját. E másodlagos polimerizációt a bomlás másik terméke, a benzolsulfosav okozza. Számos kísérletben próbálkoztam meg avval, hogy az eredeti szénhidrogént a benzolsulfosav polimerizáló hatása elől elvonjam, de teljesen sikertelenül.

A reakció mechanizmusát e szerint kísérletileg megállapítanom nem sikerült, bruttó formulája viszont a következő:

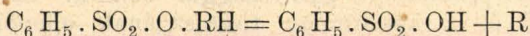


<sup>1</sup> Előadta szerző a Kir. Magy. Term. Tud. Társ. kémia-ásványtani szakosztályának 1926. dec. 14. ülésén.

<sup>2</sup> 1921. évf. 11. oldal.

Kérdés, hogy az allyl-csoport melyik hidrogénje az, amely a benzolsulfosav képződéséhez szükséges hidrogént szolgáltatja. Ha tekintetbe vesszük azt, hogy a vinyl-csoport általában a szomszédos methylen-csoport hidrogénjét erősen mozgékonyra tenni képes, nagyon valószínű az a feltevés, hogy az allyl-csoport  $\alpha$  helyzetű hidrogénje lép ki az allyl-csoportból és vesz részt a benzolsulfosav létesítésében. Az ily módon keletkezett gyök, a vinylmethylen,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}$ : egy második vinylmethylen gyökkel reagálva, 1.3.5-hexatrient létesít, amely kénsavval vagy benzolsulfosavval amorf porrá polymerizálható.<sup>1</sup>

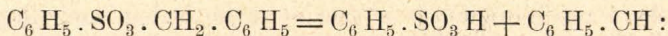
Attértem ezek után egyéb sulfosavesterek vizsgálatára abban a reményben, hogy ezeknek bomlása simább lefolyású és ezért jobban nyomon követhető lesz. Mindegyik ester a fentebb feltüntetett reakció egyenlettel hasonló módon bomlik, vagyis a következő általános képlet szerint:



ahol RH egy egyszerű vagy substituált alkylt vagy aralkylt jelent. Kivételt pusztán a methylesterek képeznek, melyek meglepő módon hőállékonynak mutatkoztak, amennyiben közönséges nyomás mellett is bomlás nélkül desztillálhatók. Amint azonban a methyl-csoport hidrogénjei egy vagy több csoporttal helyettesítettnek, bekövetkezik a hőbehatással szemben tanusított bomlékonyság és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb e csoport és minél erősebb lazító hatást fejt ki a methyl-csoport megmaradt hidrogénjeire. Így pl. a benzolsulfosavas methylester stabilitása teljesen eltűnik az egyik methylhidrogénnek phenyillel való helyettesítésével: a benzolsulfosavas benzyl ép oly nagy mértékben labilis, mint az allyl ester. Az allyl- és benzyl-csoport tehát, mint sok más reakciónál, itt is egyformán megkülönböztetett módon reagál.

Míg a vizsgált esterek egyik csoportjánál kétségtelenül az ester-kötéshez  $\alpha$  helyzetben lévő hidrogének hasadnak le benzolsulfosav létesítése közben, addig a másik csoportnál minden valószínűség szerint a  $\beta$  helyzetű hidrogének játszák ugyanazt a szerepet. Utóbbi csoportba tartoznak az aethyl-,  $\beta$ -chloraethyl- és  $\beta,\beta'$ -dichlor-isopropyl esterek. Az a feltevés, hogy pl. az aethylesternél  $\beta$  helyzetű hidrogén hasad le, abban lel támaszt, hogy a szénhidrogén bomlástermék majdnem elméleti termeléssel aethylen, míg  $\alpha$ -helyzetű hidrogén lehasadása esetén az átmenetileg keletkező aethyliden-csoport, legalább is részben, 2-butent létesítene. Már pedig 2-butent kimutatnom nem sikerült.

A benzolsulfosavas-benzyl bomlása a következő egyenlet szerint megy végbe:



A keletkező benzyliden-csoport azonban a sulfosav hatására polimerizál. Ha az elbontás melegen történik, a polimerizáció amorf, magas molekula súlyú terméket létesít. Ha azonban a fenti bomlás

<sup>1</sup> Perkin, Journ. Chem. Soc. London 91, 814.

közönséges hőmérsékleten való állással történik, úgy sikerül a polimerizációt közbelső fokoknál megállítani, amennyiben halvány ibolya-sárgában fluoreszkáló olajat kapunk, amely több szénhidrogén keveréke. Ez az olaj a polimerizáció legelső fokát képviselő stilbent vagy isostilbent nem tartalmazza, amennyiben permanganátot vagy brómot csak nyomokban fogyaszt. Frakcionált desztillálással az olaj több frakcióra bontható, melyeknek bruttó összetétele teljesen egyező és így e frakciók a benzyliden különböző fokú polimerizációs termékeit képviselik. Tekintve, hogy a nem frakcionált olaj permanganátos lebontással szénsavon kívül kizárólag csak *benzoésavat* eredményezett, jogos az a feltevés, hogy a szóban forgó olaj *phenylezett cycloparaffinok*, mint triphenyl-cyclo-propán, tetraphenyl-cyclo-bután, pentaphenyl-cyclopentán stb. keveréke. A benzyliden-csoport minden más irányú polimerizációja esetén ugyanis az oxidációs lebontásnak di- vagy tricarbonsavakat kellett volna eredményeznie.

Meg kell még jegyeznem, hogy a labilis sulfosavesterek elbomlása erősen *exothermikus* folyamat, továbbá, hogy kénsav vagy benzol-sulfosav már igen kis mennyiségekben is erősen lenyomja a bomlás-pontot.

Ha az elbontást aromás szénhidrogén oldószerekben végezzük, úgy a *fellépő szénhidrogén gyök az oldószerral reakcióba lép.*

## Kísérletek.

### Benzolsulfosavas methyl elbontása.

Ez az ester annyira termostabil, hogy légköri nyomás alatt bomlás nélkül desztillálható. Forrpont: 278—280 C° (nem korr.). A desztillátum teljesen színtelen és közömbös kémhatású. A *p-toluol-sulfosavas methyl* hasonlóan stabil. Légköri nyomás alatt 292 C°-on. Beoltásra a desztillátum azonnal megdermed és a helyes olvadáspontot (28 C°) mutatja. A párlat teljesen semleges kémhatású, míg a rendkívül csekély desztillálási maradék kongó-vörössel savanyú reakciót mutat, annak jeléül, hogy kis mérvű bomlás mégis bekövetkezett. Annak megállapítására, hogy gázalakú bomlástermék keletkezik-e, 9.52 g estert szénsaváramban desztilláltam le és a készülékből távozó szénsavat kálilúgos eudiométerbe vezettem. A nem absorbeált gáz mennyisége csak 1.5 cm<sup>3</sup> volt. A számított mennyiség, ha két molekula esterből egy molekula aethylen keletkezését tételezzük fel, 572 cm<sup>3</sup> lenne.

### Benzolsulfosavas aethyl elbontása.

Az elbontást úgy végeztem, hogy a desztilláló készülék elvezető-csővét gazométerbe vezettem, a gázokat előbb azonban jéggel hűtöttem, hogy a folyékony bomlástermékeket kondenzáljam. Az elbontandó esterbe hőmérő nyúlt be. 9.4 g sulfosavas aethylt bontottam el ily módon. 210 C°-on egyenletes, nyugodt *aethylen* fejlődés indult meg, a hőmérsékletet lehetőleg alacsonyan tartottam, hogy a szenesedést elkerüljem. Amidőn ködszerű gőzök léptek fel, a hevítést abba hagytam. Ekkor a frakcionálólombik súlyvesztése 1.4 g, vagyis éppen a számított. Az elbontás maradéka, kevés elszenesedett részt

nem tekintve, vízben jól oldódik. Titrálással 6·92 g benzolsulfosavat mutattam ki, vagyis a számított értéknek 87%-át. Bepárlással tiszta benzolsulfosavasztrium nyerhető, mely benzolsulfochloriddá és benzolsulfamidá válnak átalakítással való azonosítható. A bomlás gázalakú terméke 850 cm<sup>3</sup> (20 C° és 750 mm) aethylen, ami kereken 80%-os termelésnek felel meg.

A nyert aethylen tisztaságának ellenőrzésére 65·6 cm<sup>3</sup>-t Buntebürettába vezettem át és fölös mennyiségű tizednormál bróm vízzel ráztam össze. Elhasználódott 49·5 cm<sup>3</sup> brómoldat, a számított érték 51·5 cm<sup>3</sup>. A gáz teljesen elnyelődött, csak 2·5 cm<sup>3</sup> maradt vissza. Eme adatok a nyert aethylen tisztaságát bizonyítják.

Az elbontásnál keletkező aethylenből jéggel való hűtéssel 0·3 g folyékony bomlástermék volt kinyerhető. E folyadék erősen kéndioxyd szagú és vízzel nem elegyedik. Híg lúggal való kimosás után tiszta ligroin szagú. Fajsúlya 0·91 alatt van. E folyékony szénhydrogén vagy szénhydrogén keverék minden valószínűség szerint az aethylen polimerizációjának köszönheti létét.

Megállapítandó volt még, hogy az elbontásnál aethylen mellett 2-buten, amely szoba hőmérsékleten szintén gázalakú, nem keletkezik-e. E célból 28 g sulfosavas-aethylt bontottam el úgy, hogy a gázokat jéggel hűtött brómba vezettem. A fölös brómtól kimosott bromid súlya 20·5 g. A termék desztillálásakor néhány csepp ligroinra emlékeztető szagú előpárlat után 128 C°-on forrt és csak a desztilláció végén emelkedett a forrpon 130 C°-ig. Magasan forró homológ, mint pl. a várható 2·3-dibrombután, nem volt tehát jelen. A nyert *aethylenbromid* fajsúlya:  $D_4^{16} = 2·177$ .

(Folytatjuk.)

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1928. évi február hó 28-án tartott 225. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök távollétében *Gróh Gyula* alelnök nyitotta meg az ülést. Üdvözölte a nagyszámú hallgatóságot és bemutatta a Magyar Kémiai Folyóirat ezidei februári számát, mellyel az évek óta húzódo késedelmes megjelenés megszűnt. Felkérésére *Imre Lajos* egyetemi tanársegéd megtartotta „Az actinium-problémáról” szóló előadását (megjelenik a M. Ch. Folyóiratban) melyben összefoglalta ismereteinket az actiniumról és saját kísérleti eredményeit közölte. Az előadáshoz *Weszelszky Gyula* fűzött néhány megjegyzést, majd *Buchböck Gusztáv* és *Gróh Gyula* érdeklődtek a mérési módszerek kivitele felől.

Ezután *Lányi Béla* műegyetemi tanársegéd „A röntgenspektroszkopiai kutatások mai állásáról” c. előadása (megjelenik a M. Ch. Folyóiratban) következett. Az előadáshoz hozzászóltak *Pacsu Jenő*, *Pekár Dezső*, *Gróh Gyula*, *Sólyom B. Zoltán*, *Kőrösi Ferenc* és *Weszelszky Gyula*.

Alelnök megköszönte az előadók fáradozását és az ülést berekesztette.

*Dr. Plank Jenő*, szakoszt. jegyző.

**Sajtóhiba.** A f. é. januári szám borítékának 3. oldalán közölt Zeiss-cég hirdetéséből a mikroszkop tartozékainak felsorolásánál kimaradt: „*homogen olajimmersioval és 2 Huygens okularral együtt*”.

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

### **Technikai**

## **Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkénőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetnek be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzeteit is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

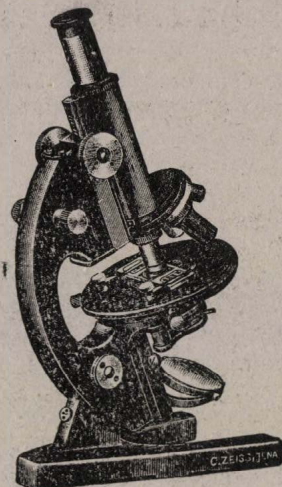
SCHETZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára **6 pengő,** bolti ára **10 pengő.**

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára **8 pengő,** bolti ára **12 pengő.**

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára **3 pengő 50 fillér,** bolti ára **6 pengő.**

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

CARL ZEISS  
JENA



Az új ZEISS-féle mikroszkopok úgy gyakorlati, mint esztétikai szempontból nagyon előnyösek. Tökéletesített kivitelük, a porfogó és éles sarkok eltávolítása, az állvány súlykiegyenlítése vízszintes állásban is, lényeges újítást jelent.

# **ZEISS**

## **MIKROSKOPOK**

A fent ábrázolt összeállítás:

**E S A 95. „MINERVEN“**

nagyítása 56-tól 1350-szeresig, egyszerűsített keresztszantal, kondenszor irisszel, négyes revolver, két achromat. szárazlencsével, egy homogén olajimmersió, két szemlencsével, elzárható faszekrényben. Ára BUDAPESTEN Pengő **585**

Részletes leírást, árajánlatokat minden egyéb műszerről és laboratóriumi felszerelésekről küld:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

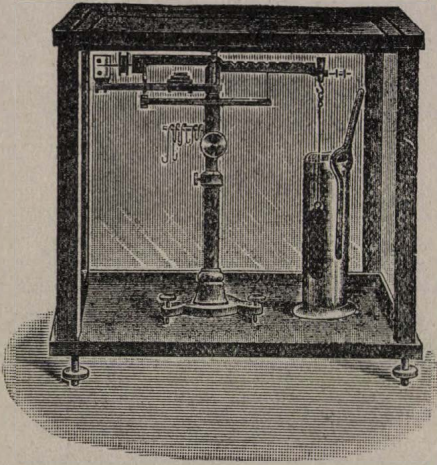
**BUDAPEST IV.,**

**Deák-tér 3. Mezz.**

**Telefon: Teréz 244—77.**

CARL ZEISS  
JENA

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

*TUDOMÁNYOS SZAKMUNKÁK, DOKTORI ÉRTEKE-  
ZÉSEK, FOLYÓIRATOK, SZAKLAPOK, VALAMINT  
TÁBLÁZATOS ÉS ALKALMI NYOMTATVÁNYOK  
KÉSZÍTÉSÉT, EGYES KÖNYVEK ÉS EGÉSZ KÖNYV-  
TÁRAK TARTÓS ÉS IZLÉSES BEKÖTÉSÉT VÁLLALJA*

**BUZÁROVITS GUSZTÁV**  
**ESZTERGOM**

*FIÓKNYOMDA DOROG (ESZTERGOM M.)*

*KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET*

*INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.*

*ALAPÍTVÁ 1822-BEN.*

*ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL*



APBLIOGRAFIAI  
KÖZPONTIÓL

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

1928. ÁPRILIS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Imre Lajos</i> : Az aktinium-probléma	49
— Das Problem des Actiniums	56
<i>Földi Zoltán</i> : Sulfosav esterek thermikus elbontása (Vége)	57
— Über die thermische Zersetzung der Sulfosäure-ester	61
<i>Auber László</i> : Az ólom oldódássebességéről	62

## MONDANIVALÓK.

A közelmúlt évek nehéz időket jelentettek a Magyar Chemiai Folyóirat számára. A tudományos munka jóformán szünetelt, a csekély előfizetési díjak elértéktelenedtek. Füzetek nagy késéssel jelenhettek meg s szokásos könyvmellékletünket évekre be kellett szüntetnünk.

A viszonyok javulásával késésünket pótoltuk, ez a füzet már szabályszerű időben jelenik meg s most már nincs akadálya annak, hogy füzeiteinket rendszeren eljuttassuk Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz. Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására — anyagi erőnket meghaladó áldozattal — megszereztük **Králik—Sass: Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek** című, 300 oldal terjedelmű munkáját s ezt, mint a borítéklap 3. oldalán olvasható, minimális pótdíjért juttatjuk el Tagtársainknak, előfizetőinknek.

Avval a kéréssel fordulunk most Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz, honorálják iparkodásunkat, támogassák Folyóiratunkat oly módon, hogy szerezzenek legalább egy-egy új előfizetőt és mielőbb küldjék be hátralekos tagdíjait. Minél több tagunk lesz, annál hamarabb fogjuk újra megindítani könyvmellékletünket.

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.**

A szerzők díjlanul 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 kefelelyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. ÁPRILIS

4. FÜZET.

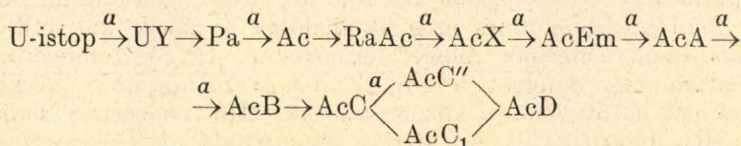
## Az aktinium-probléma.<sup>1</sup>

Imre Lajos-tól.

### I.

A rádiókémiának egyik régi és több szempontból fontos problémája annak a kapcsolatnak a megállapítása, amely az aktinium-csoport és az uranium-radium-sorozat között fennáll. A probléma visszanyúl *Boltwoodig*,<sup>2</sup> aki azt találta, hogy az aktinium minden uranium-ásványban előfordul, míg a thorium-tartalmúakban nem. Az ő, valamint *St. Meyer* és *F. Paneth*,<sup>3</sup> *A. S. Russell* és *W. P. Widowson*<sup>4</sup> és mások rádióaktív elemzéseiből úgy látszik, hogy ezekben az ásványokban az aktiniumnak az uraniumhoz viszonyított mennyisége állandó, mégpedig az ezidő szerint általánosan elfogadott adatok szerint<sup>5</sup> kerekén 3%.

Ez a körülmény amellet szól, hogy az aktinium-csoport genetikusan összefügg az uranium-bomlással. Igen lényeges bizonyítékok alapján eldöntöttnek látszik az is, hogy az UY már beletartozik az aktinium-sorozatba a következő schéma szerint:



Az „U-istop” azonban, vagyis az uranium sorozatnak az a tagja, amelynél az elágazás történik, lehet  $U_I$  is, meg  $U_{II}$  is. Az  $U_{II}$  mellett szól az a körülmény, hogyha ebből (atomsúly  $\approx 234$ ) indul ki a sorozat, akkor az I. schéma szerint a végtermék (Ac D) atomsúlya  $\approx 206$  ( $= 234 - 7 \times 4$ , megfelelően a 7  $\alpha$ -részcskének), míg ha az  $U_I$  a kiindulási elem, akkor az Ac D atomsúlyát — feltéve, hogy az I. schéma magában foglalja az összes bomlástermékeket<sup>6</sup> — szokatlanul nagy, 210-nek kapnók. Ezt a föltevést megerősíti az is,

<sup>1</sup> Összefoglaló dolgozat a Pázmány Péter Tudományegyetem rádiológiai intézetéből. Igazgató: Dr. Wesselszky Gyula.

<sup>2</sup> *Sill. Journ.* 25. 269., 1908.

<sup>3</sup> *Wien. Ber.* 121. 1403., 1912.

<sup>4</sup> *Phil. Mag.* (6) 46. 915., 1923.

<sup>5</sup> *St. Meyer: Lehrb. d. Rad.* 2. Aufl. 473.

<sup>6</sup> *St. Meyer: Lehrb. d. Rad.* 2. Aufl. 484.

hogy az aktinium-sorozat  $\alpha$ -sugárzó tagjaira vonatkozó Geiger-Nuttall-féle logaritmikus egyenes (l. még alább is) az U-sorozatra vonatkozó analog egyenest az  $U_{II}$ -nél metszi.<sup>1</sup>

Jogosult azonban az a föltevés is,<sup>2</sup> hogy az aktinium-sorozat nem elágazás (kettős  $\alpha$ -sugárzás) útján keletkezik az U-sornak valamely tagjából, hanem egy magasabb atomsúlyú U-isotopból, az „aktinium-uran“-ból; ebben az esetben a két sorozat között nem lenne genetikus összefüggés. Ezzel a föltevéssel meg lehetne magyarázni az U-nak a Ra-éhoz képest túlságosan nagy atomsúlyát is.<sup>3</sup>

A genezisre vonatkozó föltevések között kétféle módon lehet dönteni: az egyik az uraniumisotopok atomsúlyainak meghatározása tömegspektrográf segítségével, a másik pedig valamely aktinium-sorozatbeli elem atomsúlyának ismerete; ez utóbbi szempontból első-sorban a Pa jöhet szóba. Ezideig azonban még sem az egyik, sem a másik úton nem lehetett kísérleti bizonyítékokhoz jutni.

Az atomsúlyokra lehet következtetni a rádióaktív,<sup>4</sup> vagy az inaktív elemek<sup>5</sup> isotopjainál tapasztalt általános törvényszerűségekből, ha feltételezzük azt, hogy az aktiniumnak a periódusos rendszerben való elhelyezése helyes és hogy a sorozat minden tagját ismerjük. A sorozatnál tapasztalt jelenségek egyik pontra nézve sem adtak biztos feleletet.

Magát az Ac-ot — amennyire kémiai tulajdonságait meg lehetett állapítani — a La magasabbrendű homologjának kell tartanunk. A ritkaföldektől azonban mindezig nem sikerült elválasztani, sem annyira koncentrálni, hogy a spektruma megfigyelhető lett volna, noha ezt — ha az Ac a ritkaföldektől különálló elem — aránylag hosszú életkora mellett várni lehet. Másrészt azonban St. Meyer és F. Paneth azt találták,<sup>6</sup> hogy az AcB az ólom csapadékos reakcióit követi, ami az Ac-nak jelenlegi elhelyezése mellett szól.

Rádióaktív szempontból feltűnő az, hogy az aktinium jelenleg ismert bomlássorozatban nincs meg az analogia a másik két rádióaktív családhoz (nem ismerünk „mező“-termékeket). De legszembeötlőbb az az ellentmondás, amelyet a sorozat  $\alpha$ -sugárzó tagjainak életkora és  $\alpha$ -sugarainak hatótávolsága között találtak. Mint ismeretes, a hatótávolság (R) logaritmusa a bomlási együttható ( $\lambda$ ) logaritmusának lineáris függvénye:  $\log R = A + B \log \lambda$ , ahol A és B egy-egy rádióaktív családra nézve állandók (Geiger és Nuttall törvénye). Ettől eltérőleg az aktinium-csoportnál azt találták, hogy a RaC  $\alpha$ -sugarainak hatótávolsága nagyobb, bomlási sebessége pedig kisebb, mint az AcX-é; tehát vagy a RaAc vagy az AcX kiesik a logaritmikus egyenesből.

Az a szokatlan körülmény, hogy a RaAc-nak nemcsak  $\alpha$ -, hanem  $\beta$ -sugárzása is van, arra engedett következtetni, hogy a RaAc-nál kell keresni a rendellenesség okát. Közelfekvő volt az a gondolat,<sup>7</sup>

<sup>1</sup> St. Meyer, F. Paneth és F. Hesz: Wien, Ber. 123., 1459., 1914.

<sup>2</sup> A. Piccard: Arch. d. Genève 44. 161., 1917.

<sup>3</sup> O. Hahn., Z. f. anorg. Ch. 147., 16., 1925.

<sup>4</sup> K. Fajans: Le Rad. 10., 171., 1913.

<sup>5</sup> A. S. Russell: Nature 120., 403., 1927.

<sup>6</sup> Wien. Ber. 127. 147., 1918.

<sup>7</sup> Phil. Mag. (6) 24., 647. 1912.

hogy a RaAc komplex; *Russell* és *Chadwick*<sup>1</sup> állítólag meg is találták volna a komponenseket: egy 19·5 napos felezési idejű  $\beta$ - és egy 13 órás  $\alpha$ -sugárzó terméket, azonban *O. Halm* és *L. Meitner*<sup>2</sup> nem tudták megerősíteni ezt az eredményt. Ugyancsak nem lehetett igazolni *St. Meyer*-nek, *F. Paneth*-nek és *F. Hesz*-nek azt az állítását sem,<sup>3</sup> amely szerint a RaAc  $\alpha$ -sugarainak kétféle hatótávolsága lenne. Nevezett szerzők rámutattak arra is, hogy a RaAc  $\rightarrow$  AcX kísérleti aktivitás görbéje nem felel meg teljesen az elméletinek, amennyiben az emelkedés kezdetben tulságosan gyors. Ez ismét amellet szólna, hogy a RaAc nem homogén, ami más szóval azt is jelentené, hogy még nem ismerjük a sorozatnak minden tagját.

## II.

Ha az Ac a La homologja, akkor a belőle  $\beta$ -sugárzás<sup>4</sup> közben keletkezett RaAc-nak Zr-homolognak, vagyis Th-isotopnak kell lennie. Valóban *O. Hahn* és *Rothenbach*<sup>5</sup> a Zr, *Mc Coy* és *Leman*<sup>6</sup> a Th mellett választották le a RaAc-ot ezeknek az elemeknek a csapadékos reakcióival. A csapadékos reakciónál feltételezhető<sup>7</sup>, hogy az adszorpció zavarhat a kémiai affinitásnak s ezzel együtt a periódusos rendszámnak a megítélésénél; az alább leírandó kísérletek célja tehát elsősorban egy olyan reakciónak a megállapítása volt, amelynél a RaAc kémiai viselkedését homologok és isotopok jelenléte nélkül lehet tanulmányozni. Egy régebbi, mintegy 40—45% Ce-ot tartalmazó aktinium-készítménnyel végzett kísérleteim azt mutatták, hogy a négyvegyértékű cerium és vele együtt a RaAc is salétromsavas közegből aethylaetherrel kisebb-nagyobb mértékben kirázható. A kioldhatóság lényegesen függ a salétromsav koncentrációjától.

Ez a módszer a fentiekben vázolt problémák szempontjából alkalmasnak látszott a RaAc elválasztására; a kémiai affinitás megállapításáról lévén szó, mindenekelőtt az volt a kérdés, hogy a Ce<sup>IV</sup> és a Th közelebről hogyan viselkednek e reakcióval szemben. A Zr-ot és a (háromvegyértékű) Ce<sup>III</sup>-ot — amint a kísérletekből kiderült — a jelzett körülmények között nem lehet aetherrel kirázni.

A Ce<sup>III</sup>-ot<sup>8</sup> a kísérletek céljából ammóniás közegben perhydrollal oxydáltam. A csapadékból a perhydrol utolsó nyomait csak hosszabb (7—8 óráig tartó) óvatos szárítással lehet elűzni, máskülönben a salétromsavval való oldásnál részben ismét redukálódik. A salétromsavas cerinirat-oldat Ce<sup>IV</sup>-tartalmát *Knorre* szerint<sup>9</sup> perhydrol-oldattal való titrálással állapítottam meg; az 1. és 2. táblázat eredményei az így nyert adatokra vannak számítva.

<sup>1</sup> Nature 90., 463., 1912.

<sup>2</sup> Phys. Ztschr., 14., 409., 1913.

<sup>3</sup> Wien. Ber. 123. 1459. 1914.

<sup>4</sup> Az Ac  $\beta$ -sugárzása csak hypothetikus; gyakorlatilag nem mérhető.

<sup>5</sup> Phys. Ztschr. 9., 321., 1908.

<sup>6</sup> Phys. rev. (2.) 4., 409., 1914.

<sup>7</sup> The Svedberg: Z. an. Chem. 61., 63 (1909).

<sup>8</sup> Oldatban a cerium rendszert mint Ce<sup>III</sup> van jelen, mert ez állandóbb.

<sup>9</sup> R. Meyer u. O. Hauser: Anal. d. selt. Erden, 241.

Kirázáshoz 0.2 cm<sup>3</sup>-ekre beosztott üvegdugós rázóhengereket használtam; a hengerekbe pipettázott 20–20 cm<sup>3</sup> salétromsavas cerioldatok fölé ugyanannyi aethert rétegeztem s hogy a sav az aethert meg ne támadja, az első elegyítés után vezetéki vízzel erősen hűtöttem. Majd 5–5 percig ráztam s az egyensúly beállta után (kb. egy óra múlva) súlyanalitikailag meghatároztam a fázisok tartalmát (mint CeO<sub>2</sub>-t mérve).

A táblázatokban C = a cerioldat HNO<sub>3</sub> koncentrációja, v<sub>1</sub> = az aetherfázis, — v<sub>2</sub> = a vizesfázis térfogata az egyensúlyban, K = a kioldás viszonya %/0-okban, α = eloszlási együttható.

## 1. Táblázat.

0.08 g CeO<sub>2</sub> pro 20 cm<sup>3</sup>

	C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	K	$\alpha = \frac{c_1}{c_2}$
1	11.98 norm.	26.7 cm <sup>3</sup>	11.9 cm <sup>3</sup>	87.24	3.09
2	10.56 „	25.6 „	12.8 „	85.08	2.95
3	9.18 „	24.1 „	14.3 „	79.34	2.32
4	7.78 „	21.8 „	16.6 „	72.45	2.03
5	6.38 „	19.5 „	19.0 „	59.13	1.42
6	4.98 „	17.9 „	20.9 „	47.65	1.29
7	3.58 „	17.0 „	22.0 „	55.65	1.64

## 2. Táblázat.

0.20 g CeO<sub>2</sub> pro 20 cm<sup>3</sup>

	C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	K	$\alpha = \frac{c_1}{c_2}$
1	13.70 norm.	27.9 cm <sup>3</sup>	11.0 cm <sup>3</sup>	76.66	1.30
2	10.35 „	25.3 „	13.3 „	63.15	0.90
3	8.77 „	24.0 „	14.6 „	67.98	1.29
4	6.88 „	21.6 „	17.0 „	62.84	1.12
5	5.13 „	18.8 „	19.6 „	79.14	3.95
6	3.38 „	17.6 „	21.4 „	16.70	0.24

Az adatok szerint az eloszlás lényegesen függ a Ce koncentrációjától, de szembeűnőbb a savkoncentráció befolyása: ez utóbbi csökkenésével általában csökken a kioldási hányad is. Monoton csökkenésről azonban nincs szó, még kevésbé az eloszlási hányados állandóságáról.

Lényegesen más a salétromsav hatása a thoriumnitrat eloszlására. A 3. táblázat állandó Th koncentrációra vonatkozik (0.0482 g ThO<sub>2</sub> pro 20 cm<sup>3</sup>); látható, hogy az eloszlás hányadosa a savkoncentrációval párhuzamosan, egyirányban csökken. A 4. táblázatból még inkább kitűnik az, hogy az eloszlás független a thorium koncentrációjától. Itt a sav töménysége állandó volt (10.57 norm.), míg a Th

koncentrációja ( $c = g \text{ ThO}_2 \text{ pro cm}^3$ ) meglehetősen tág határok között változott: ennek dacára az eloszlási hányados állandónak mondható.

Úgy a  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , mint a Th esetében anomáliákat találunk az egyszerű eloszlási törvényhez képest; az eltérések legvalószínűbb magyarázata az, hogy az oldószer és az oldott anyag kémiaiag hatnak egymásra<sup>1</sup> („aetherat“-ok képződnek<sup>2</sup>). Mégis a Th-ra vonatkozó adatok amellet a felfogás mellett látszanak bizonyítani, amely szerint az eloszlási hányados a fázisokban való oldhatóságok viszonyát fejezi ki<sup>3</sup>: a salétromsav behatására, ennek koncentrációjától függően, meg-

### 3. Táblázat.

	C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	K	$\alpha = \frac{c_1}{c_2}$
1	12·85 norm.	28·2 cm <sup>3</sup>	11·6 cm <sup>3</sup>	66·0	0·80
2	10·57 „	25·8 „	13·2 „	50·8	0·53
3	7·92 „	23·4 „	15·5 „	34·0	0·34
4	6·94 „	23·3 „	16·6 „	25·6	0·24
5	5·28 „	20·4 „	18·6 „	8·2	0·08
6	2·64 „	18·2 „	21·0 „	nyomok	→0·00...

### 4. Táblázat.

	C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	K	$\alpha = \frac{c_1}{c_2}$
1	0·0482	25·8 cm <sup>3</sup>	13·2 cm <sup>3</sup>	50·8	0·53
2	0·0362	25·9 „	13·2 „	52·8	0·57
3	0·0241	25·8 „	13·3 „	51·2	0·54
4	0·0120	25·7 „	13·2 „	52·8	0·56
5	0·0060	25·9 „	13·1 „	53·0	0·56

változnak a közegek, úgyhogy az oldhatóságok viszonya más lesz, de független a Th koncentrációjától.

Nevezetes — és az eloszlás mibenlétének magyarázatára is lényegesnek látszó — körülmény az, hogy a végtelen csekély koncentrációban jelenlevő RaAc-ot is el lehet oszlatni a két folyékony fázis között, *függetlenül attól, hogy van-e mellette Ce<sup>IV</sup> vagy Th*. Epen ez tette lehetővé a RaAc-nak önmagában való leválasztását, illetőleg annak eldöntését, hogy a RaAc a Ce<sup>IV</sup> vagy a Th tipusa szerint viselkedik-e.

<sup>1</sup> N. R. Dhar: Ztschr. an. Chem. 155., 42., 1926.

<sup>2</sup> Z. an. Chem. 42., 34. 1906; F. Jüttner: Z. f. phys. Chem. 38., 56. 1901.

<sup>3</sup> Wl. Persckke: Z. an. Chem. 151., 239.

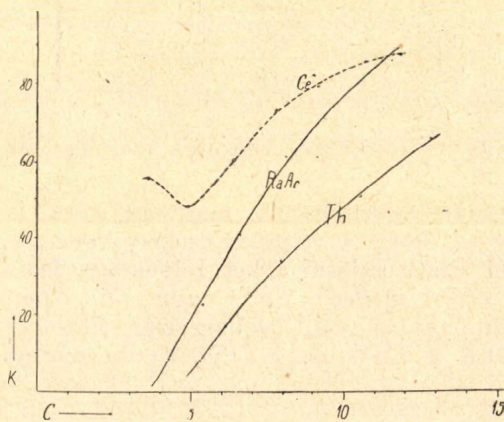
## III.

A RaAc-ra vonatkozó kísérletekhez olyan aktiniumoldatot használtam, amely az összes bomlástermékeket, tehát a RaAc-ot<sup>1</sup> is a rádióaktív egyensúlynak megfelelő mennyiségben tartalmazta. Az oldat RaAc-tartalmát *Mc Coy* és *Leman* szerint<sup>2</sup> csekély Th-csapadékhoz kötve határoztam meg elektrometrikusan. Majd az oldatból vett egyenlő mennyiségeket a megfelelő töménységű salétromsavval 20–20 cm<sup>3</sup>-re kiegészítve, ugyanennyi aetherrel ráztam 5–5 percig; a rázás után egy óra múlva elektrometrikusan meghatároztam az aetherfázis RaAc-tartalmát s az imént említett, csapadékosan leválasztott készítmény aktivitására számítottam át.

5. Táblázat.

	C	K	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	$a = \frac{c_1}{c_2}$
1	11·66 norm.	82·6	27·1 cm <sup>3</sup>	11·8 cm <sup>3</sup>	2·07
2	10·64 „	79·3	26·6 „	12·3 „	1·77
3	10·08 „	80·6	25·5 „	13·3 „	2·17
4	8·10 „	61·0	23·8 „	15·2 „	1·00
5	6·72 „	40·7	21·2 „	17·3 „	0·56
6	5·47 „	22·3	18·9 „	19·7 „	0·30
7	4·30 „	8·2	17·4 „	21·6 „	0·11
8	3·84 „	ca 1·7	17·3 „	21·7 „	ca 0·02

Az eredmények az 5. táblázatban vannak összeállítva; az 1., 3. és 5. táblázat adatait egymás mellett a mellékelt ábra szemlélteti. Amint ebből látható, a RaAc görbéjének ugyanaz a jellemző alakja van, mint a Th-énak; figyelemreméltó körülmény azonban az, hogy



a kioldási hányad a RaAc-nál egyértelműen nagyobb-nak mutatkozik, mint a Th-nál. Ez bizonyos fokig várható is, mert az átszámításnál véges vastagságú (Th-csapadékhoz kötött), tehát a sugárzás egy részét abszorbeáló készítmények szolgáltak alapul, míg a kirázással nyert készítményeknél rétegvastagságról nem lehet beszélni. Ez azonban nem magyarázza meg teljesen a meglehetősen nagy

<sup>1</sup> A többi bomlástermékek salétromsavas közegből aetherrel nem oldhatók ki.

<sup>2</sup> L. c.



eltéréseket, főleg pedig azt nem, hogy a viszonylagos értékek sem teljesen szigorúan egyenlők. A következő eshetőségekre lehet gondolni:

1. A készítmények AcX-szel voltak szennyezve;
2. a RaAc tényleg komplex és a komponensek másképpen viselkednek, mint a Th;
3. ily végtelen nagy hígítás mellett az eloszlási viszonyok mások, mint mérhető koncentrációk esetén;
4. a RaAc nem isotop a thóriummal.

Az 1. és 2. eshetőséget a kísérleti aktivitásgörbék elemzése alapján lehet megvizsgálni. Anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznám<sup>1</sup>, csak röviden óhajtom jelezni, hogy a kirázás után kb. egy óráig várni kell, míg a fázisok közt beáll az egyensúly, máskülönben a készítmények aktivitásának emelkedése szembetűnően lassúbb az elméletinél. Ilyen esetben a RaAc mellett valóban ki lehetett mutatni AcX-et, amely az egész aktivitásnak usque 5—6<sup>o</sup>/o-át is kitevte. Azoknál a kísérleteknél azonban, amelyekre az 5. táblázat adatai vonatkoznak, ezt a jelenséget nem lehetett tapasztalni. Ami pedig az inhomogénitást illeti, a komponensek oldhatóságában a savkoncentrációtól függő eltolódásnak kellene mutatkoznia, tehát az aetherben oldott és a vizesfázisban visszamaradt RaAc aktivitásgörbéiben különbséget kellett volna észlelni. Ezt azonban egy esetben sem tapasztaltam, tehát a RaAc nem lehet komplex.

A 3. és 4. lehetőséget csak a többi 90. rendszámú isotopok viselkedésének ismerete alapján lehet szabatosan megvizsgálni; az erre irányuló kísérletek még folyamatban vannak a Tudományegyetem rádiológiai intézetében.

Az eddigiiek eredményét abban lehet összefoglalni, hogy a RaAc qualitative teljesen azonos a thóriummal; a kvantitatív viszonyokban mutatkozó eltéréseket nem lehet azzal magyarázni, hogy a RaAc komplex: a kísérletek amellettt tanuskodnak, hogy a RaAc homogén, ami egyúttal az egész sorozat egységességét is bizonyítja. Bizonyítják a kísérletek azt is, hogy az Ac nem tartozik a ritkaföldek csoportjába.

Ezek után még csak azt fogjuk röviden megvizsgálni, hogy az előbbieken leírt elválasztási módszernek milyen gyakorlati alkalmazási lehetőségei vannak.

#### IV.

Az 1. és 2. táblázat szerint kedvező savkoncentráció mellett a Ce<sup>IV</sup> salétromsavas oldatból ugyanakkora térfogatú aetherrel 75—80<sup>o</sup>/o-ig kivonható. Kedvezőbb az eredmény, ha az aether viszonylagos mennyiségét növeljük. A 6. táblázat adatai pl. arra az esetre vonatkoznak, amikor a cerinitratoldat mennyisége 15 cm<sup>3</sup>, az aetheré 25 cm<sup>3</sup> volt.

Az 1. és 2. számú kísérletnél a 15 cm<sup>3</sup> Ce<sup>IV</sup>-oldat 0.2500 g CeO<sub>2</sub>-t, a 3. számúnál 0.125 g CeO<sub>2</sub>-t tartalmazott. Látható, hogy mintegy 10.5 norm. savkoncentráció mellett a Ce-nak közel 99<sup>o</sup>/o-át ki lehetett vonni, noha másrészt az adatok meglehetősen divergál-

<sup>1</sup> L. Imre; Z. an. Chem. 166., 1., 1927.

nak; ennek oka valószínűleg a kirázás közben végbemenő részleges redukció. Epen ezért az eljárás ebben a formában mint súlyanalytikai elválasztási módszer legfőljebb tájékoztató lehet. Igen jól beválik azonban praeparatív célokra: Ellentétben ugyanis a ferasztó frakcionált kristályosítással, a kirázás *egyszeri* művelete is már teljesen tiszta Ce-hoz vezet, amint árról a kiüszített oxyd gyengén krémárnyalatú fehér színe és hideg savban való oldhatatlansága tanuskodik. A rendelkezésekre álló (tisztáknak jelzett) Ce-készítmények barna oxydot adtak (főként Pr-szennyezés miatt), amelyet a salétromsav már hidegen is jelentékenyen oldott; a szennyezéseket egyszeri kirázással el lehetett távolítani, amennyiben ezek a vizesfázisban maradtak vissza.

### 6. Táblázat.

	C	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	K	$a = \frac{c_1}{c_2}$
1	13'31 norm.	34'7 cm <sup>3</sup>	4'2 cm <sup>3</sup>	77'83	0'43
2	10'50 „	33'9 „	4'5 „	95'95	3'15
	10'50 „	33'5 „	5'0 „	95'56	3'21
3	10'55 „	34'9 „	3'5 „	97'97	4'84
	10'50 „	35'1 „	3'4 „	98'70	7'35

Különösen előnyös lehet az eljárás olyan praeparatív munkánál, ahol a Ce-ot mint fölösleges szennyezést kell eltávolítani, pl. az aktinium-készítmények koncentráálásánál. Az aktinium-készítményből a Ce mellett csak a RaAc vonható ki aetherrel, maga az Ac nem. Ilyenformán az Ac-ot könnyűszerrel meg lehet szabadítani a Ce-től.

### Das Problem des Actiniums.

Von *L. Imre.*

Es ist nicht ganz sicher, ob die Actinium-Gruppe genetisch mit der Uran-Radium-Reihe zusammenhängt.

Falls ein genetischer Zusammenhang zwischen den beiden Reihen besteht, so ist es wahrscheinlich, das die Verzweigung bei dem U<sub>II</sub> stattfindet. Das ist aber mehr eine Hypothese, da die Atomgewichte in dieser Reihe nicht bekannt sind; andererseits aber bestehen hier noch andere Schwierigkeiten — insbesondere die Abweichung von der *Geiger-Nuttall*'schen Beziehung, — die man auf Grund der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Radioaktivität nicht erklären kann.

Verfasser befasst sich experimentell mit diesen letztgenannten Fragen, die sich hauptsächlich auf das Radioaktinium beziehen. Er gibt ein Verfahren an zur Trennung des RaAc auf Grund der Verteilung desselben zwischen zwei flüssigen Phasen. Auf diesen Wege weist er nach, dass das RaAc ein Element von Thor-Charakter ist, in gewissen Sinne bestehen aber quantitative Unterschiede zwischen den beiden. Wie diese Unterschiede mit den obigen Fragen in Zusammenhang stehen, darüber sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Budapest, Radiologisches Institut der Universität.

## Sulfosav esterek thermikus elbontása.

Földi Zoltán-tól.

(Folytatás.)

### Benzolsulfosav- $\beta$ -chloraethylester elbontása.

Ezen ester bomlása nem mutat oly egységes lefolyást, mint az aethyl-ester. A bomlás is jóval magasabb hőmérsékleten, 290—300 C<sup>0</sup> között indul meg. A gázalakú bomlástermék mellett, mely *vinylchloridnak* bizonyult, folyékony bomlástermék is keletkezik. E folyadék erősen *acetaldehyd* szagú. Igen erős ezüsttükröt ad. Az acetaldehyd jelenlétét ezenkívül még resorcinnal való kondenzációval és phenollal fellépő erős színreakcióval is kimutattam. A fő bomlástermék minden esetre a vinylchlorid, bár ebből is a nyert mennyiség az elméletinek csak kb. 27%-a. U. i. 2.07 g chloraethylester elbontásából csak 55 cm<sup>3</sup> gázt sikerült felfognom, holott az elméleti érték 209 cm<sup>3</sup> volna. A felfogott gáz zöldes-halvány lánggal ég, brómot hevesen fogyaszt, lúggal való elszappanosítás után erős ezüsttükröt ad. További azonosítás céljából 37 g chloraethyl ester elbontásából nyert gázt brómba vezettem. A főlös brómtól megtisztított bromidot desztilláltam: a forrpon t állandóan 159—160 C<sup>0</sup> vagyis az  *$\alpha$ -chlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-aethan* forrpon tja. Termelés 6.6 g.

### Benzolsulfosav- $\beta,\beta'$ -dichlorisopropylester elbontása.

E vegyület a sulfosavester csoporton kívül még két haloidsav-esterkötést is tartalmaz s ezért még kevésbé egységes lefolyású elbomlást mutat, mint a chloraethylester. A bomlás 240—250 C<sup>0</sup> közt következik be és a folyékony bomlástermékek mellett nem kívánatos melléreakciók folytán sok sósavgáz és kéndioxyd ha s ad le. 51 g ester elbontásánál fellépő súlyvesztéség 16.5 g, aminek megfelelően felfogtam 12.5 g chlórózott szénhydrogént és vízben való elnyeléssel felfogtam 2.8 g sósavat és 0.15 g kéndioxydot. Az erősen elszenesedett desztillációs maradék a számított mennyiségű benzolsulfosavnak 70%-át tartalmazza.

A folyékony bomlásterméket frakcionáltam. A főtömeg 100—110 C<sup>0</sup>-on forrt ( *$\beta$ -chlorallylchlorid* Cl . CH : CH . CH<sub>2</sub> Cl), ezután egy magasan forró párlat következett, mely 30 mm vákuumban 75—85 C<sup>0</sup> között desztillált át. E magasan forró test chlortartalma és fizikai állandói alapján a  *$\beta$ -chlorallylchloridnak* egy polimérje: tetrakis-chlormethyl-aethylen (Cl . CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> . C : C (CH<sub>2</sub> . Cl)<sub>2</sub>.

A 100—110 C<sup>0</sup> között forró frakció, a  *$\beta$ -chlorallylchlorid* azonosítása végett e frakcióból 5.35 g-ot brómmal hoztam össze. Fogyott 6.7 g bróm. A nyert bromid, melynek súlya 9.5 g, 215—217 C<sup>0</sup>-on élesen forr. E test az  *$\alpha,\gamma$ -dichlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-propan*.

### 0,0-dibenzolsulfonyl-glykol.

Az aethylenglyköl két sulfonylszármazéka közül eddig egyik sem volt ismeretes; az alább közölt eljárással csak a di-származékot

sikerült előállítanom, még akkor is, ha a glykolt igen nagy fölöslegben vettem.

35 g benzolsulfochlorid és 35 g glykol elegyéhez 20%-os nátronlúgot csöpögtetek erős keverés és jégűtés közben. Az elvált estert vízzel való kimosás után 1 mm-es vákuumban frakcionálom (gyengébb vákuum használata esetén az ester elbomlik). Az ester desztillálás után a szedőben megdermed és aether-alkohol keverékből átkristályosítható. Vastag oszlopokban kristályosodik. Olvadáspont 49–50 C°. Forrpont 1 mm alatt 190°, csekély bomlás mellett. A bomlás pont élesen 310 C°. A vegyület jól oldódik aetherben, nehezebben alkoholban és benzolban, alig oldható benzinben

0.3310 g anyag elszappanosításához fogyott 18.9 cm<sup>3</sup> n/10 lúg. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> szappanosítási szám, elm. 327.8 talált 322.

### Di-benzolsulfonyl-glykol elbontása.

Ezen diester elbomlása kevésbé örvendetes lefolyású. A bontást 310 C°-on kezdjük, de amidőn kevés benzolsulfosav már keletkezett, a bontási hőmérséklettel lejjebb megyünk, nehogy a reakció túl heves legyen. Serény gázfejlődés indul meg. A gázokat jéggel hűtött szedőn, majd ammoniás ezüstnitrát oldaton vezettem keresztül. Utóbbiból fehér pelyhes csapadék válik ki, mely száraz állapotban explozív; súlya 1.1 g (2 g ester elbontásánál). E test *ezüst-acetylennek* bizonyult. Az ester nagy része azonban más irányú bomlásnak esik áldozatul, amely bomlás *acetaldehyd*, kéndioxyd keletkezésében és erős szenesedésben nyilvánul meg.

### Benzolsulfosavas allyl elbontása.

Ez az ester nagyon bomlékony. Frissen desztillált és teljesen közömbös kémhatású ester már néhány napi állás után kongó-vörössel erősen savanyú reakciót mutat és a már megsavanyodott közegben a bomlás rohamosan megy tovább. Az elbomlás erősen exothermás. Néhány cm<sup>3</sup> estert kémcsőben 180–185 C°-ra hevítve, a hőmérséklet pillanatok alatt 220 C°-ra emelkedik és a kémcső tartalma a magasba lökődik. A bomlás eredménye fekete kátrány, melyből vízzel tiszta benzolsulfosav oldható ki a számítotthoz igen közel álló mennyiségben. A vízben nem oldódó rész világosabb, esetleg sötét-barna amorf por.

Annak megállapítása céljából, hogy a bomlásnak vannak-e gázalakú termékei, az elbontást gazométerrel összekötött készülékben végeztem 7.8 g anyaggal. Az elbomlás pillanatok alatt bekövetkezett és a heves reakció a gazometerbe 105 cm<sup>3</sup> gázt lökött, amely azonban levegőnek bizonyult. Gázalakú bomlás termék tehát nem volt. A keletkezett kátrányos tömegből a benzolsulfosavat vízzel kioldottam. A maradék vízzel kimosva és megszáritva, barna, amorf por, mely a legtöbb szerves oldószerben oldhatatlan. Hevítve határozott olvadáspont nélkül bomlik. Pýridinből aetherrel kicsapva, amorf, világosabb barna port nyerünk, mely csak szén és hydrogént tartalmaz.

Megpróbáltam az elbontást oldószerben végezni. Benzolban forralásra a bomlás nem következik be. Xylol alkalmazása esetén a bomlás rövid forralásra bekövetkezik. 10 g anyagot 40 cm<sup>3</sup> xylolban bontot-

tam el. A xylozos rétegből elváló benzolsulfosavat vízzel kioldottam és nátronlúggal közömbösítve bepároltam. Nyertem 8.1 g benzolsulfosav nátriumot, vagyis az elméletinek 90%-át. A xylozos oldatból a xylolt ledesztilláltam, amikor 6 g olaj maradt vissza, vagyis jóval több, mint az elméleti mennyiség. Nyilván való tehát, hogy a bomlásnál keletkezett vinylmethylen gyök a xylollal reagált. A nyert olaj nem mutatott egységes forrponot. 1 mm nyomás alatt frakcionálva 70—160 C° között 2.4 g desztillált át. A maradék sötétszínű, rideg gyanta. A 70—160 C° között nyert olaj erősen ibolyás-vörösen fluoreszkál, alkohollal nem keveredik és vizes szuszpenzióban permananátot erősen színtelenít.

Az allylester elbontását magnezia jelenlétében is elvégeztem abban a reményben, hogy a benzolsulfosav polimerizáló hatását ezáltal meggátolhatom. A magnézia a bomlásponot lényegesen emelte (210 C°), anélkül, hogy a várt védőhatást kifejtette volna.

Megkíséréltem továbbá az elbontást *ecetsavanhydrid*, mint oldószer jelenlétében végezni avval a meggondolással, hogy az átmenetileg fellépő szénhydrogén gyök az anhydriddel ecetsav ester keletkezése közben reagál és ily módon a benzolsulfosav kondenzáló hatása elől elvonódik. E kísérletem sikerrel járt. 10 g allylestert 20 cm<sup>3</sup> anhydriddel forraltam néhány óráig. A reakciókeverékből jégreöntés után 2.5 g allylacetátot aethereztem ki.

Miután az allylesternek magasabb hőmérsékleten való elbontásával a szénhydrogén komponenszt kristályos és azonosítható állapotban kinyernem nem sikerült, a közönséges hőmérsékleten hosszabb idő alatt lejátszódó bomlás termékeit vizsgáltam. <sup>3</sup>/<sub>4</sub> év óta állott készítményt, mely közben sűrű, fekete kátránnyá változott, vízzel kilúgoztam. Az ester súlya 82 g volt. Vízzel való kioldással 53.6 g benzolsulfosavat nyertem, a számítottnak 83%-át. A savat nátriumsóvá alakítottam, ezt sulfochloriddá, majd ebből sulfamidot készítettem. Ily módon a sav tisztaságát és azonosságát beigazoltam. A vízben nem oldódó rész súlya 24 g, 120—130 C° között bizonytalanul olvad, szappanosítási szám 114 és kéntartalma 9.03%. A kéntartalom és szappanosítási szám összevetéséből kiviláglik, hogy e test egy magas molekulásúlyú alkohol benzolsulfosav estere. A brómszáma 1000, az elhasznált bróm fele bromhydrogén alakjában kimutatható, vagyis csak substitució történt. A molekula súly pyridinben ebulioszkópikusan mérve: 2400. Minthogy e testet kristályos állapotba hoznom nem sikerült, vizes pyridines közegben nátronlúggal elszappanosítottam. Az elszappanosítás csak tökéletlenül sikerült, mert a nyert termék még mindig 3.36% kenet tartalmaz. Az elszappanosítás után sem sikerült kristályos terméket nyernem.

Végül oxydációs lebontásnak vetettem alá az eredeti polymer testet. 2 g anyagot 40 cm<sup>3</sup> pyridinben oldottam és 16 g káliumpermanganát forró, tömény vizes oldatát adagoltam hozzá. Miután a permanganát elszíntelenedett, a barnakőről leszűrt oldatot betöményítettem és sósavval megsavanyítottam. Erős szénsav fejlődés közben egy sav csapódott ki, mely kimosva és szárítva 0.63 g-ot tesz ki. Pyridin és vizes alkoholon kívül a legtöbb szerves oldószerben oldhatatlan. Pyridinből aetherrel átcsapva az amorf sav nem vihető át

kristályos állapotba. Olv. pontja nincs, amennyiben fokozatos szenesedés közben bomlik. Szódában, ammoniában jól oldódik. Lúggal phenolphthalein jelenlétében jól titrálható. Az aequivalens számát ily módon 310-nek találtam. Ammonias oldatából chlorcalcium és chlorbarium kocsonyás calcium-, illetőleg bárium-sót csap ki. A sav alkalikus oldatban permanganátot erősen fogyaszt.

E sav analízise szerkezetének felderítéséhez nem volt elegendő: 20·100 mg anyag: 41·725 mg CO<sub>2</sub>, 11·285 mg H<sub>2</sub>O.

Talált értékek: C 56.63%, H 6.28%.

Ezen értékekből a következő képlet számítható ki: (C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>14</sub>)<sub>x</sub>

### Benzolsulfosav-benzylester.

E vegyületet már *Hahn* és *Walter*<sup>1</sup> ismertette. Én a következő kényelmes előállítási módot használtam: 118 g benzylalkoholhoz és 176 g benzolsulfochloridhoz hűtés és erős rázás közben 130 g 30% os nátronlúgot csöpögtettem, a keveréket azután addig ráztam, míg az olajos réteg megdermedt. Ekkor leszívtam és aetheres oldatából petrolaetherrel kicsaptam. Színtelen, kristályos test. Olvadáspont 59—60 C°. Bomláspont élesen 125 C°. Termelés az elméletinek 60—70%-a. Az ester igen kevésbé állandó, néhány nap alatt elbomlik, aetheres oldatban meglehetősen hosszú ideig eltartható. Savanyú szennyezések a bomlékonyságot növelik.

**Az ester elbontása.** A bomlás erősen exothermikus. 1 g estert lokálisan 125 C°-ra hevítve, a bomlás pillanatok alatt az egész tömegre kiterjed. Két réteg keletkezik. Az alsó réteg tiszta benzolsulfosav, mely lehűlésre megdermed. Vízzel kilúgozva és acidimetrikusan mérve, a benzolsulfosav mennyisége 0·61 g, vagyis az elméletinek 95·5%-a. A vízben nem oldódott rész súlya pontosan a számított, vagyis 0·36 g. E test amorf, bizonytalanul olvad 85° körül, nem desztillálható és nem sublimálható, még jó vákuumban sem. Vízgőzzel nem illó. Pyridinen, benzolon, széndisulfidon kívül a többi szokásos oldószerben nem oldódik. Permanganáttal szemben ellenálló. Minthogy e test nyilvánvalóan az eredeti szénhidrogén bomlástermék további polimerizációjának eredménye, figyelmemet az ester ama bomlástermékeinek szenteltem, melyek hidegen való elbomlásnál keletkeznek.

55 g estert nyitott tálban állni hagytam. Egy hét lefolyása alatt a bomlás befejeződött. Két réteg keletkezett. A képződött benzolsulfosav mennyisége 30·5 g, vagyis közel áll az elméletihez. A szénhidrogén bomlásterméket aetherrel oldottam ki. Az aether lehajtása után 18·5 g ibolyásan fluoreszkáló olaj maradt vissza. Teljesen kénmentes. Alkohollal, jégecettel nem keverhető. Vízgőzzel nem illó. Egy kis próba egy csepp tömény kénsavtól hőfejlődés közben polimerizálódik színtelen, amorf por keletkezése közben.

0·6 g olajat 7 cm<sup>3</sup> jégecetben szuszpendáltam és 12 g káliumpermanganát hozzáadása után vízfürdőn tartottam. A permanganát elfogyasztása után vízzel hígítottam, meglúgosítottam, a mangániszapról megszűrtem, a szüredéket betöményítettem. Sósavval való meg-

<sup>1</sup> Berichte 54, 1541 (1921).

savanyításra pelyhes csapadék keletkezett, melyet aetherrel kioldottam. Az aether lepárlása és az ecetsavtól való megszáritás után 0.22 g benzoosavat kaptam, mely vízből való kétszeri átkristályosítás után 120—121 C°-on olvad.

0.1120 g anyag: 18.5 cm<sup>3</sup> n/20 nátronlúg.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Savszám: számított 460, talált 459.

Az olajat 15 mm-es vákuumban frakcionáltam. 9.37 g olaj a következő frakciókat adta: 140 C°-ig 1.43 g, 140—190 C° közt 1.55 g, 190—250 C° közt 1.35 g, 250—350 C° közt 2.82 g, a maradék 1.59 g. Az első három frakció szintelen, könnyen mozgó olaj, a negyedik sárgás és viszkózus. Csak az első frakció keveredik alkohollal, a többi nem, az első két frakció keveredik jégecettel, a többi nem. Az első frakció kivételével egyik sem fogyaszt alkoholos szuszpenzióban permanganátot, sem szénkéneges oldatban brómot.

A negyedik frakció analízise:

0.1562 g anyag: 0.5322 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH)<sub>x</sub>. Számított értékek: C 93.28%, H 6.72%.

Talált értékek . . . . . C 92.95%, H 6.53%.

A többi frakció égetése is a (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>) bruttóformulával egyező értékeket adott, úgyhogy ezek egymásnak isomérjei vagy polimérjei.

### O-benzolsulfonyl-benzoin.

E test eddig ismeretlen volt. Előállítására a következő módot használtam: 20 g benziont 500 cm<sup>3</sup> forró benzolban oldottam és 17 g benzolsulfochloridot adtam hozzá. Lehűtés után 6 g porított nátronlúggal ráztam órák hosszat. Ezután vizet adva hozzá, a benzolos réteget elválasztottam és a benzolt ledesztilláltam. Benzin hozzáadására változatlan benzoin kristályosodott ki, melynek anyalúgja betöményítésre és újabb benzin hozzáadására 12 g nyers estert szolgáltatott. 50 cm<sup>3</sup> alkoholból való átkristályosítás után 9.5 g tiszta estert nyertem. Olvadáspont 99—100 C°, éles bomláspon 160 C°-on. Szintelen tűk, melyek tömény kénsavval leöntve szürkés-ibolyára színeződnek.

0.2517 g anyag: 0.1702 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S. Számított érték: S 9.10%.

Talált érték . . . . . S 9.28%.

**Az ester elbontása.** 3.52 g estert óvatosan 150 C°-ig hevítünk, amikor magától melegszik 170 C°-ig. A bomlás sokkal kevésbé heves, mint a benzyl esternél. Lehűlés után a benzolsulfosav kikristályosodik. Mennyisége vízzel kilúgozva és acidimetrikusan mérve 1.21 g, az elméletinek csak 76%. A vízben nem oldódó amorf, szürke por jól oldódik a legtöbb organikus oldószerben, alkohol és benzin kivételével. Acetonból vízzel átcsapva súlya 1.68 g. Olvadáspont bizonytalan, 80 C° körül. Acetonos oldatból alkohollal kicsapva, az olvadáspont 130 C°-ig emelkedik, de még mindig igen határozatlan. Az így nyert narancs-sárga, voluminózus, kénmentes testet kristályos állapotba vinnem nem sikerült.

\*

### Über die thermische Zersetzung der Sulfosäure-ester.

Siehe: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 60. Jahrg. Seite 656—664 (1927.)

## Az ólom oldódássebességéről.

*Auber László-tól.*

I. *Gróh Gyula* az ólom abszolút elektrolitos oldási tenziójának meghatározása céljából a radioaktív indikáció alkalmazásával oly eljárásra mutatott rá, melynek segítségével lehetővé vált a *higanyban oldott ólom oldódássebességének* megállapítása.<sup>1</sup> Eljárásának lényege az, hogy egy alkalmas, jól záró keverőkészülékben az ólom higanyos oldata felett ThB-nitráttal aktivált vizes ólomnitrát-oldatot áramoltattott át s a kísérlet végén meghatározta az amalgám ólmának radioaktivitását. Ebből meg volt határozható, hogy mennyi ólom ment át a vizes oldatból az amalgámba; miután természetesen ugyanennyi ólomnak kellett az amalgámból a vizes oldatba mennie, a kapott eredményből ki volt számítható az amalgám ólmának oldódássebessége.

Az eljárásnak lényeges hátránya, hogy az mindössze az ólom és bismut oldódássebességének megállapítására alkalmas, miután csak e két fémnek van jól kezelhető radioaktív izotopja.

Kísérleteim célja az volt, hogy a *Gróh*-féle eljárást oly formában próbáljam ki, melyben a higanyban oldott fém sójának aktivált oldata helyett egy nálánál kisebb elektrolitos oldási tenziójú fém sóoldatát alkalmazzuk. Ezt az elvet követve, az ólom oldódássebességének meghatározása céljából úgy jártam el, hogy az ólom higanyos oldata felett vizes réznitrát-oldatot áramoltattam át s megállapítottam, hogy az amalgám felületegységére számítva az időegységben mennyi ólom megy át a vizes oldatba (illetőleg mennyi fémes réz válik ki a higanyba). Eredményeimnek a *Gróh*-féle értékekkel való összehasonlításából ítéletet lehet mondani az eljárás használhatóságáról.

Egy másik cél volt, hogy beható vizsgálat tárgyává tegyem a higanyos fémoldat, illetőleg a vizes sóoldat koncentrációjának befolyását az oldódás sebességére. E kérdésre nézve *Gróh* bizonyos feltevésekkel élt anélkül azonban, hogy azokat kísérletileg közelebbről megvizsgálta volna.

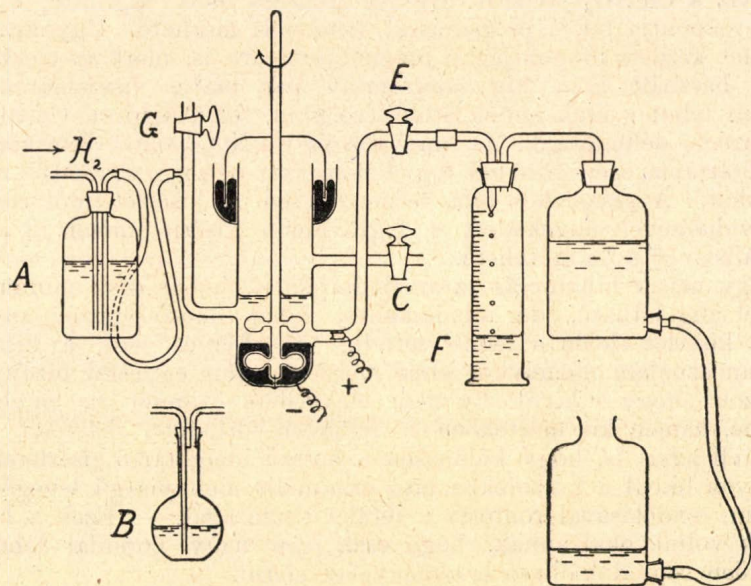
II. Kísérleteimet a *Gróh* által konstruált készülékben végeztem (1. ábra), melynek lényeges része olyan edény, mely egy keverőszerkezetre szerelt haranggal higanyzárás közvetítésével légmentesen zárható. Az edény alján az amalgámot oly mennyiségben helyeztem el, hogy a keverő alsó szárnyát elfedje. A keverő felső szárnya az amalgám fölé kerülő  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot keveri.

Avégből, hogy az amalgám felülete tökéletesen tiszta, oxidmentes, tükörfényes legyen, hogy tehát az ólom oldódását oxidhártya ne gátolja, a tulajdonképeni kísérletet tiszta hidrogéngáz-atmoszférában kellett véghezvinnem. A szükséges hidrogént *Kipp* készülékben tiszta kénsavból és *Merck*-féle As-mentes Zn-ből fejlesztettem. A *Kipp*-ből jövő hidrogén egy híg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatos mosópalackon ment át. Innen desztillált vízzel telt lombikba jutott, melynek berendezése olyan volt, mint az ábrán B-vel jelzett lombiké, vagyis bevezető

<sup>1</sup> *Gróh Gy.*: „Az ólom és a bismut oldódássebességéről és abszolút elektrolitos oldási tenziójáról.“ *Math. és Term. Értesítő* 44. 544 (1927.) és *Zeitschr. für physik. Chemie* 128. 449 (1927.).



csöve az edény fenekére ért s így a hidrogén a vízen átbuborékolva a víz színe fölött végződő csövön haladt tovább. Az edény felfordítása esetén a hidrogén a desztillált vizet a kivezető csőbe nyomta. A hidrogén útja a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  vizes oldatával telt *A* edényen át folytatódott, melynek bevezető csöve szintén a fenékig ért, az elvezető csöve pedig a folyadék felszíne felett végződött, úgy azonban, hogy azt le lehetett tolni az edény fenekéig, amikor a hidrogén a folyadékot nyomta a csőbe. Kisebb  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat-mennyiségek alkalmazása esetén az *A* edény helyére a *B* edény került. Az *A* edény kivezető csöve a keverővel felszerelt amalgámos edény *G* csappal ellátott oldalsővével volt összekötve.



1. ábra.

A készülék egy másik oldalsővében, *C* csapon át távozik a hidrogén egy desztillált vizes mosópalackon keresztül. A harmadik, *E* csappal zárható és egy beforrasztott kis Pt elektróddal ellátott oldalső mérőhengerrel s ez szívóberendezéssel van összekötve.

A kísérlet elején a higanyos ólomoldat behelyezése és a készülék összeállítása után *G* csapon át az amalgám fölé kb.  $15 \text{ cm}^3$  híg  $\text{HNO}_3$  kerül, melynek  $200 \text{ cm}^3$ -e 5 csepp tömény  $\text{HNO}_3$ -val készült. Ezen elektrolit és a készülékbe beforrasztott Pt elektródok segítségével az amalgám felületét katódikusan redukáltam. Az amalgám felülete az elektrolízis végén mindenkor tükörfényes volt. Az elektrolitot redukció közben a készüléket 1 óra hosszat áthidrogéneztem a levegő tökéletes kihajtása céljából. Az elektrolizáló áramot ezután kikapcsoltam és a híg salétromsavat *C* csap zárásával s *E* csap óvatos kinyitásával az *F* mérőhengerbe szívattam. Ekkor a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot az *A* edény kivezető csövének letolásával — kis folyadékmennyiségek esetén a

helyette alkalmazott *B* edény felfordításával — a csapok beállítása útján szabályozott sebességgel átáramoltattam az amalgám felett s az átáramlás időtartamát pontosan feljegyeztem. A keverő az egész idő alatt percenként 80—120 fordulatszámmal járt. A  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat a készüléken átáramolva *F* mérőhengerben gyűlt össze.

Amint a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat teljes mennyisége átáramlott, az *A* edény elé szerelt desztillált vizes lombik felfordításával az amalgámfelületet lehetőleg gyorsan leöblítettem s ezzel az amalgám és réznitrát-oldat érintkezése megszűnt.

III. Az öblítés alkalmazásának hátránya volt az, hogy az érintkezés időtartamának meghatározási pontosságát rontotta. Mivel az öblítő víz a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot a teljes átöblítés előtt hígította, a befejezés időpontja teljes precizitással nem volt mérhető. Ugyanez áll a kísérlet kezdeti időpontjának meghatározására is, mert az elektrolizálásra használt igen híg salétromsav pár  $\text{cm}^3$ -e visszamarad az amalgám felett s csak ennek átöblítése után tekinthető a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -koncentráció definiáltnak. Az amalgám és  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat érintkezésének időtartama ezen okoknál fogva nem volt egész szabatosan meghatározható. A százalékos hiba természetesen a kísérlet időtartamának rövidülésével növekedett s legrövidebb kísérleteimnél (2 perc) maximálisan  $\pm 4\%$ -ra tehető.

Egy másik hibaforrás az amalgámfelület, habár csak minimális, szemmel alig látható, de mindamellert hibát okozó tisztátalansága volt. A kísérlet elején a felület mindig tükörfényes volt, a kísérlet folyamán azonban némelykor kissé megtört, amit egyrészt bizonyára az okozott, hogy a kiváló Cu nem elegyedett azonnal az amalgám belsejébe, hanem kis mértékben a felületen torlódott, másrészt számolni kell azzal is, hogy különösen a hosszú ideig tartó kísérleteknél valamilyen okból a készülékbe jutó minimális mennyiségű levegő az amalgám oxidálásával rontotta a felület tisztaságát. — Ezek a hibaforrások voltak okai annak, hogy csak igen nagy gonddal lehetett kielégítően reprodukálható eredményeket elérni.

IV. A mérőhengerben összegyűlt oldatot bepárlással koncentráltam, kénsavval bepároltam s az Pb-t  $\text{PbSO}_4$  alakban *Treadwell* szerint meghatároztam. A rézmeghatározástól itt a réz nagy mennyisége, valamint az elkerülhetetlen rézveszteségek miatt eltekintettem. Az amalgámot egy retortába öntöttem s a higanyt róla magas vákuumban rögtön ledesztilláltam. A desztilláció maradékát egyesítettem a készülék falához tapadt s onnan  $\text{HNO}_3$ -val kimosott amalgámmal és  $\text{HNO}_3$ -ban oldva bekonzentráltam, kénsavval bepároltam s az Pb-t a fenti módon meghatároztam.

A szüredéket ismét bepároltam s Pt csészében előbb óvatosan, majd erősen kiizzítottam, miáltal a visszamaradt kevés Hg sőt elűztem. A visszamaradt CuO-t  $\text{HNO}_3$ -val oldottam,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val bepároltam s a rezet *Classen* szerint elektrolitosan határoztam meg.

A számításokat az oldat Pb-tartalma alapján végeztem, mivel ez volt a legpontosabban meghatározható, a másik két eredmény ellenőrzésül szolgált.

(Folytatjuk.)

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

Králik Pál és Sass Lóránt:

## Technikai

### Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai kémiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalízis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkénőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyakok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalízis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Kémiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évről is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évről lépnek be a Magyar Kémiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetét is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Kémiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-kémiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő.**

GSSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő.**

SCHMITZ PÁL: *A minőségi kémiai analízis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára **6 pengő**, bolti ára **10 pengő.**

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája.* Kedvezményes ára **8 pengő**, bolti ára **12 pengő.**

WESZELSKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára **3 pengő 50 fillér**, bolti ára **6 pengő.**

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő.**

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.



Bármilyen **üvegtechnikai** munka  
elkészítése.

**Ilosvay-, Winkler-féle** készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
**kalibrálása.**

**Hőmérők**

**Barométerek**

Jénai üveg-, berlini és meissenai  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

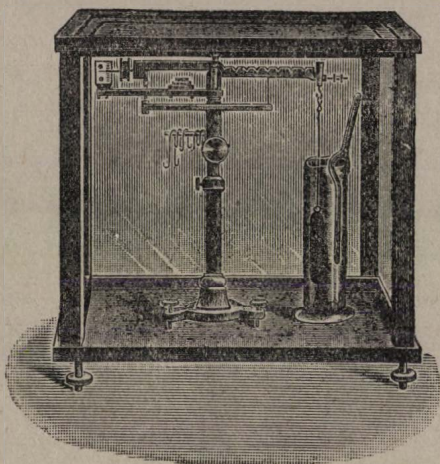
Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**Platinatárgyak cserélése**  
**Kvarc-edények**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

*TUDOMÁNYOS SZAKMUNKÁK, DOKTORI ÉRTEKE-  
ZÉSEK, FOLYÓIRATOK, SZAKLAPOK, VALAMINT  
TÁBLÁZATOS ÉS ALKALMI NYOMTATVÁNYOK  
KÉSZÍTÉSÉT, EGYES KÖNYVEK ÉS EGÉSZ KÖNYV-  
TÁRAK TARTÓS ÉS IZLÉSES BEKÖTÉSÉT VÁLLALJA*

**BUZÁROVITS GUSZTÁV**  
**ESZTERGOM**

**FIÓKNYOMDA DOROG (ESZTERGOM M.)**

*KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET*

*INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.*

*ALAPÍTVÁ 1822-BEN.*

**ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL**

REPLICERÁFIAI  
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

1928. MÁJUS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

BUDAPEST

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Varga József</i> : Eocén-szén hidrogénezése ... ..	65
— Druckhydrierung einer Eozen-Braunkohle ... ..	76
<i>Auber László</i> : Az ólom oldódássebességéről ... ..	77
— Über die Auflösungs-geschwindigkeit des Bleies ... ..	82
<i>Dr. Szebellédy László</i> : A nitrátok térfogatos meghatározása ... ..	83
Könyvismertetés. — Jelentés a szakosztály 226. üléséről ... ..	88

## MONDANIVALÓK.

A közelmúlt évek nehéz időket jelentettek a Magyar Chemiai Folyóirat számára. A tudományos munka jóformán szünetelt, a csekély előfizetési díjak elértéktelenedtek. Füzetek nagy késéssel jelenhettek meg s szokásos könyvmellékletünket évekre be kellett szüntetnünk.

A viszonyok javulásával késésünket pótoltuk, ez a füzet már szabályszerű időben jelenik meg s most már nincs akadálya annak, hogy füzeteinket rendszeren eljuttassuk Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz. Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására — anyagi erőnket meghaladó áldozattal — megszereztük **Králik—Sass: Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek** című, 300 oldal terjedelmű munkáját s ezt, mint a borítéklap 3. oldalán olvasható, minimális pótdíjért juttatjuk el Tagtársainknak, előfizetőinknek.

Avval a kéressel fordulunk most Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz, honorálják iparkodásunkat, támogassák Folyóiratunkat oly módon, hogy szerezzenek legalább egy-egy új előfizetőt és mielőbb küldjék be hátralékos tagdíjaikat. Minél több tagunk lesz, annál hamarabb fogjuk újra megindítani könyvmellékletünket.

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. MÁJUS

5. FÜZET.

## Eocén-szén hidrogénezése.<sup>1</sup>

*Dr. Varga József-től.*

A szén hidrogénezése nemcsak gyakorlati jelentőségű probléma, hanem tág teret nyit a tudományos munkálkodás számára is. A hidrogénezés alkalmával lefolyó reakció mechanizmusát még nem ismerjük, de azt tudjuk, hogy a különböző szénfélések nem tanúsítanak egyforma magatartást a magas hőmérsékletre hevített, sűrített hidrogénnel szemben. Ezen ismeretlen adatok megállapítása végett jelen munka keretében egyik eocén szenünk (a tatai szén) hidrogénezését tettem vizsgálat tárgyává. Kísérleti adatokat óhajtottam nyerni a szén feltárhatóságára vonatkozóan s egyúttal a hidrogénezést befolyásoló tényezők hatását is megfigyelni kívántam.

*Bergius*<sup>2</sup> a szén hidrogénezését, vagy mint helytelenül mondják, „elfolyósítását,” két dinamikus egyensúlyban lévő reakció, a hidrogénezés és a kokszosodás eredményének minősíti. E két reakció egyensúlya az egymásrahatás optimális hőmérsékletén a hidrogénezés irányába tolódik el. Ugyancsak ő állítja, hogy a szenet csakis akkor lehet elfolyósítani, amikor a hidrogén nemcsak eléggé magas hőmérsékleten — általában 450 C<sup>0</sup> és 480 C<sup>0</sup> között — hanem nagy parciális nyomással is hat rá. Három kísérletet ismertet, amelyek folyamán 50, 75 majd 100 atm. kezdeti nyomású volt a hidrogén; folyékony termék csak a 75 és 100 atm. kezdeti nyomású gáz hatására keletkezett, míg 50 atm. kezdeti nyomással hidrogénezés nem következett be, hanem olaj helyett kokszt keletkezett. A hidrogén parciális nyomása ezen kísérleteknél nem volt elegendő, hogy a kokszosodási folyamatot visszaszorítsa. Azt is állítja, hogy a szén akkor is elkokszosodik, amikor sűrített hidrogénnel túl magas hőmérsékletre hevítjük, de nem mondja meg, hogy milyen befolyással van a hevítés időtartama a folyékony hidrogénezett szénvegyületekre; mindössze annyit jegyez meg, hogy alacsonyabb hőmérsékleten hosszabb ideig kell a szenet hidrogéneztetni, hogy ugyanúgy táródjék fel, mint magasabb hőmérsékleten rövidebb idő alatt.

Minthogy a folyékony hidrogénezett szénvegyületek nagy része többé-kevésé elbomlik a hidrogénezés optimális hőmérsékletén,

<sup>1</sup> A kir. József-műegyetem kémiai technológiai intézetében az Országos Természettudományi Alap anyagi támogatásával készült munka. Bemutatva a Magy. Tudományos Akadémia III. osztályának f. évi március hó 12-én tartott ülésén.

<sup>2</sup> Zeitschr. d. V. d. Ing. 1925. év. 42 és 43. füzet.

sőt el is kokszosodik, fontosnak látszott megállapítani, hogy a hidrogén parciális nyomása, a hőmérséklet és a hevítés időtartama mennyire mozdítja elő a már elfolyósodott szén elkokszosodását, azt a másodlagos bomlási folyamatot, amelynél nem az eredeti szén, hanem a belőle keletkezett, hidrogénezett folyós termékek alakulnak át kokszzá.

Az irodalomban nem találunk olyan adatot (talán azért, mert az egyes szénfélésegek eltérő magatartást tanúsítanak) amely megmondaná, mennyi ideig kell a szenet hevitenünk, hogy jó hatásfokkal hidrogéneződjék. *Fischer*<sup>1</sup> a mühlheimi kutatóintézet vezetője egyetlen olyan kísérletet ismertet, amelynek folyamán 425—439 C<sup>0</sup>-ra felhevített reakciótérben 25 percig hatott nagy nyomású hidrogén a szénre. Ő és több más kutató általában 1—3 óra hosszat tartó hevítési időtartamról tesznek említést.

Régen ismeretes, hogy a folyós halmazállapotú szénhidrogének még nagy nyomású reakciótérben is elbomlanak magas hőmérsékleten. Tudjuk, hogy ez az elbomlás némely esetben gyors lefolyású s épen ezért helyeztem nagy súlyt annak megállapítására, mennyi idő alatt keletkezik a hidrogénezés optimális hőmérsékletén sok olaj a vizsgált eocén-szénből.

Hogy a reakció lefolyását idegen anyag jelenléte nélkül figyelhessem meg, a szenet nem kátrányolajjal készített pép, hanem szárított por alakjában hidrogéneztem, jóllehet *Bergius* szerint sokkal nehezebb a kísérleteket elosztóanyag nélkül elvégezni, mert a nagy reakció következtében könnyen elkokszosodás következhet be.

Több kísérletre elegendő, 2200 nyílású szitán átszítált szénport addig szárítottam, míg nedvességtartalma 1,1%—1,2%-ra csökkent. Ezt az anyagot a *Fischer* által leírt bombában, acélpalackból vett, 1,6% CO-t és 0,9% N-t tartalmazó, 75,100 és 125 atm. kezdeti nyomású hidrogénnel hevítettem. A szárított szénporhoz sok esetben kisebb-nagyobb mennyiségű vasoxidot is adagoltam.

A szárított szénpor jellemző adatai következők:

*Elemzés:*

Nedvesség	---	---	---	---	---	---	1,10 %
Hamu	---	---	---	---	---	---	7,42 "
Összes kén	---	---	---	---	---	---	4,29 "
Éghető kén	---	---	---	---	---	---	3,98 "
Szén	---	---	---	---	---	---	63,97 "
Hidrogén	---	---	---	---	---	---	5,51 "
Nitrogén	---	---	---	---	---	---	1,05 "
Oxigén	---	---	---	---	---	---	16,65 "
Fűtőérték	---	---	---	---	---	---	6129 Kal.

*Száraz lepárlás Muck-Brockmann szerint:*

Illanó anyag	---	---	---	---	---	---	46,98 %
Nedvesség és hamumentes kocsz	---	---	---	---	---	---	44,50 "

<sup>1</sup> Brennstoff-Chemie, 1925. év 69. old.



*Száraz lepárlás Fischer szerint:*

Félkokszt	---	---	---	---	---	---	68,32	%
Kátrány	---	---	---	---	---	---	9,65	"
Víz	---	---	---	---	---	---	9,01	"
Gáz és veszteség	---	---	---	---	---	---	13,02	"

**Munkamódszer.**

A szénporhoz, vagy a szénpor és vasoxidpor keverékéhez a benső keveredést előmozdítandó négy darab 3 cm átmérőjű porcellán-golyót helyeztem a bombába. Vizbeöntéssel megállapítottam a bomba hasznos térfogatát a következő szén, illetve szén plus vasoxid adagolás mellett:

Adagolt szénpor g-ban	Vasoxid% + 4 porc.-golyó.	Hasznos térf. l-ben.
0	0	3,730
500	0	3,125
500	5	3,100
500	10	3,085
500	15	3,060
400	15	3,189
300	15	3,324

A bombát a szén, vagy szén és vasoxidpor keverékkel való megtöltés után olajlészivattyúval evakuáltam s ezután töltöttem meg hidrogénnel. Minthogy a bomba feszmérője a megtöltést követő fél órán belül — a legtökéletesebb zárás mellett is — 3–5 atm.-nyi nyomáseszkkenést mutatott, a bombát állandóan 10–12 atm.-val nagyobb nyomású hidrogénnel töltöttem meg, mint amennyire a végrehajtandó kísérlet számára a hidrogén kezdeti nyomását választottam. Ismerve a bomba hasznos térfogatát, a beléje sajtolt hidrogén mennyiségét (normáltérfogatra átszámítva) közelítő pontossággal megállapíthattam.

Nagy súlyt helyeztem a bomba egyenletes felfűtésére. Minden egyes kísérletnél 50–52 perc alatt fűtöttem fel gáztüzeléssel a bombát 400 C<sup>0</sup>-ra s további 22–25 perc alatt 450 C<sup>0</sup>-ra; ezen a hőmérsékleten túl 4 percenként 10–10 C<sup>0</sup>-kal növeltem a temperaturát az előre megállapított maximális reakcióhőmérsékletig, 480 C<sup>0</sup>-ig. A választott reakcióhőmérsékleteken, 450, 60, 70 és 480 C<sup>0</sup>-on egy, tíz, hatvan, vagy száznyolcvan percig hevítettem a szenet és hidrogént.

Fűtés közben percenként 34–36 fordulattal forgattam a bombát mindaddig, amíg a kísérlet befejezése után 200 C<sup>0</sup>-ig hült le.<sup>1</sup>

Miután a bomba teljesen lehült a benne lévő gázt gázmérő órán bocsátottam ki a mérő után kapcsolt, aktív szénrel töltött hengeren át. Gázvizsgálathoz három mintát vettem a bombából kicsiny — higannyal töltött — gázmérőbe és pedig 55–60, 25–30 és 3–5

<sup>1</sup> A kísérleteket összefoglalóan és csoportosítva feltüntető táblázatokban (1–9) a bomba felfűtésének időtartama nincsen megadva, csupán az a hevítési időtartam, amely alatt a bombát a választott reakcióhőmérsékleten hevítettem. Az 1. táblázat a bombában uralkodó nyomásnak fűtés közben változó értékű adatai közül csak a maximális nyomást tünteti fel.

atm. nyomás között. A három mintát utólag egy gazométerben egyesítettem. A gáz melegfejtőképességét „Union“-kaloriméterrel mértem, fajsúlyát a „Lombik“-módszerrel határoztam meg. A gőzhalmazállapotú szénhidrogének pontos meghatározására nem vettem súlyt; a „gázbenzin“ mennyisége valamennyi kísérletnél mindössze 2,0—7,5 köbcm között váltakozott. Ezt a kismennyiségű, szobahőmérsékleten forrásnak induló „benzint“ nem is elegyítettem a tulajdonképeni olajtermékhez.

A bomba szilárd és folyós halmazállapotú maradékát lemért edénybe öntöttem, vagy mechanikailag — kis lapát segítségével — távolítottam el; a porcellángolyókat benzollal mostam le s a benzolos olajoldatot a bomba kiöblítéséhez használt benzollal elegyítettem. A többé-kevésbé elfolyósodott reakcióterméket rézlombikból 230 C<sup>o</sup>-ig desztilláltam s a maradékot benzol-mosófolyadékkal extraháltam.

A tökéletesen szárított extrahált maradék súlya, minus a bombába adagolt vasoxid és a szén hamujának mennyisége — természetesen nem abszolút pontossággal — azt a fel nem tárt szénmennyiséget adta meg, amelyet Bergius „Restkohle“-nek, vagy „Organisch, Benzol-Unlösliches“-nek nevez.

A benzolos extraktumból a benzolt vákuumdesztillációval távolítottam el s a visszamaradó 230 C<sup>o</sup> felett forró olajat másfél óra hősszat tartó melegítés után a rézlombikból ledesztillált, 230 C<sup>o</sup> alatt forró olajpárlattal elegyítettem. A két párlat összege az olajhozamot adta meg.<sup>1</sup>

Valamennyi kísérlet jellemző adatait az 1., 2. és 3. sz. táblázat foglalja össze. Az 1. táblázatban a szénből keletkezett víz mint 1,0 fajsúlyú víz van feltüntetve, jóllehet a víz fajsúlya 1,04—1,055 között váltakozó értékeket mutatott. A 2. táblázat a gázok elemzési adatait, a 3. számú a folyóstermék lepárlási adatait tünteti fel térfogatszázalékban kifejezve: A) az olajra,

B) a nedvesség és hamumentes szénre.

### A vasoxid hatása.

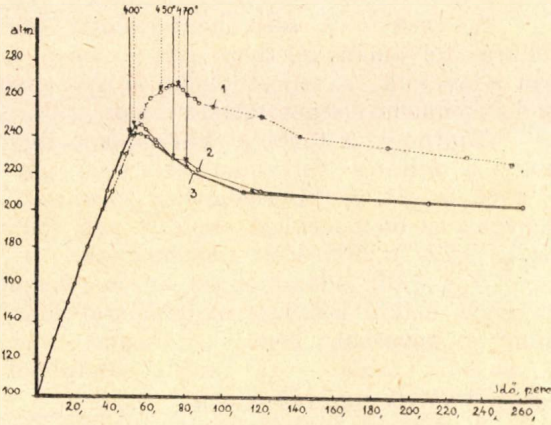
Mint hogy a szén sok éghető kén (3,98%) tartalmaz s Bergius szerint vasoxid adagolása célszerűnek bizonyul, mivel a kén a nehéz olajok polimerizálását elősegíti, szükségesnek tartottam elsősorban a vasoxid hatását megfigyelni. Egy kísérletet vasoxid jelenléte nélkül hajtottam végre s további három kísérlet folyamán, egyébként azonos feltételek mellett, az 500 g szénhez 5%, 10% majd 15% vasoxidot kevertem. A vasoxid 99,10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-t és 0,22% nedvességet tartalmazott.

Ennek a négy kísérletnek a jellemző adatait a 4. táblázat csoportosítja. A táblázat adataiból elsősorban azt állapíthatjuk meg, hogy

<sup>1</sup> Az olajhozamnak ez a megállapítása sem teljesen pontos, mert a benzolos extraktum lepárlásánál elvész az a csekély mennyiségű, a benzol forráspontja alatt forró olajpárlat, amely a bomba és a porcellángolyók mosásához használt benzolba jutott. Hogy ez a mennyiség minél kisebb legyen, a bomba falára és a porc.-golyókra tapadt terméket — amennyire lehetséges volt — mechanikailag távolítottam el.

vasoxid jelenlétében nagyobb az olajhozam és több hidrogén haszná-  
lódik el a folyós és gázhalmazállapotú termékek keletkeztetéséhez,  
mint amikor vasoxid nélkül hidrogéneződik a szén (1. sz. kísérlet).  
Megállapíthatjuk továbbá, hogy 10<sup>0</sup>%, vagy 15<sup>0</sup>% vasoxidadagolás az  
5<sup>0</sup>%-ossal szemben csak csekély mértékben növeli az olajhozamot s a  
hidrogénfogyasztásra sem gyakorol lényeges befolyást.

Az 1. sz. ábrán fel-  
tüntetett görbék a hevítet-  
tett bomba fesz mérőjén  
leolvasott nyomás válto-  
zását ábrázolják: az 1.  
sz. görbe alakjában vas-  
oxidadagolás nélkül, a 2.  
és 3. sz. görbék alakjáb-  
an 5<sup>0</sup>% és 15<sup>0</sup>% vasoxid-  
adagolás mellett. Vasoxid  
jelenlétében mintegy 40  
atm.-val kisebb a bombá-  
ban uralkodó nyomás,  
mint vasoxid nélkül s alig  
van eltérés az 5<sup>0</sup>% és 15<sup>0</sup>%  
vasoxidadagolás nyomás-  
adatai között. Megáll-  
apíthatjuk továbbá, hogy vasoxid jelenlétében a hidrogén megkötődése  
már 400<sup>0</sup>—410<sup>0</sup>-nyi hőmérsékleten észlelhető, míg vasoxid nélkül a  
reakciótérnek csak 470<sup>0</sup>-ra való felfűtése után mutatkozik nyomás-  
csökkenés. A vasoxid tehát katalizátor s olyan katalitikus hatást fejt  
ki a szén hidrogénezése folyamán, aminőt *Kling* és *Florentin*<sup>1</sup> több  
szerves vegyület nyomáson való hidrogénezésének tanulmányozásánál  
AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, vagy az alkali-földfémek chloridjainak hatására figyeltek  
meg. Ezek a katalizátorok szerintük csak azt a „határhőmérsékletet“  
csökkentik, amelyen valamely vegyületben a molekuláris kötés lazulni  
kezd, de a hidrogénezést nem befolyásolják. *Spilker* és *Zerbe*<sup>2</sup> szerint  
az AlCl<sub>3</sub> katalizátor *Kling* és *Florentin* megfigyelésével ellentétesen  
nemcsak a határhőmérsékletet csökkentti, hanem az általuk is tanul-  
mányozott naftalin-hidrogénezés mechanizmusát is megváltoztatja.



1 ábra.

A vasoxid a 2. táblázatban közölt gázelemzési adatok szerint a  
katalitikus hatás mellett a gáz kénhidrogén tartalmát is csökkenti;  
minél nagyobb a szénhez adagolt vasoxid mennyisége, annál kevesebb  
kénhidrogén marad a gázban.

0 <sup>0</sup> % vasoxidadagolásnál	3,2 <sup>0</sup> % H <sub>2</sub> S-t tartalmaz a gáz
5 "	2,4 " " " "
10 "	1,6 " " " "
15 "	0,0 " " " "

15<sup>0</sup>% vasoxidadagolással a gáz nemcsak a három óra hosszat  
tartó hevítés végén (1. tábl. 4. sz. kísérlet), hanem már 450<sup>0</sup>-on is  
(1. tábl. 12. sz. kísérlet) kénhidrogén mentes.

<sup>1</sup> Comt. rend. 182. k. 389. és 526. old. (1926).  
<sup>2</sup> Zeitschr. f. ang. Ch. 1926., 1138. old.

Vasoxid hatására a folyós hidrogénezett termék kéntartalma is csökken, következőképpen:

0	vasoxiddal a folyóstermék kéntartalma	0,96%
5	" " " " "	0,94 "
10	" " " " "	0,22 "
15	" " " " "	0,24 "

A vasoxid a szén kéntartalmát tehát úgy köti meg, hogy a feltárás folyamán keletkező gáz — ha a vasoxidot kellő mennyiségben adagoljuk — teljesen kénhidrogén mentes s az olajok csak minimális kénmennyiséget tartalmaznak.

Mint hogy a további kísérleteket úgy óhajtottam végrehajtani, hogy a feltárás folyamán keletkező gáz ne tartalmazzon  $H_2S$ -t az 1. tábl. 5—21 sz. kísérleteinél a szénhez 15% vasoxidot adagoltam; a gázok az ólomacetátos papírost nem színezték meg a folyóstermékek pedig 0,22—0,28% ként tartalmaztak.

A 4. tábl. adataiból azt is megállapíthatjuk, hogy a vasoxid-adagolás nélkül készített nagy kéntartalmú olajnak kisebb a fajsúlya mint a kevesebb ként tartalmazó, vasoxiddal készített olajoké. A vasoxid tehát — a fajsúly adatokból ítélve — a folyóstermék összetételét is megváltoztatja.

A vasoxid hatását következőkben összegezhetjük: a vasoxid — mint katalizátor — csökkenti azt a hőmérsékletet, amelyen a hidrogén megkötése a nyomáscsökkenés adataiból megfigyelhető; nagyobbitja a megkötött hidrogén mennyiségét és az olajhozamot, tehát a szénvegyületek elbomlását aként segíti elő, hogy azok vagy több részre hasadnak széjjel, vagy pedig úgy bomlanak el, hogy több hidrogént kötnek meg mint abban az esetben, amikor a széthasadás vasoxid jelenléte nélkül megy végbe; mennyiségének arányában lehetővé teszi minimális kéniszennyezést tartalmazó folyóstermék és kénhidrogén mentes gáz előállítását és megváltoztatja a folyóstermék összetételét.

#### A hevítés időtartamának, a hőmérsékletnek és a hidrogén mennyiségének hatása.

Miután a reakciót befolyásoló tényezők megváltoztatása megbontja az egyensúlyt, érthető, hogy pl. a hevítés időtartamának hatása másként nyilvánul meg alacsonyabb, mint magasabb hőmérsékleten, vagy kisebb és nagyobb nyomással mellett.

Az 5. sz. táblázat azokat a kísérleteket csoportosítja, amelyeknél azonos reakcióhőmérsékleten (470 C°) és azonos kezdeti nyomáson (100 atm.) a hevítés időtartama változik. Az olajhozam adatok azt mutatják, hogy minél hosszabb ideig hat e feltételek mellett a hidrogén a szénre, annál kevesebb olaj keletkezik, illetve annál több bomlik el a cracking-folyamathoz hasonlóan kokszzsá, folyóstermékké és gázzá. Míg 10 perc alatt (8 kís.) az egy percnyi hevítés után keletkezett olajnak (7. kís.) csak 8,3%-a bomlik el, egy óra alatt már 33,3%-a. (9. kís.)

Előbbiekkel ellentétesen a 6. tábl. adataiból azt állapíthatjuk

meg, hogy amikor 450 C<sup>0</sup>-on a hevítés időtartamát egy percről egy órára növeljük (12. és 13. kís.) nem a folyóstermék elbomlását, hanem a hidrogénezést, azaz a szén feltáródását mozdítjuk elő. Ezen a hőmérsékleten több olajat kapunk egy óra hosszat tartó mintéig mint egy percig tartó hevítés után, tehát kisebb a kokszosodás reakciósebessége mint a hidrogénezésé. Ha pedig 10<sup>0</sup>-onként 480 C<sup>0</sup>-ig növeljük a reakcióhőmérsékletet, megállapíthatjuk, hogy egy percnyi hevítés fokozatosan nagyobbítja, egy óra hosszat tartó csökkenti az olajhozamot, vagyis 460 C<sup>0</sup>-on és ennél magasabb hőmérsékleten minél hosszabb ideig hat 100 atm. kezdeti nyomással a hidrogén a szénre, annál több feltárt olaj kokszosodik el. 480<sup>0</sup>-on csaknem fele bomlik el az egy percnyi hevítés után nyert olajnak. (14. és 15. kís.)

Ez adatok alapján a szén és a nagy nyomású hidrogén egymáshatásánál kétféle kokszosodási folyamatot kell megkülönböztetnünk. Egyet, a szén száraz lepárlásához hasonló, amelyet a sűrített hidrogénnel megtöltött reakciótérben akkor figyelhetünk meg, amikor a szén nem tud hidrogéneződni és egy másikat, amely a hidrogénezett széntermékek elbomlásának következménye.

A 6. tábl. adatai amellest is tesznek bizonyosságot, hogy a vizsgált eocén-szén 470—480 C<sup>0</sup>-on a hidrogén hatására már a felfűtést követő egy percnyi hevítés után is lényegesen több folyósterméket ad mint az alumíniumretortában ugyanezen a hőmérsékleten végrehajtott száraz lepárlás. Míg a retortából nedvesség és hamumentes szénre számítva 10,05% kátrányt desztillálhatunk, a nagy nyomású hidrogén 470<sup>0</sup>-on 44,5%, 480<sup>0</sup>-on 52,0% folyóstermékévé tárja fel a szenet. Hogy a 480<sup>0</sup>-on nyert nagyobb olajhozamot (52,0%) a reakcióhőmérsékletnek 10<sup>0</sup>-kal való növelése mozdította elő s nem az a 4 + 1 percnyi hevítési időtartam, amely alatt a bomba 470<sup>0</sup>-ról 480<sup>0</sup>-ra s ezen a hőmérsékleten egy percig hevült, az 5. tábl. 7. és 8. sz. kísérletei igazolják; ezeknél 10 percnyi hevítési időtartam alatt (8. kís.) az egy percnyi hevítés után keletkezett olajnak már jelentékeny része elbomlott.

A 8. tábl. szerint a nagy parciális nyomású hidrogénnek a kokszosodást, illetve a folyóstermék káros elbomlását meggátló hatása 480 C<sup>0</sup>-on már kisebb mint 470 C<sup>0</sup>-on.

Régen ismeretes, hogy a folyós halmazállapotú szénhidrogének még nagy nyomású reakciótérben is elbomlanak magas hőmérsékleten; azt is tudjuk, hogy ez az elbomlás némely esetben gyors lefolyású, de nem volt tudomásunk arról, hogy a szén hidrogéneződése mennyire kicsiny időintervallumban lefolyó reakció. Néhány perccel a helyes hőmérsékletre hevülés előtt még kevés, néhány perccel utána már kevés olajjá tárjuk fel a szenet.

A vizsgált eocén-szén a feltárással legkedvezőbb hőmérsékleten, 480 C<sup>0</sup>-on egy percnyi hevítés után adta a legtöbb olajat. Hogy a feltárással a reakciótér azonos felfűtési időtartama mellett a geológiai idősebb szénfélésegeknél is ennyire gyors lefolyású-e még nem tudjuk.

A 7. tábl. a hidrogén mennyiségének a reakcióra gyakorolt befolyását tünteti fel abban az esetben, amelyben azonos szénmennyiségre aként juttatunk több hidrogént, hogy a bombát fokozatosan nagyobb nyomású hidrogénnel töltjük meg. 75 atm. kezdeti nyomás-

sal 26,0%, 100 atm.-val 45,5%, 125 atm.-val 45,9%, az olajhozam. Amíg az olajhozam nagyobbodását a hidrogén kezdeti nyomásának 75 atm.-ról 100 atm.-ra való növelése nagy mértékben előmozdítja, 100 atm.-ról 125 atm.-ra növelve a kezdeti nyomást az olajhozam alig szaporodik az egy pernyi hevítéssel végzett kísérleteknél. A nagy kezdeti nyomású hidrogén akkor befolyásolja igen előnyösen a reakciót, amikor a hevítés időtartamát azonos hőmérsékleten meghosszabbítjuk. Amíg egy órai hevítés után a 100 atm. kezdeti nyomással hidrogénezett szén 45,5%-os olajhozama (7. kis.) 29,7%-ra csökken (9. kis.), addig 125 atm. kezdeti nyomással egy órai hevítés után alig változik az olajhozam, mindössze 45,9%-ról 44,2%-ra kisebbedik (18. és 19. kis.). A nagy parciális nyomású hidrogén tehát megvédi az elfolyósodott terméket a káros elbomlástól. Az elbomlás úgy irányítható, hogy a hidrogénezett szénvegyületek túlnyomórészt kisebb forráspontú folyóstermékké és kevésbé kokszzsá meg gázzá alakuljanak át. Kokszzsá meg gázzá akkor bomlanak el a hidrogénezett szénvegyületek, amikor vagy a reakcióter hőmérséklete túl magas, vagy a hidrogén parciális nyomása túl kicsiny. Minél tovább hevítjük akár az egyik, akár a másik esetben a szenet és a hidrogént, annál több kokszt elegyedik az elfolyósodott termékekhez. Ez a hidrogénezett szénből keletkezett kokszt nem azonos a szénből közvetlenül előállíthatóval.

A hidrogénezett széntermékek káros elbomlását nemcsak úgy hátráltathatjuk, hogy a hidrogén parciális nyomását nagyra választjuk és a reakcióteret rövid ideig hevítjük. Elérjük ezt kisebb parciális nyomáson is akkor, amikor a szénre ható hidrogén mennyiségét úgy fokozzuk, hogy azonos kezdeti nyomással mindig kevesebb szénre hat a hidrogén. Amíg 500 g szén 100 atm. kezdeti nyomású hidrogénnel 470 C°-on egy percig hevítve 45,5% olajat ad, (7. sz. kis.) addig a 9. táblázatban csoportosított adatok szerint 400 g már 50,2%-ot, 300 g pedig 57,9%-ot, tehát minél kevesebb szénre hatott azonos feltételek mellett a hidrogén, annál több folyóstermék keletkezett.

Ez utóbbi adatok már amellettesznek bizonyosságot, hogy a hidrogénezés ipari megvalósításánál a szén feltáródását a hőmérséklet és a hidrogén parciális nyomásának helyes megválasztása mellett a szénpor, illetve a szénpép és a hidrogén áramlási sebességének kellő szabályozásával tág határok között változtathatjuk.

E tényezők nemcsak quantitative, qualitative is befolyásolják a szén hidrogéneződését.

A 6. tábl.-ban összefoglalt kísérleti adatok szerint a hőmérsékletnek egyébként azonos feltételek mellett való növelése az egy percig tartó hevítések folyamán fokozatosan több, az egy óra hosszát tartó hevítéseknel fokozatosan kevesebb olajat ad, de az olajok fajsúlya a hőmérsékletnöveléssel már nem arányosan változik. Úgy az egy pernyi, mint az egy órai hevítések után keletkezett olajok közül a 470 C°-on előállítottak van a legkisebb fajsúlya.

Az 5. tábl. adatai szerint minél tovább hevítjük 470 C°-on 100 atm. kezdeti nyomással az olajat, annál kisebb lesz a fajsúlya. Ezzel ellentétesen a 6. tábl. adatai azt mutatják, hogy a hevítés időtartamát

## 4. T Á

A kísérlet sorszám	A reakció		Kezdeti nyomás atm.	mennyisége %-ban	A folyós termék			
	hőmérséklete C°	időtartama perc			fajszúlya 20 C°-on	leparlási adatai		
1.	470	180	100	16.8	1.002	6.4	7.0	3.3
2.	"	"	"	26.4	1.006	9.2	11.5	5.5
3.	"	"	"	27.6	1.009	9.5	12.1	5.7
4.	"	"	"	28.7	1.010	9.7	12.6	6.1

## 5. T Á

7.	470	1	100	45.5	1.017	12.7	18.3	13.3
8.	"	10	"	40.8	1.013	14.9	15.6	9.8
9.	"	60	"	29.7	1.012	8.3	14.7	6.3
4.	"	180	"	28.7	1.010	9.7	12.6	6.1

## 6. T Á

12.	450	1	100	37.6	1.025	8.9	14.7	13.0
10.	460	"	"	43.6	1.018	11.8	17.5	13.5
7.	470	"	"	45.5	1.017	12.7	18.8	13.2
14.	480	"	"	52.0	1.024	12.4	21.4	16.9
13.	450	60	"	42.0	1.026	11.1	16.3	13.5
11.	460	"	"	39.5	1.022	11.0	17.4	10.2
9.	470	"	"	29.7	1.012	8.3	14.7	6.3
15.	480	"	"	25.5	1.030	5.7	11.3	7.7

## 7. T Á

5.	470	1	75	26.0	1.024	5.3	14.1	6.0
7.	"	"	100	45.5	1.017	12.7	18.8	13.2
18.	"	"	125	45.9	1.066	4.3	14.3	24.4
6.	"	60	75	21.0	1.025	3.9	10.6	5.9
9.	"	"	100	29.7	1.012	8.3	14.7	6.3
19.	"	"	125	44.2	1.013	12.2	19.4	12.0

## 8. T Á

18.	470	1	125	45.9	1.066	4.3	14.3	24.4
20.	480	1	"	51.8	1.029	11.6	23.1	15.6
19.	470	60	"	44.2	1.013	12.2	19.4	12.0
21.	480	"	"	41.9	1.009	14.3	18.5	8.7

## 9. T Á

7.	470	1	100	45.5	1.017	12.7	18.8	13.2
16.	"	"	"	50.2	1.014	13.4	20.3	15.8
17.	"	"	"	57.9	1.013	14.3	24.9	18.0

ã z a t.

7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
500									400	300	500			
100									125					
15														
			460		450		480		470			480		
1	10	60	1	60	1	60	1	60	1	60	1	60	1	60
2	241	241	242	242	241	243	242	242	235	240	298	299	297	299
5.5	40.8	29.7	43.6	39.5	37.6	42.0	52.0	25.5	50.2	57.9	45.9	44.2	51.8	41.9
9.8	20.1	25.3	22.8	20.9	32.9	18.4	8.7	27.2	10.4	5.6	17.0	14.4	8.6	12.5
1.0	11.4	11.6	10.9	10.9	9.5	10.9	11.4	11.9	11.9	12.3	12.5	12.7	12.2	12.5
5.5	172.0	167.0	179.5	161.5	184.0	168.0	172.5	167.8	192.0	227.5	229.0	196.7	203.5	196.4
0.75	0.88	1.07	0.71	0.97	0.62	0.92	0.89	1.10	0.67	0.43	0.62	0.85	0.78	0.92
1.6	151.4	178.7	127.4	156.7	114.0	154.5	153.5	184.6	128.6	97.8	141.9	167.1	158.7	180.7
8.8	33.1	39.1	28.2	34.3	25.2	33.8	33.5	40.6	35.1	35.6	31.2	36.5	34.7	39.5
6.8	277.6	271.7	270.5	270.5	270.5	275.6	272.7	274.7	288.3	295.5	348.2	339.6	342.6	340.8
9.3	78.8	54.9	99.0	62.8	112.6	72.5	77.4	46.9	120.3	168.1	145.2	85.2	105.8	70.1
7.5	198.8	216.8	171.5	207.7	157.9	203.1	195.3	227.8	168.0	127.4	203.0	254.4	236.8	270.7
6.85	17.86	19.48	15.41	18.66	14.19	18.25	17.55	20.47	11.10	11.44	18.24	22.86	21.28	24.33
3.68	3.90	4.26	3.41	4.08	3.14	3.99	3.83	4.51	4.11	4.16	4.00	5.00	4.65	5.31

ã z a t.

0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.3	0.3	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.5	15.4	16.0	13.2	15.3	12.9	14.9	15.2	16.4	10.6	6.6	10.8	13.5	13.2	13.7
4.3	4.6	3.2	4.6	3.9	4.7	3.9	4.1	2.9	4.3	4.4	4.7	4.2	3.3	3.6
3.1	30.4	45.0	24.1	38.0	17.9	34.1	32.7	48.9	18.7	12.0	18.4	35.6	28.2	43.5
0.9	45.8	32.9	55.2	38.9	61.2	43.2	44.9	28.7	62.7	73.9	63.4	43.3	52.0	35.7
7.8	7032	8441	5578	7045	4647	6165	8560	9052	6250	5050	5945	8654	6060	8860

z a t.

0.17	1.013	1.012	1.018	1.022	1.025	1.026	1.024	1.030	1.014	1.013	1.066	1.013	1.029	1.009
5.5	37.1	28.5	27.6	28.5	24.2	27.2	24.4	23.2	27.0	25.0	10.0	28.0	23.0	34.5
0	38.7	50.0	41.0	45.0	40.2	40.0	42.3	45.8	41.0	43.5	33.2	44.5	46.0	44.5
5	24.2	21.5	31.4	26.5	35.6	32.8	33.3	31.0	32.0	31.5	56.8	27.5	31.0	21.0
7	14.9	8.3	11.8	11.0	8.9	11.1	12.4	5.7	13.4	14.3	4.3	12.2	11.6	14.3
8	15.6	14.7	17.5	17.4	14.7	16.3	21.4	11.3	20.3	24.9	14.3	19.4	23.1	18.5
2	9.8	6.3	13.5	10.2	13.0	13.5	16.9	7.7	15.8	18.0	24.4	12.0	15.6	8.7



1. T á b

A kísérlet sorszáma	1.	2.	3.	4.	5.	6.
A bombába bemért szén g-ban						
A hidrogén kezdeti nyomása atm.-ban	100			75		
A szénhez adagolt vasoxid a szén %-ában kifejezve	—	5	10			
Reakcióhőmérséklet C°-ban	470					
A hevítés időtartama a bomba felfűtése után percekben	180			1 60		
A bomba fesz mérőjén leolvasott maximális nyomás atm.	267	245	242	241	189	190
Folyós termék %-ban a nedvesség és hamumentes szénre számítva	16·8	26·4	27·6	28·7	26·0	21·0
Benzolban oldhatlan maradék (fel nem tárt szén) %-ban a nedvesség- és hamumentes szénre számítva	39·4	25·1	24·5	23·0	40·8	44·2
A szénből keletkezett víz %-ban a nedvesség- és hamumentes szénre számítva	9·6	10·7	11·5	11·9	9·4	9·7
A keletkezett gáz l-ben (0°, 760 mm)	200·0	175·9	170·0	164·7	146·1	145·5
1 l gáz súlya 0° és 760 mm nyomás mellett	0·92	1·13	9·14	1·16	0·85	0·89
A keletkezett gáz súlya g-ban	184·0	198·7	193·8	191·0	124·1	129·5
A keletkezett gáz súlya %-ban a nedvesség- és hamumentes szénre számítva	40·2	43·4	42·3	41·7	27·4	28·6
A bombába sajtolt hidrogén mennyisége l-ben (0°, 760 mm)	281·5	275·2	274·2	272·0	204·5	206·7
A keletkezett gáz hidrogéntartalma l-ben (0°, 760 mm)	82·2	40·3	37·7	35·9	53·7	48·7
Az elfogyasztott hidrogén mennyisége l-ben (0°, 760 mm)	199·3	234·9	236·5	236·1	150·8	158·0
Az elfogyasztott hidrogén mennyisége g-ban	17·91	22·11	21·25	21·21	13·55	14·20
Az elfogyasztott hidrogén mennyisége %-ban a nedvesség- és hamumentes szénre számítva	3·91	4·61	4·65	4·63	3·00	3·14

2. T á b

A keletkezett gáz összetétele	NH <sub>3</sub> %	0·6	0·5	0·4	0·4	0·4	0·5
	H <sub>2</sub> S %	3·2	2·4	1·6	—	—	—
	CO <sub>2</sub> %	11·8	14·4	15·1	16·4	15·1	17·1
	CO %	2·6	2·6	3·7	3·7	4·6	3·3
	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> %	36·8	53·4	53·1	53·2	39·7	42·0
	H <sub>2</sub> %	41·1	22·9	22·2	21·8	36·8	35·5
Melegfajtképesség pro köbm. kg. kal.-ban		9620	10461	10178	10106	6254	5986

3. T á b

A keletkezett folyóstermék fajsúlya (20 C°-on)		1·002	1·006	1·009	1·010	1·029	1·025
A) Lepárlás	200 C°-ig térf. %	38·0	35·0	34·6	34·0	21·0	19·2
	200 C°—350 C°-ig térf. %	42·0	44·0	44·4	44·5	55·5	51·7
	Maradék és veszteség térf. %	20·0	21·0	21·0	21·5	23·5	29·1
B) Lepárlási adatok a nedv. és hamumentes szénre számítva	200 C°-ig térf. %	6·4	9·2	9·5	9·7	5·3	3·9
	200 C°—350 C°-ig térf. %	7·0	11·5	12·1	12·6	14·1	10·6
	Maradék és veszteség térf. %	3·3	5·5	5·7	6·1	6·0	5·9

## I á z a t.

A g á z			elemzési adatai				Összes H <sub>2</sub> -fo- gyasztás g-ban	A gáz melegfejtő képesége Kal.
mennyisé- ge l-ben	1 l súlya (0°, 760 mm)	mennyisé- ge % -ban	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>		H <sub>2</sub>			
			%	l	%	l		
200.0	0.92	40.2	36.8	73.6	41.1	82.2	17.9	9620
175.9	1.13	43.4	53.4	93.9	22.9	40.3	21.1	10461
170.0	1.14	42.3	53.1	90.3	22.2	37.7	21.2	10178
164.7	1.16	41.7	53.2	87.6	21.8	35.9	21.2	10106

## I á z a t.

175.5	0.75	28.8	26.1	45.8	50.9	89.3	16.8	6078
172.0	0.88	33.1	30.4	52.3	45.8	78.8	17.8	7032
167.0	1.07	39.1	45.0	75.1	32.9	54.9	19.5	8441
164.7	1.16	41.7	53.2	87.7	21.8	35.9	21.2	10106

## I á z a t.

184.0	0.62	25.2	17.9	32.9	61.2	112.6	14.2	4647
179.5	0.71	28.2	24.1	43.2	55.2	99.0	15.4	5578
175.5	0.75	28.8	26.1	45.8	50.9	89.3	16.8	6078
172.5	0.89	33.5	32.7	56.4	44.9	77.4	17.5	8560
168.0	0.92	33.8	34.1	57.2	43.2	72.5	18.2	6165
161.5	0.97	34.3	38.0	61.3	38.9	62.8	18.6	7045
167.0	1.07	39.1	45.0	75.1	32.9	54.9	19.5	8441
167.8	1.10	40.6	48.9	82.0	28.7	46.9	20.4	9052

## I á z a t.

146.1	0.85	27.4	39.7	58.0	36.8	53.7	13.5	6254
175.5	0.75	28.8	26.1	45.8	50.9	89.3	16.8	6078
229.0	0.62	31.2	18.4	42.1	63.4	142.2	18.2	5945
145.5	0.89	28.6	42.0	61.1	33.5	48.7	14.2	5986
167.0	1.07	39.1	45.0	75.1	32.9	54.9	19.5	8441
196.7	0.85	36.5	35.6	70.0	43.3	85.2	22.8	8654

## I á z a t.

229.0	0.62	31.2	18.4	42.1	63.4	145.2	22.8	5945
203.5	0.78	34.7	28.2	57.4	52.0	105.8	21.2	6060
196.7	0.85	36.5	35.6	70.0	43.3	85.2	22.8	8654
196.4	0.92	39.5	43.5	85.4	35.7	70.1	24.3	8660

## I á z a t.

175.5	0.75	28.8	26.0	45.8	50.9	89.3	16.8	6078
192.0	0.67	35.1	18.7	35.9	62.7	120.3	15.1	6250
227.0	0.43	35.6	12.0	27.3	73.9	168.1	11.4	5050

ugyancsak 100 atm. kezdeti nyomáson növelve, csakis 470. C<sup>o</sup>-on csökken az olajok fajsúlya, ennél alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten nagyobbodik.

Megváltozik az olajok fajsúlya akkor is ha a szénre ható hidrogén mennyiségét változtatjuk, akár úgy, hogy a hidrogén parciális nyomását növeljük, akár úgy, hogy azonos kezdeti nyomás mellett mindig kevesebb szénre hat a hidrogén. A 7. tábl. szerint úgy 75, mint 125 atm. kezdeti nyomással nagyobb az olajok fajsúlya mint 100 atm. nyomással. Különösen nagy a különbség az egy pernyi hevítéssel nyert olajok fajsúlya között.

Legfeltűnőbb azonban az a fajsúlycsökkenés, amely a 8. táblázatban csoportosított, 125 atm. kezdeti nyomással végrehajtott kísérletek olajtermékeinél mutatkozik. Ezeknél már 480 C<sup>o</sup>-on is lényegesen kisebb az egy órai hevítés után megmaradt olaj fajsúlya, mint az egy pernyi hevítés után kapotté. Ugyancsak kisebbedik az olajok fajsúlya ha azonos kezdeti nyomáson, egyező hőmérsékleten és azonos hevítési időtartam mellett, fokozatosan kevesebb szénre hat a hidrogén (9. táblázat).

A 125 atm. kezdeti nyomással végzett kísérletek azért érdekesek, mert bizonyítják, hogy nagy nyomáson, rövid ideig tartó hevítéssel, főként nagy fajsúlyú, magas hőmérsékleten forró párlatokká tárjuk fel a szén, míg ugyancsak nagy nyomáson, de hosszabb ideig tartó hevítéssel kicsiny fajsúlyú, alacsonyabb forráspontú termékeké. Egy pernyi hevítés után 125 atm. kezdeti nyomással 1,066 fajsúlyú olajjá táródik fel a szén, egy órai hevítés után 1,009 fajsúlyúvá. Ezen a nagy nyomáson a feltárt olaj mennyiségét alig csökkentette az egy órai hevítés, de annál inkább változtatta meg minőségét, mert benzinen dúsabb anyaggá alakította át.

Ez a megfigyelés nemcsak azért érdekes, mert bebizonyítja, hogy a hidrogénezés a feltárt olajok kvalitatív összetételére kihatóan is irányítható, hanem azért is, mert a reakció mechanizmusával is megismertet.

125 atm. kezdeti nyomással egy pernyi és egy órai hevítés után nyert — két nagyon eltérő fajsúlyú — olajtermék lepárlási adatai azt bizonyítják, hogy *a szén elsődlegesen és főtömegében nagy fajsúlyú, magas hőmérsékleten forró olajokká táródik fel s ezek a nagy fajsúlyú, magas forráspontú olajok utólagosan bomlanak el és hidrogéneződnek tovább, kisebb fajsúlyú és kisebb forráspontú olajokká. Az egy pernyi hevítéssel előállított, mondjuk primér olajnak — a cracking desztillációhoz hasonlóan — a legmagasabb hőmérsékleten forró párlatai bomlanak el leghamarább* (3. táblázat).

Minthogy valamennyi felsorolt kísérletnél többé-kevésé éles különbség mutatkozik az egy percig és egy óra hosszát hevített szén olajtermékének mennyisége és minősége között, nyilvánvaló, hogy a szén hidrogéneződését és az ezzel kapcsolatos cracking folyamatot a reakciót befolyásoló tényezőkkel qualitative is szabályozhatjuk.

A táblázatok több olyan kísérletet tüntetnek fel, amelyeknél más-más feltételek mellett csaknem azonos mennyiségű olajtermékké táródott fel a szén. Ilyenek a 7. és 18. sz. kísérletek 45,5% és 45,9%  
\*

olajhozammal, a 13. és 21. számúak 41,9<sup>o</sup>/<sub>o</sub> és 42,0<sup>o</sup>/<sub>o</sub> olajhozammal és a 14. és 20. számúak 52,0<sup>o</sup>/<sub>o</sub> és 51,8<sup>o</sup>/<sub>o</sub> olajhozammal. Ezeknél a kísérleteknél csak az olajhozam mennyisége közel egyenlő, az olaj összetétele (fajsúlya és lepárlási adatai) és a fel nem tárt szén mennyisége kisebb-nagyobb eltérést mutat, tehát a feltárás mechanizmusa azonos olajhozam mellett eltérő is lehet.

A hidrogénezéssel előállított gáz mennyisége, fajsúlya és összetétele a hőmérséklet, kezdeti nyomás és a hevítés időtartamától függő változást mutat. Az 5. és 6. sz. táblázatok szerint minél tovább hat a hidrogén, azonos kezdeti nyomással és azonos reakcióhőmérsékleten a szénre, annál nagyobb fajsúlyú, fokozatosan több  $C_nH_{2n+2}$  összetételűnek jelzett vegyületeket tartalmazó, fokozatosan nagyobb kalorikus értékű és kevesebb szabad hidrogént tartalmazó gáz keletkezik. A hidrogén mennyiségének és parciális nyomásának a gáz összetételére gyakorolt hatását a 7. és 9. sz. táblázat mutatja.

E tanulmány keretében nem arra helyeztem a fősúlyt, hogy megállapítsam maximálisan mennyi olajjá tárható fel a vizsgált eocén-szén. Bizonyos, hogy más katalizátorokkal előnyösebben folyósítható el; vasoxidal csak öt és félszer annyi olajat ad, mint amennyi primér kátrányt száraz lepárlással állíthatunk elő belőle.

Ahhoz, hogy a szén 58<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-os hatásfokkal hidrogéneződjék olajjá egy tonna nedvesség és hammentes szénre számítva 1087 köbméter hidrogénre volt szükség. Ez a hidrogénmennyiség közel esik ahhoz az 1200–1500 köbméter hidrogénhez, amelyet az irodalom<sup>1</sup> mint 1 tonna szén elfolyósításához szükséges mennyiséget jelöl meg. Az 1087 köbméter hidrogénnek csak 43<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-a, 467 köbméter fogyasztódik el a folyós és gázhalmazállapotú termékek keletkeztetésére, a többi a feltárásnál keletkező gázokhoz elegyedik. A reakcióteréből eltávolítható gázmennyiség, ugyancsak egy tonna szénre számítva 833 köbméter és 74<sup>o</sup>/<sub>o</sub> hidrogén mellett, 6,6<sup>o</sup>/<sub>o</sub> CO<sub>2</sub>-t, 4,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> CO-t, 12<sup>o</sup>/<sub>o</sub> metán sorozatba tartozó szénhidrogént és kevés nitrogént tartalmaz. Ennek a gáznak a hidrogéntartalma a szénhidrogéneket katalizátorokkal elbontó eljárásokkal növelhető. A reakció tényleges hidrogénfogyasztása 4,16 súlyszázalék.

Az az olaj, amely 58<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-nyi mennyiségben keletkezett a szénből 20<sup>o</sup>-on 1,013 fajsúlyú; 330 C<sup>o</sup>-ig 60,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> párolható le belőle. Ebben az összes olaj 60,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-át kitevő párlatmennyiségben 23,6<sup>o</sup>/<sub>o</sub> a 14<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-os nátronlúgban oldódó „fenolok” mennyisége. A 230 C<sup>o</sup>-ig átdesztilláló 34,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-nyi párlatmennyiség „fenol”-tartalma 21<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, a 230 C<sup>o</sup>-tól 330 C<sup>o</sup>-ig átpárolható 26<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-nyi olajmennyiségben 27<sup>o</sup>/<sub>o</sub> a fenol.

A 230 C<sup>o</sup>-ig átdesztillálható párlat a fenolok mellett még 7<sup>o</sup>/<sub>o</sub> telítetlen vegyületet is tartalmaz (azaz 85<sup>o</sup>/<sub>o</sub> monohidrátot tartalmazó kénsavval oldható vegyületeket) tehát téves *Bergius*-nak az az állítása, hogy olefinek és még telítetlenebb vegyületek a termékekben nem foglaltatnak. *Dunkel* és *Heyn*<sup>2</sup> szintén kimutatták a telítetlen vegyületeket egy németországi szén kátrányolajjal hidrogénezett termékében.

<sup>1</sup> Dyes; Chemiker Zeitung, 1927. év. 854. old.

<sup>2</sup> Brennstoff-Chemie, 1926. év. 81. old.

A 230 C<sup>o</sup>-ig forró párlat „fenoljai“, illetve fenol-krezol elegye 7,9% karbolsavat tartalmaz, úgyhogy egy tonna szénből előállítható olajban 3,3 kg karbolsav van. Ugyanebben a párlatban a fenolok és telítetlen vegyületek mellett pyridineket, benzolt, toluolt, xylolt, hidroaromás vegyületeket és paraffin szénhidrogéneket mutattam ki, tehát a termék nagyon heterogén összetételű; értékét a fenolok és a telítetlen vegyületek lényegesen csökkentik.

A gyakorlat a vasoxidnál hatásosabb katalizátorokkal óhajt egyrészt egységesebb jellegű termékeket előállítani, másrészt úgy igyekszik a hidrogénezést irányítani, hogy a végtermék túlnyomóan benzint helyettesítő, vagy kenőolaj előállításra alkalmas, fenolokat csak nyomokban tartalmazó szénolaj legyen. Bizonyos, hogy a vasoxidnál hatásosabb katalizátorok, úgy a feltáródását, mint a feltárt olajok továbbalakítását kedvezően befolyásolják.

### Összefoglalás.

E tanulmány keretében egy 9,65% kátrányt adó, 1,1% nedvesgéttartalomig szárított eocén-szén (a tatabarnaszén) porát hidrogéneztem nagy nyomású hidrogénnel 3,73 liter térfogatú bombában, hogy megállapítsam mennyire táródik fel a szén 450 C<sup>o</sup> és 480 C<sup>o</sup> hőmérsékletek között.

A választott reakcióhőmérsékleten (a 72–77 percig tartó felhevítés után) egy percig, egy óra, vagy három óra kosszat hevítettem többnyire 500 g szenet 75,100 és 125 atm. kezdeti nyomású hidrogénnel. Néhány kísérlet folyamán csak 400 és 300 g szenet tettem ki 100 atm. kezdeti nyomású hidrogénnek.

A szénporhoz a szén nagy éghető kéntartalma miatt (3,98%) 15% vasoxidot kellett adagolni, hogy kénhidrogénmentes gáz és minimális (0,22–0,28%) kénszennyezést tartalmazó olaj keletkezzék. A vasoxid nemcsak kéntelenítő hatást fejtett ki, hanem mint katalizátor legalább 50 C<sup>o</sup>-kal csökkentette azt a hőmérsékletet, amelyen a hidrogén megkötése a nyomáscsökkenés adatai alapján észlelhető, emellett fokozta a megkötött hidrogén mennyiségét is és az olajhozamot.

A nedvesség és hamumentes szénnek 16,8–57,9%-át sikerült — más-más feltételek mellett — 1,002–1,066 fajsúlyú (20 C<sup>o</sup>-on) olajokká átalakítanom.

Az olajhozam akkor volt legnagyobb, amikor a felfűtés után csak egy percig tartott a hevítés; huzamosabb hevítéssel a már feltárt olaj a hőmérséklet és a hidrogén parciális nyomásától függően kisebb-nagyobb mértékben (néha 50%-nyira is) elbomlott.

A reakció mechanizmusába legmélyebb betekintést a 125 atm. kezdeti nyomással végzett kísérletek nyújtottak. Emellett a nagy parciális hidrogén-nyomás mellett előbb nagy fajsúlyú, sok magas forráspontú párlatot tartalmazó olajjá táródik fel a szén s az olajtermék utólagosan bomlik el kisebb fajsúlyú, alacsonyabb hőmérsékleten forró párlatokká. A feltárt szén olajának elsősorban a magas hőmérsékleten forró párlatai bomlanak el.

A hidrogén mennyisége és parciális nyomása, a hőmérséklet és

a hevítés időtartama, az olajhozamnak nemcsak a mennyiségét, hanem az összetételét is megváltoztatja.

100 és 125 atm. kezdeti nyomással 480 C<sup>o</sup>-on 500 g szénnek 52,0 és 51,8%-a táródott fel olajjá. Nagyobb olajhozammal (57,9%) 300 g-nyi szénmennyiséget sikerült elfolyósítani 100 atm. kezdeti nyomással 470 C<sup>o</sup>-on.

A kísérletek elvégzésében és a kísérleti anyag feldolgozásában Makray Imre műegyetemi tanársegéd úr volt nagy segítségemre. Fáradhatlan munkásságáért ezúttal is köszönetet mondok.

### Druckhydrierung einer Eozen-Braunkohle.

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine vorgetrocknete, pulverförmige, ungarische Eozen-Braunkohle (Tataer Kohle, mit 1,1% Feuchtigkeit, 9,65% Teerausbeute) ohne Teerzusatz der Druckhydrierung unterworfen. Die Versuche wurden mit 500,400 bzw. 300 g Kohle in einer 3,73 L. Bombe bei 450—480° C unter 75,100 bzw. 125 Atm. Anfangsdruck durchgeführt. Die Dauer des Aufheizens bis zur Reaktionstemperatur war 72—75 Minuten, die Erhitzungsdauer bei der gewählten Temperatur war 1 Minute, 1 Stunde, oder 3 Stunden.

Infolge des hohen Schwefelgehaltes der Kohle (3,98%) wurden 15% Eisenoxyd zum Kohlenpulver gemischt, wodurch ein Schwefelwasserstoffreies Gas und ein schwefelarmes Öl (0,22—0,28% S) erhalten wurde. Dabei diente das Eisenoxyd nicht nur als Entschwefelungssubstanz, sondern auch als Katalysator, indem es die Temperatur der Wasserstoffbindung herabsetzte und die Menge des verbrauchten Wasserstoffs, sowie die Ölausbeute vergrößerte.

Die Kohle konnte mit 16,8—57,9% Ausbeute (auf Reinkohle berechnet) in Öle mit 1,002—1,066 spezifischem Gewicht (bei 20° C) aufgeschlossen werden.

Die grösste Ausbeute an Öl wurde bei einer Erhitzungsdauer von einer Minute beobachtet. Bei einer weiteren Erhitzung wurde das entstandene Öl unter dem Einfluss der Temperatur und des Druckes mehr oder weniger (bis zu 50%) zersetzt.

Den besten Einblick in den Mechanismus der Hydrierung gestatten die Versuche, welche bei 25 Atm. Anfangsdruck durchgeführt worden sind. Bei diesem hohen Wasserstoffdruck wurde die Kohle erst in hochsiedende Produkte übergeführt und diese nachträglich in spezifisch leichtere, tiefersiedende Öle zersetzt. Dabei wurden zuerst die am höchsten siedenden Anteile des primären Produktes angegriffen.

Die relative Menge des Wasserstoffs, die Temperatur und die Erhitzungsdauer beeinflussten nicht nur die Menge, sondern auch die Beschaffenheit der entstandenen Öle.

Bei den Versuchen mit 500 g Kohleneinsatz konnten bei 480° C und 100 bzw. 125 Atm. Anfangsdruck 52,0%, bzw. 51,8% Öl erzielt werden. Die grösste Ölausbeute (57,9%) wurde mit 300 g Kohleneinsatz und 100 Atm. Anfangsdruck bei 470° C erhalten.

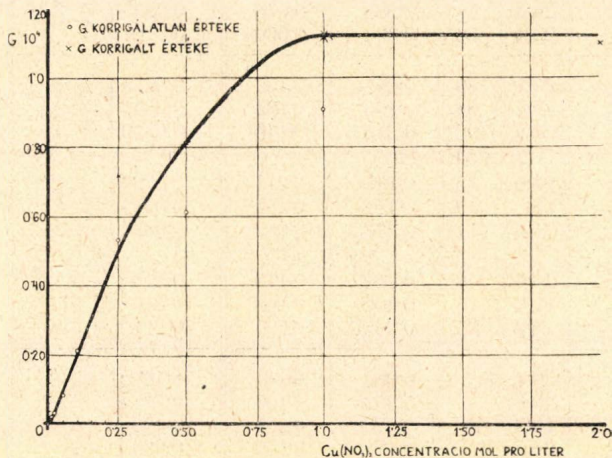
*Dr. J. Varga.*

## Az ólom oldódássebességéről.

Auber László-tól.

(Vége.)

V. Az I. táblázat első rovata kísérleteim sorszámát, a második és harmadik a használt  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat térfogatát, illetőleg koncentrációját mutatja, a negyedikben a kísérlet folyamán észlelt hőmérsékletet, az ötödikben a kicserélődés időtartamát adtam meg. A kísérlet végén úgy a higanyos, mint a vizes oldat ólomtartalmát



2. ábra.

quantitatív meghatároztam, ennek eredményét tünteti fel a hatodik és hetedik rovat. A nyolcadik rovat a vizes oldat ólomtartalma alapján a felület és időegységre számított kicserélődési sebességet mutatja, amit  $G$ -vel jelöltem s rövidítés kedvéért ezen értékeket  $10^4$ -nel szorozva adtam meg. Az utolsó rovat  $G$  korrigált értékeit mutatja, melyekről a későbbiekben lesz szó.

Az 1.—22. kísérletekből és a 2. ábrából azon megfigyelést tehetjük, hogy  $G$  értékei a koncentráció növelésével közelítőleg linearisan növekszenek s a linearitáshoz képest csak a 23. kísérlettől kezdve vehető észre lényegesebb csökkenés.

Ezen tapasztalati megfigyelést az elméleti megfontolás előre várhatóvá tette. A kicserélődés folyamata ugyanis úgy képzelhető, hogy a higanyban oldott s atomos állapotban jelenlevő  $\text{Pb}$  nagyobb oldási tenziója folytán a felületen rendelkezésre álló  $\text{Cu}^{++}$ -ionok pozitív töltését átvéve oldatba jut. Ugyanakkor a neutralizált  $\text{Cu}^{++}$ -ionok atomos állapotban kiválnak. Feltehető volt már most, hogy elég nagy koncentrációjú higanyos ólomoldatot alkalmazva viszonylagosan híg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatok esetén a kicserélődés sebessége a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat koncentráció-

## 1. Táblázat.

Az ólomamalgám térfogata minden esetben 17·5 cm<sup>3</sup>, ólomtartalma 0·1 grammatom/liter, azaz összes ólomtartalma 0·3626 gr. A réznitrátoldattal érintkező felület nagysága 9·5 cm<sup>2</sup>.

Sorszám	A Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oldat		Hőmér- seklet C°	Idő- tartam perc	Akisérlet végén ólom gr.		10 <sup>4</sup> G (10 <sup>4</sup> Pb gr/sec. cm <sup>2</sup> )	10 <sup>4</sup> G korrigált
	térfogata cm <sup>3</sup>	konc.-ja mol/lit.			az amal- gámban	a vizes oldatban		
1	1000	0·01	18·9	190	0·152	0·207	0·0191 0·0200 0·0235 0·0187 } átlag 0·0207	—
2			20·7	191	0·146	0·219		
3			20·4	58	0·285	0·078		
4			22·4	56	0·300	0·060		
5	1000	0·02	20·1	89	0·201	0·152	0·0299 0·0340 0·0310 } átlag 0·0316	—
6			20·7	94	0·180	0·182		
7			21·9	82	0·219	0·146		
8	1000	0·05	21·0	52	0·149	0·216	0·0726 0·0904 0·0833 } átlag 0·0821	—
9	1000		19·6	49	0·112	0·253		
10	500		21·0	11	0·313	0·052		
11	65	0·10	21·4	9	0·252	0·110	0·213 0·216 0·211 } átlag 0·213	—
12	500		19·6	5	0·300	0·062		
13	500		18·0	7·5	0·268	0·090		
14	500	0·25	20·4	10·5	0·082	0·280	0·467 0·383 0·493 0·680 0·646 0·633 0·502 0·474 0·533 } átlag 0·533	0·889 0·486 0·950 0·942 0·752 0·763 0·555 0·547 0·613 } átlag 0·722
15	500		20·3	5	0·251	0·109		
16	500		19·0	10	0·073	0·281		
17	500		24·5	4·6	0·178	0·179		
18	250		21·5	2·7	0·263	0·099		
19	250		27·0	3·2	0·245	0·116		
20	250		19·0	2·35	0·286	0·067		
21	250		17·6	3·5	0·267	0·095		
22	250		19·7	3·1	0·266	0·094		
23	500	0·50	19·2	6·5	0·152	0·203	0·548 0·585 0·684 0·646 0·616 } átlag 0·615	0·782 0·784 0·916 0·833 0·727 } átlag 0·808
24	500		26·1	5	0·200	0·167		
25	250		19·5	4·1	0·197	0·160		
26	250		23·2	4·1	0·208	0·151		
27	250		18·6	3·2	0·252	0·111		
28	200	1·0	24·8	3·2	0·200	0·165	0·906 1·02 0·836 0·942 1·04 0·830 0·766 0·772 } átlag 0·888	1·21 1·29 1·02 1·19 1·21 0·988 0·974 1·10 } átlag 1·12
29	200		24·7	2·4	0·215	0·140		
30	250		21·6	2·66	0·234	0·127		
31	250		22·0	2·66	0·214	0·143		
32	250		21·6	2·2	0·231	0·131		
33	250		18·4	2·0	0·260	0·095		
34	250		20·7	3·33	0·219	0·145		
35	250		22·0	4·36	0·181	0·192		
36	250	2·0	18·5	1·9	0·253	0·110	1·01 0·939 0·797 0·880 0·880 } átlag 0·901	1·21 1·11 1·07 0·958 1·15 } átlag 1·10
37	250		16·7	2·0	0·250	0·107		
38	250		19·1	3·66	0·196	0·167		
39	200		18·2	1·33	0·288	0·067		
40	250		17·4	3·25	0·201	0·162		



## 2. Táblázat.

Az ólomamalgam térfogata minden esetben  $17.5 \text{ cm}^3$ . A réznitrát oldattal érintkező felület nagysága  $9.5 \text{ cm}^2$ .

Sorszám	Amalg. koncentr. gat./lit.	A $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ oldat		Hőmér- seklet C°	Idő- tartam perc	A kísérlet végén ólom gr.		$10^4 \text{ G}$ ( $10^4 \text{ Pb gr/sec. cm}^2$ )	korrigált $10^4 \text{ G}$	
		térfogata $\text{cm}^3$	konc.-ja mol/lit.			az amal- gámban	a vizes oldatban			
41	0.05	500	0.10	20.0	5.75	0.105	0.072	0.218	} átlag 0.216	—
42				18.4	6.75	0.102	0.076	0.209		
43				20.5	7.17	0.087	0.092	0.224		
44	0.10	65	0.10	21.4	9	0.252	0.109	0.213	} átlag 0.213	—
45		500		19.6	5	0.299	0.062	0.216		
46		500		18.0	7.5	0.268	0.090	0.211		
47	0.70	500	0.10	25.6	11.33	2.432	0.097	0.150	} átlag 0.164	—
48				17.6	10.25	2.430	0.099	0.168		
49				19.4	9.66	2.423	0.096	0.175		
50	0.05	250	1.0	20.2	5.66	0.055	0.127	0.391	} átlag 0.438	0.669
51				20.0	3.66	0.096	0.085	0.402		0.557
52				18.7	3.66	0.100	0.080	0.383		0.503
53				17.6	2.1	0.125	0.055	0.463		0.546
54				19.5	2.5	0.107	0.074	0.513		0.652
55				23.0	2.78	0.111	0.069	0.461		0.555
56				20.5	2.36	0.121	0.061	0.450		0.550
57	0.10	200	1.0	24.8	3.2	0.200	0.165	0.906	} átlag 0.888	1.21
58		200		24.7	2.4	0.215	0.140	1.02		1.29
59		250		21.6	2.66	0.234	0.127	0.836		1.02
60		250		22.0	2.66	0.214	0.143	0.942		1.19
61		250		21.6	2.2	0.231	0.131	1.04		1.21
62		250		18.4	2.0	0.260	0.095	0.830		0.988
63		250		20.7	3.33	0.219	0.145	0.766		0.974
64		250		22.0	4.36	0.181	0.192	0.772		1.10

jától függ, mert ennek nagysága szabja meg, hogy a felületen feleslegben levő ólomatomok milyen mennyisége kapja meg az időegységben a rézionoktól az oldódáshoz szükséges elektromos töltést.

Ezen feltevésünket megerősítették a II. táblázat 41—49. számú kísérletei. Ezen kísérletekben aránylag híg (0.10 molos)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot használtam s a higanyos ólomoldat koncentrációját tág határok közt változtattam. Amint látható, a kicserélődés sebességére semmi befolyással nem volt, ha a higanyos oldat koncentrációját 0.05-ről 0.1 grammatom/liter-re emeltem. További emeléskor (0.7 grammatom/liter-re) pedig nemcsak hogy nem nőtt a kicserélődés sebessége, hanem megfordítva, kissé csökkent. E csökkenés oka egyelőre ismeretlen. Az ólom tehát még a 0.05 grammatom/liter koncentráció mellett is feleslegben levőnek tekintendő s a kicserélődést még ez esetben is a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat koncentrációja irányítja. A  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatból ezen híg oldatok esetén nagy mennyiségeket használtam.

Ezen okból és mert a reakcióterén folyton friss oldat áramlott át, a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat koncentráció-csökkenését gyakorlatilag nem kell figyelembe vennünk.

Az I. táblázat 23.—40. kísérleteiből és a 2. ábrából azt látjuk, hogy  $G$  (korrigálatlan) értéke a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat koncentrációjának növelésével már nem emelkedik linearisan, hanem csak sokkal kisebb mértékben, sőt  $G$  értéke megszűnik emelkedni, midőn a réznitrát-koncentrációt 1 molról 2-re emeljük. Ezen körülmény szintén előrelátható volt.

Feltehető volt ugyanis, hogy azonos amalgámkoncentráció mellett a rézionkoncentrációt fokozatosan növelve az ólom oldódássebességében egy határértékhez jutunk, ami akkor következik be, midőn oly nagy már a rézionkoncentráció, hogy a vizes oldatba jutni akaró ólomatomok mindegyike hozzájuthat az oldódásához szükséges pozitív töltéshez.

Hogy ezen feltevést szintén megerősítsem, végeztem a II. táblázatba foglalt 50—64. számú kísérleteket, melyekből kiderül, hogy aránylag nagy  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -koncentráció mellett az amalgámkoncentrációt megfelelve  $G$  értékei is körülbelül fele akkorák lesznek.

Ezen megállapításból eredményeim mérlegelésére nézve szükségszerű következtetés vonható. Ha aránylag nagy rézionkoncentráció esetén a higanyos ólomoldat koncentrációja szabja meg az ólom oldódássebességét, akkor, mivel a kísérlet folyamán az Pb-koncentráció a higanyban folyton csökken, reprodukálható eredményeket az ólom oldódássebességére nézve csak úgy érünk el, ha a tényleg kapott  $G$  értékeket oly értelemben korrigáljuk, mintha az amalgámkoncentrációt a kísérlet folyamán állandó értéken tartottuk volna.<sup>1</sup>

A korrekciót a következő megfontolással számítottam:

Ha az amalgám kezdeti ólomkoncentrációját *egységnek választjuk* s a  $t$  idő alatt történő koncentrációcsökkenést  $x$ -szel jelöljük, akkor az amalgámkoncentráció időbeli változása a következőképp fejezhető ki:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x);$$

ez integrálva

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{1}{1-x}$$

hol  $k$  jelenti az amalgámkoncentráció csökkenésének *kezdeti sebességét* a kiindulási amalgámkoncentrációra, mint egységre vonatkoztatva;  $k$  tehát valódi tört, mely megmutatja, hogy az egész ólom mennyiségnek hányadrésze cserélődött volna ki az időegységben, ha az amalgám ólomkoncentrációja állandóan 1 maradt volna. Ha tehát  $k$  értékét a kísérlet időtartamával és a kiindulási Pb mennyiséggel szorozzuk, megkapjuk az oldatba ment ólom korrigált értékét oly hipotétikus körülményre vonatkoztatva, mintha az Pb koncentráció a kísérlet

<sup>1</sup> Kis rézionkoncentrációk esetén azért nem kellett az eredményeket a *rézionkoncentráció változásának megfelelően* hasonló értelemben korrigálnunk, mert a kísérlet folyamán nagy mennyiségű rézoldat áramlott át az amalgám felett s így annak koncentrációja a kísérlet folyamán praktice nem csökkent.

folyamán állandó értéken tartatott volna. Ezen korrigált Pb mennyiségből számítható  $G$  korrigált értéke.

Hogy milyen koncentrációtól kezdve jogosult a korrekció igénybevétele, annak éles határt szabni nem lehet. 0·10 grammatom/liter-es amalgámkoncentráció esetén 0·01-től mintegy 0·25 molos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  koncentrációig nyilván az eredeti, korrigálatlan értékek érvényesek, vagyis az Pb itt a kísérlet egész folyamán feleslegben levőnek tekintendő. Ezt igazolják a 41—49. kísérlet tanulságain kívül a számítások is, mert az alacsony rézkoncentrációkkal végzett kísérletek meglehetősen egybevágó és reprodukálható eredményei a korrekciószámítás alkalmazásával erősen divergáló eredményeket adnak. Ezt látszik igazolni a 2. ábra is, ahol az átlagok alapján feltüntetett nem korrigált értékek 0·25 molos koncentrációig csaknem egyenes vonalat képeznek. A grafikonon az eredeti értékek  $\odot$ -rel, a korrigáltak  $\times$ -tel vannak jelölve.

A viszonyok a 0·25 és 0·5 molos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oldatok alkalmazása esetén (14—27. kis.) bizonytalanok. E koncentrációviszonyok mellett ugyanis bizonyára úgy áll a dolog, hogy az oldatba menni akaró ólomatomok és kiválni akaró rézionok száma a határfelületen körülbelül egyenlő, tehát nem lehet szó egyiknek lényeges feleslegéről sem. A kicserélődés folyamán azonban a higanyos ólomoldat koncentrációja eszkennvén (a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldaté praktice változatlan), a kísérlet előhaladásával a rézionkoncentráció relatív túlsúlyra jut. Ha meg lehetne határozni, hogy hol van az a határ, melynél ez bekövetkezik — sajnos, a kísérleti nehézségek miatt erre gondolni nem lehet — akkor ettől az időponttól volna indokolt a korrekció alkalmazása.

A már említett hibaforrásokon kívül valószínűleg ez az ok járult hozzá ahhoz, hogy a 0·25—0·5 mólus rézkoncentráció alkalmazásánál sokkal divergálóbb eredményeket kaptam, mint egyebütt. Ezek a divergenciák az átlagértékek számításával elmosódtak s a görbefutás alapján úgy látszik, hogy a 0·25 molos oldatnál a korrigálatlan, a 0·5 molos oldatnál pedig a korrigált értékek alapulvétele jogosultabb.

1 molos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -koncentráció esetén a 0·10 grammatom/liter-es Pb amalgámmal a kicserélődés sebessége maximumot ér el, amit a 2·0 molos eredménnyel való összehasonlítás igazol. A 2-molus eredmények kissé alacsonyabbak voltak a kísérleti hibák határain belül van.

Hogy 0·1 grammatom/liter-es amalgám esetén az 1·0 molos rézoldattal nyert korrigált értéket *telített amalgámra* vonatkoztathasunk, ezt  $\frac{C}{c}$ -vel kell szoroznunk, hol  $C$  az ólomra telített ólomamalgám,  $c$  pedig az általam alkalmazott ólomamalgám koncentrációját jelenti. Saját kísérletemben 20·5  $C^0$  mellett a telített ólomamalgám koncentrációját 0·986 grammatom/liter-nek találtam, míg Gróh 25·0  $C^0$  mellett 1·096 grammatom/litert talált. Linearis interpolációval ezekből az adatokból 22  $C^0$ -ra (1 molos kísérleteim átlagos hőmérsékletére) nézve  $C$  értékeül 1·023 gr. at./liter adódik ki, tehát lesz

$$G_{\max} = 1 \cdot 12 \cdot 10^{-4} \frac{1 \cdot 023}{0 \cdot 1} = 11 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

*Gróh* hasonló apparaturával, de a radioaktív indikáció módszerével nyert tájékoztató eredménye  $8.8 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  (korrigálatlanul  $7.7 \cdot 10^{-4}$ ). Tekintettel azokra a nehézségekre, melyekkel az ilyenféle kísérletek egybe vannak kötve, az egyezés a két eredmény közt kielégítőnek mondható. Ez arra mutat, hogy a fémek oldódássebességének meghatározására a *Gróh*-féle eljárást általánosabb formában használhatjuk, ha a szűk alkalmazhatósági határok közé szorított radioaktív indikációs módszer helyett, ahol ugyanazon fém sójának aktivált oldata szerepel, egy kisebb oldási tenziójú fém sóoldatát használjuk.

### Összefoglalás.

A *Gróh*-féle módszert a fémek oldódássebességének meghatározására oly formában próbáltam ki, hogy ugyanazon fém radioaktív izotóp sóoldata helyett kisebb oldási tenziójú fém sóoldatát használtam. Kísérleteket végeztem a higanyban oldott ólom oldódássebességének meghatározására oly módon, hogy ezt vizes  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldattal hoztam össze s a kicserélődést analízis útján mértem.

A koncentrációviszonyokat variálva kimutattam, hogy viszonylag alacsony réziónkoncentráció esetén a réziónkoncentráció, viszonylag nagy réziónkoncentráció esetén pedig az amalgám ólomkoncentrációja szabja meg az oldódás sebességét. Utóbbi esetben a közvetlenül talált értéket tehát olyképen kell korrigálnunk, mintha az ólomkoncentrációt a kísérlet tartama alatt állandó értéken tartottuk volna. A maximális oldódási sebességet 1 molos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldattal és 0.1 grammatom/literes ólomamalgámmal mérve s telített Pb amalgámra számítva  $11.4 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ -nek találtam. Ezen eredményt a *Gróh*-féle eredménnyel összehasonlítva azokat megegyezőknak kell tartanunk.

Sokkal szélesebb határok közt alkalmazhatóvá válik tehát az eljárás, ha a radioaktív indikáció helyett kisebb oldási tenziójú fém sóoldatát alkalmazzuk a fémek oldódási sebességének meghatározására.

\*

Kísérleteimet az *Állatorvosi Főiskola Chemiai Intézetében* végeztem *Gróh Gyula* dr. főiskolai nyilv. rendes tanár úr kezdeményezésére, kinek e helyen is köszönetemet fejezem ki tanácsaiért.

## Über die Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies.

Von *L. Auber*.

Zur Feststellung der Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies hat Herr Professor *Gróh* ein Verfahren ausgearbeitet<sup>1</sup> dessen Wesen darin besteht, dass man in einem entsprechenden Apparat über gewöhnlichen inaktiven Bleiamalgam eine, mit  $\text{ThB}(\text{NO}_3)_2$  aktivierte wässrige Bleinitrat-Lösung durchströmen lässt und aus der Aktivität des Bleiamalgams die Menge des in die Lösung überangenen Bleies feststellt.

<sup>1</sup> Zitiert im Text.

Dieses Verfahren habe ich so erprobt, dass ich statt der radioaktiven Bleinitrat-Lösung eine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  Lösung, d. h. die Lösung eines Metalles von geringerer Lösungstension verwendete.

Ich habe gefunden, dass bei relativ geringer Kupferkonzentration die Kupferionenkonzentration, bei relativ grosser Kupferkonzentration die Bleikonzentration des Amalgams die Geschwindigkeit der Auflösung bestimmt.

Zur Bestimmung des Wertes der maximalen Auflösungsgeschwindigkeit muss man also eine relativ konzentrierte Kupfernitratlösung verwenden und den unmittelbar gefundenen Wert derartig korrigieren, als wenn man während des Versuches die Bleikonzentration des Amalgams bei ständigem Werte gehalten hätte. Die maximale Auflösungsgeschwindigkeit habe ich mit einer 1 molaren Lösung von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und mit 0.1 grammatom/Liter Bleimalgam gemessen und auf gesättigtes Pb Amalgam umgerechnet als  $11.4 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  befunden.

Dieses Resultat stimmt ziemlich befriedigend mit demjenigen des Professor *Gróh* überein.

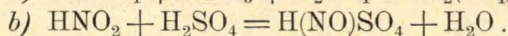
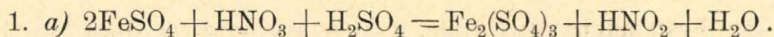
Das Verfahren ist daher in viel weiteren Kreisen anwendbar, wenn man anstatt radioaktiver Indikation zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit die Salzlösung eines Metalles mit geringerer Lösungstension verwendet.

## A nitrátok térfogatos meghatározása.<sup>1</sup>

*Dr. Szabellédy László-tól.*

*Desbassins de Richemont*<sup>2</sup> figyelte meg először, hogy a nitrogénmonoxid a ferro-sókkal színes vegyületeket alkot és ezt a reakciót a nitrát és nitrit kimutatására is alkalmazta. Ezen reakcióval később *Manchot* és *Huttner*<sup>3</sup> foglalkozott behatóan. *Clennell*<sup>4</sup> szerint a Caliche nitrátartalmának meghatározására alkalmazzák ezt a reakciót Chilében, de nem ad elég pontos eredményeket. A meghatározást *Bowman* és *Scott*<sup>5</sup> szerint célszerűen úgy végezhetjük, hogy a tömény kénsavban oldott nitráthoz csurgatjuk a kénsavas ferrosulfat-oldatot. *Maugé*<sup>6</sup> pedig éppen fordítva jár el és a tömény kénsavas ferrosulfat-oldathoz elegyíti a vizsgálandó nitrát-oldatot.

Hogyha valamely nitrát-sót tömény kénsavban oldunk, azután kis részletekben kénsavas ferrosulfat-oldattal elegyítjük, úgy amíg a nitrát feleslegben van, a reakciót a következő egyenlettel fejezhetjük ki:



<sup>1</sup> Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: *Dr. Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> Journ. de chim. med. (2), 1, 505 (1835).

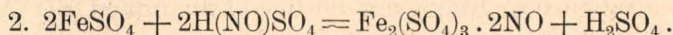
<sup>3</sup> Ann. der Chem. 372, 178 (1910).

<sup>4</sup> Engin. Mining Journ. 106, 660 (1919).

<sup>5</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 766 (1915).

<sup>6</sup> Ind. chim. 5, 255 (1919).

A ferrosulfat oxydálódik, a nitrát pedig nitritté redukálódik, amely a tömény kénsavval nitrosylkénsavvá egyesül. Mihelyt a nitrát utolsó részlete is nitritté redukálódott, a ferrosulfat-oldat legkisebb feleslege reagál a képződött nitrittel, ill. nitrosylkénsavval a következő egyenlet szerint:



Az így keletkezett új vegyület piros színe jelzi az 1. egyenlet szerint végbemenő reakció végpontját. Meg kell említenem, hogy a reakció első szakaszában a folyadék sárgászöldszínű, míg ha ugyanolyan töménységű kénsavas ferri- és nitrit-só oldatot készítünk, az világossárga.

A következő kísérletekhez  $^{n/10}$  kaliumnitrát-oldatot készítettem oly módon, hogy a kaliumnitrátot csekély mennyiségű vízben oldottam, majd tömény kénsavval elegyítettem a kívánt térfogat eléréséig. A  $^{n/10}$  ferrosulfat-oldatot 1 térf. tömény kénsav és 2 térf. víz elegyével készítettem. A kísérletek előtt a  $^{n/10}$  ferrosulfat-oldatból kristályos kaliumhydrocarbonattal kiűztem az oldott oxygent. A  $^{n/10}$  kaliumnitrát-oldatból lemerít részleteket először  $50 \text{ cm}^3$  tömény kénsavval elegyítettem, majd ugyanolyan módon eltávolítottam a folyadékból az oldott oxygént. A kísérletek eredményei a következők:

Lemért $^{n/10}\text{KNO}_3$ -oldat	Fogyott $^{n/10}\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -oldat	Különbség
15 $\text{cm}^3$	15.18 $\text{cm}^3$	0.18 $\text{cm}^3$
	15.21 "	0.21 "
	15.20 "	0.20 "
	Középérték 15.20 $\text{cm}^3$	Középérték 0.20 $\text{cm}^3$

A következő kísérletekhez ugyanazon oldott oxygentől mentes mérőoldatot használtam, azonban az  $50 \text{ cm}^3$ -nyi tömény kénsavas reakciós folyadékból nem űztem ki az oldott oxygént. A kísérletek eredményei a következők voltak:

Lemért $^{n/10}\text{KNO}_3$ -oldat	Fogyott $^{n/10}\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -oldat	Különbség
15 $\text{cm}^3$	15.70 $\text{cm}^3$	0.70 $\text{cm}^3$
	15.59 "	0.59 "
	15.68 "	0.68 "
	Középérték 15.66 $\text{cm}^3$	Középérték 0.66 $\text{cm}^3$

Amint a kísérletek eredményeiből látható, az oldott oxygen jelenléte zavarja a meghatározást, tehát el kell távolítani a titrálás előtt.

A nitrát meghatározásához a következők szükségesek:

1. *Kénsavas  $^{n/10}$  ferrosulfat-oldat.* A mérőoldatot úgy készítjük, hogy 28 g kristályos ferrosulfatot oldunk  $600 \text{ cm}^3$  vízben, amelyhez eleve  $10 \text{ cm}^3$  tömény kénsavat elegyítettünk. Ezután hűtés közben kis részletekben  $320 \text{ cm}^3$  tömény kénsavval elegyítjük, majd az oldat térfogatát vízzel 1 literre egészítjük ki. A mérő oldat titerét tiszta kaliumnitrattal állapítjuk meg. Erre a célra a kaliumnitrátból kb. 0.1 g-os részleteket pontosan lemérünk. (A mérőoldatból erre a

mennyiségre kb. 20 cm<sup>3</sup> fogy.) Miután a mérőoldatból az oldott oxygent kaliumhydrocarbonattal eltávolítottuk, az oldatot széndioxyd atmoszférában tartjuk el. Egyszerűség kedvéért közönséges üvegdugós lombikban is tarthatjuk a mérőoldatunkat, anélkül, hogy belőle az oldott oxygént kiűznénk. Ebben az esetben az oldott oxygen is részt vesz a reakcióban, de ez az eredményre nincsen befolyással, hiszen a mérőoldat kaliumnitrátra való beállítását hasonló módon végezzük. Természetesen ezen utóbbi eltartási mód mellett az oldat titere gyorsabban változik és gyorsabban kell ellenőrizni.

2. *Tömény kénsav.* A tömény kénsav nitrát és kénessav mentes legyen.

3. *Kaliumhydrocarbonat.* A kaliumhydrocarbonat apró kristályos legyen.

A szerző tapasztalata szerint a nitrát-sók titrálását a legcélszerűbb a következő módon végezni:

Az elporított sóból 0·05—0·15 g-nyit (legfeljebb 0·1 g NO<sub>3</sub>'-nak megfelelő mennyiségben) 150 cm<sup>3</sup>-es főzőlombikba mérünk. Majd cseppentő üvegből 10—15 csepp dest. vizet cseppentünk a sóra, hogy átnedvesedjék, azután részletekben reáöntve elegyítjük 75 cm<sup>3</sup> tömény kénsavval. Ha a mérőoldatból 20 cm<sup>3</sup>-nél kevesebb fogy, akkor 50 cm<sup>3</sup> tömény kénsav is elegendő. Ezután kézi mérlegen lemérünk 1 g kaliumhydrocarbonatot és a folyadékba hintjük. A kaliumhydrocarbonat ne legyen poralakú, mert a gázfejlődés nagyon heves lesz, de kívánatos, hogy a kristályok nagy darabokból se álljanak, különben a kaliumhydrocarbonat oldódása sok időt vesz igénybe. A gázfejlődés ideje alatt a lombik tartalmát állandóan rázogatni kell, különben a kaliumhydrocarbonat kristályok a gázfejlődés által a folyadék felszínére lökve, ott úszkálnak és nem úzik ki az oldott oxygent. Miután a folyadék pezsgése megszűnt, a mérőoldatot csurgatjuk a folyadékba. Célszerű a lombikot minden 5—10 cm<sup>3</sup> mérőoldatnak a folyadékba csurgatása után, végül a titrálás befejezése előtt lehűteni. A folyadék eleinte színtelen, később sárgászöld, az átmeneti szín rózsaszínű; ha pár tized köbcentiméter mérőoldatot főlöszlegben alkalmazunk, a folyadék sötétvörös színt ölt.

Ha az átmeneti színt kényelmesen, amellet legpontosabban kívánjuk meghatározni, célszerű következőkép eljárni: a vizsgálandó sóból kb. ugyanolyan mennyiséget durván lemérve, megtitráljuk; azután pár szemecske kaliumnitrátot hintünk a folyadékba, majd összerázzuk. Az így előkészített folyadékot a pontos titrálásnál színösszehasonlításra használhatjuk. Ha a titrálás közben a folyadékot lehűtjük, az átmeneti szín élesebben figyelhető meg, ugyanis a meleg folyadék sárgászöld színe sokkal intenzívebb s emiatt a végreakció nehezebben látható. A titrálásokat lehetőleg nappali fényenél végezzük: ha mégis mesterséges világításnál kell dolgoznunk, színösszehasonlító oldatot alkalmazzunk és kék üvegű, fehérfényt árasztó villanykörte fényenél dolgozzunk.

A következő kísérletekhez alkalmazott <sup>n</sup>/<sub>10</sub> ferrosulfat-oldat titerét 0·09—0·1 g kaliumnitrátra állítottam be.

Lemért KNO <sub>3</sub> g	Fogyott mérőoldat cm <sup>3</sup>	Talált KNO <sub>3</sub> g	Különbség g	Különbség közéértéke g	Megjegyzés
0·0261	5·37	0·0272	+ 0·0011	} + 0·0010	A kísérleteknél a kálium-nitrát 50 cm <sup>3</sup> conc. kénsavban volt oldva
0·0192	3·92	0·0198	+ 0·0006		
0·0240	4·98	0·0252	+ 0·0012		
0·0497	10·00	0·0506	+ 0·0009	} + 0·0007	
0·0597	11·93	0·0603	+ 0·0006		
0·0542	10·84	0·0548	+ 0·0006		
0·0724	14·49	0·0733	+ 0·0009	} + 0·0004	
0·0740	14·67	0·0742	+ 0·0002		
0·0713	14·15	0·0715	+ 0·0002		
0·1170	23·05	0·1165	- 0·0005	} + 0·0000	
0·0989	19·63	0·0992	+ 0·0003		
0·0975	19·32	0·0977	+ 0·0002		
0·1428	28·16	0·1424	- 0·0004	} - 0·0005	Ezeknél a kísérleteknél a káliumnitrát 75 cm <sup>3</sup> conc. kénsavban volt oldva
0·1445	28·43	0·1437	- 0·0007		
0·1474	29·07	0·1470	- 0·0004		

A fennebbi kísérletek adatai szerint a nitrátok titrálásánál a következő javító számokat kell alkalmaznunk:

Fogyott mérőoldat	Javító szám
1 cm <sup>3</sup> = 0·0031 g NO <sub>3</sub> '	mg NO <sub>3</sub> '
5 cm <sup>3</sup>	- 0·6 mg
10 "	- 0·4 "
15 "	- 0·2 "
20 "	+ 0·0 "
25 "	+ 0·2 "
30 "	+ 0·4 "

Kísérleteket végeztem arra vonatkozólag is, hogy különböző anionok a nitrátok meghatározását milyen mértékben befolyásolják. Erre a célra kaliumnitrátot változó mennyiségű idegen sóval elegyítettem. A kísérletek eredményei a következő oldalon levő táblázatban vannak feltüntetve.

Sulfát, fosfát, borat és perchlorat a nitrát-meghatározást tehát nem zavarják. A vizsgálandó anyagot ebben az esetben is finom porrá dörzsöljük, néhány csepp dest. vízzel átnedvesítjük és ezután tömény kénsavban oldjuk. Ha a vizsgált só kristályvizet tartalmaz, oldáskor a kénsav felmelegszik. Ebben az esetben célszerű a folyadékot lehűteni és csak azután a kaliumhydrocarbonatot beleszórni, különben a széndioxid nagyon hevesen fejlődik.

Ha a sóelegy carbonatot, hydrocarbonatot vagy hydroxydot



tartalmaz, a sőt 5 cm<sup>3</sup> vízben oldjuk és egy csepp methylorange-oldatot (1:1000) téve hozzá, cseppenként 20%-os kénsavval elegyítjük savanyú kémhatásig. Ezután a széndioxydot melegítéssel kiűzzük, a folyadékot lehűtjük és 50—75 cm<sup>3</sup> tömény kénsavval elegyítjük. Egy gramm kaliumhydrocarbonat hozzáadása után előírás szerint a folyadékot megtitráljuk. Ha a carbonatot és hydrocarbonatot előzőleg nem semlegesítjük, a tömény kénsavban való oldáskor a heves gázfejlődés nitrátvesztést okozhat.

Idegen só g	Lemért KNO <sub>3</sub> g	Fogyott mérőoldat cm <sup>3</sup>	Talált KNO <sub>3</sub> g	Különbség g	Különbség közéértéke g
1 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0957	19·04	0·0963	+ 0·0006	} + 0·0003
2 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0952	18·89	0·0955	+ 0·0003	
3 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0950	18·79	0·0950	± 0·0000	
1 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0·0942	18·68	0·0944	+ 0·0002	} - 0·0001
2 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0·0970	19·15	0·0968	- 0·0002	
3 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0·0969	19·13	0·0967	- 0·0002	
1 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0945	18·76	0·0948	+ 0·0003	} - 0·0001
2 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0922	18·15	0·0918	- 0·0004	
3 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0·0938	18·52	0·0936	- 0·0002	
1 g 30%-os HClO <sub>4</sub> -old.	0·0996	19·62	0·0992	- 0·0004	} - 0·0001
2 g 30%-os HClO <sub>4</sub> -old.	0·0942	18·62	0·0941	- 0·0001	
3 g 30%-os HClO <sub>4</sub> -old.	0·0932	18·45	0·0933	+ 0·0001	
1 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0·0998	19·76	0·0999	+ 0·0001	} - 0·0001
2 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0·0982	19·35	0·0978	- 0·0004	
3 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0·0943	18·63	0·0942	- 0·0001	
1 g KOH	0·0999	19·72	0·0997	- 0·0002	} ± 0·0000
2 g KOH	0·0994	19·67	0·0994	± 0·0000	
3 g KOH	0·0938	18·58	0·0939	+ 0·0001	

Chlorid mellett a nitrátot közvetlenül a leírt módon nem lehet meghatározni. Egyrészt nitrát veszteség van, másrészt az átmeneti színt a sárgászöldből a sárgába, vörös helyett, nehéz megfigyelni. Chlorid mellett nitrátot következő módon határozhatjuk meg:

A 150 cm<sup>3</sup>-es főzőlombikban levő sóelegyet 15—20 csepp vízben, szükség esetén enyhe melegítéssel feloldjuk. Azután jól elporított ezüstsulfátból a sóelegy súlyának háromszorosát 5 cm<sup>3</sup> vízzel össze-rázzunk, az oldott sóelegyre ráöntjük és fél órára vízfürdőre tesszük. A csapadékos folyadékot néhányszor óvatosan össze-rázzuk. Ha a folyadék a víz elpárolgása következtében péppé sűrűsödne, néhány csepp vizet adunk hozzá. Fél óra múlva az elegyet lehűtjük, 75 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat adunk hozzá, ismét lehűtjük, azután előírás szerint

megtitráljuk. A titrálás befejezéséhez közeledvén, a mérőoldatot óvatosan elegyítjük a folyadékkal, hogy a csapadék lehetőleg a folyadék fenekén maradjon és az átmeneti szín megfigyelését ne nehezítse meg. Ajánlatos színösszehasonlító oldatot is alkalmazni.

(Folytatjuk.)

### Könyvismertetés.

*Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen.* G. N. Lewis és M. Randall; németre fordította és kiegészítette: O. Redlich; Wien, I. Springer. 1927. XX + 598 oldal.

A német szakirodalom régen nélkülözött olyan termodinamikát tárgyaló könyvet, amely anyagának kiválasztásában és összeállításában elsősorban a kémikusok igényeit és matematikai készségét tartja szem előtt. Lewis és Randall német fordításban most megjelent munkája ezt a hézagot kitölti, mivel a szerzők célja, mint azt a munka címe is elárulja, a kémiai egyensúlyok tulajdonságainak és meghatározásának ismertetése. A termodinamika három főtételein kívül csak azokat a fogalmakat és függvényeket tárgyalják, melyek az említett cél érdekében föltétlenül szükségesek.

A könyv előadási modora minimális matematikai ismereteket igényel, amennyiben a formális levezetésekben is főként azok fizikai tartalmát és jelentőségét igyekszik kidomborítani. A néhány definíciót és matematikai módszert tartalmazó bevezető fejezetek után az első két főtétele tárgyalása következik. A második főtétele a szerzők mindjárt legáltalánosabb alakjában, az entrópia segítségével ismertetik. Különösen hangsúlyozzák az irreverzibilitást, mint valamely zárt rendszer entrópiaváltozásának mértékét, ami más, inkább a reverzibilis folyamatok törvényeit, mint határtörvényt kiemelő definíciókkal szemben a lényeg kidomborításának javára válik. A következőkben a szerzők a napjainkban annyira fontossá vált oldatok törvényeinek szentelnek bő teret. Bevezetik és szabatosan definiálják a „szökési hajlam“ (Entweichungstendenz, escaping tendency), „az illékonyág“ (Flüchtigkeits, fugacity) és az „aktivitás“ fogalmait. Ezeket az eddigi irodalomban megtaláljuk, de mégsem általánosan elterjedt fogalmak, jóllehet különösen a számítások keresztülvitelénél nagyon jó szolgálatot tesznek. A könyv utolsó része az aktivitás, illetve a szabadenergia meghatározásának módszereivel foglalkozik s végül számszerűen közli az egyes elemek ionjainak és néhány vegyületének az eddigi irodalmi adatokból kiszámított szabadképződési energiáját. A fordító az 1923-ban kiadott angol eredeti óta megjelent újabb értekezéseket megjegyzésekben referálta, valamint az erős elektrolitok elméletét és az alacsony hőmérsékletű testek entrópiájára vonatkozó újabb vizsgálatokat egy-egy pótfejezetben ismertette.

A könyv mindazok számára értékes, akik gyakorlati termodinamikai számításokra való készséget kívánnak elsajátítani, különösen, ha a német irodalomtól teljesen eltérő jelölésmódot és előjeli megállapodásokat már megszokták. Kár, hogy az ügyessen összeállított sok példa megoldásai nincsenek közölve.

Lengyel B.

### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1928. évi március hó 27-én tartott 226. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök az ülést megnyitja és felkéri *Földi Zoltán* dr.-t „A sulfosavesterek újabb reakciója“ c. előadásának megtartására. Előadó egy régebben (216. ülésen) bemutatott munkájának újabb eredményeit ismerteti (megjelenik a M. Ch. Folyóiratban). Hozzászóltak *Doby Géza* és *Pacsu Jenő*.

A második előadó *Jendrassik Aladár*, ki „Gyakorlati módszer salétromsav meghatározására ivóvízben“ címmel (megjelenik a M. Ch. Folyóiratban) a Winkler-féle módszer egy módosítását ismerteti, mely gyorsabb és pontosabb eredményeket szolgáltat, mint az eredeti módszer. *Ilosvay Lajos* kifogásolja, hogy az előadó a táblázatokban nitrogenpentoxidra számítja az eredményeket és nem nitrát-ionra, holott az utóbbi a helyes.

Miután más nem jelentkezett szólásra, elnök az ülést berekesztette.

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

## Technikai

### Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai kémiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalízis. Gázgyári nyers- és tüzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkemőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalízis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Kémiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Kémiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szereshetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetait is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Kémiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-kémiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

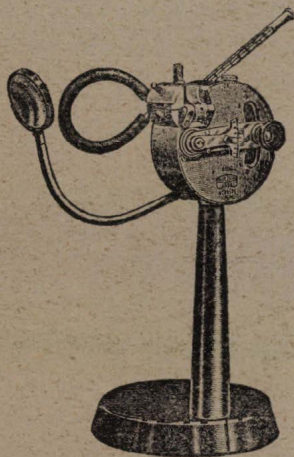
SCHWEITZ PÁL: *A minőségi kémiai analízis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára **6 pengő,** bolti ára **10 pengő.**

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája.* Kedvezményes ára **8 pengő,** bolti ára **12 pengő.**

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára **3 pengő 50 fillér,** bolti ára **6 pengő.**

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára **5 pengő,** bolti ára **8 pengő.**

CARL ZEISS  
JENA



# ZEISS REFRAKTOMETER

cukorgyárak és olajfinomítók részére.

Új tökéletesített típus forgatható,  
kettős prizma-kompensátorral.

Mindenféle cukorszirup, oldat, cefre, melasz stb., valamint a legkülönbözőbb növényi és ásványi kenőolajok, benzín, benzol, terpentin, paraffin, vaselin, spirítusz és sós-oldatok stb. **pontos és gyors vizsgálatához.**



Kimerítő, illusztrált katalogust, árajánlatot mindenféle műszerről, laboratóriumi felszerelésről bérmentve küld

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképvisellete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, IV.**

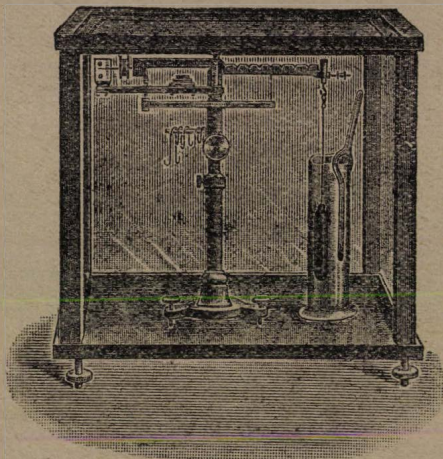
**Deák-tér 3.**

**Telefon: Teréz 244—77.**

**MIKROSKOPOK • SPEKTROSKOPOK**

CARL ZEISS  
JENA

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**SCHLAGER ANDOR**

**DROGUA, VEGYSZER ÉS ILLATSZER ÜZLETE**

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

**BUDAPEST,**

**I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.**

TELEFON: JÓZSEF 385—54.



**VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS PONTOSAN  
ESZKÖZÖLTETNEK !**

A BIBLIOGRAFIÁI  
KÖZPONTJÁRA

*Bibl. Kézirat*

# 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

1928. JÚNIUS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Lányi Béla</i> : Röntgensugarak és kristályszerkezet	89
<i>Dr. Szebellédy László</i> : A nitrátok térfogatos meghatározása	102
— Über die Bestimmung der Nitrate	103
<i>Gerő István</i> : Az asaronolaj összetételéről	103
Jelentés a szakosztály 227. üléséről	112

## MONDANIVALÓK.

A közelmúlt évek nehéz időket jelentettek a Magyar Chemiai Folyóirat számára. A tudományos munka jóformán szünetelt, a csekély előfizetési díjak elértéktelenedtek. Füzetek nagy késéssel jelenhettek meg s szokásos könyvmellékletünket évekre be kellett szüntetnünk.

A viszonyok javulásával késésünket pótoltuk, ez a füzet már szabályszerű időben jelenik meg s most már nincs akadályja annak, hogy füzetünket rendszeren eljuttassuk Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz. Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására — anyagi erőnket meghaladó áldozattal — megszereztük **Králik—Sass: Technikai Chemiai Vizsgálati Módszerek** című, 300 oldal terjedelmű munkáját s ezt, mint a borítéklap 3. oldalán olvasható, minimális pótdíjért juttatjuk el Tagtársainknak, előfizetőinknek.

Avval a kéréssel fordulunk most Tagtársainkhoz, előfizetőinkhöz, honorálják iparkodásunkat, támogassák Folyóiratunkat oly módon, hogy szerezzenek legalább egy-egy új előfizetőt és mielőbb küldjék be hátralékos tagdíjaikat. Minél több tagunk lesz, annál hamarabb fogjuk újra megindítani könyvmellékletünket.

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

### *Az előadások rendje:*

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

### **Munkatársainkhoz!**

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

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.**

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

Kéziratok és kefeleenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. JÚNIUS

6. FÜZET.

## Röntgensugarak és kristályszerkezet.

Lányi Bélá-tól.

### I. A röntgensugárzás és spektroszkópia.

#### 1. A röntgensugarak előállítása.

Röntgensugarak előállítása u. n. röntgensövekben<sup>1</sup> történik, melyeknek ma használatos fajtáit két csoportra osztjuk ú. m. *zárt*- és az evakuáló berendezés felé *nyitott* rendszerűekre. Előbbiek leforrasztott üvegedényből állanak, gyári üzemben készülnek, alkatrészeik elhasználódásával, vagy az üvegburkolat törésekor értéktelenné válnak. Utóbbiakat ügyes műszerész nehézség nélkül elkészíti, azonban az egész üzemidő alatt állandóan működő, magasfokú vákuumot előállító szivattyúval kell őket összekapcsolni. A szétszedhető csövek tömítésére piceint,<sup>2</sup> vagy a legmodernebb, gyárilag készült összerakható Phillips csöveknél gummi gyűrűt, és alumínium ötvözetet használunk.

Mindegyik csoport lehet külön külön 1. *ionos cső*, melyben a katódsugarak gázionok ütközése folytán keletkeznek, 2. *elektron cső*, melyben elektromos árammal (10—24 volt, 1—6 amp.) izzított wolfram-szál adja az elektronokat.

Mindkét csoportnál egyenirányított magasfeszültségű elektromos árammal<sup>3</sup> (10—50—100 K V) adunk az elektronoknak gyorsulást és az így mozgásba hozott elektront még a *cső belsejében* alkalmas helyre állított fémlemezre (u. n. antikatód) ütköztetjük. A keletkező röntgensugarakat szétszedhető csövekből piceinnel beragasztott alumínium ablakon, (0.03—0.01 m/m vastag, 0.25—0.5 cm<sup>2</sup> terület) vagy üvegcsőnél egyszerűen annak a falán juttatjuk ki a vizsgálandó térbe.

Gyorsuláson kívül az elektronoknak olyan irányú pályát kell befutniok, hogy főtömegükben az antikatódnak 2—5 m/m<sup>2</sup> nagyságú felületét (gyújtófelt) találják. Ion csöveknél ezért a katódoknak homorú

<sup>1</sup> Mark: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie u. Technik. — Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Verlag Springer 1923. — Becker: Metallröntgenrohre. Sammlung Vieweg. — Phillips gyári árjegyzék. — Grätz: Hdbuch d. Elektrizität u. Magnetismus. III. 903 és 983 lap. — Stähler: Arbeitsmethoden II. kötet, 2. fele.

<sup>2</sup> New York Hamburger Gummi Waaren Comp. Hamburg. Ismertette B. Walter: Ann. d. Physik, 1905. 18. kötet.

<sup>3</sup> Mark l. cit. I. fejezet. — Pogány—Pöschl—Zemplén: Az elektromosság gyakorlati alkalmazása. Term. tud. társulat kiadványa.

gömbfüveg alakot adunk, elektron csőnél pedig az izzó szálat henger alakú fémköpennyel vesszük körül.

Zárt ionos cső a gyakorlatból teljesen kiszorult, mert helyes működéséhez szükséges vákuum fentartása nehézkes,<sup>1</sup> míg nyitottat, főként olyan helyen, ahol lehetőleg tiszta monochromatikus sugárzásra van szükség, minden röntgenlaboratóriumban találhatunk. Működéséhez a ritkítás szabályozására való csapszerkezet<sup>2</sup> okvetlenül szükséges. A magas feszültségű áram egyenirányított legyen.

Elektron csövek közül mindkét típust használják. Zárt rendszerűeket a gyár evakuálja, (gáznyomás legalább is  $1.10^{-7}$  m/m Hg oszlop) működésükhöz egyenirányított magas feszültséget ajánlatos használnunk, mert különben a költséges cső idő előtt elromlik. Legmagasabb feszültségekig (200 KV, 5—6 MA) üzemben tarthatók, anélkül, hogy a vákuum elromlanék. A nyitott csövekhez tökéletes szivattyú berendezés szükséges, de a készüléket 30—50 KV-nál 10—15 MA intenzitású árammal egyenirányító berendezés nélkül is terhelhetjük, ezért ideiglenes dolgozáshoz aránylag csak kis méretű transzformátorra szorítkozva az egyenirányító berendezéshez szükséges drága szinchronmotort és kapcsoló asztalokat megtakaríthatjuk. Egyenirányított magas feszültséggel (30—40 KV) 40—50 MA-ra terhelve órákon át zavartalanul járnak. A már említett Phillips gyárnak kromnikkelacélból és üvegből készített szétszedhető csövei 90—180 KV feszültség és 30—10 MA terhelés felvételére készülnek.

A tönkrement izzószálnak, valamint az antikatódnak a kicserélése szétszedhető csöveknél könnyű, csupán 1—2 órányi munka.

Kristályszerkezetek vizsgálatára készített röntgencsövek órákon át dolgoznak 400—1500 wattnyi terheléssel. Ebből az energiából kb. 99.9%-nyi hővé alakuló részt erőtelen víz, vagy olaj hűtéssel kell elvezetnünk, nehogy tulságos felmelegedés a cső egyenetlen járását okozhassa.

## 2. Röntgensugár gerjesztésének elmélete.

Az antikatód atomjaiba ütköző elektronok sebessége általában  $0.6—2 \cdot 10^{10}$  cm sec<sup>-1</sup>, attól függően, hogy mekkora feszültségesés hatása alatt mozognak. Ilyen sebességű elektronoknak atomokba való ütközéseiből *Einstein-Bohr* energia equivalencia törvény értelmében  $1.10^{-8}—1.10^{-9}$  cm-nyi nagyságrendű hullámhosszal terjedő sugárzásnak kell keletkeznie. *Barkla*,<sup>3</sup> még *Laue*-nak a tranzverzális hullámmozgást bizonyító kísérletei előtt abszorpciós vizsgálatok alapján két csoportba osztotta a kisugárzott röntgenenergiát. Egyik rész az antikatód anyagi minőségére *jellemző sugárzás*, melyeket a későbbiekben ismertetett spektroszkópokkal egynéhány fajta, de mindig megszabott *monochromatikus* hullámhosszra bonthatunk, másik rész a folytonos, vagy fehér spektrum, (utóbbi elnevezés az optikai folytonos spektrum analógiájára vonatkozik) mely az antikatód anyagára alig

<sup>1</sup> Bauer ventill, vagy csillámos regeneráló szerkezet.

<sup>2</sup> Dushmann: Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik (Springer), Mark 1. cit. 87. lap.

<sup>3</sup> Barkla: Jahrb. f. Rad. u. Elektronik. 1911. 7. kötet 1. lap.



jellemző, de a röntgensövön dolgozó magasfeszültség által Einstein-Bohr törvénnyel pontosan megszabott rövidségű hullámhossztól az észlelhető leghosszabbakig valamennyi hullámhosszúságú sugárzást (polychromatikus fény) tartalmazza.

A fehér spektrum *mindig jelen van*, a jellemző sugárzás csak bizonyos, az antikatód anyagától függő u. n. „*gerjesztő feszültség*“ felett tűnik elő, amit eszközeinkkel úgy veszünk észre, hogy a fehér spektrum intenzitása ennél a hullámhossznál jelentékenyen megszokszorozódik (l. 4. ábra).

A mozgó elektron energiájának rovására keletkező monochromatikus vonalából összetett jellemző sugárzást, Bohr elmélete, mely épen ezeknek a vonalas színeképeknek szerkezete alapján is bizonyítható, következőképen magyarázza.

Az atomok belső elektron pályái különböző nivókban (belülről kifelé haladva K, L, M, N stb. névvel nevezett nivók) normálisan a maximális elektronszámot tartalmazzák. Röntgensugár emisszió csak is akkor állhat elő, ha e belső nivófelületek pályáin mozgó elektronok közül legalább egyet, vagy teljesen a végtelenbe távolítunk, vagy csupán az optikai sugárzásoknál szereplő pályák valamelyikére emelünk.

A legbelső u. n. K nivóból egy elektront a végtelenbe távolítva a K csoport egyensúlya megbomlik. Helyreállításához a kifelé fekvő nivók valamelyikéből kell elektronnak leesnie a K nivóba. Aszerint, amint a pótlás a legközelebbi L, vagy valamely más külső nivó egyikéből történik, más és más hullámhosszúságú csoportot alkotó sajátos sugárzás keletkezik, melyeket az illető antikatód anyagára jellemző K szériának,  $K_\alpha$  és  $K_\beta$  nevű hullámhosszkörzetbe tartozó *jellemző sugárzásnak* mondunk.

Az L nivó egyensúlya a K-ba leesett elektron hiánya miatt szintén megbomlik. Pótlás csak a még kívülebb fekvő elektron gyűrűkből (M, N, O) lehetséges, miáltal az L szériának  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  nevű hullámhosszkörzetbe tartozó monochromatikus jellemző sugárcsoportjai keletkeznek; előbbi megfontoláshoz hasonlóan gerjesztődnek az M, N... csoportok szériái is.

A  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  vonalcsoportok csak a finomabb spektroszkópokkal bonthatók fel még további vonalakra. Kristályszerkezeti vizsgálatokra a K szériát szoktuk használni, az  $\alpha$  és  $\beta$  vonalak hullámhosszának pedig külön-külön egyezményesen megállapított<sup>1</sup> átlagos értékeket veszünk.

Röntgen csövekben az antikatód atomjaiban folyik a leírt jelenség, ahol az atom nivóiban fekvő elektron kiemeléséhez szükséges energiát a magasfeszültség hatására mozgásba hozott katódsugár elektronjának mozgási energiája szolgáltatja. Alacsony feszültséggel (1–5 KV) táplált röntgensövényben a katódsugárnak kicsiny a mozgási energiája, tehát csak a külső elelektronpályák egyensúlyát tudja megzavarni, (N, M) ezért a fehérspektrumon belül ezekre a pályákra jellemző sugárzás keletkezik. A feszültség emelésével az ütköző elektron kinetikai energiája nő, mindig belsőbb és belsőbb nivók

<sup>1</sup> Jönsson : Ztsch. f. Phys. 1926. 36. kötet, 426. lap és Siegbahn l. cit. 97. lap.

egyensúlyát tudja megzavarni, úgy hogy végül a K sugárzást gerjesztő feszültségnél az összes többi lehetséges szériák már jelen vannak.

A fehérspektrum keletkezését a klasszikus ütközési elmélet az elektron sebességének gyors lefékezésével úgy magyarázza, hogy a mozgó elektron körül keletkező elektromágneses tér sztatikus térré alakul, az energia pedig, melyet a mozgó elektron elektromágneses tere képviselt, energia impulzusok alakjában mint polychromatikus röntgensugár terjed a térben.

### 3. A röntgensugárzás spektroszkópizálása.

A röntgensugárzást felfedezésének pillanatától sokan gondolták tranzverzális rezgéseknek, de igazolásul szolgáló interferenciás jelenségek előállítása kísérletileg megoldhatatlannak látszott. A várható igen rövid hullámhosszúságok miatt olyanféle rácsot, mely a rezgéseket Rowland féle optikai rácsok mintájára interferáltatni tudná, nem lehetett készíteni, így 1912-ig, míg Max v. Laue a kristályoknak már az 1850-es években Bravais által feltételezett rács szerkezetét nem ajánlotta interferenciás tünemények kimutatására, ez irányú lényeges haladás nem mutatkozott. Friedrich és Knipping, Münchenben, Sommerfeld-nek a laboratóriumában végezték el a kísérleti részt és sikerült a cinkszulfid kristály-részecskéi által elhajlított röntgensugárnyalábok nyomát fényérzékeny lemezen rögzíteni. Laue így egy csapásra igazolta a kristályoknak határozott törvények által felépített belső rácsszerkezetét és a röntgensugárzás tranzverzális hullám természetét.<sup>1</sup>

Erre az időre esik a két Bragg működése, akik Laue módszerét tovább fejlesztve, 1913-ban abszolút hosszúságban megadva a kőso stb. kristályok térrács távolságait, a röntgensugarak hullámhosszát határozták meg.<sup>2</sup>

A viszonyok egyszerűsítése céljából a Bragg-féle spektrográffal való dolgozást és az elérhető spektroszkópiai eredményeket ismertetjük először, míg a Laue féle vizsgálatokat későbbi fejezetekben tárgyaljuk. Ezáltal külön választjuk a tiszta spektroszkópiai módszert a rácsszerkezet felderítésére vonatkozó vizsgálatoktól, de már itt felhasználjuk a szerkezeti vizsgálatokból nyert u. n. rácsállandókat, hogy a hullámhosszúságot pontosan megadhassuk.

#### Bragg-féle „reflexiós“ törvény, mint a röntgenspektroszkópia alapelve.

Hibátlan kristályra essék ólomdiafragmákkal közelítőleg párhuzamossá tett röntgensugár nyaláb, akkor Bragg törvénye értelmében csak olyan  $\varphi$  szögek alatti beesésnél léphet ki a kristályból „reflektált“ röntgensugár, melynek sinusa, az atomrácsok távolsága ( $d$ ) és a hullámhossz ( $\lambda$ ) közötti összefüggés:

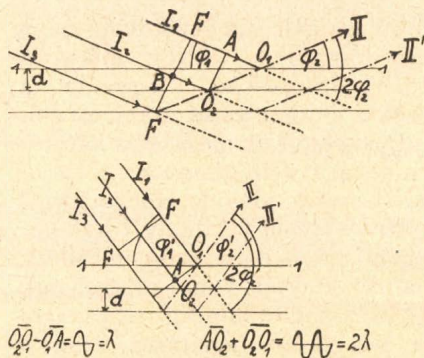
$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \varphi \quad \dots 1$$

<sup>1</sup> A felfedezésre vonatkozó gondolatok összefoglalását adja, Friedrich: Die Naturwissenschaften 1922. 16. évf. 364. lapján.

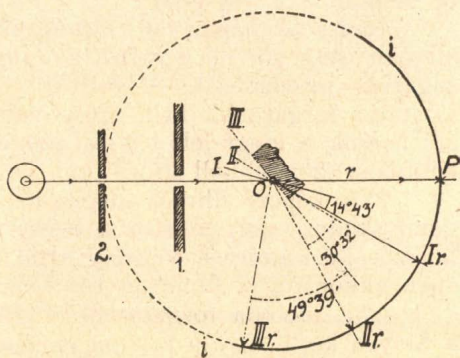
<sup>2</sup> Bragg W. H. and W. L. X Rays and Crystall Structure. G. Bell & Sons, Ltd. London. Németül egyes részek: Zeitsch. f. anorg. Chemie 1915. évf. 90. kötet.

egyenlettel fejezhető ki, ahol  $n = 1, 2, 3 \dots$  kis egész számokat, azaz a reflexió rendűségét jelenti. Az  $l$  egyenlet fizikai értelmét az 1. ábrából láthatjuk, mely szerint:

az I irányból jövő párhuzamos röntgensugárnyalábnak, melynek síkhullám frontja FF legyen, legnagyobb része áthalad az  $l$  jelölésű atomsíkon és csak nagyon kevés fog II irányba visszaverődni. Ugyanez áll a befelé haladó I sugárnyalábokra, a belső atomsíkokon. Az egyes csekély intenzitású reflektált sugárzásból csak akkor tevődik össze észrevehető intenzitású sugár, ha a különböző hálósíkokról származó hullámok interferencia jelenség következtében egymást erősítetik. Ez a jelenség pedig csak akkor következik be, ha az egyes atomrácsokon visszaverődő sugarak között, vagy éppen egy egész hullámhossznyi ( $\lambda$ ), vagy ennek a hullámhossznak egész számú többszöröseinek ( $n \cdot \lambda$ ) megfelelő útkülönbségek kialakulhatnak.



1. ábra.



2. ábra.

A beeső  $I_1$  sugár  $O_1$  pontnál ad II irányban nagyon csekély intenzitású reflektált sugarat, melyet az  $I_2$  sugárnak  $O_2$  pontjából II irányba haladó reflektált része erősít, mert  $AO_1$  és  $O_2 O_1$  között éppen  $\lambda$  hullámhossznak megfelelő  $\overline{O_2 O_1} - \overline{AO_1}$  útkülönbség alakulhat ki, ha az atomrács távolsága  $d$  és a beesési szög  $\varphi_1$ , ahonnan az útkülönbséget trigonometriai módon kiszámítva  $\lambda = 2d \cdot \sin \varphi_1$  összefüggés adódik. (1. ábra felső rajz.) Hasonló a helyzet  $I_2$  és  $I_3$  sugarak útkülönbségére  $\overline{FO_2} - \overline{BO_2}$ -re vonatkoztatva, ahonnan az következik, hogy  $O_1$ -ből II irányba haladó igen csekély intenzitású reflektált sugárzást erősíti az  $O_2$ -ből  $O_1$  felé haladó, ezt pedig erősíti F-ből  $O_2$ -felé haladó sugár s. i. t., végeredményben a sok egymás alatt fekvő atomsíkból II irányba erős reflektált sugár indul,  $\varphi_2$  kilépési szöggel. A spektrográf részének szélessége által határolt I sugárcsomóból így alakul ki közzeltítőleg ugyanolyan széles reflektált II sugárnyaláb.

1. ábra alsó rajza ugyanannak a hullámhossznak másodrendű reflexióját mutatja, előbbi rácsállandójú kristálylemezen.  $\varphi_1'$  beesési szög mellett  $\lambda$  hullámhosszúságra az útkülönbség  $\overline{AO_2} + \overline{O_2 O_1}$  egyenlő a felső rajzon  $\overline{O_2 O_1} - \overline{AO_1}$  távolság kétszeresével, azaz  $2\lambda = 2d \sin \varphi_1'$  egyenlettel fejezhető ki. Eredményül itt is II irányba haladó interferenciás sugarat kapunk,  $\varphi_2'$  kilépési szöggel. A rajz szerint  $\varphi_1 = 22^\circ 50'$  és  $\varphi_1' = 50^\circ$ .

A reflexió szót, ebben az esetben, az optikai visszaverődésből vett analogia gyanánt használjuk, mert valahányszor teljesül az a felétel, hogy az útkülönbség  $1, 2, 3 \dots$ -szerese  $\lambda$  értékének, akkor

$\varphi_1$  a beesési szög és  $\varphi_2$  a kilépési szög, melyeket a két sugár a reflektáló atomráccsal bezár, egymással egyenlők ( $\varphi_1 = \varphi_2$ ).

Braggék vizsgálataikat a 2. ábrán látható vázlatosan feltüntetett spektrográffal végezték. A jelentse a röntgenső antikatódját, melynek gyújtófoltjából 1, 2 ólom diafragmák ( $10 \times 0.1 \text{ m/m}$  nagyságú résekkel) közelítőleg párhuzamos sugár nyalábot határolnak el, mely pontosan a réssel párhuzamosan és tükröző lapjával pontosan a spektroszkóp forgási tengelyébe felállított kristályra esik.

Az interferencia útján keletkező reflektált sugarak észlelésére ii íven mozgó ionizációs kamrát, vagy az ii ívre feszített fényérzékeny filmet használunk.

A kristálylap forgási tengelye az ii ív középpontjába essék, és ugyanakkora  $r$  távolságban legyen a 2. diafragmától is, mert a Bragg féle „gyűjtő hatás”<sup>1</sup> következtében így mindig élesen kapjuk az ii ív mentén a 2. rés képét.

Ionizációs kamrával<sup>2</sup> a sugárzás által ionizált gáz vezetőképessége alapján ismerjük fel a reflektált sugarak irányát és tudjuk mérni a sugárzás intenzitását. A reflexiós törvény értelmében (1 egyenlet) a kristályt forgatnunk kell, hogy valamennyi hullámhossz számára előállhassuk a megfelelő beesési szöget, ugyanakkor az ionizációs kamrát kétszeres szöggel kell elfordítani, hogy a sugarat felfoghassuk. (2. ábra.)

Fényképező filmnél elegendő a kristálynak ide-oda forgatásáról gondoskodni, mert amikor a beeső sugárnak éppen valamely  $\lambda$  hullámhosszúságú részére a törvény által megszabott beesési szög előállott, épen akkor fog a filmen a rés képe, mint reflektált vonal megjelenni. Többszöri ide-oda forgatásnál a „reflektált” sugár mindig ugyanarra a helyre kerül, így a sok egymásután következő behatásra azon a helyen előhívás után fekete csíkot, *vonalat* kapunk a fényérzékeny rétegre, melynek hullámhossza  $n\lambda = 2d \sin \varphi$  egyenletből kiszámítható, ha ismerjük a későbbben közölt módszerekkel megállapítható atomráccstávolságot, lemérjük a reflexió szögét és egyuttal a reflexió rendűségét is megfigyeljük.

$d$  abszolút értékének tudása nélkül, egységül véve valamilyen kristály egyik lapjára vonatkozó ráccstávolságot, csakis a hullámhosszoknak erre vonatkoztatott relativ értéke volna meghatározható.

Bragg féle spektrográf legalkalmasabb úgy a jellemző, mint a fehér sugárzás tanulmányozására, melynek általános ismertetését a következő fejezet foglalja össze.

#### 4. A vonalas és fehér spektrum törvényszerűségei.

Kísérletekhez használjunk kalcit kristályt, hibátlan hasadási lappal és tükröztessük egymásután a különféle antikatódokról kiinduló sugárzást olyan módon, hogy addig emeljük a röntgen csőre eső feszültséget, amíg az anyagra jellemző legkeményebb sugárzás is megjelent. Exponáljuk a filmet készülékeink szerkezetétől függő ideig (5—10—25 perc) és mérjük ki szögfokokban a nyert résképek távol-

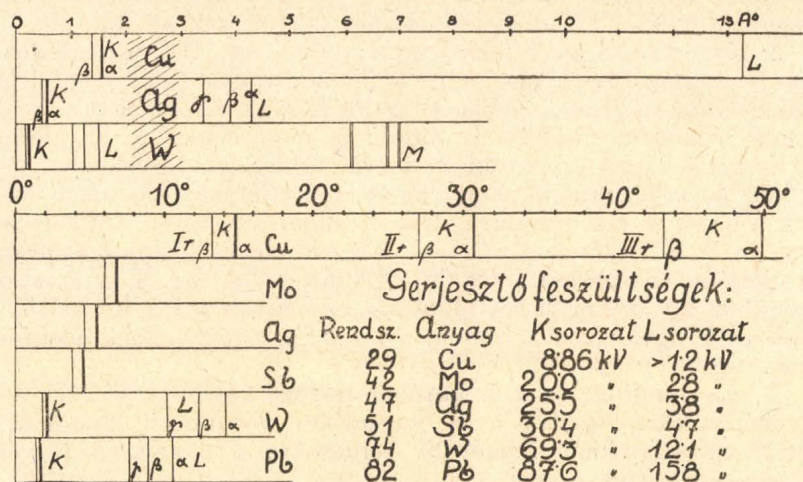
<sup>1</sup> Pogány Béla: A fény. Pantheon kiadás 1921. 299. lap.

<sup>2</sup> Wesselszky: A Rádióaktivitás. (Term. tud. társ. 1917.) 37. lap.

ságát, melyek egy-egy monochromatikus sugárnyaláb reflexiók képei lesznek. Minden antikatód sugárzásáról készítsünk külön filmet, melyeket egymás alá rakva, a harmadik ábrán rajzolt schéma szerinti képeket kapjuk.

Bragg féle spektrográfban kb.  $2 \times 2$  cm felületű kristályt szoktunk használni. A ráctávolság etalon értékül sokáig a kősó kristály kocka lapja szerepelt, melyet legelőször Braggék mértek ki, a későbbben közölt módszerek alapján. Ma a kevésbé romlandó kalcitnak hasadási lapját használjuk, melynek értékét a lehető legnagyobb gondossággal határozták meg.

$2 \text{ \AA}$ -nél nagyobb hullámhossznak vizsgálatára gipsz és szaccharóz kristályokat használnak, ekkor azonban a röntgensugarakat légritkított térben ( $0.01 \text{ m/m}$  Hg oszlop) kell a röntgenszó ablakából a kristályra és innen az ionizációs kamrába, vagy a fényérzékeny filmre vezetni, mert a nagy hullámhosszúságú sugárzást a levegő elnyeli. Ezek a sugarak azonban szerkezeti felderítéseknél éppen nagyfokú abszorpciójuk miatt ez idő szerint nem jutottak lényeges szerephez.



3. ábra.

A 3. ábra első három egymás alatti része Cu, Ag, W antikatód-ról nyerhető röntgenszeriák hullámhosszakban kifejezett elosztását mutatja. Rézre vonatkozólag a K széria ( $\alpha$  és  $\beta$  vonalcsoportok, melyek jó műszerekkel 2—2 vonalra bonthatók)  $1.5 \text{ \AA}$ , az L szériának egyetlen észlelhető vonala pedig  $13 \text{ \AA}$  hullámhosszkörzetbe esik. Az antikatód rendszámának növelésével úgy a K, mint az L szériák hullámhosszai csökkennek, Ag-nél  $0.5 \text{ \AA}$  és  $3.5 \text{ \AA}$  környékén vannak. Utóbbinál az L sorozatra jellemző, hármas vonalrendszert észlelhetjük, mely finom műszerekkel 18 vonalra bontható. W-nál a K sorozat hullámhossza  $0.2 \text{ \AA}$  egység környékén van, (4 vonalal) az L széria hármas vonalcsoportja  $1.3 \text{ \AA}$  körzetbe esik, (mely további 20 vonalat mutat) ezenkívül a magas rendszámú elemekre jellemző M csoport is észlelhető 6—7  $\text{ \AA}$ -nyi határok között 6 vonal alakjában.<sup>1</sup> A vékonyan árnyékolt területtől jobbra fekvő rezgéseket már a levegő erősen

<sup>1</sup> Az N sorozat vonalait ezidő szerint még csak a Bi, Th és U-on tudták megfigyelni, 10—13  $\text{ \AA}$ -nyi hullámhosszkörzetben.

abszorbeálja, úgy, hogy 3 Å-nál hosszabb hullámokat csak vákuum spektrográfban mérhetünk ki, 2–9 Å-ig gipszet, 7–14 Å-ig szaccharóz kristályt használva.

3. ábra többi része kalcit kristályról nyerhető reflexiókat mutatja, (atomrács távolsága  $d = 3.03 \cdot 10^{-8}$  cm)<sup>1</sup> *szögfokokban* kifejezve. Cu jelzésű film I., II., III. rendű K sorozat reflexióit tünteti fel, melyek úgy keletkeztek, hogy a 2. ábrán vázolt Bragg féle spektrográfban lévő kalcit kristályt egyenletes forgatással OP irányból O—III irányba és innen vissza OP irányba forgattuk, többször egymás után, 1°/sec. sebességgel kb. 20 pernyi időtartam alatt. A filmet előhívás után kiterítjük és kimérjük a vonalak távolságát szögfokokban, amikor a  $K\alpha$  vonalakra vonatkozólag kerekén I. rendben 14° 45', II. rendben 30° 40', III. rendben 49° 40' szögértékeket kapunk, ahonnan a Cu  $K\alpha$  sugárzás hullámhossza I. rendben  $1. \lambda = 2d \cdot \sin \varphi_1$ -ből 1.54 Å-nek, II. rendben  $2. \lambda = 2d \sin \varphi_2$ -ből szintén 1.54 Å-nek adódik, stb.

A réz reflexiói alatt fekvő rajzok Mo, Ag, Sb antikatódokról nyert K sugárzások képei, a rövidülő hullámhossznak megfelelően csökkenő szögeltérítéssel, míg a W és Pb K sugárzása mellett a levegőben már nem abszorbeálódó L sorozat is megjelenik. A 3. ábrának ezen második részéből, az oldalt fekvő táblázatot figyelembe véve, arra kell következtetnünk, hogy az elemek röntgenspektrumai alkalmasak jelenlétük bizonyítására. Réz és ólom ötvözetet antikatódnak használva, 9 KV feszültségnél csak a réz K vonalait kapjuk a spektrográf filmjére, 16 KV-nál a Cu K sugárzás mellett az ólom L szériáit is, végül 88 KV mellett a két előbbivel egyidőben a Pb K vonalait is megjelennek ugyanazon a filmen, a reflexiók törvényeknek megfelelő helyen.

A most említett és a 4. ábrához tartozó későbbi kísérletek eredményeképpen összefoglalva a K sugárzásra vonatkozó adatokat, a struktúr vizsgálatoknál felmerülő kérdésekre a következő törvényszerűségeket állítjuk össze:

1. A szériák hullámhosszai fordítva arányosak az antikatód-atomjának rendszámával,

2. A  $K\beta$  vonalak intenzitása kisebb mint a  $K\alpha$ -éi. 3. ábrán, ezért a  $\beta$  vonalat vékonyabban rajzoltuk mint az  $\alpha$ -t, holott a spektrográf mindkét vonalat egyforma vastagra ábrázolja, a rés nyílásának megfelelően.

3. A vonalak intenzitása erősödik, ha a gerjesztő feszültség fölött dolgozunk és pedig közelítőleg az

$$I = c(V - V_g)^{3/2}$$

egyenlettel kifejezhető összefüggés alapján, ahol I az intenzitás, V a röntgensövön dolgozó effektív;  $V_g$  a gerjesztő feszültség, c arányossági tényező, mely főként az észlelő készülék sajátosságaitól függ, tekintve, hogy a feszültséget mindig KV-ban mérjük.

4. Tiszta monochromatikus sugárzás csak úgy nyerhető, ha a röntgen fényt pontosan a helyes beesési szög értékével beállított

<sup>1</sup> Legujabb meghatározások szerint 18° C-on a valódi távolság:  $d = 3.02904 \pm 100 \cdot 10^{-8}$  cm, melyet a kristálynak a röntgensugárra vonatkoztatott törésmutatója miatt  $3.02864 \pm 100 \cdot 10^{-8}$  cm.-nek szokás számításba venni.

kristályról tükrözzük, és ezt a nyalábot a többitől diafragmával elkülönítjük. Szerkezeti vizsgálatokra szokásos és elegendő, a K széria sugárzásából, alkalmas szűrőkkel (I. I. 4.) az amúgy is kisebb intenzitású  $K\beta$  sugárzást annyira gyengíteni, hogy a fényérzékeny lemezen ne hagyjon nyomot. Ez a művelet azzal a hátránnyal jár, hogy a  $K\alpha$  sugárzás is kb.  $\frac{1}{3}$ -ára gyengül és ezért az expozíciós idő megháromszorozódik.

Bragg féle spektrográf ionizációs kamrával felszerelve, a fehér spektrum törvényszerűségeit is jól mutatja, mert a hullámhosszak folytonossága következtében, a forgatott kristály az egész folytonos spektrumnak megfelelően a kétszeres szögsebességgel forgatott ionizációs kamrában folytonosan ad ionizációs áramot, melynek intenzitását 10–10 szögpercenyi helyzetben egymásután leolvastva, a 4. rajzon látható áramerősség görbéket kapjuk, melyeknek egyes ordinátáit az illető tükrözési szöghöz tartozó reflektált hullámhossz intenzitásával arányosnak vesszük.

A fehér spektrum legfontosabb törvényei:

1. Einstein-Bohr törvényéből a röntgen csövön dolgozó effektív feszültségből az élesen elhatárolt legrövidebb hullámhossz

$$\lambda_{\min} = \frac{12.345}{V}$$

egyenletből számítható ki, ahol 12.345 a Plank-féle állandóból és az elektron tömegéből<sup>1</sup> nyert konstans, V az eff. feszültség KV-ban,  $\lambda_{\min}$  a legrövidebb hullámhossz Angström egységeiben ( $10^{-8}$  cm).

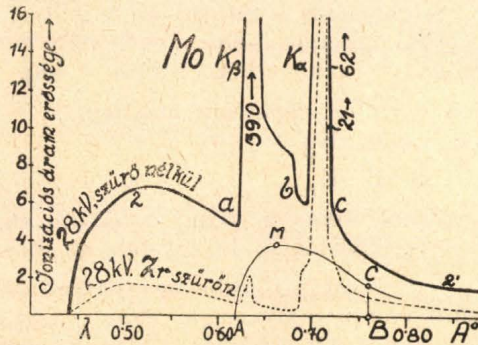
2. A fehér spektrum *összintenzitása* (mit a 4. ábrán az intenzitásgörbe és az abszcinza tengely metszéspontja, valamint a számbavehető leghosszabb hullámhosszhoz tartozó ordináta által bezárt A B C M A területtel mérünk):

egyenesen arányos az atomok rendszámával,  
és a használt feszültség négyzetével.

4. ábra a Mo antikatód sugárzásán mutatja az elmondottakat. A B C M A terület a fehér spektrum összintenzitása a gerjesztő feszültség alatt dolgozva. A-nál fekszik  $\lambda_{\min}$ , mint azt Bohr Einstein törvénye megszabja, ennek a hullámhossznak a *saját* intenzitása igen kicsiny. A hullámhosszak növekedésével az egyes saját intenzitások is maximumig (M pont) gyorsan nőnek, azután hosszú hullámok felé lassan csökkennek.

2,2' görbe 28 KV feszültséggel készült (20 KV a K széria gerjesztő feszültsége). A fehér spektrum legrövidebb hullámhossza

$$\lambda_{\min} = \frac{12.345}{28} = 0.44 \text{ \AA-nél kezdődik, intenzitása igen kicsiny.}$$



4. ábra.

<sup>1</sup> Pogány: l. cit. 240 és 313 után következő oldalak.

$0.52 \cdot 10^{-8}$  cm hullámhosszúságú sugaraknál fekszik a reflektált fehér-spektrum legnagyobb *saját* intenzitása, ahonnan a-ig folytonosan csökken. Innen a sugárzás intenzitása gyorsan erősödik, első maximumot  $\lambda_{\beta} = 0.62$  Å-nél éri el, ahonnan b-ig ismét gyengül, b-től gyors emelkedéssel a maximum a  $\lambda_{\alpha} = 0.70$  Å-nél található, ahonnan ismét gyors eséssel halad c-ig és itt bele olvad a fehér spektrumnak 2' felé eső csökkenő intenzitás görbéjébe.

Az ionizációs áram *tényleg* mértéke a töltő gázokra jutó sugárzás intenzitásának, de tekintetbe kell vennünk, hogy csak a reflexió útján nyert röntgenenergia mértékeül szolgál, míg a direkt sugárzásban jelenlévő intenzitás viszonyok mások lehetnek. Struktur vizsgálati szempontból ez a fontos körülmény abban nyilvánul, hogy úgy a filmen, mint az ionizációs kamrával észlelt intenzitások különféle antikatód anyagaira vonatkoztatva, közvetlenül nem hasonlíthatók össze.

Ionizációs kamrával mért telítési áramokat, a 4. ábrára vonatkozó kísérleti berendezésben a reflektált sugarak intenzitásának mértékéül elfogadva, a következő sorozatot kapjuk:

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. fehér spektrum maximuma              | $\lambda = 0.52$ Å ... 7  |
| 2. $M_0 K_{\beta}$                      | $\lambda = 0.62$ Å ... 39 |
| 3. $M_0 K_{\alpha}$                     | $\lambda = 0.70$ Å ... 62 |
| 4. a fehér spektrum hosszabb sugarai    | $\lambda = 0.84$ Å ... 2  |
| 5. 0.84-től az 1.0 Å-felé az intenzitás | ..... alig észlelhető.    |

A pontozott görbe ugyanazzal a spektroszkóppal készült, de olyan szűrő volt a diafragmák előtt, mely  $55$  mg/cm<sup>2</sup> Zr-t<sup>1</sup> tartalmazott. Ilyenkor a  $K_{\alpha}$  sugárzás 21.4 a  $K_{\beta}$  pedig 2 intenzitásra esik, tehát fényképező filmen, (melyet az ionizációs kamara helyére teszünk) a  $K_{\alpha}$  vonalat jól kiexponálhatjuk, a  $K_{\beta}$  pedig még alig hagy látható nyomot.

Grafikonból kitűnik, hogy a fehér sugárzást szűrővel sem sikerült teljesen eltüntetni, ezért a film mindig többé-kevésbé megszurkúl; ez a gyenge fátyol nem zavar, de azért helyes expozíciós idővel a viszonyokhoz képest lehetőleg ártalmatlanná tesszük.

#### 4. Az abszorpciós spektrum.

Különböző anyagokat (vékony fémlemez, kollódiummal fémoxid porból készült rétegek stb.) elegendő hosszúságú folytonos színeképet szolgáltató röntgenső és a spektroszkóp közé téve, azt észleljük, hogy az ionizációs kamrával mért intenzitások, általában minden hullámhosszra vonatkozólag gyengülnek. Ennek oka a szűrő réteg által elnyelt röntgenenergia veszteség, az u. n. folytonos abszorpció.

Az anyagnak másik tulajdonsága, az u. n. szelektív abszorpció, melynek következtében bizonyos jellemző hullámhosszakat a reá eső spektrumból csaknem teljesen elnyel. A 4. ábrához fűzött magyarázatban, ilyen tulajdonsága van a Zr-nak, mely a  $0.687 \cdot 10^{-8}$  cm körül

<sup>1</sup> Kollódium hártýára hintett ZrO<sub>2</sub>.



fekvő hullámhosszúságokat szelektíven abszorbeálja, ezáltal lehetővé teszi az aránylagosan intenzív  $M_0 K\beta$  sugárzás kiszűrését.

A szelektív abszorpció tüneténye magában a fényérzékeny filmnek a rétegében is előáll akkor, ha felvétel közben olyan feszültséget adunk a röntgensőnek, mely az ezüst, vagy bróm K sorozatának gerjesztő feszültségét meghaladja. A forgó kristállyal fotografált fehér spektrumban, (mely természetesen az antikatódnak valamelyik jellemző sugárzását is tartalmazhatja) az ezüst és bróm K sugárzásának megfelelő hullámhosszak ( $0.5 \text{ \AA}$  és  $1.0 \text{ \AA}$ ) is jelen vannak, ezeket a rezgéseket a fényérzékeny réteg Ag és Br atomjai a  $\lambda = 2d \sin \varphi$  egyenlet által megszabott helyek közelében erősebben abszorbeálják, mint e helyektől szomszédos területeken, az abszorbeált energia pedig fokozott brómezüst redukcióban jutván kifejezésre, előhívás után a filmen két fekete csíkot kapunk, az ezüstnek és a brómnak az *abszorpció határait*. Kalcit kristályt használva  $4^\circ 40'$ -nél az ezüstre,  $8^\circ 40'$ -nél a brómra jellemző fekete abszorpciós sávokat kapunk, melynek intenzitása a jelenlevő jellemző K sugárzás fotografiája mellett annak  $1/10$ -  $1/20$ -át teszi. Az elemek abszorpciós határa igen közel esik a  $K\beta$  jellemző sugárzás hullámhosszához.

Szelektív abszorpció nélküli anyagot szűrőnek használva, csak a lágyabb sugarakat (hosszabb hullámhossz) tudnók visszatartani, míg a keményebbek (rövidebb hullámhossz) folytonos abszorpció árán, de átjutnának az anyagon.

Szerkezeti vizsgálatokhoz szükséges monochromatizálásnál elvileg mindegy, hogy a  $K_\alpha$ , vagy a  $K_\beta$  sugárral dolgozunk-e, de a  $K_\beta$  úgy is gyengébb intenzitású, mint a  $K_\alpha$  (l. 4. ábrát) tehát, hogy az intenzívebb sugárzás hatását biztosíthassuk, a helyesen választott szűrőnek olyannak kell lennie, hogy a szelektív abszorpciója a rövidebb  $K_\beta$  hullámhossz körzetére essék, így az eleve intenzívebb  $K_\alpha$  sugárzást a spektroszkópban hasznosíthatjuk.

Atomfizikai szempontból fontos, hogy csak egy K abszorpciós határ van, ami azt jelenti, hogy pl. a K nivóban lévő két elektron bármelyikének leszakítási munkája ugyanakkora, mert az abszorpció határhoz tartozó rezgésszám (a Zr-nál tehát a  $0.687 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$  hullám rezgésszáma) a K elektromok leszakítási munkájához jellemző energiával equivalens.

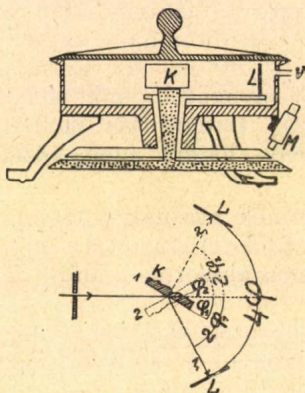
Nehéz elemeknél, míg a K nivóból az elektron kijut az optikai, vagy a vegyérték elektronpályára, 50—60 elektron abszorpciós munkája jön tekintetbe (az L, M, N... nivókban levők) ezért nehéz elemeknél az abszorpciós határ független attól, hogy az atom milyen vegyértékkal szerepel az elnyelő szűrőn. Könnyű elemeknél közelítőleg egyenlő is lehet a vegyérték elektronok és a nivókban lévő elektronok száma, ezért az abszorpciós határ más és máshol lesz aszerint, hogy a könnyű elem hány vegyértékkal szerepel az elnyelő szűrőn.

A chlor, foszfor stb. atomra Siegbahn-laboratóriumban mutatták ki az abszorpciós határ változását különféle vegyértékek jelenlétében.

## 5. A gyakorlatban használatos spektrográfok.

Bragg-készülékét Siegbahn<sup>1</sup> szerkesztette meg a lehető legtökéletesebben használható formára és pedig külön az igen kemény (rövid hullámhosszak felvételére pl. W K sugárzás) és külön a közép-keménytől a leglágyabb sugárzás kutatására.

A röntgencső ablakával közvetlenül légmentesen hozzá fekszik a vákuumot jól tartó kb. 40—50 cm átmérőjű fémedényhez, melynek fenekén átnyúló kettős kónuszon a K kristálytartó- és az L lemeztartó szerkezet egymástól függetlenül elmozdíthatók. Kiváló jó hibátlan kristályt kell használnunk, mely felvétel alatt nem mozog, hanem a várható reflexiók szögek alapján az alsó skálán lemérhető szöggel (10' pontosság) előre elfordítjuk, a lemeztartót pedig a várható reflexió irányába hozzuk, helyzetét a precíziós alsó skálán M mikroszkóppal olvassuk le (1"—2" pontosság) (5. ábrán 1—1<sub>1</sub> helyzet.) Expozició után anélkül, hogy a fedelet levessük, a kristályt 2 állásba fordítjuk, helyzetét 10' pontossággal leolvassuk, azután a lemeztartót szintén 2<sub>1</sub> helyzetbe fordítva állását leolvassuk és újra exponálunk. Ismerve a kristálynak és a lemeztartónak ( $\varphi_1 + \varphi_2$ ) és 4  $\varphi$ -vel jelölt szögeit, valamint ugyanarra a lemezre felvett két vonalnak (1 és 2 helyzetben felvett vonalak), a távolságát ( $0.003-5 \text{ m/m}$  pontosság) Bragg-képlete alapján kiszámítjuk a hullámhosszat. A két helyzetben felvett vonalak teljesen pontos



5. ábra.

szögbeállításnál fednék egymást; kísérletileg ez a körülmény nem fontos, úgyhogy a két vonal egymás mellett jelenik meg, tehát a korrekcióra kiszámításához a távolságuk lemérése szükséges.

A spektrográf teljesítőképességét a következő adatok mutassák:  $0.025 \text{ m/m}$ -széles résről kb. hasonló szélességű csíkokat kapunk, melyek a réz K sugárzásának környékén még  $0.0004 \cdot 10^{-8}$  cm hullámhossz különbségeknél két egymástól különálló vonal alakjában jelennek meg.

3—10  $\text{Å}$ -nyi hullámhosszak kimérésénél a röntgencső ablaka pár ezred  $\text{m/m}$  vastagságú celluloid hártya, vagy aranyfüst verő bőr legyen és a vákuum edényt  $0.01 \text{ m/m}$  Hg nyomásig kell v nyíláson át evakuálni.

A gyakorlatban használatos spektrográf a Seemann-féle,<sup>2</sup> melynek egyik fajtája a kristály lemezt majdnem érintő wolfrám-ékkal, a másik fajtája a kristály mögé helyezett réssel készített műszer.

Az ékspektrográf előnye a Siegbahn-Braggval szemben, hogy aránylag kis felületű,  $5-3 \text{ m/m}$  széles  $5-10 \text{ m/m}$  hosszúságú hibátlan kristály lapról is jó képeket ad, az ilyen kristály könnyebben található és aránytalanul olcsóbb.

<sup>1</sup> Siegbahn. l. c.

<sup>2</sup> Seemann: Phys. Zeitsch. 1917. 18. kötet 242. lap.

6. ábrán látható, hogy az ék és kristály közötti  $0.01-0.1 \text{ m/m}$ -es résen az antikatódról jövő sugárzás akadálytalanul halad a filmre és azt X-el jelölt helyen feketíti meg.

Ezt a sugár irányt nevezzük null vonalnak, innen mérjük ki a reflektált nyalábok szögeltéréseit.

A reflexióhoz szükséges beesési szöget, mely Bragg-törvényből adódik, úgy állítjuk elő, hogy az egész alaplemezre szilárdan felépített szerkezetet, az ék éle körül, (O tengely) lassan, alternatív mozgásban tartjuk. ( $1^\circ$ -os elfordulás másodpercenként). Ezáltal az összes lehetséges beesési szöghatárok előállnak és ahol éppen megfelelő hullámhosszúságú sugár reflektálhat, a felvevő filmen éles vonalat kapunk. Ugyanezt a beeső sugár irány változtatást sokkal nehezebben érhetnők el akkor,

ha a spektroszkóp maradna egy helyben és a röntgensöveget mozdítónk el O tengely körüli íven, hogy pl. a  $II_r$  reflexiót előállíthassuk.

Az ékrendszerű spektrográf kemény sugárzás vizsgálatánál a vonalak éles elhatárolását nem mutatja, ami által a szögfokokban való kimérés tudományos vizsgálatoknál bizonytalanná válik. Oka a sugárzásnak a kristály belső atomrácsaiból jövő zavaró reflexeiben keresendő.

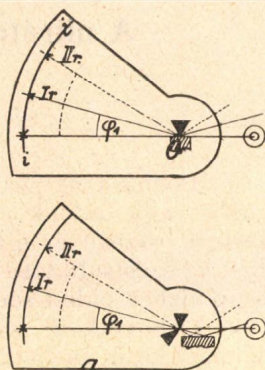
Seemann „réskamarája“ ezt a hátrányt kiküszöböli, de a módszer ekkor elveszíti a könnyen beszerezhető, olcsó kristály használatánál említett előnyöket. A réskamarában nagy nyílásszögű spektrum felvételére jól fejlett, kb.  $2 \times 2 \text{ cm}$  nagyságú kristály szükséges, melyet párhuzamosan állítunk fel a készülék forgási tengelyébe épített wolfrám réssel. ( $0.01-0.10 \text{ m/m}$  széles,  $2 \text{ cm}$  magas). 6. a) ábrán  $I_r$  sugarak rövidebb,  $II_r$  sugarak hosszabb hullámhossznak felelnek meg.

A készüléket ismét forgatni kell, hogy minden beesési szöget előállíthassunk. A rés csak azt a reflektált sugarat engedi be, mely a réstől számítva a kristály egyik pontján ugyanakkora szöget zár be a kristálylappal, mint amekkora szög az antikatódtól a kristály előbbi pontjáig húzott egyenes és a kristálylap között jelen van; ezért a filmre jutó reflexióban minden hullámhossznál a kristály más és más pontja fog szerepelni, tehát szükséges a kiterjedt jó kristály, hogy nagy beesési szöghatárok között készíthessünk vonalas színeképet.

Legkeményebb sugárzás vizsgálatára Seemann a Siegbahn-féle készülékekhez hasonló berendezést szerkesztett, mely ablakos kamara néven ismert.

A három fajta Seemann-készülék az alkatrészek átrendezésével közös a alapra szerelve a gyakorlat számára univerzális eszközzé válik; az alaplemezt evakuálható edénybe zárva, melyre a Siegbahn-készülékhez hasonlóan a röntgen cső is felerősíthető a hosszú hullámok vizsgálatára is alkalmas berendezést nyerünk.

Expozíciós idő úgy a Siegbahn, mint a Seemann-készülékekkel 20 perctől — 1—2 órahosszáig tarthat, függően a röntgen cső terhelésétől a rés szélességétől és a röntgen cső, rés, valamint a rés-fény-érzékeny réteg távolságától.



6. ábra.

## A nitrátok térfogatos meghatározása.

*Dr. Szebellédy László-tól.*

(Vége.)

Ha másként járunk el, a száraz sóelegyhez hintjük az ezüstsulfát port és úgy öntünk rá vizet, akkor a képződött ezüstchlorid cement-szerűen összeáll és nitrátot zár magába és alacsony értékeket kapunk. Ha az ezüstsulfátot a tömény kénsavban eleve oldjuk és a néhány csepp vízben oldott sóelegyre öntjük, szintén nitrátvesztéset találunk.

A következő kísérletekben a nitrát meghatározást 0·5–0·5 g kaliumchlorid mellett végeztem az ismertetett módon. A chlorid leválasztására egy-egy kísérletnél 1·5 g ezüstsulfátot alkalmaztam. A kísérletek eredményei a következők:

Lemért KNO <sub>3</sub> g	Fogyott mérőoldat cm <sup>3</sup>	Talált KNO <sub>3</sub> g	Különbség g	Különbség közéértéke g
0·0242	4·91	0·0248	+ 0·0006	} + 0·0009
0·0280	5·80	0·0293	+ 0·0013	
0·0248	5·07	0·0256	+ 0·0008	
0·0444	8·97	0·0454	+ 0·0010	} + 0·0005
0·0462	9·06	0·0458	– 0·0005	
0·0424	8·56	0·0433	+ 0·0009	
0·0954	18·79	0·0950	– 0·0004	} + 0·0000
0·0919	18·22	0·0921	+ 0·0002	
0·1011	20·06	0·1014	+ 0·0003	
0·1430	28·26	0·1429	– 0·0001	} – 0·0005
0·1427	28·14	0·1423	– 0·0004	
0·1482	29·10	0·1471	– 0·0011	

Bromidok mellett a nitrát-meghatározást ugyanúgy végezhetjük, mint a chloridok mellett. A kísérletek eredményei a következők:

KBr g	Lemért KNO <sub>3</sub> g	Fogyott mérőoldat cm <sup>3</sup>	Talált KNO <sub>3</sub> g	Különbség g
0·10	0·0970	19·11	0·0966	– 0·0004
0·25	0·0919	18·09	0·0915	– 0·0004
0·50	0·0974	19·13	0·0967	– 0·0007

Az ezüstbromid csapadékos folyadéknak tömény kénsavval való elegyítésekor a csapadék színe sárga lesz; kevés brom válik ugyanis szabaddá, amely a csapadék felületén absorbeálódik. A titrálás végén a csapadék ismét elhalványodik. Mint a kísérletek adataiból látható, a bromid valamelyes nitrátveszteséget okoz, úgyhogy ha egész pontosan akarunk titrálni, úgy a bromidot előbb el kell távolítani.

Jodid mellett nitrátot ezen a módon nem lehet meghatározni. Chlorát, bromát és jodát szintén zavarnak.

### Összefoglalás.

1. A nitrátok ferrosulfat-oldattal való titrálásánál a folyadékban oldott oxygen zavar és titrálás előtt széndioxyddal el kell távolítani.

2. A meghatározáshoz a mérőoldatot 0·09—0·1 g káliumnitrátra állítjuk be és a megadott javítószámokat alkalmazzuk.

3. Chlorid és bromid zavaró hatását ezüstsulfat alkalmazásával kiküszöbölhetjük.

\*

### Über die Bestimmung der Nitrate.

Es ist bekannt, dass wenn man zu einem in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem Nitrate eine schwefelsäurehaltige Ferrosulfatlösung in kleinen Anteilen zu fügt, wird das Ferrosulfat oxydiert, das Nitrat zu Nitrit reduziert und letzteres vereinigt sich mit der konzentrierten Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure. Sobald der letzte Anteil des Nitrates zu Nitrit reduziert ist, reagiert das überschüssige Ferrosulfat mit dem gebildeten Nitrit bezw. mit der Nitrosylschwefelsäure. Die durch die entstandene neue Verbindung verursachte Färbung zeigt den Endpunkt der ersten Reaktion an. Hierauf lässt sich eine Titrationsmethode gründen. Verfasser gibt eine genaue Arbeitsvorschrift für die massanalytische Bestimmung der Nitrate an. Bei der Bestimmung übt der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff eine störende Wirkung aus und muss vor der Titration durch Kohlendioxyd ausgetrieben werden. Die Massflüssigkeit soll auf 0·09—0·1 g Kaliumnitrat eingestellt werden; die angegebenen Verbesserungswerte sind zu berücksichtigen. Chlorid und Bromid können mittels Silbersulfat unschädlich gemacht werden.

Siehe Zeitschrift für anal. Chemie 73, 145. (1928).

(Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.)

L. Szebellédy.

## Az asaronolaj összetételéről.

Gerő István-tól.

Az illóolajok kémiajában a mult század utolsó évtizedéig a legnagyobb zavar uralkodott. A zavart a könnyen bomló, változó, nehezen kezelhető, rengeteg azonos empirikus képlettel bíró alkatrész okozta.

Wallach, Wagner, Bayer, Semler új irányba terelték az illóolajok kémiaját. Ezt lehetővé tették a terpenek kristályosodó származékai, melyek sokkal élesebb különbségeket mutattak és így sikerült sok, mindaddig különbözőnek tartott vegyület azonosságát megállapítani. Az illóolajokban foglalt vegyületek száma azáltal erősen lecsök-

kent és e jóval kevesebb számú terpen szerkezetének megállapítása már nem tartozott a leküzdhetetlen nehézségek közé.

A tulajdonképeni eredményes kutatás a *cymol* szerkezetének felderítésével kezdődött (1891). A terpenek tulnyomó része ezzé átalakítható, tehát meg volt a támpont, amelynek alapján hosszas munkával sikerült a legtöbb szerkezetét megállapítani.

Már az 1800-as évek első tizedeiben, de főleg az 50—70-es években igyekeztek a kutatók az illóolajokat alkotórészeikre szétválasztani. Ezen évtizedekben csaknem minden olajjal meg is próbálkoztak. E kísérleteket természetesen nem kísérhette siker, mert egy-egy illóolaj alkatrészének a helyes megállapítására sőt elválasztására kidolgozott módszerek nem voltak ismereteseek.

Az új eredményes kimutatásokkal kapcsolatban a régi megállapításokat nagyrésztben felülvizsgálták, azonban még ma is elég tekintélyes a kiegészítő vizsgálatra szoruló aetherikus olajok száma. Ezek közé tartozik az asaronolaj is, amelynek vizsgálatával 1888<sup>1</sup> óta senki sem foglalkozott.

Ebben az évben jelent meg *A. Pettersen* doktori értekezése, amelyben a *Schimmel et Co* által Németországban termelt növény gyökeréből vízgőzzel előállított olajjal foglalkozik.

Alábbi vizsgálataimat a Kolozsvár környékén vadon termő, ősszel gyűjtött, növény gyökeréből vízgőzpárlással nyert olajon végeztem. Ezt az asaronolajat az akkor még Kolozsvárt székelő Ferenc József tudományegyetem kémiai intézete gyűjtötte.

Régi tapasztalat, hogy a talaj és az éghajlati viszonyok hatással vannak a növényi anyagok képződésére. A menthaolajat például Európa és Ázsia minden mérsékelt égövi országában termelik, de mindenik más összetételű. Egyszerű analízissel megállapítható a gyűjtés helye. Az északolaszországi citromolajat a délolaszországitól kémiai elemzéssel szintén megkülönböztethetjük. Munkámnak így az is egyik célja volt, hogy megállapítsam vajjon az *Asarum Europeanum* különböző talaj és éghajlati viszonyok között azonos illóolajat termel-e.

*Pettersen* munkálkodásának eredményét a következőkben foglalom össze. Az általa vizsgált olaj fajsúlya 1.046, — 17 C<sup>0</sup>-on kenőcsállományú, de kristályosodása nem indul meg. Ha egy egész télen át hideg helyen áll az olaj, asaron kristályosodik ki. A sav-, phenol-, aldehyd-, keton-, ester- és alkohol reakciója negatív. Frakcionálással három részre különítette el. A legalacsonyabb frakció 170—190 C<sup>0</sup>-on a második 235—260 C<sup>0</sup>-on destillál át.

Az alacsonyabb frakció szénhidrogén, empirikus formulája C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Fajsúlya (12 C<sup>0</sup>-on mérve) 0.863. Könnyen mozgó, kissé sárgás folyadék, levendula-rosmarin szagot áraszt.

Bromot nem addicionált, mint substitúciós termék folyékony vegyületet alkotott. Beforrasztott üvegcsőben 250 C<sup>0</sup>-ra való melegítése után bromozta *Pettersen* és a dipenténtetrabromid 122 C<sup>0</sup>-on olvadó kristályait kapta. Sósavgázt vezetve a terpen jégecetes oldatába, azonban kristályos termék nem keletkezett. Az oldószer elpáro-

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1888) 1057. II.

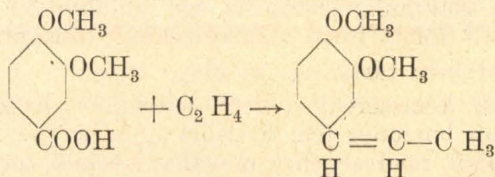
logtatása után kámforszagú, olajszerű anyagot nyert. E frakció jég-ecetes oldatából nátrium-nitrittel kristályos addíciós termék vált ki.

Sikertelen volt a salétromsavval való kezelés, mert terpinhydrátot a terpenből nem sikerült előállítania.

E vegyületet Pettersen *pinennek* tartotta. Tévedése nyilvánvaló, mert a pinen 156 C<sup>0</sup>-on forr, dibromidja szilárd, halogénsavat adicionál, terpinhydrát könnyen képződik belőle és végül nátriumnitrites reakciót nem ad. A pinen ugyan 250 C<sup>0</sup>-ra melegítve tényleg dipenténné lesz, de ma már tudjuk, hogy ez a terpenek egy stabilabb formája és a legtöbb terpen hevítve ezzé alakul át.

Mai ismereteink alapján e terpen nem lehetett más mint a *terpinen*. Csak a terpinen adja a ma ismert és azonosított terpenek közül a nátrium-nitrites reakciót, forrpointja 179—182 C<sup>0</sup>, folyékony bromvegyületet alkot, sósavat nem adicionál és 250 C<sup>0</sup>-ra melegítve dipenténné alakul át. A frakció magas fajsúlya is e feltevést támogatja, mert a terpinen a legnagyobb fajsúlyú az összes monociklusos terpenek között.

Az olaj főalkatrésze 247—258 C<sup>0</sup>-on forr. Fajsúlya 1.055, empirikus formulája C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Bromot részben adicionált, de kristályos vegyületet nem nyert Pettersen. Az oxymethyl meghatározás alapján két methoxy csoportot tételezett fel. Nátrium-nitrittel jégecetes oldatban egy N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> csoport lépett be. Oxydációs terméke a — 180 C<sup>0</sup>-on olvadó, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> formulával bíró — *verátrumsav* volt. Ha a verátrumsav carboxyl csoportja helyébe egy C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> formulájú telítetlen láncot helyezünk a methyleugenol strukturájához jutunk.



A főalkatrészt tehát *methyleugenol*-nak minősítette.

A 300 C<sup>0</sup> felett forró rész kékszerű olaj, amelyet nem sikerült tisztítania, mert a párlásnál bomlott. Valószínűleg asulén volt.

Az általam vizsgált olaj ilyen forrpointú szénhidrogént nem tartalmaz és alkatrészei között nincs methyleugenol.

Bár Pettersen értekezésében tévedések vannak és nekem sem sikerült minden alkatrész szerkezetét felderítenem, mégis megállapíthatom, hogy a két olaj nem volt azonos összetételű. Az *Asarum Europeum* is azon növények közé tartozik tehát, amelyek különböző talaj és éghajlati viszonyok között különböző illóolajat termelnek.

\*

Az általam vizsgált olajnak színe sötétbarna, szaga kellemes, terpentinhoz hasonló, íze csípős.

Az összes általánosan használt organikus oldószerekben jól oldódik, anélkül, hogy szilárd anyag kikristályosodna belőle.

Fajsúlya 20 C<sup>0</sup>-on mérve: 1.055.

A sav és phenolhydroxyl kimutatására végzett reakciók negatív eredményűek voltak.

Az aldehidek kinyerésére 50 g olaj 75 cm<sup>3</sup> alkoholos oldatába 12 g hydroxylaminechlorhydrát nátrium-carbonáttal közömbösített nagyon tömény vizes oldatát öntöttem és négy órán át vízfürdőn főztem. Két nap múlva az edény alján, apró, sárgásbarna kristályok voltak láthatók, amelyekből 2 g-nyi olajos, barna színű, tapadós kristálytömeget sikerült elkülönítenem. Olvadáspontja alkoholból többször átkristályosítva 138 C<sup>0</sup> volt.

A 100 C<sup>0</sup>-on szárított anyag analizisekor a következő adatok birtokába jutottam:

- I. 0.1431 g anyag adott 0.2978 g CO<sub>2</sub>-t és 0.0794 g vizet.  
 II. 0.1572 " " " 0.3268 " " " 0.0883 " "  
 0.1901 " " " 11.8 cm nitrogént (23 C<sup>0</sup> 747 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N képletre:

	talált:	számított:
I. C =	56.77%, H = 6.2 %	C = 56.87%
II. C =	56.70 " H = 6.28 "	H = 6.16 "
	N = 6.82 "	N = 6.63 "

A nyert vegyület aldoxim vagy ketoxim, mindkét esetben az eredeti alkatrészhez egy imid csoport kapcsolódott. Ecetsavanhidriddel való főzés után (aldoximek nitril-, ketoximek- ketonokká alakulnak), a pozitív nitrogén próba az aldehyd mellett bizonyított.

Tehát az asaronolaj tartalmaz egy aldehydét, amelynek azonosítása a „174 C<sup>0</sup> fölött forró alkatrészekből“ történt.

Ketonokat nem tartalmaz az olaj.

Alkoholok kémszerével a fém nátriumot használtam. Pár cm<sup>3</sup> szárított olajban borsónyi fém nátrium igen enyhe gázfejlődést okozott. Ezen alkohol, rendiségének megállapításánál, terciárnek bizonyult. Az olaj egy kisebb részletének széndisulfidos oldatába brómot cseppentettem (R)<sub>3</sub>CHO + Br<sub>2</sub> = (R)<sub>3</sub>CBr + HBr + O. A felszabaduló oxgygén kénsavvá oxydálta az oldószert, amelyet bárium reakciójával mutattam ki. Ezt a reakciót az asaronolaj 157—165 C<sup>0</sup> frakciója adja. Izolálása és azonosítása az alkohol jelentéktelen mennyisége miatt nem sikerült.

Esterek elszappanosítására az alkoholos kálilúg normális oldatát használtam. Egy órai vízfürdőn való forralás után visszamértem a lúgot és mennyiségét változatlanul találtam.

Kémiai reakciókkal tehát egy aldehyd és egy terciár alkohol jelenlétét mutattam ki.

Légritkított térben való fracionálással próbáltam az egyes alkatrészeket elválasztani egymástól, ami azonban tökéletesen nem sikerült. A fracionálásnak annyi eredménye mégis volt, hogy az alacsonyabb forrpontú alkatrészeket elválasztottam a magasabbaktól, miáltal az utóbbiakat a későbbben ismertetendő eljárással azonosíthattam.

A destillációt 20—22 mm nyomáson végeztem, eredményét az alábbi táblázatban adom.



Hőfok	Formulára	Számított		Talált	
		C%	H%	C%	H%
144	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	79.52	10.8	79.45	10.7
150	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	79.52	10.8	79.62	10.7
155	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O	80.—	10.9	79.97	10.8
157—159	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O	80.33	11.95	80.02	11.99
160—163	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	81.8	10.9	81.63	10.98
163—165	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O	83.28	11.67	83.63	11.5
174—176	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	74.22	9.27	74.15	9.22

Az egyes frakciók forrpointja igen közel esik egymáshoz (3—5 C°). Az alkatrészeket csakis olyan tökéletes légszivattyú segítségével lehetne elválasztani, amely hat-nyolc óráig, milliméter ingadozás nélkül ritkítaná a készüléket.

**A 144—155 C° 20 m/m frakció.**

Frissen párolva csaknem színtelen, levegőn állva pár óra múlva halványzöld színű lesz. Szaga igen kellemes, mentholhoz hasonló, de fűszeres.

Szilárd anyag huzamosabb hűtéssel sem válik ki belőle. Az összes organikus oldószerekkel már hidegen is keveredik.

Fajsúlya (20 C°-on mérve 0.889) után ítélve a monociklusos alkoholok csoportjába tartozik.

Analízise a következő adatokat szolgáltatatta:

- I. 0.1539 g anyag adott 0.4492 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1482 g vizet,
- II. 0.1670 " " " 0.4872 " " " 0.1597 " " "

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O képletre:

talált:	számított:
I. C = 79.62%, H = 10.77%	C = 79.51%
II. C = 79.58 " H = 10.70 "	H = 10.84 "

Újabb frakcionálás után a 150 C°-ig átdestilláló rész elemzési adatai:

- I. 0.1362 g anyag adott 0.3967 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1303 g vizet,
- II. 0.1532 " " " 0.4468 " " " 0.1471 " " "

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O képletre:

talált:	számított:
I. C = 79.45%, H = 10.69%	C = 79.51%
II. C = 79.56 " H = 10.75 "	H = 10.84 "

**A 150—154 C° forrpointú frakció:**

- I. 0.1611 g anyag adott 0.4718 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1540 g vizet,
- II. 0.1947 " " " 0.5708 " " " 0.1848 " " "

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O képletre:

talált:	számított:
I. C = 70.89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , H = 10.69 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	C = 80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
II. C = 79.97 „ H = 10.8 „	H = 10.3 „

A 144—155<sup>0</sup> frakció első részlete a C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O—,  
 „ „ „ „ második „ „ C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O képletnek felel meg.

Fajsúlyuk csaknem egyezett. A különbségek oly csekélyek, hogy eleinte a 157—165 C<sup>0</sup>-os frakció fertőzésének tartottam. Mikor azonban e frakció elemzési adatait is megállapítottam, láttam, hogy ez nem lehetséges, mert a 157—165 C<sup>0</sup>-os frakció hidrogénben sokkal dúsabb, holott éppen a 144—155 C<sup>0</sup>-os frakció második részlete a hidrogénben szegényebb.

További munkálkodásaim során e második frakciót elkülönítettem, de minden egyes reakciót ezzel is végrehajtottam. Az eredmény ugyanaz volt. Az a meggyőződés, hogy e két anyagot nem sikerült elválasztanom egymástól és talán az e frakcióval végzett kísérleteim sikertelenségét is ez okozta.

Az oxigén karakterének megállapítására pár g olajat a phenolés az alkoholok reakciójának vettem alá. Az eredmény negatív volt. Az oxymethyl meghatározás egy methoxy csoportot feltételezett, de az anyag nem egységes, mert a számított értéknek csak 83.8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-át találtam.

Feltételezve a C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, formulát, hogy az oxigén methylaether alakjában van jelen, a vegyület pedig fajsúlya után ítélve monociklusos: két kettős, vagy egy kettős- és egy diagonális kötésnek kell lennie a molekulában.

Az a kísérletem, hogy a kettős kötések addició útján megszüntessem és ezáltal szilárd halogén derivátumot nyerjek, amelyet már kristályosítással tisztíthatok, nem járt sikerrel. A halogénsavat nem addicionálta, szabad halogénnel pedig folyékony vegyületet képezett.

A frakció jégecetes (majd aetheres) oldatába erős hűtés közben, száraz sósavgázt vezettem. Igen kis része vett fel halogénsavat, de a képződött vegyület folyékony.

Bromhidrogénsavval szemben az olaj változatlan marad.

**Brom vegyület.** 5 g frakciót 10 cm<sup>3</sup> jégecetben oldottam és erős hűtés közben cseppenként 1.5 cm<sup>3</sup> brómot adtam hozzá, amelyet előbb egyenlő mennyiségű oldószerezrel kevertem. Már az első cseppektől megkékült, majd egészen megzöldült. Egy napi hideg helyen való tartás után sűrű fekete színű olaj vált ki. Vízgőzzel zöld színű olaj gyűlik a szedőbe, amely lassankint kétfelé válik. Az edény aljára gyűlő rész sötétebb. Egyik sem kristályosítható. Első feltevésem az volt, miután mindkettő adott halogén reakciót, hogy egy mono- és dibromid képződött. Ezért a kísérletet megismételtem nagyobb mennyiségű brómmal. Az eredmény nem változott, az oldószerez változtatásával sem (széndisulfid, majd amylalkohol és aether,<sup>1</sup> alkohol és aether keverék<sup>2</sup>).

<sup>1</sup> Ber. d. deutschen. chem. Ges. Berlin 32, 2302.

<sup>2</sup> Wallach: Terpene.

A többszöri előállításnál nyert mintegy 5 g bróm tartalmú olajat rázótülesérbe vittem és öt-hat izben forró vízzel rázogattam mindaddig, míg olaj már nem jött fel a víz színére, tehát csak a nehezebb fajsúlyú olaj maradt volna vissza. E tisztítási eljárás azonban nem bizonyult tökéletesnek.

A brómmeghatározás eredménye:

0.1631 g anyag adott 0.1713 g AgBr-t.

Talált: 4.46% Br.

Ha egy bróm lépett volna be: 3.2%

„ két „ „ „ „ 5.01% brómot tartalmazna.

Miután szilárd anyagot ezúton úgy sem nyertem volna, tisztításukat meg sem kíséreltem.

Itt tünt fel először e frakció tisztátalansága, mert mono- és dibromid egymás melletti képződése ki volt zárva, tekintve a bróm fölöslegét. Valószínű tehát, hogy két különböző vegyületből áll e frakció, amelyek közül az egyik bromvegyülete nehezebb, a másiké könnyebb a víznél. E föltevés mellett szól az is, hogy jodhydrogénsavval főzve a frakció egy kisebb részletét, majd vízgőzzel áthajtva a reakciós elegyet, a párlat szintén kétfelé vált.

Nitrosylchlorid<sup>1</sup> hatására elgyantásodik e methylaether, akár aethyl- akár amyl-nitrittel hajtom végre a reakciót.

E frakció néhány grammját, tömény salétromsav robbanásszerűen oxydálja, jégecettel hígítva pedig legyantásítja.

Az addiciós reakciókhoz hasonlóan, az oxydációs kísérletek sem jártak sikerrel, mert a termékek mind folyadékok voltak.

Elemzési adataikból következtetéseket levonni nem lehetett, mert az alapanyagoknak megfelelően az oxydációs termékek sem voltak egységes anyagok.

### 157—166 C<sup>o</sup> 20 m/m frakció.

Halványzöld színű, állás után sötétebb lesz. Szaga kellemes, terpentinhez hasonló. 3 C<sup>o</sup>-ra hűtve nem szilárdul meg és huzamosabb hűtéssel sem válik ki szilárd anyag. Organikus oldószerekkel már hidegen is keveredik. Fajsúlya: 0.965.

Elemzési adatai csaknem kétfokonyként változnak.

157—159<sup>o</sup> C. I. 0.1563 g anyag adott 0.4585 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1676 g vizet,  
II. 0.1452 „ „ „ 0.4266 „ „ „ 0.1570 „

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O képletre:

talált:	számított:
I. C = 80.02%, H = 11.99%	C = 80.38%
II. C = 80.15 „ H = 12.09 „	H = 11.96 „

160—163<sup>o</sup> C. I. 0.1784 g anyag adott 0.5336 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1752 g vizet,  
II. 0.1536 „ „ „ 0.4589 „ „ „ 0.1509 „

<sup>1</sup> A 245 (1888). A 109; 252 (1889).

$C_{15}H_{24}O$  képletre:

talált:		számított:	
I. C = 81.60%	H = 10.98%	C = 81.81%	
II. C = 81.50 "	H = 10.99 "	H = 10.90 "	

163—165° C. I. 0.1614 g anyag adott 0.4948 g  $CO_2$ -t és 0.1621 g vizet,

$C_{22}H_{37}O$  formulára:

talált:		számított:	
C = 83.63%		C = 83.28%	
H = 11.5 "		H = 11.67 "	

E frakció tehát keverék. Forráspontja és fajsúlya a sesquiterpenalkoholokénak felel meg. Nem lehetetlen azonban, hogy egy szénhidrogén is van a párlatban. Erre mutat a 163—165°-os párlat, melynek formulája közel esik a terpének összetételéhez (C = 88.23%, H = 11.77%), bár nyolcszoros frakcionálással sem nyertem kisebb oxigén tartalmú anyagot.

Az oxigén karakterének felderítése — kétséget kizáró módon — nem sikerült, mert fém nátriummal ugyan reagál a frakció és a terciärer alkoholokra jellemző reakciót adja (108. oldal), de acetyl csoport nem vihető be a molekulába, oxymethyl csoportot pedig csak nyomokban tartalmaz.

Bromot addicionál, de folyékony vegyületet alkot, egy része pedig a kémszer hatására eloxidálódik.

Oxydációs terméke egy sav (minimális termeléssel), melyet még analízisnek sem vethettem alá. O. p.-ja tisztátalan állapotban 140 C° volt. Később az asaronsav előállításakor egy keverési próbának határozta meg az olvadáspontját, amely változatlan maradt. A következő frakcióban lévő asaron fertőzése folytán került e párlatba, az oxymethyl nyomok is ettől származtak.

### 174 C° 20<sup>m</sup>/<sub>m</sub> fölött forró alkatrészek.

Sűrű, sötét, barna színű folyadék. Szaga kellemetlen, égett gumihoz hasonló. Már 10—12 C°-on kenőcs állományú, 3—4 C°-on pedig megszilárdul.

Fajsúlya: 1.085.

Az anyag nem egységes. A destillálás folyamán bomlást szenved. Ha párlás közben a hőmérséklet eléri a 180—182 C°-t, a forráspont esni kezd és e frakció főtömege 174—176 C°-on destillál át. E tünetényt bomlással nem tudtam magyarázni, mert az analízisek eredményei egyeztek.

I. a párlás előtt:

0.1552 g anyag adott 0.4211 g  $CO_2$ -t és 0.1311 g vizet,

II. a forráspont esése előtt:

0.1610 g anyag adott 0.4367 g  $CO_2$ -t és 0.1327 g vizet,

III. a forráspont esése után párolt részből:

0.1361 g anyag adott 0.3630 g  $CO_2$ -t és 0.1079 g vizet,

talált:		számított:	
C%	H%	C%	H%
I. 74.02,	9.45,	74.22,	9.27.
II. 74.15,	9.22,		
III. 74.46,	8.87,		

A párlást széndioxydos légkörben végrehajtva is megismétlődött a bomlás, ezért e frakció alkatrészeinek azonosítására más módszert használtam.

### 1. Az aldehyd alkatrésze.

Az asaronolaj 174° fölött forró részéből 25 g-t, 5 g jégcect, 60 cm<sup>3</sup> viz és 20 g nátrium-bisulfitból álló oldattal ráztam össze. A rázást, enyhe melegítés közben négy órán át folytattam, majd az elkülönülő bisulfit oldatot nedves szűrőpapíron megsűrtem. Ebből lúggal való telítés után, egy olajos anyag vált ki, amely kihűléskor megszilárdult és barna színű gyantás olvadékszerű anyaggá alakult. Forró vízből sárgaszínű pelyhekben kristályosodott, o. p.-ja 106 C° volt. Többszöri átkristályosítással (alkoholból) hófehér apró túalakú 114 C°-on olvadó kristályokat nyertem.

Annak megállapítására, hogy e vegyület azonos-e az előbb (110. oldal) talált aldoxym aldehyd-jével, e tiszta anyagból állítottam elő az oximet. Olvadáspontjuk egyezett, a keverési próba o. p.-ja változatlan maradt. Ezek szerint az olaj egyik alkatrésze egy C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> összetételű aldehyd.

Ezt bizonyítják elemzési adatai is:

- I. 0.1425 g anyag adott 0.3190 g CO<sub>2</sub>-t és 0.7850 g vizet,  
 II. 0.1641 " " " 0.3675 " " " 0.0939 " " "

talált:		számított:	
I. C = 61.15%	H = 6.23%	C = 61.22%	H = 6.12%
II. C = 61.09 "	H = 6.24 "		

Ha kiemelem az aldehyd csoportot, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>CHO, egy C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub> gyököt kapok. Az ebben lévő három oxygen atom aether karakterűnek bizonyult.

Oxymethyl meghatározás:

0.2644 g anyag adott 0.9406 g AgJ-t,

talált:		számított:	
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CHO képletre:			
OCH <sub>3</sub> = 47.01%		= 47.43%	

Egy benzol gyűrű három hydrogen atomját helyettesíti három oxymethyl csoport, egy hydrogen pedig a CHO gyök helyettesít. Ilyen összetételű, hasonló olvadáspontú vegyület az asarylaldehyd. Miután e vegyület intézetünkben rendelkezésemre állott, egy keverési próbának határoztam meg az olvadáspontját, amely 114 C° volt. Az asaronolaj aldehyd alkatrésze tehát *asarylaldehyd*.

Mint olajalkatrészt, a kálmos olajban, *Thoms* és *Bechstroem*<sup>1</sup> mutatták ki.

Az asarylaldehydtől megtisztított anyagon vízgőzt hajtottam keresztül. A párlat két részre különült el: egyik a vizen úszik, halványzöld, a másik az edény aljára gyűlve, barnás árnyalatú, sötétzöld folyadék. Elválasztva egymástól megelemeztem a párlatokat. Az eredmények azt mutatták, hogy a könnyebb, oxigénben szegényebb, fajsúlya éppen eléri az aromás anyagokét, a nehezebb párlat, oxigénben dúsabb, fajsúlya erősen meghaladja az aromás vegyületek alsó határértékét.

Feltevésém az volt, hogy a kisebb fajsúlyú párlat a 157–165° frakció visszamaradt része, amelybe fertőzősképen egy aromás anyag volt keveredve. Az aromás anyag képezné a nehezebb párlat főalkatrészt és fertőzve volt az előbbi frakció kisebb mennyiségével. E feltevésém az alábbi vizsgálat során be is bizonyult.

## 2. A 0.971 fajsúlyú vízgőzpárlat.

Higan folyó, halványzöld, a terpentín olajéhoz hasonló szagú folyadék. Elemzési adatai:

0.1531 g anyag adott 0.4299 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1442 g vizet,

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O képletre:

talált:	számított:
C = 76.60%	C = 76.80%
H = 10.53 „	H = 10.4 „

A párlat nem lehet egységes, mert adja az alkoholok reakcióit, de nem acetylezhető, oxymethyl csoportot pedig elég nagy mennyiségben tartalmaz:

0.3174 g anyag adott 0.1963 g AgJ-t.

Egy methoxyt feltételezve a molekulában:

talált:	számított:
8.18%,	24.8%

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin. 35, 3187 és 3195, (1902).

(Folytatjuk.)

## A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1928. évi április hó 24-én tartott 227. ülése.

Ezen az ülésen, melyen *Ilosvay Lajos* elnöklete alatt számos tagtársunk vett részt két előadó ismertette kutatómunkájának eredményeit. *Lakner Antal* „A rhodanecetsav néhány új alkohol- és phenol-estere“ címen több eddig ismeretlen vegyület előállításí módjáról és sajátosságairól beszélt. Nevezetes, hogy ezek a vegyületek kellemes szagúak és így a szintétikus illatanyagok megint néhányal szaporodtak.

*Schulek Elemér* a gyógyszer vizsgálat terén elért újabb sikeréről számolt be „Pajzsmirigy készítmények jódtartalmának meghatározása“ című előadásában. Ismertette a külföldi gyógyszerkönyvek idevonatkozó előírásait és a módszerekben rejlő hibákat, majd saját eljárásáról beszélt. Megvilágította a különbségeket és számszerű adatokkal igazolta az eljárás pontosságát, melynek nagy előnye még, hogy nagyon gyors.

*Dr. Plank Jenő.*

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására  
nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

**Technikai**

**Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja  
mindazokat a legjobban bevált chemiai mód-  
szereket, amelyek a technikai chemiában elő-  
fordulnak. A munka főbb fejezetei a követ-  
kezők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai  
vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers-  
és üzemanyagok és termékek vizsgálata.  
Gépkenőanyagok vizsgálata. Építőanya-  
gok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás  
körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acél-  
gyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek  
és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar  
Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben elő-  
fizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek,  
ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő  
50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre  
lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat elő-  
fizetői sorába, kedvezményes árban úgy sze-  
rezhetik be a könyvet, hogy **utólag az  
1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2  
pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.**  
Ez esetben természetesen megkapják a  
Folyóirat 1927-es füzetait is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem  
előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv  
kedvezményes ára **12 pengő**. A bolti ár  
**18 pengő**.

Társulatunk kiadásában megjelentek és  
még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-  
módszerek*. Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti  
ára **8 pengő**.

GSÉLL JÁNOS: *A szerves vegyületek minő-  
ségi és mennyiségi analizisének módszerei*.  
Kedvezményes ára **5 pengő**, bolti ára **8 pengő**.

SCHEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis  
módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgo-  
zásában. Kedvezményes ára **6 pengő**, bolti  
ára **10 pengő**.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai  
technológiája*. Kedvezményes ára **8 pengő**,  
bolti ára **12 pengő**.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Ked-  
vezményes ára **3 pengő 50 fillér**, bolti ára  
**6 pengő**.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati  
alkalmazásuk*. Kedvezményes ára **5 pengő**,  
bolti ára **8 pengő**.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Hosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**H ó m é r ő k  
B a r o m é t e r e k**

Jénei üveg-, berlini és meissenii  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel

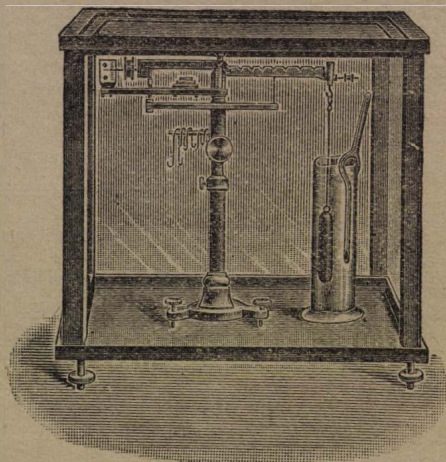
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

**Platinatárgyak cserélése  
K v a r c - e d é n y e k**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX., Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**

**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: J. 402—06.

Sürgöncím: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, precíziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselte

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.



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

1928. JÚLIUS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

BUDAPEST

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Dubovitz Hugó:</i> Mi a salan-vegyület? ... ..	113
— Was ist die Salan-Verbindung ... ..	115
<i>Gerő István:</i> Az asaronolaj összetételéről ... ..	115
— Über die Zusammensetzung des Asaronöles ... ..	119
<i>Burger József:</i> Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról ... ..	120
Jelentés a szakosztály 228. üléséről ... ..	112

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézirathoz melléklendő 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 kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobbzabású 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.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHWEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. JÚLIUS

7. FÜZET.

## Mi a salan-vegyület?

*Dr. Dubovitz Hugó-tól.*

Néhány év óta a piacon hol felbukkan, hol eltűnik egy „*Salan*“-nak nevezett házi fertőtlenítőszer, melyről forgalombahozója azt állítja, hogy „hatóanyaga a salan-vegyület“. Miután ilyen névű vegyület a kémiai szakirodalomban ismeretlen, az utóbbi négy év alatt több ízben megvizsgáltam a *Salan* néven forgalomba hozott szert, melyről a következőkben számolok be.

A *Salan* csomagolásán az áll, hogy az anyag szabadalmazva van, de a szabadalom száma nincs feltüntetve. A magyar szabadalmi bejelentések között kettő van, mely alatt ismertetett összetétellel egybevetve, alapját képezheti a *Salan* gyártásának: a 80.729 számú, melynek bejelentője *Simor* Vilmos kereskedő (1919. nov. 24) és a M. 7896 számú, bejelentője *Molnár* Imre vegyész (1924. jún. 23).

A 80.729 számú *Simor*-féle bejelentés azt állítja, hogy aldehid, glicerin és konyhasó oldata erős fertőtlenítőszer. Aldehid alatt valószínűleg formaldehidet ért, mert a többi aldehid fertőtlenítőhatása csekély. Hogy a formaldehid glicerin és sóoldat mellett is fertőtlenítő, az nem kétséges, másrészt a glicerin a formaldehid hatását nem javíthatja; a sóoldat is csak töményebb alakban fejthet ki hatást, míg az előírt hígításban nem. Nem kétséges az sem, hogy a konyhasó, formaldehid és glicerin nem hatnak egymásra, itt tehát a salan-vegyület fel nem lelhető, amit alábbi elemzéseim is igazolnak.

Az M. 7896 szám alatt bejelentett találmány szerint az anyag formaldehydnek és glicerinnek kondenzációs terméke, mely „aluminium-proteid“-kontakt hatására keletkezik s melyet tömény nátriumklorid-oldattal választ ki.

Igen valószínűtlen, hogy a formaldehid és a glicerin bármilyen formában is aldehidszerű vegyületté egyesüljön. Aldolszerű kondenzáció nem lehetséges, mert a glicerinnek nincsen aldehid-gyöke. Az egész szerves kémiai irodalmat átkutatva, mindössze két vegyületet találtam, mely glicerinből és formaldehidből keletkezik, ezekben azonban a formaldehid metilén-glikolként szerepel:  $H \cdot CHO + H_2O = H_2C(OH)_2$ , a keletkezett vegyületek a metilén-glikolnak és glicerinnek *éterei*, aldehid jellegük nincs és baktericid sajátságokkal nem bírnak.

Miután azonban az ügyes reklámozás folytán orvosi tudományos körökben is hallottam arról, hogy a Salan formaldehyd-glicerinkondenzációs termék, sőt a „Kísérletügyi Közlöny“-ben is olvashattunk erről, érdemesnek tartottam a szabadalmi bejelentés valószínűleg adatait exakt módon ellenőrizni. Az M. 7896 sz. szabadalmi bejelentés szerint az anyagot előállítottam. A leírásban az „aluminiumproteid“ készítése nincs ismertetve, ez nyilván nem bír fontossággal, különben szabadalmi törvényünk szerint a bejelentésben bent kellett volna lenni. Tojásfehérjét többféle módon (frissen készült aluminium-hidroxiddal, proteinnátriumból aluminiumsóval) alakítottam „aluminiumproteiddé“, 17 sr. 37·56<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os formaldehydoldathoz adtam 80 sr. 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os vegytiszta glicerint, 5 cm<sup>3</sup> „aluminiumproteid“-oldatot és szobahőfokon 12 percig állni hagytam, majd hozzá öntöttem 350 sr. konyhasónak vizes oldatát, mely 1320 g-t tett ki. A szabadalmi bejelentéssel ellentétben sem sókristályok nem váltak ki, sem a kondenzált vegyület kristályos alakban, csupán pelyhes, voluminos csapadék vált ki, mely fehérjének bizonyult és a só hatására csapódott ki. A leszűrt oldatot megvizsgáltam (az alább ismertetett módszerekkel) s a következő összetételének mutatkozott:

Fajsúly (15 <sup>0</sup> ).	1,2279
Szabad formaldehyd . . . . .	0,17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Kötött formaldehyd . . . . .	0,00 „
Glicerin . . . . .	5,59 „
Konyhasó, NaCl . . . . .	24,12 „
Összes anorg. maradék (hamu) . . . . .	24,31 „
Nitrogén (Kjeldahl) . . . . .	0,01 „
Protein (6.25 N) . . . . .	0,07 „
Aluminium: jelen van	
Szulfát: jelen van.	

Ezek az analitikai adatok kétségtelenül igazolják, hogy a formaldehyd és a glicerin között semmiféle vegyülés nem történik, a formaldehyd egész mennyisége ledesztillálható; a leírásban állított kondenzációs termék tehát nem keletkezik.

Hogy még egy független ítéletünk legyen, kérésünkre a „Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning Höchst“ is megvizsgálta a Molnár-féle szabadalmi bejelentés alapján készült terméket, teljesen azonos eredménnyel.

Ezek után a kereskedésből különböző időpontokban beszerzett Salan fertőtlenítő háziszert vizsgáltam meg. A vizsgálatot úgy végeztem, hogy a folyadék lemért mennyiségét felhígítva, a formaldehydet vízgőzzel ledesztilláltam és a párlatban azt különböző módszerekkel (hidrogénperoxidos, jodometriás és hexametiléntetraminos módszerrel) mértem.

Igy természetesen csak a szabad formaldehydet kaptam meg, mely érték azonos azzal, amit a hexametiléntetraminos módszerrel a nem desztillált oldat ad. A glicerint a formaldehydtől mentesített anyagból a bichromátos módon határoztam meg; külön próbából a formaldehydet kiüzve, a konyhasót határoztam meg. Jól egyező adataim átlaga a következő:

	1925. évi Salan	Régi csomagolási Salan, 1928.	Új csomagolási Salan, 1928.
Szín. . . . .	színtelen	színtelen	sárgásbarna
Fajsúly (15°). . . . .	1,1830	1,1898	1,1830
Szárazmaradék . . . . .	—	24,86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	24,31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hamu . . . . .	21,45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	22,98 "	22,32 "
Szabad formaldehyd . . . . .	3,27 "	3,26 "	3,77 "
Kötött " . . . . .	0,00 "	0,00 "	0,00 "
Szabad glicerín . . . . .	2,92 "	3,01 "	2,54 "
Kötött " . . . . .	0,00 "	0,00 "	0,00 "
Konyhasó, NaCl . . . . .	20,80 "	22,37 "	21,87 "
Nitrogén . . . . .	0,02 "	0,01 "	0,01 "
Alumínium . . . . .	0,00 "	0,00 "	0,00 "
Szerves festőanyag . . . . .	nincs	nincs	van

Fenti elemzési adatokból kitünik, hogy a „salan-vegyület“ még *mindig nem létezik* és hogy a salan ma is kb. 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> formaldehydet, 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> glicerint tartalmazó, kb. 23<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os sósvíz.

A teljesség kedvéért még közlöm, hogy szakvéleményem a szabadalmi bíróság elé kerülve, bejelentő, nyilván ennek hatása alatt, a szabadalmi bejelentést visszavonta.

\*

### Was ist die „Salan-Verbindung“?

Unter den Namen „Salan“ kommt seit einiger Zeit ein desinfizierendes Hausmittel in Verkehr, in welchem der wirkende Bestandteil angeblich die „Salan-Verbindung“ ist. Verfasser wies nach, dass das Hausmittel „Salan“ eine circa 22<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige wässrige Kochsalzlösung ist, welche ungefähr 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Formaldehyd und 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Glycerin enthält. Die angebliche „Salan-Verbindung“ existiert nicht.

Dr. Hugo Dubovitz.

### Az asaronolaj összetételéről.

Gerő István-tól.

(Vége.)

E munkálatok is alátámasztották feltevésemet, mert az előbbi frakció tartalmaz egy nem acetylezhető, de fém nátriummal és brómmal reagáló csoportot. A methoxy pedig a szennyezéstől származna.

A párlat csak egy kis része képes addícióra. 20 g frakció 80 cm<sup>3</sup> széndisulfidos oldatához erős hűtés közben egyenlő mennyiségű oldószer és brómkeverékét addig adagoltam cseppenként míg a zöld szín erősödni kezdett és a hidrogénbromid fejlődés megindult. Az oldószer porcellán-csészében elpárologtattam. Egy sűrű zöld színű olaj maradt vissza, amelynek kis része napokon át tartó hűtés közben megszilárdult. E szilárd rész alkoholból átkristályosítva 83°-on olvadó kristályokká vált. Elemzési adatai segítségével azonban formulát nem sikerült felállítanom. Később mikor a nehezebb párlatot brómoztam, ugyanezt az anyagot nyertem, de nagyobb mennyiségben és többszöri átkristályosítással o. p.-ja 86°-ra emelkedett. A rossz elemzési eredményeket tehát az anyag tisztátalansága okozta.

Mindkét anyag: *asarondibromid*<sup>1</sup> volt.

Oxidációs terméke egy nyersen 139<sup>o</sup>-on olvadó sav volt. Ennek azonosításával itt nem foglalkoztam, mert közben a nehezebb párlatból szilárd alkatrészt sikerült kikristályosítanom, amelyből e savat már nagyobb mennyiségben nyerhettem.

### 3. Az 1.035 fajsúlyú vízgőzpárlat.

Elemzési adatai:

0.1868 g anyag adott 0.5111 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1669 g vizet,

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> képletre:

talált:

C = 74.65<sup>o</sup>/<sub>o</sub>,

H = 10.0 „

számított:

C = 75. <sup>o</sup>/<sub>o</sub>

H = 9.61 „

A párlat 90 súlysúlyszázalékos alkohollal emulziószerűen keveredik és ezen oldatból heteken át tartó hűtés közben fehér kristályok válnak ki, amelyek *asaronnak* bizonyultak.

Az alkoholból többször átkristályosított vegyület elemzési adatai:

0.1438 g anyag adott 0.3642 g CO<sub>2</sub>-t és 0.1002 g vizet,

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> képletre:

talált:

C = 69.11<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

H = 7.80 „

számított:

C = 69.23<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

H = 7.69 „

Oxymethyl meghatározása:

0.2831 g anyag adott 0.9492 g AgJ-t,

talált:

OCH<sub>3</sub> = 44.30<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

számított:

= 44.71<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

A kikristályosított vegyület oxigén tartalma a visszamaradó olajénál jóval gazdagabb, úgyhogy ez tényleg csak az előbbi frakció fertőzése lehetett.

Brómot addicionál. A kísérletet az előbb említett módon széndisulfidos közegben hajtottam végre, 86<sup>o</sup>-on olvadó kristályos vegyületet nyertem, amely — keverési próbával ellenőrizve — *asarondibromid* volt.

Halogén meghatározása:

0.2856 g anyag adott 0.1983 g AgBr-t

talált:

43.3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>,

számított:

43.45<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

Oxidációs termékei<sup>2</sup>: asarylaldehyd és asaronsav is bizonyítják, hogy e frakció főalkatrésze az asaron.

### 4. Az asronolaj 174 C<sup>o</sup> fölötti forráspontú, vízgőzzel nem illó része.

Sűrű, fekete, kenőcs állományú anyag. Csaknem szagtalan, melegítve enyhe terpentinszagot áraszt. Ligroinban csak részben, a többi

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 17.1160 és 39.2420.

<sup>2</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 39, 1211. (1906).

organikus oldószerekben teljesen oldódik. Ezáltal két részre sikerült elkülönítenem.

**I. A ligrióban oldhatatlan rész** törékeny nem kristályosodó gyanta. Brómot nem adicionál. Oxidációs terméke, egy lúgban oldódó, savval kicsapódó gyanta.

A párlás előtt e ligrióban oldhatatlan rész nincs az olajban, valószínűleg a párlás alatt a magas hő hatására képződött.

**II. A ligrióban oldható rész** igen hasonló az előbbi vízgőz-párlathoz. Ha tovább hajtók rajta keresztül vízgőzt, ugyanaz az anyag gyülik a szedőbe. Hosszabb ideig (10—12 napig) folytatva a vízgőz-párlást, a visszamaradó rész ligrióban oldhatatlan gyantává lesz.

Egyenlő mennyiségű alkoholban oldva, hosszú ideig tartó hűtés hatására barna kristályos tömeg vált ki. Többszöri átkristályosítással (ugyancsak alkoholból) hófehér kristályos vegyületet nyertem, amelynek olvadáspontja  $99\text{ C}^0$  volt.

Elemzésével a következő adatok birtokába jutottam:

0.1572 g anyag adott 0.3981 g  $\text{CO}_2$ -t és 0.1067 g vizet,  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  képletre:

talált:	számított:
C = 69.08 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	C = 69.23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 7.61 „	H = 7.69 „

Oxymethyl meghatározás:

0.2504 g anyag adott 0.8440 g AgJ-t,

talált:	számított:
44.53 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	44. 71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Ezen adatok egy, három oxymethyl csoporttal bíró phenolaether összetételét mutatták. A százalékos értékek az asaronéval egyeztek, de olvadáspontja jóval magasabb volt, ez tehát nem lehetett.

Telítetlen kötés nincs a vegyületben (brómot nem adicionál).

Szerkezetét oxidációs termékével — a  $144\text{ C}^0$ -on olvadó — *asaron-savval* döntöttem el. Asaronsav csakis asaronból keletkezhetett, de miután olvadáspontja az asaront kizárja, ennek egy polimer alakja e vegyület. Molekulasúlyának meghatározása is ezt bizonyította.

I. 14 g urethánban 0.2094 g anyag  $0.19^0$  o. p. csökkenést okozott,  
 II. 15.3 „ „ 0.2651 „ „  $0.23^0$  „ „ „ „

$(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3)_2$  képletre:

talált:	számított:
I. 396,	416.
II. 385,	

A talált értékek a diasaron molekulasúlyát igen megközelítik. A párláskor megállapított elemzési adatok, a bomlás dacára azért nem változtak, mert a diasaron esett szét asaronná.

Ilyen dimer vegyületeket már régebben állítottak elő. *Tiemann*,<sup>1</sup> *Angeli* és *Mole*,<sup>2</sup> acetylchloriddal kezelve isoeugenolt, illetve isosafrolt. *Széki* professzor úr — többek között — a diasaront<sup>3</sup> is előállította.

<sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 24, 2870. (1891).

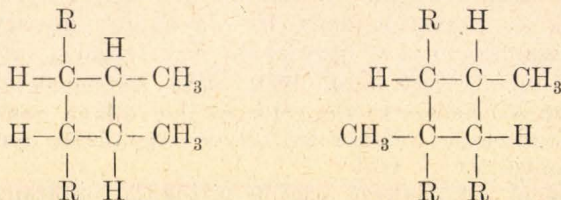
<sup>2</sup> Gazz. chim. Stal. 24[2]127.

<sup>3</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 39, 2422.

Olvadáspontja 100 C°. Külső tulajdonságaikra is eltérő a két diasaron. A természetes, puha, selyemfényű, igen könnyű kristályos anyag. A mesterséges élesebb, ridegebb, nem fénylő kristályokból áll. Keverékük olvadáspontja nem éles (90–92°).

Mindezek valószínűvé teszik a két vegyület különböző strukturáját.

Eddigi felfogás szerint a mesterséges dimer vegyületeknek két-féle szerkezetet tételtek fel, de bizonyítani egyiket sem sikerült.

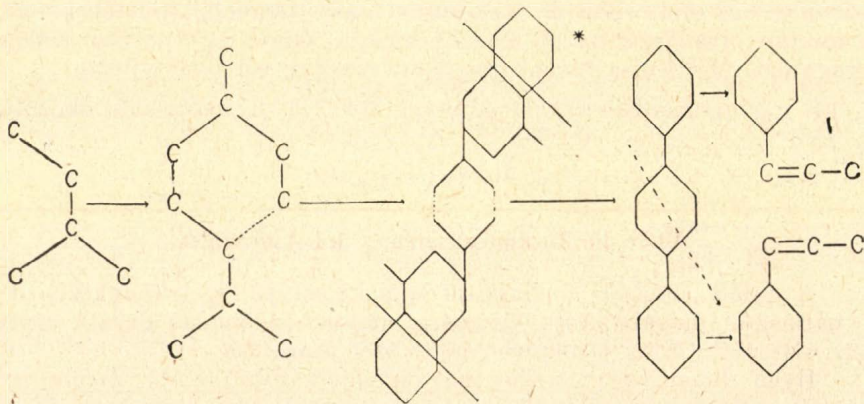


Semmi alapunk sincs arra, hogy a természet laboratóriumában készült diasaronnál a két formula valamelyikét feltételezzük.

A terpenek átmenetet képeznek az egyszerűbb szénhidrogénektől a magasabbrendű vegyületekig. A szénhidrogén volna a  $\beta$  methyl-divynil, az utóbbiak az allyl-, illetve propenyl láncú phenolaetherek.

Ha két  $\beta$  methyl-divynil polimerizálódik terpenné, az  $\alpha$   $\beta$ , és  $\beta'$  szénatomok képezik a jellemző isopropyl láncot. E lánc csak a szénatomok helyváltoztatásával alakulhatna át propenyl láncá.

Feleslegessé teszi e kissé erőszakolt magyarázatot a következő feltevés. A terpenek sesquiterpenekké polimerizálódnak, ezek viszont methoxy csoportok felvételével a fentemlített dimer vegyületekké alakulnak át. A dimer vegyületek alanti strukturájával már könnyen magyarázható a phenolaetherek allyl-, illetve propenyl láncának képződése:



Dimer vegyületet mindeddig csak szintétikusan állítottak elő, de ha feltevésem helyes, igen elterjedtnek kell lenniök a természetben. A kutatók azért nem találták az illóolajokban, mert a párlásnál



a megfelelő phenolaetherre esik szét. E feltevésem nem alaptalan. *De Varda*<sup>1</sup> anetholt három hónapig tartott napfényen, amelynek hatására alkoholból kristályosodó szilárd vegyületté alakult át. E vegyület az analízis során dianetholnak bizonyult, de nem volt azonos az ásványi savak hatására képződött dianethollal. Ha e photoanetholt lepárolta, párlatként anetholt nyert, anélkül, hogy bomlást jelző tüneteményeket észlelt volna.

Valószínűleg a természetes diasaron az egyetlen olyan dimer vegyület, amely a megfelelő phenolaether forráspontja felett 4—6 C<sup>0</sup>-al bomlik, a többiek már a forrponton, esetleg alacsonyabb hőfokon szétesnek. Ha az illóolajokat 0.05—0.08 m/m nyomás mellett párolnánk le — mikor is e vegyületek 100<sup>0</sup> alatt forrnának — föltétlenül nagyobb számú természetes dimer vegyület állana rendelkezésünkre. Nem lehetetlen azonban az sem, hogy egyáltalán nem párolhatók. E dimer vegyületek szerkezetének tisztázása talán, valamelyes bepilantást engedne a sesquiterpenek strukturájába.

\*

Az asaronolaj valamennyi alkatrészének pontos azonosítása még további vizsgálatokra szorul. Vizsgálataim jelentékenyen hozzájárultak az asaronolaj alkatrészeinek felderítéséhez. Megállapítottam az asarylaldehyd és a természetes diasaron — ezen olajban mindeddig ismeretlen — alkatrészek jelenlétét.

Frakcionált destillációval három részre sikerült elkülönítenem.

A legalacsonyabb 145—154 C<sup>0</sup>-on destillál át, főalkatrésze C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, empirikus formulájú methylaether.

A második frakció 155—163 C<sup>0</sup>-on forr. Egy sesquiterpenalkohol és valószínűleg egy sesquiterpen keveréke.

A 174 C<sup>0</sup> fölött forró alkatrészek: asarylaldehyd, asaron, továbbá egy a diasaron százalékos összetételével egyező, de szerkezetére nézve különböző dimer vegyület.

\*

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem I. számú vegytani intézetében készítettem. Hálás köszönetemet fejezem ki e helyen is méltóságos *Dr. Széki Tibor* egyetemi nyilvános rendes tanár úrnak, az intézet igazgatójának a rendelkezésemre bocsájtott ritka és értékes illóolajért, szíves támogatásáért és nagybecsű tanácsaiért, melyekkel munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

\*

### Über die Zusammensetzung des Asaronöles.

Aus den Wurzeln der Pflanze *Asarum europeum*, welche in der Umgebung von Kolozsvár wächst, kann mittels Wasserdampf-Destillation ein aetherisches Öl gewonnen werden, dessen Zusammensetzung untersucht wurde.

Unter 20 mm. Druck destilliert konnten fünf Fraktionen abgeschieden werden.

Der Hauptbestandteil des zwischen 144 und 150 °C siedenden Teiles entspricht der empirischen Formel C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Der Sauerstoff ist in der Molekel als Aether gebunden. Mit Halogensäuren verbindet sich nur ein Teil, freie Halogene bilden flüssige Verbindungen.

<sup>1</sup> G. 21. 183.

Die zweite Fraction (Sp. 155—163 C<sup>0</sup>) ist wahrscheinlich die Mischung eines Sesquiterpenalkohols mit einem Sesquiterpen, deren Siedepunkte gleich sind. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

Die Bestandteile der über 177<sup>0</sup> niedenden Fraction sind Asarylaldehyd und Asaron. Ausserdem ist noch eine kristallinische, bei 99<sup>0</sup> schmelzende Verbindung vorhanden, welche der empirischen Formel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> entspricht. Letztere zerfällt beim Destillieren in Asaron und wird von Oxydationsmitteln zu Asaronsäure oxydiert. Die perzentuelle Zusammensetzung der Verbindung ist mit der des Diasarons gleich ist aber mit diesem nicht identisch.

St. Gerő.

## Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról.

Burger József-től.

### I. Általános rész.

A burgonyagumó amilázának tulajdonságait megismerni nemcsak tudományos, hanem gyakorlati (mezőgazdasági, ipari) okoknál fogva is elsőrendű fontosságú. Pl. a burgonya lehűléstől beálló megédesedésének, valamint a kihajtáskor mutatkozó biokémiai változást azok a vizsgálatok világították meg, amelyekből kitűnt,<sup>1</sup> hogy a zimogénből a raktározás közben egyre több kész amiláz létesül.

Minthogy az amiláz a kihajtásnál ily fontos szerepet játszik, a gyakorlatra nézve is fontos — kivált az újabban oly sokat emlegetett „stimulálás“ miatt — hogy a burgonyagumó amilázára miképen hatnak a különböző elektrolitok, helyesebben ionok, továbbá, hogy mily mértékben változtatja meg a burgonyagumó amilázának működését a hidrogénion koncentrációjának változása.

Fenti okoknál fogva, *Doby* professzor úr ajánlatára, kísérleteket végeztem a burgonyagumó amilázával, hogy megállapíthassam p<sub>H</sub>-optimumát és néhány só-, illetőleg ionaktiválóját.

1. **A burgonyagumó amilázának sóaktiválói.** Igen fontos és bebizonyított szabály, hogy elektrolitmentes nyál- vagy pankreasz- (tehát állati) amiláz semmi hatást sem fejt ki. Ezt *Haehn* és *Schweigart*<sup>2</sup> a burgonyaamiláznál is tapasztalták, mert nekik sikerült dializissal szinte teljesen, dializissal és ultraszűrőssel tökéletesen hatástalanná tenni az amilázt. *Biedermann*<sup>3</sup> abszolút hatástalan amilázt kapott úgy, hogy nyálat üvegfalon adszorbeáltatott. Az enzimek tehát a sókkal eddig ismeretlen szerkezetű vegyületeket képeznek.<sup>4</sup> A különböző sóenzim komplexum affinitása és határfoka különböző, nem feltétlenül parallel. Ilyen értelemben létezik tehát ú. n. „profermentum“, zimogénje az amiláznak. *Wohlgemuth*<sup>5</sup> vizsgálta a NaCl hatását és azt tapasztalta, hogy a NaCl egyes amilázok hatását 4—25-szörösére emelheti. Az alsó hígítási határ kb. 0.001%, az optimum kb. 0.5% NaCl-nál van. Analóg hatottak K, NH<sub>4</sub>, Ba, Ca és Mg kloridok is, tehát a Cl ion specifikus hatása kézenfekvő. Hasonló, de tetemesen gyengébb hatást talált a Br és J ionoknál.

Ennek a fölötte fontos kérdésnek alapos quantatív kidolgozását és magyarázatát *Michaelis* és *Pechsteinnek*<sup>4</sup> köszönhetjük. Szerintük az egyszerű sók, illetőleg ionok mint „co-fermentumok“ hatnak, min-

denekelőtt a kloridok, továbbá a bromid és jodid. Nitrát erősen vegyül az amilázzal, *Biedermann*<sup>3</sup> szerint rhodán és citrát is, szulfát, acetát és foszfát jóformán hatástalanok. *Rockwood*<sup>6</sup> ezt a sort a CNS és organikus aniónok kivételével az ammóniumsókra is érvényesnek találta. Michaelis szerint az egyes enzimvegyületek, komplexumok különböző enzimeknek tekinthetők, mert különböző a  $p_H$ -juk, tehát az izoelektromos pontjuk és különböző az affinitásuk is. A hatás független az affinitástól, így pl. a  $NO_3$  affinitása a legnagyobb, mégis a Cl-amiláz hatása erősebb. Ennek következtében persze a  $NO_3$  ionok gátlólag hatnak, mivel az amiláz nagy részét a Cl ionok elől megkötik.

Az aniónok közül a Br ion hatása még nincs eldöntve. A J ion hatását *Holmbergh*<sup>7</sup> vizsgálta; a májamiláznál csak az eritrodextrin képződését aktiválta, a cukorképződést gátolta. Ez is bizonyíték a kétenzim elmélet mellett, mely szerint nem lehetséges, hogy egy és ugyanaz az enzim olyan egymástól teljesen különböző folyamatokat gyorsíthasson, mint amilyenek a keményítő lebontásánál végbemennek. A F ion nagy koncentrációban gátol, *Michaelis*<sup>4</sup> a nyálamiláznál hatástalannak, ellenben *Doby*<sup>1</sup> még 2,4% koncentrációban is a burgonyaamiláz aktiválójának találta, *Holmbergh*<sup>7</sup> pedig még 0.1 n koncentrációban 10% aktiválást kapott. A  $PO_4$  ion ugyanazon  $p_H$ -nál nem hat az enzim működésére, tehát alkalmas a  $p_H$  változtatására, szabályozására. A  $SO_4$  ionok általában gátolnak, legfeljebb az alkáli szulfátok aktiválnak. Erős aktiválója még az amiláznak a vérérszék is.

*Hahn* és *Harpuder*<sup>8</sup> szerint érdekes és komplikált ellenhatás áll fenn a  $p_H$  és a sóhatás között. A  $NO_3$  ionok és a többi ion is gátolnak, ha a  $p_H$ -t a savanyú felé toljuk el, viszont lugos eltolódásnál aktiválnak. Ezek a jelenségek valószínűleg az enzimek kolloid elváltozásaival függenek össze.

A kationoknak általában nincs fontos szerepük az aktiválásnál. Az egyvegyértékűek körülbelül egyformán aktiválnak, de nem nagy mértékben, a kétvegyértékűek közül Michaelis szerint a Ca és Mg erősebben, mint az egyvegyértékűek. A nehéz fémiókok általában mind vagy gátolnak, vagy erős mérgek. Legerősebben mérgezik az Ag és Hg.

A cukorrépa amilázát *Doby* és *Hibbard*<sup>9</sup> szerint a K, Na, Cl, F és  $NO_3$  aktiválják.

Speciálisan a burgonyaamiláz aktiválói közül *Doby*<sup>1</sup> a F iónt és a felforralt burgonyalét találta a legerősebbnek. Sav és lúg nagyobb koncentrációban, továbbá NaCl, primer és szekunder káliumfoszfát,  $NO_3$  és néhány mono- és diszacharid a mannóz kivételével, paralizál. *Hahn* és *Schweigart*<sup>2</sup> szintén aktiváló hatást kapott a F iónnal.

A mezőgazdaságra nézve is általában igen nagy jelentősége lenne az iónaktiválási kísérletek teljes kidolgozásának, mert ez jól megvilágítaná a stimulálás problémáját. A legerősebb aktiválók megállapítása azután a műtrágyák helyes összetételére is vezethet, mert nem teljesen közömbös a növényekre, hogyha a termőtalajból éppen egyik-másik leghatékonyabb aktiválójuk (pl. a F ion) hiányzik.

2. Az autolizis. *Doby*<sup>1</sup> továbbá *Doby* és *Bodnár*<sup>10</sup> megállapította, hogy a nyugvó burgonyagumóban is van amiláz, ami a lehülés okozta cukorképződést végérvényesen megmagyarázza, azonban az amiláz egy része a gumóban oly zimogén alakjában van jelen, mely a nyugalmi állapot vége felé kész, aktív enzimmé változik át, de ugyanez az átalakulás sokkal gyorsabban megy végbe mesterséges autolizissel, vagyis ha a burgonyát antiszeptikusan eltartjuk. A burgonya frissen készült levének aktivitása annál nagyobb volt, minél közelebb jutott az eltartás ideje a tavasz felé. A télen készült lé aktivitása egyre erősebben nő, de rövidebb tartamú, végül a késő tavasszal készült lé már nem erősödik és tartóssága is egyre csökken. A burgonyagumóban lehülés által annál könnyebben és annál több cukor képződik, minél előbbre haladt a nyugalmi idő. Egészséges burgonyában aránylag több a zimogén, a tartalék, mint betegben. A gumók amilázkoncentrációja független a gumó nagyságától és egészségi állapotától.

Ujabbán *Palladin* és *Popoff*<sup>11</sup> hívta fel a figyelmet a növényi enzimek koncentrációjának autolizis útján való növelésére. Mind ők, mind *Sjöberg*<sup>12</sup> megállapították, hogy a darabos növényi részek az elapritás után is tartalmaznak amilázt, ami elég fontos körülmény, mert egyrészt a ném homogén szuszpenzió enzimkoncentrációja nem arányos, másrészt autolizis folytán ez az enzimmennyiség folyton növekedik, amely körülményeket a kísérletek kivitelénél szem előtt kell tartani. *Sjöberg*<sup>12</sup> különböző növények különböző részeivel végzett kísérleteket és igen jelentékeny mértékben sikerült autolizissel enzimm-növekedést kapnia.

3. Kísérleti eredményeim. a) A burgonyagumó viselkedése a raktározás alatt. Minthogy eddig még nem álltak rendelkezésünkre adatok arra nézve, hogy a burgonyagumó  $p_H$ -ja változik-e a raktározás folyamán, így ezt is vizsgáltam és különböző fajta burgonyáknál azt tapasztaltam, hogy szedéskor, tehát a raktározás kezdetén, a burgonyagumó eredeti  $p_H$ -ja savanyú (kb. 5,8–5,9) és ez az érték a raktározás alatt eleinte gyorsabban, majd lassabban emelkedik és kb. 2–3 hét múlva eléri a 6,3–6,4 értéket, melyet azután állandóan meg is tart (lásd 1. sz. táblázat és 1. sz. ábra).

1. sz. táblázat.

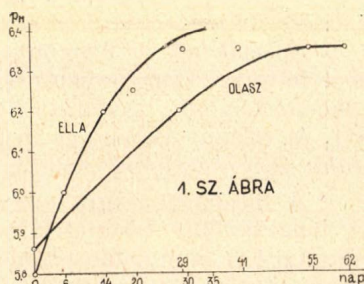
E l l a		O l a s z	
Kelet	$p_H$	Kelet	$p_H$
Okt. 14.	5·8	Máj. 24.	5·85
„ 20.	6·0	Jún. 22.	6·2
„ 28.	6·2	Júl. 4.	6·35
Nov. 3.	6·25	„ 18.	6·35
„ 13.	6·35	„ 25.	6·35
„ 18.	6·35–6·4		

A burgonyagumó eredeti  $p_H$ -jának változása a raktározási idő alatt.

Szedési idő:

Ella: 1926. szept. 16.

Olasz: 1927. április.



1. SZ. ÁBRA

2. sz. táblázat.

$p_H$	k. $10^3$	Sf	Sf %
6.2	72.42	186.1	100
6.65	75.59	194.3	104.4
6.95	83.98	215.8	116.0
7.4	60.75	156.1	83.8

A hidrolízis  $p_H$ -optimuma.

A hidrolízisek ideje: 10 perc.

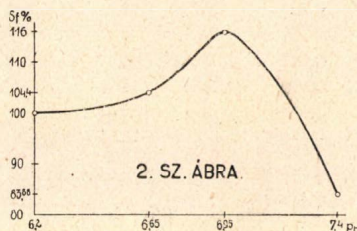
hőfoka:  $38^\circ C$ .

Az eredeti enzimes anyag-

hígítása: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz“.

Szárazanyag: 0.1751 g. 27.19%.



3. sz. táblázat.

E l l a		O l a s z	
$p_H$	k. $10^3$	$p_H$	k. $10^3$
6.6	79	6.2	72.4
6.95	103	6.65	75.6
7.3	72	6.95	84.0
—	—	7.4	60.8

Hidrolízis  $p_H$ -optimumok különböző fajtáknál.

A hidrolízisek ideje: 10 perc.

hőfoka:  $38^\circ C$ .

Az eredeti enzimes anyag

hígítása: 1:400.

6. sz. táblázat.

Óra	k. $10^3$	Sf	Sf %
0	63.44	111.3	100
10	63.44	111.3	100
20	107.61	188.8	169.6
60	51.34	90.11	80.8

Az autolízis idő-optimuma.

Autolízis  $p_H$ : 6.8.

Hidrolízisek  $p_H$ -ja: 7.1

ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása:

a) autolízisnél: 1:5,

b) hidrolízisnél: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz“.

Szárazanyag: 0.2564 g. 25.64%.

4. sz. táblázat.

Nap	Hígítás: 1:1			Hígítás: 1:2			Hígítás: 1:5		
	k. $10^3$	Sf	Sf %	k. $10^3$	Sf	Sf %	k. $10^3$	Sf	Sf %
0	55.20	50.93	100	55.20	50.93	100	55.20	50.93	100
2	60.59	55.91	109.8	63.44	58.54	114.9	64.87	59.86	117.5
4	55.20	50.93	100	64.87	59.86	117.5	60.59	55.91	109.8
8	48.84	45.07	88.5	56.56	52.19	102.5	59.25	54.67	107.3

Az autolízis hígítási és idő-optimuma.

Autolízis  $p_H$ : 7.0—6.95; hidrolízis  $p_H$ : 7.0; hidrolízis ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása hidrolízishez: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz“.

Szárazanyag: 0.4877 g. 23.36%.

5. sz. táblázat.

Nap	Higitás: 1:5			Higitás: 1:7			Higitás: 1:9		
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>
0	62·02	119·9	100	62·02	119·9	100	62·02	119·9	100
1	69·31	134·0	111·8	64·87	125·4	104·6	66·33	128·3	107·0
2	66·33	128·3	107·0	64·87	125·4	104·6	57·90	112·0	93·4
4	56·56	109·4	91·2	64·87	125·4	104·6	19·70	38·1	31·7

Az autolizis higitási és idő optimuma.

Autolizis  $p_H$ : 6·8; hidrolizis  $p_H$ : 6·9—6·95; hidrolizis ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag higitása hidrolizishez: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz”. Szárazanyag: 0·2327 g. 26·46 %.

7. sz. táblázat.

PH	0 órás			20 órás		
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>
5·0	77·21	217·8	100	78·86	222·5	102·2
6·0	77·21	217·8	100	78·86	222·5	102·2
7·0	77·21	217·8	100	85·74	241·9	111·1
8·0	77·21	217·8	100	69·31	195·5	89·7

Az autolizis  $p_H$ -optimuma I.

Hidrolizis  $p_H$ : 7·05; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag higitása:

a) autolizishez: 1:5; b) hidrolizishez: 1:400.

Az autolizis ideje: 20 óra.

A burgonya fajtája: „Olasz”.

8. sz. táblázat.

PH	0 órás			20 órás		
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>
6·25	75·59	235·1	100	66·33	206·3	87·7
6·65	75·59	235·1	100	70·83	220·2	93·6
7·0	75·59	235·1	100	80·54	250·5	106·
7·25	75·59	235·1	100	60·63	184·3	78·3

Az autolizis  $p_H$ -optimuma II.

Hidrolizis  $p_H$ : 7·0; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag higitása:

a) autolizishez: 1:5; b) hidrolizishez: 1:400.

Az autolizis ideje: 20 óra.

A burgonya fajtája: „Olasz”.

13. sz. táblázat.

Kelt	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	$p_H$
máj. 24.	63·44	58·54	100	5·85
jún. 22.	63·44	111·2	190·1	6·2
júl. 4.	77·21	217·8	372·1	6·35
júl. 18.	85·74	275·2	470·1	6·35
júl. 25.	107·61	278·0	474·9	6·35

Az amiláz koncentráció növekedése a raktározás alatt.

A hidrolizisek ideje: 10 perc;  $p_H$ : 7·0.

Az eredeti enzimes anyag higitása: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz”.

Szedési idő: április hó.

14. sz. táblázat.

Szám	Szárazanyag	
	g.	% <sub>0</sub>
1.	0·3980	27·8
2.	0·3968	27·77
3.	0·3965	27·75
4.	0·3974	27·81
5.	0·3974	27·81

Paralell szárazanyag meghatározások egymásközi összehasonlítás.

Valamennyi meghatározás 8 g pép + 48 cm<sup>3</sup> deszt. vízből vett 10—10 cm<sup>3</sup>-ben történt, pipettázással.

9. sz. táblázat.

Konc.	Na Cl			Na Br			Na F			Na NO <sub>3</sub>			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Só nélkül pufferrel		
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>
0·1 norm.	73·99	199·5	109·1	76·78	207·0	113·2	66·33	178·8	97·8	78·86	212·6	116·3	83·98	226·4	123·9	67·81	182·8	100
0·01 norm.	82·24	221·7	121·3	82·24	221·7	121·3	76·78	207·0	113·2	80·53	217·1	118·8	91·23	246·0	134·6	67·81	182·8	100
0·001 norm.	52·61	141·8	77·5	89·37	241·0	131·8	82·24	221·7	121·3	78·86	212·6	116·3	59·21	159·6	87·3	67·81	182·8	100

Hidrolízis sókkal I.

A hidrolízisek p<sub>H</sub>-ja: 6·95; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása: 1:400.

Száranyag: 0·1669 g. 27·82%.

A burgonya fajtája: „Olasz.”

10. sz. táblázat.

Konc.	K Cl			K Br			K NO <sub>3</sub>			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			NH <sub>4</sub> Cl			Só nélkül pufferrel		
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf % <sub>0</sub>
0·1 norm.	91·23	292·8	106·4	89·37	286·8	104·2	85·74	275·2	100	83·94	269·6	97·9	35·03	112·4	40·8	85·74	275·2	100
0·01 norm.	83·98	269·6	97·9	86·85	278·8	101·3	93·13	298·9	108·6	85·74	275·2	100	47·62	152·9	55·5	85·74	275·2	100
0·001 norm.	80·54	258·5	93·8	83·98	269·6	97·9	95·13	305·3	110·9	97·10	311·7	113·3	60·63	194·6	70·7	85·74	275·2	100

Hidrolízis sókkal II.

A hidrolízisek p<sub>H</sub>-ja: 7·0; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása: 1:400.

Száranyag: 0·1401 g. 23·36%.

A burgonya fajtája: „Olasz.”

11. sz. táblázat.

Konc.	K Cl			Na Cl			Na F			Só nélkül 20 órás			0 órás
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	Sf
0·1 norm.	119·43	308·4	106·4	127·21	328·6	113·4	179·13	462·7	159·7	112·15	289·8	100	278·0
0·01 norm.	119·43	308·4	106·4	132·75	343·1	118·4	141·69	366·0	126·3	112·15	289·8	100	278·0
0·001 norm.	119·43	308·4	106·4	132·75	343·1	118·4	138·53	357·8	123·5	112·15	289·8	100	278·0

## Autolizis sókkal I.

Az autolizis pH-ja: 6·85; ideje: 20 óra.

A hidrolizis pH-ja: 7·0; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása: a) autolizishez: 1:5; b) hidrolizishez: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz.”

Száranyag: 0·1741 g. 29·03 %.

12. sz. táblázat.

Konc.	K Br			K NO <sub>3</sub>			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Só nélkül 20 órás			0 órás
	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	k. 10 <sup>3</sup>	Sf	Sf %	Sf
0·1 norm.	107·61	315·9	100	95·13	279·2	88·3	105·42	309·4	97·9	107·61	315·9	100	303·2
0·01 norm.	103·28	303·2	95·9	107·61	315·9	100	121·96	358·1	113·4	107·61	315·9	100	303·2
0·001 norm.	101·18	297·1	94·0	107·61	315·9	100	109·85	322·6	102·1	107·61	315·9	100	303·2

## Autolizis sókkal II.

Az autolizis pH-ja: 6·95; ideje: 20 óra.

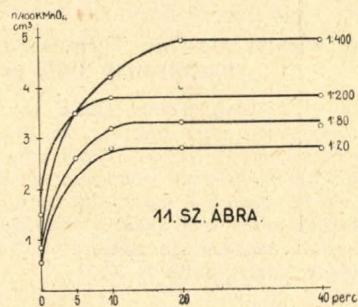
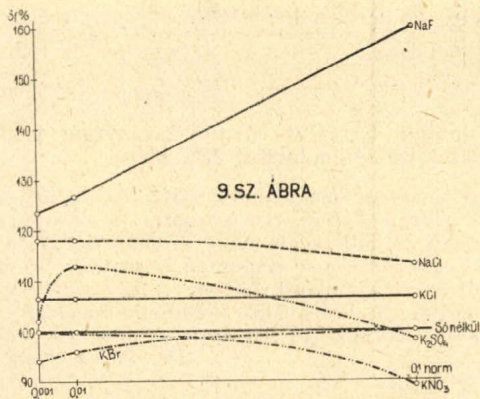
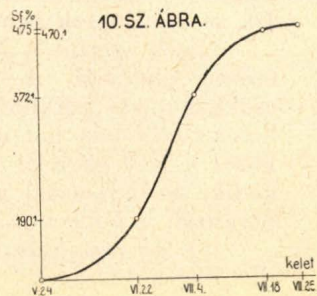
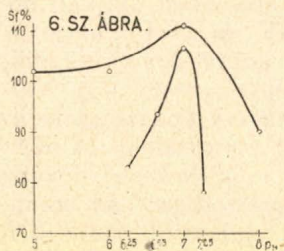
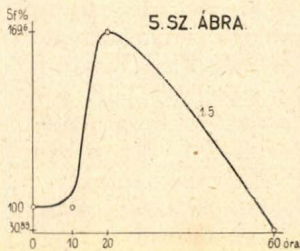
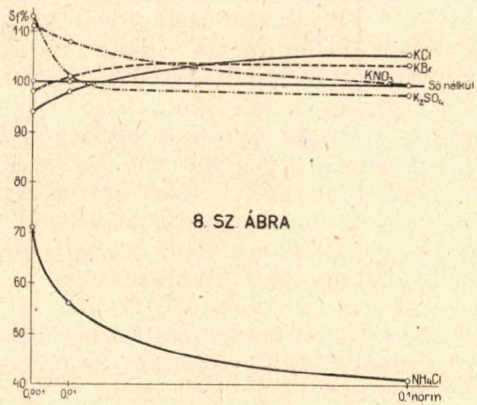
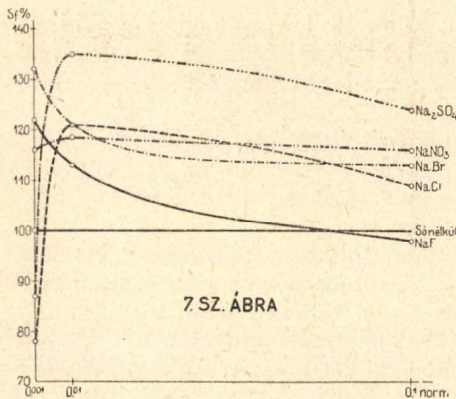
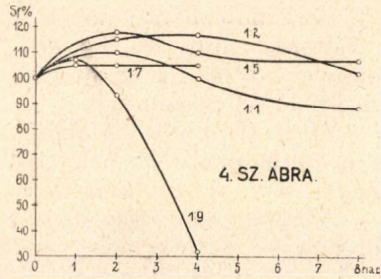
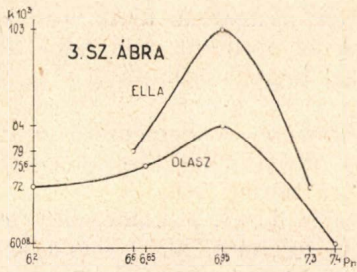
A hidrolizis pH-ja: 7·0; ideje: 10 perc.

Az eredeti enzimes anyag hígítása: a) autolizishez: 1:5; b) hidrolizishez: 1:400.

A burgonya fajtája: „Olasz.”

Száranyag: 0·1533 g. 25·55 %.





Az amilázhatás növekedését a téli nyugalom alatt nyilván a  $p_H$  változása idézi elő, ugyanis a  $p_H$ -nak az optimum felé való közeledésével növekedik az enzimhatás. Igaz, hogy a kihajtásig a  $p_H$  soha sem éri el az optimumot.

b) *A keményítő hidrolízis  $p_H$ -optimuma.* A keményítő hidrolízis  $p_H$ -optimumát 6,95-nek találtam. Ezt megállapító kísérleteim eredményeit a 2. sz. táblázat és a 2. sz. ábra tünteti fel.

Vizsgálatokat végeztem arra nézve is, hogy a keményítő megváltoztatja-e a reakcióelegy  $p_H$ -ját és azt találtam, hogy sem a keményítő hozzáadása után, sem a hidrolízis tartama alatt (10 perc) a  $p_H$ -n semmi eltolódás sem megy végbe.

Megállapítottam továbbá azt is, hogy a burgonyaamiláz hidrolízis  $p_H$ -optimuma állandó érték, amely független mind a burgonya fajtájától, mind a szedés, vagy nyugalmi állapot idejétől (3. sz. táblázat és 3. sz. ábra).

c) *Az autolízis optimális hígítása és tartama.* Ez irányú kísérleteim eredményeit a 4. és 5. sz. ábrák és a 4., 5. és 6. sz. táblázatok tüntetik fel. Ezek szerint az autolízis hígítási optimumát 1:5-nél, idő optimumát pedig 20 óránál találtam.

d) *Az autolízis  $p_H$ -optimuma.* Az autolízis  $p_H$ -optimumát 7,0-nek találtam, tehát körülbelül egybe esik a hidrolízis  $p_H$ -optimumával, amint ez a 6. sz. görbéből, illetőleg a 7. és 8. sz. táblázatokból kitűnik.

e) *A hidrolízis ionaktiválása.* A keményítő hidrolízist a következő sókkal vizsgáltam (minden sóval 0,1, 0,01 és 0,001 normál koncentrációban): KCl, KBr,  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ , NaCl, NaBr, NaF,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4$  és  $NH_4Cl$ . Az eredményeket a 7. és 8. sz. ábrák és a 9. és 10. sz. táblázatok tüntetik fel.

Ezek szerint a Na erősebben aktivál, mint a K, az  $NH_4$  pedig erősen paralizál. A NaF és NaBr aktiváló hatása a koncentráció csökkenésével körülbelül arányosan növekedik, NaCl és  $Na_2SO_4$  0,01 n koncentrációban hat a legerősebben, míg  $NaNO_3$  közömbös. A K sók közül a KCl és KBr hatása a koncentráció növekedésével kissé emelkedik, de 0,01-n-nál még paralizálnak. A  $KNO_3$  és  $K_2SO_4$  0,1 n-ban paralizál, a koncentráció csökkenésével növekedik aktiváló hatásuk.

f) *Az autolízis ionaktiválása.* Az eredményeket a 9. sz. ábra, illetőleg a 11. és 12. sz. táblázatok tüntetik fel. Ezek szerint a legnagyobb mértékben a NaF aktivál, KCl, NaCl és  $K_2SO_4$  0,01 n-ban aktivál legerősebben, viszont KBr és  $KNO_3$  paralizál.

(Folytatjuk.)

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1928. évi május hó 29-én tartott 228. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök a nagy számban megjelentek üdvözlése és az ülés megnyitása után felkérte *dr. Súlyom Barna Zoltán* gyárigazgatót „A gummiipar és termékei” c. előadásának megtartására. A mindvégig nagy érdeklődéssel meghallgatott előadás folyamán az előadó ismertette a nyersgummi termelését, annak feldolgozását, a használatos töltőanyagok különböző fajtáit, a festékeket és a forgalomban levő cikkek előállításí módját. Az érdeklődők kérdéseire ismertette a lapdák, szivacs stb. készítését. Végül a gummiiparban használatos gépi berendezések képeit mutatta be.

*Dr. Plank Jenő.*

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

### **Technikai**

## **Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai kémiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalízis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyakok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalízis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Kémiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Kémiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetét is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Kémiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

## **SCHLAGER ANDOR**

**DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE**

**A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA**

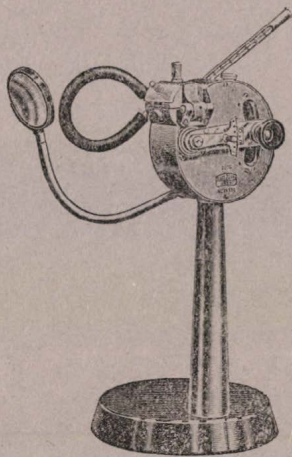
**BUDAPEST,**

**I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.**

**TELEFON: JÓZSEF 385—54.**

**VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!**

**CARL ZEISS  
JENA**



# **ZEISS REFRAKTOMETER**

cukorgyárak és olajfinomítók részére.

**Új tökéletesített typos forgatható,  
kettős prizma-kompensátorral.**

Mindenféle cukorszirup, oldat, cefre, melasz stb., valamint a legkülönbözőbb növényi és ásványi kenőolajok, benzol, benzol, terpentin, paraffin, vaselin, spiritusz és sós-oldatok stb. **pontos és gyors vizsgálatához.**



Kimerítő, illusztrált katalogust, árajánlatot mindenféle műszerről, laboratóriumi felszerelésről bérmentve küld

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképeselete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, IV.**

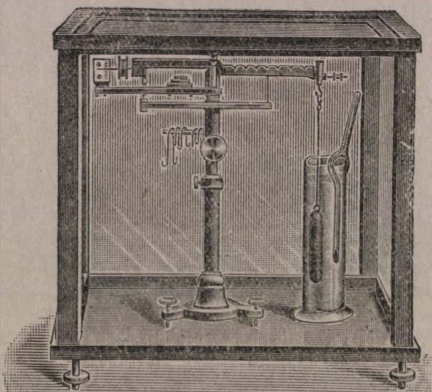
**Deák-tér 3.**

**Telefon: Teréz 244—77.**

**MIKROSKOPOK • SPEKTROSKOPOK**

**CARL ZEISS  
JENA**

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**  
laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335-74. és J. 323-95.

Jutányos árak!      Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**

**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: J. 402-06.

Sürgöncym: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, präciziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselte

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.

# 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

1928. AUGUSZTUS

XXXIV. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Lakner Antal</i> : A rhodánecetsav egynéhány új alkohol és phenol estere	129
— Neue Ester der Rhodanessigsäure	135
<i>Burger József</i> : Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról	136
<i>Hatz Ella</i> : Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatásra	141

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

**szertint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az előnk 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.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHWEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. AUGUSZTUS

8. FÜZET.

## A rhodánecetsav egynéhány új alkohol és phenol estere.

Lakner Antal-tól.

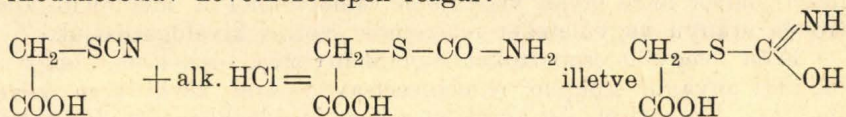
Újabbban különösen amerikai kutatók az organikus kémiai technológia legkülönfélébb ágaiban kéntartalmú vegyületek kikutatását tűzték ki célul. Ezen vegyületcsoportok közül különös figyelmet érdemelnek a thyazol-thyazolen származékok, melyeket újabbban a gumiipar használ fel accelerátorul a kaucsuk vulkanizálásánál. Ugyanezen vegyületek közül egyesek olyan halogén származékokat adnak, amelyeknek veszedelmes fiziológiai hatásuk van, amennyiben kreatinnal<sup>1</sup> bizonyos körülmények mellett vérmégeknek bizonyuló reakciótermékeket létesítenek.

Ezen thyazol származékok kaucsukvulkanizáló hatása főleg két-féleképen nyilvánul meg a használhatóság tekintetében:

1. accelerativ hatásában,
2. a gumi gázáthatlanságát növeli.

Az eddigi vizsgálatok azt mutatják, hogy mind a két tulajdonság bizonyos vonatkozásban van a vegyület kén- és nitrogéntartalmával s mint sejteni lehet, az összefüggés mértékét a vegyület  $\frac{S\%}{N\%}$  arány adja meg bizonyos korlátok között.

E vegyületcsoportok előállítására nagyon alkalmasnak és hozzáférhetőnek látszik a rhodánecetsav és ennek az esterei. Így legelőször Pinner, Blackhorn és Salamon<sup>2</sup> állítottak elő és tettek vizsgálat tárgyává néhány thyazolen származékot. Alkoholos sósav-gáz hatására a rhodánecetsav következőképpen reagál:



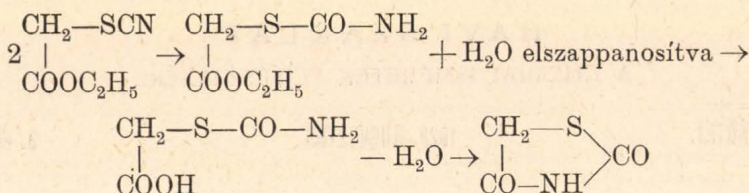
amelynek amylestere a carbaminthyoglikolsav estere; ez Claeson szerint elszappanosítva a 2—4-dioxotetrahydrothyazolt adja.<sup>3</sup> Ugyan-

<sup>1</sup> A kreatin cca 0.3% mennyiségben az izomszövetben fordul elő.

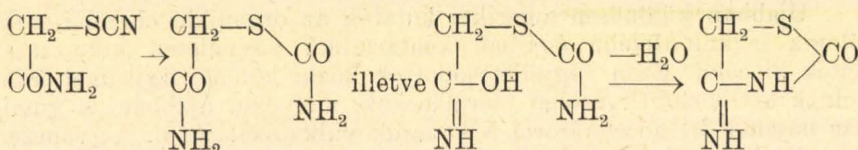
<sup>2</sup> J. pr. Ch. (2) 7. 256. (2) 10. 32. (2) 16. 372. Berichte 14. 1083.

<sup>3</sup> Berichte 10. 1346; 14. 732.

ezen termékekhez jutunk, ha a rhodánecetsav aethyl vagy amyl esterét hydrolizáljuk.<sup>1</sup>

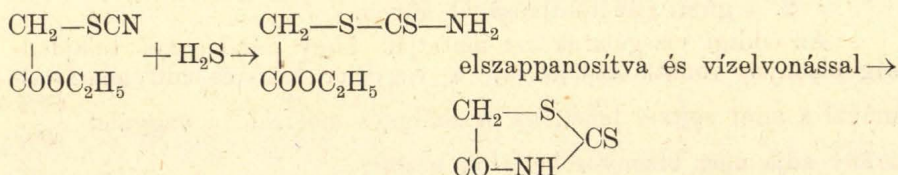


E vegyületet *Claeson* mint jól kristályosodó 125—125 C°-on olvadó vegyületet írja le. Az oxgyénnek imido-gyökkel való könnyű kicserélésével olyan vegyületeket állíthatunk elő, ahol az S:N arányt a lehetőséghez mérten a kívánalmaknak megfelelően változtathatjuk. E termékekkel rokon vegyületsoporthoz jutunk akkor is, ha a rhodánacetamidra kénsavat engedünk hatni.



Tehát a pseudothyohydantoin a jelenlevő kénsav hatására mustár-olajecetsavba megy át. A pseudohydantoin széndisulfid hatására a 2-mercapto—4-oxythyazol származékot adja, amely már egy technikailag is kiaknázott vulkanizáló accelerátor.

A vulkanizálás folyamata alatt kénhydrogén is képződik. Ezen kénhydrogén magasabb hőmérsékleten a következő reakciót indíthatja meg:



2-mercaptooxythyazolt kapunk.

Ugyancsak a vulkanizálás hőmérsékletén széndisulfid is keletkezik, amely szintén képes hasonló vegyületeket létrehozni, mint már előbb ennek egy példáját láttuk. Bázisos vegyületek jelenlétében szintén jönnek létre olyan vegyületek, amelyekből a megfelelő kén-nitrogén arányú vegyületeket tetszésünk szerint kiválogathatjuk.

Ezen vegyületsoportokat tanulmányozva, észleltem, hogy a kiindulási anyagul szolgáló rhodánecetsav esterei közül igen kevés ismeretes. Az aethyl- és amyl-esterei a legrégebben és legjobban ismert. A magasabb alkoholok esterei közül egy sincsen még előállítva és nem ismeretesek a phenolok ezen esterei sem, bár ezek ismerete nem csupán a fenti okoknál fogva fontos, hanem azért is,

<sup>1</sup> J. pr. Ch. (2) 16. Berichte 17. 2277; 12. 1594; 19. 133. Gaz. It. 23 I. 90. An. 262, 82. BL (3) 29. 53. R. A. L. (5) 15.



mert olyan esterek is lehetségesek, amelyek más gyakorlati kívánalmaknak is megfelelnek. Feltévésemet siker koronázta annyiban, hogy ezeknek az előállításánál egy figyelemreméltó megfigyelést is tettem. Kitűnt ugyanis, hogy sok közülük használható illatanyag és főleg a Cruciferák családjába tartozó növények virágjának illatához hasonló. Megjegyezni kívánom azon tényt, hogy az ezen növény családba tartozó növényi részek vízgőzzel való desztillálásánál a kohobációs vízben mindig találunk a mustárolaj oldható származékai mellett olyan alkatrészeket, amelyek rhodánvegyületekből keletkeznek, a desztillációs hőmérsékleten beálló bomlás vagy még előbb a nyers növényben, enzimek hatására.

A rhodánecetsav estereit régebben a chloracylezett alkoholoknak káliumrhodanáttal vagy ezüstrhodaniddal való cserebomlása útján állították elő. A kitermelés azonban ily előállítási móddal nagyon alacsony. Miután ez nem lehet gyakorlati eljárás, egy már ismert eljárást alkalmaztam igen jó eredménnyel. A megfelelő chloracylestert, amelyet ismert acylezési módszerekkel, de legmegelőbb chloracetylchloriddal állíthatunk elő az alkoholokból és phenolokból, megtisztítva abszolút acetonban oldott ammoniumrhodanáttal cserebomlásba hozzuk. A kiváló, acetonban oldhatatlan ammoniumchloridról a reakcióterméket leszűrjük, a fölösleges acetont ledesztilláljuk és a nyers terméket vízzel és gyenge lúggal összerázzuk, végül jól kimossuk és ha lehet vákuumban frakcionáljuk. Ha a termék kristályos, alkoholból átkristályosítjuk. Ezen módszerrel előállítottam a hexyl-, heptyl-, oktyl-, nonylalkohol esterét. A phenolok esterei közül egyelőre a phenol, guajacol, thymol, carvacrol és a  $\beta$ -naphtol esterét. Az oxyphenolok esterei közül a hydrochinon, pyrocatechin és a resorcin esterét. Az aromás alkoholok esterei közül a benzyl, phenylaethyl, phenylpropyl alkohol esterét. Ezekon kívül a salycilsavasamylester rhodanacetyl vegyületét. Ezen vegyületek közül csak a hydrochinon, resorcin, pyrocatechin és a  $\beta$ -naphtol estere kristályos. Úgyszintén a phenolé is alacsonyabb hőmérsékleten. A többi folyékony és a napfény hatására nagy hajlandóságot mutatnak színeződésre, amennyiben először sárga, azután sötétvörösbe csap át színük, végül megsűrűsödve egy kénben dús gyantás terméket adnak. Ez bekövetkezik még a legmélyebb vákuum desztillációnál is és a kiindulási mennyiségnek nagy hányada így rendszeren elvész.

Az aromás aminok acetylvegyületeihez hasonlóan a rhodánecetsav is hasonló szerkezetű vegyületet hoz létre. Az anilin az acetanilidhez hasonlóan a fenti savval is ad egy már ismert anilidet. Ezek közül egyelőre csak az anthranylsavas methylester rhodanacetyl származékát állítottam elő. Más vegyületek előállítása folyamatban van.

Az egyes vegyületek előállítása a következőképen történt:

#### Rhodanecetsavashexylester. $C_6H_{10}O-CO-CH_2SCN$ .

17.8 g chloreccetsavashexylestert és 7.6 g ammoniumsulfocyanátot 50 cm<sup>3</sup> száraz acetonban oldva, 15 percig visszafolyó hűtővel vízfürdőn forraltam. Vízzel felhígítva a nyers ester kiválik. A termék kimosás után egészen tiszta, ha az a kiindulási anyag is tiszta volt.

Kellemes gyümölcsszagú folyadék.  $D_{15} = 1.0610$ . Kitermelés 100%.  
0.2122 g anyag ad 0.2458 g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 15.92%. Talált S = 14.91%.

**Rhodanecetsavasheptylester.  $C_7H_{12}O-CO-CH_2SCN$ .**

19.2 g chloracetylheptylestert 7.6 g ammoniumsulfocyanátot 50  $cm^3$  száraz acetonban mint fent 15 percig forraltam. A forralásnál esetleg széjjeleső estert a vízzel való kicsapásnál az acetonos víz oldja, tehát már kezdetben tiszta terméket kapunk. Jól kimosva szintelen olajat kapunk, amely azonban később lassan megsárgul.  $D_{15} = 1.0411$ .  
0.2132 g anyag ad 0.2325 g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 14.88%. Talált S = 14.91%.

**Rhodanecetsavasoktylester.  $C_8H_{14}O-CO-CH_2SCN$ .**

20.6 g chloracetyloktylestert és 7.6 g ammoniumsulfocyanidot 50  $cm^3$  száraz acetonban 15 percig forraltam. A terméket úgy kezeltem, mint fent és kiizzított natriumsulfáttal jól kiszárítottam. Ezután 5 mm nyomás alatt vákuumban ledesztilláltam. 65  $C^0$ -ig kevés előpárlat, azután a hőfok gyorsan 110  $C^0$ -ig emelkedik, amikor az anyag főtömege desztillál át. A lombikban gyantás, sok ként tartalmazó, később megmerevedő folyadék marad vissza. A párlat sárgás olaj, később megvörösödik. Desztillálni tehát bomlás nélkül még magas vákuumban sem lehet.  $D_{15} = 1.0166$ . 0.2134 g ad 0.2178 g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 14.06%. Talált S = 14.01%.

**Rhodanecetsavasnonylester.  $C_9H_{16}O-CO-CH_2SCN$ .**

22 g chloracetylnonylestert és 7.6 g ammoniumsulfocyanidot acetonban oldva 15–20 percig forraltam, mint az előbbieket. A nyers estert ezután vízzel kiválasztottam, mostam és szárítottam. Vákuumban desztillálva az első párlat főleg nonylalkoholból áll. A visszamaradó rész ugyan sárgás színű, azonban eléggé tiszta; a párhuzamosan végzett analízisek középértéke kielégítő eredményt ad. Aromás szagú folyadék.  $D_{15} = 1.0097$ . 0.1888 g anyag ad 0.1809 g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 13.16%. Talált S = 13.13%.

**Rhodanecetsavasbenzylester.  $C_6H_5-CH_2-O-CO-CH_2SCN$ .**

17 g chloracetylbenzylestert, 8 g ammoniumsulfocyanidot és 50 g acetont legalább egy félóra hosszat vízfürdőn visszafolyó hűtővel forraltam. Vízzel kimosva, aetherrel, majd újra vízzel kioldottam. Az aether elűzése után megszáritva a termék, benzylrhodanidra emlékeztető szúrósszagú folyadék.  $D_{15} = 1.2170$ . 0.1642 g anyag ad 0.1842 g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 15.46%. Talált S = 15.44%.

**Rhodanecetsavasphenylaethylester.  $C_6H_5(CH_2)_2-O-CO-CH_2SCN$ .**

20 g chloracetylphenylaethylestert 8 g ammoniumsulfocyanidot 70  $cm^3$  abs. acetonban oldva, mint előzőleg, forraltam. Elegendő vízzel való kimosás és szárítás után kellemes illatú, a repce virágjára

emlékeztető szagú folyadékot nyerünk.  $D_{15} = 1.1619$ .  $0.2062$  g anyag ad  $0.2174$  g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 14.47%. Talált S = 14.46%.

#### Rhodanecetsavasphenylpropylester. $C_6H_5(CH_2)_3-O-CO-CH_2SCN$ .

14 g chloreccetsavasphenylpropylestert, 8 g ammoniumsulfocyanidet és acetont forraltam. Továbbiakban úgy jártam el, mint a phenyl-aethylesternél. Szintelen, az előbbihez hasonló szagú folyadék.  $D_{15} = 1.1231$ .  $0.1964$  g anyag ad  $0.1955$  g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 13.61%. Talált S = 13.67%.

#### Rhodanecetsavasphenolester. $C_6H_5-O-CO-CH_2-SCN$ .

14 g monochloreccetsavasphenolestert, 8 g ammoniumsulfocyanidet és  $50\text{ cm}^3$  abs. acetont forraltam. A kicserélődés itt is gyorsan bekövetkezett; vízzel való felhígítás után gyenge lúggal összerázva neutrálisra mostam. Megszáritva analizisztiszta. Desztilláláskor igen kellemetlen, hányásra ingerlő szag keletkezésé közben bomlik. Szobahőmérsékleten sűrű szintelen olaj, mely alacsonyabb hőfokon kristályosan megdermed.  $D_{15} = 1.2165$ .  $0.2129$  g anyag ad  $0.2564$  g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 16.58%. Talált S = 16.54%.

#### Rhodanecetsavaspyrocatechinester. $C_6H_4(-O-CO-CH_2-SCN)_2$ .

2.6 g chloracetylestert,<sup>1</sup> 15.2 g ammoniumsulfocyanidet  $50\text{ cm}^3$  acetonban oldottam és éppen úgy, mint előzőleg, forraltam. Az acetontól kiváló ammoniumchloridot leszűrtem és az oldatot óvatosan besűríttem. Lehűtéskor megindul a kristályosodás; a nyers kristályokat alkoholban oldva aetherrel kicsaptam. Szűrés és szárítás után sötét helyen kell tartani, mert gyorsan szenved változást. Olvadáspontja  $50\text{ C}^0$ .  $0.1396$  g anyag ad  $0.2066$   $BaSO_4$ -t.

Számított S = 20.40%. Talált S = 20.32%.

#### Rhodanecetsavasresorcিনester.

Előállítása ugyanolyan, mint a rhodanecetsavaspyrocatechin esteré. A termék hatszöges kristályokból áll, amelynek az olvadáspontja  $54\text{ C}^0$ .  $0.2412$  g anyag ad  $0.3589$   $BaSO_4$ -t.

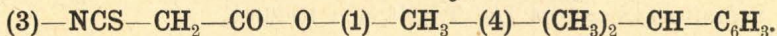
Számított S = 20.40%. Talált S = 20.43%.

#### Rhodanecetsavashidrochinonester.

Előállítása azonos az előbbi vegyületével. A termék kristályos, olvadáspontja  $134\text{ C}^0$ .  $0.1286$  g anyag ad  $0.1916$  g  $BaSO_4$ -t.

Számított S = 20.40%. Talált S = 20.45%.

#### Rhodanecetsavasthymolester.



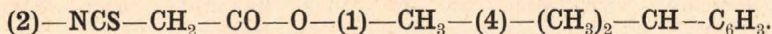
23 g chloracetylthymolestert 8 g ammoniumsulfocyanidet  $50\text{ cm}^3$  acetonban oldva az előzőekhez hasonlóan jártam el. Ezután gyenge

<sup>1</sup> Az előállításához szükséges phenolestert célszerű magából a phenolból előállítani, melyet megolvasztunk és visszafolyó hűtőn keresztül csepegtetjük hozzá a chloracetylchloridot.

lúggal jól összeráztam és vízzel kimostam. Az aethert, melyben a nyers ester feloldódott, elpárologtattam és 5 mm nyomás alatt le-desztilláltam. A termék 170—180 C<sup>o</sup>-on megy át; szintelen olaj, mely később megbarnul.  $D_{15} = 1.1388$ . 0.2122 g anyag ad 0.1912 g BaSO<sub>4</sub>-t.

Számított S = 12.23%. Talált S = 12.37%.

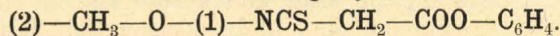
#### Rhodanecetsavascarvacrolester.



23 g chloracetylcarvacrolester és 8 g ammoniumsulfocyanidet acetonban oldva úgy jártam el, mint a thymolesternél. 5 mm nyomás alatt frakcionálva a 170—180 C<sup>o</sup> között átmenő részt, sűrű barnás folyadék, külön gyűjtöttem.  $D_{15} = 1.0237$ . 0.2264 g anyag ad 0.2012 g BaSO<sub>4</sub>-t.

Számított S = 12.35%. Talált S = 12.21%.

#### Rhodanecetsavasguajacolester.



20 g chloracetylguajacolestert, 8 g ammoniumsulfocyanidet és 50 cm<sup>3</sup> acetont 15 percig visszafolyóhűtővel forraltam. Ezután vízzel felhigitva, a terméket aetherrel kioldottam, gyenge szódaoldattal összeráztam és végül jól kimostam. Desztillálva már igen kis nyomás alatt is elbomlik, ezért az aethert elűzve, vákuumban állandó fajsúlyig szárítottam. Sűrű, szintelen, később megsárguló folyadék.  $D_{15} = 1.1965$ . 0.2144 g anyag ad 0.2248 g BaSO<sub>4</sub>-t.

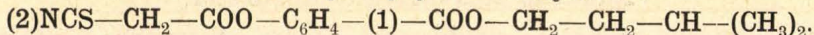
Számított S = 14.35%. Talált S = 14.34%.

#### Rhodanecetsavas-β-naphtolester. (2) - NCS - CH<sub>2</sub> - COO - C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

27 g β-naphtolchloracetylestert, 8 g ammoniumsulfocyanidet és 50 cm<sup>3</sup> acetont, mint előzőleg, 20—25 percig forraltam. Vízzel felhigitva és gyenge lúggal kimosva, a csapadékot leszűrtem és megszáritottam. Alkoholból kristályosítva szép szürkészöld kristályos lemezek képződnek. Olvadáspontja 95 C<sup>o</sup>. 0.2129 g anyag ad 0.2564 g BaSO<sub>4</sub>-t.

Számított S = 16.58%. Talált S = 16.54%.

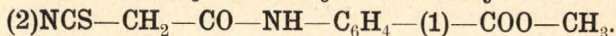
#### Rhodanacetylsalicylsavasamylester.



27 g chloracetylsalicylsavasamylestert 8 g ammoniumsulfocyaniddal acetonos közegben hozunk reakcióba. Ugyanúgy eljárva, mint a fentieknél, kellemesszagú folyadékot kapunk.  $D_{15} = 1.0877$ . 0.1942 g anyag ad 0.1456 g BaSO<sub>4</sub>-t.

Számított S = 10.42%. Talált S = 10.30%.

#### Rhodanacetylanthranylsavasmethylester.



22.7 g chloracetylanthranylsavasmethylestert, 8 g ammoniumsulfocyanidet 50 cm<sup>3</sup> acetonban oldva, mint előzőleg, reagáltattam.

Hig szódaoldattal kimosva, úgy jártam el, mint az előbbieken. A nyerstermék kristályos. Alkoholból átkristályosítva, selymesfényű, finom hosszú kristályokat kaptam, jellegzetes narancsvirágillattal. Olvadáspontja  $95^{\circ}\text{C}$ . Megolvasztva vagy feloldva fluorescenciája nem oly feltűnő, mint az anthranylsavsmethylesteré. Az olvadék túlhűtése után beálló gyors kristályosodásnál azonban a luminescencia olyan intensív, mint az előzőnél.  $0.2364\text{ g}$  anyag ad  $0.2210\text{ g}$   $\text{BaSO}_4$ -t.

Számított  $\text{S} = 12.80\%$ . Talált  $\text{S} = 12.83\%$ .

\*

#### Neue Ester der Rhodanessigsäure.

Zur Darstellung von gewissen Thyazol-abkömmlingen sind einige Rhodanessigsäureester sehr geeignet. Bis zur Gegenwart sind aber nur einige niedere Alkoholester hergestellt worden. Um diesem Mangel abzuweichen wurden die Hexyl-heptyl-oktyl-monylalkoholester, von den Phenolestern das Phenol-resorcin-pyrocatechin-hydrochinon-thymol-guajacol-carvacrol-naphtolester, Benzyl-phenyl-aethyl-phenylpropylalkoholester, ausser dem die dem Silylsäuremethylester und Anthranylsäuremethylester entsprechende Rhodanyl-Verbindung hergestellt.

Anton Lakner.

## Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról.

Burger József-től.

### I. Általános rész.

(Folytatás.)

g) Az eredmények megbeszélése. A burgonyagumó amilázának hidrolízis  $\text{pH}$ -optimumával Guire és Falk<sup>13</sup> még 1920-ban foglalkozott, de csak durván 6 és 7 között fekvőnek állapította meg. Kísérleteimből kitűnt, hogy a burgonyagumónak ez a számértéke egészen éles és nagyon állandó, mert különböző fajtaváltozatu, valamint egészen különböző érési idejű gumók amiláza az eltartás legkülönbözőbb szakában mindig pontosan  $6.95$  v.  $7$   $\text{pH}$ -s optimumot mutatott. Ez a megállapítás egyébként jelentősen alátámasztja R. Kuhn-nak<sup>14</sup> azt a véleményét, hogy az egyes enzimeknek nincsen különböző jellegük aszerint, hogy növényi vagy állati származásúak. Az amilázok közül legtöbbet tanulmányozták a maláta amilázát, melyről különböző szerzők<sup>15</sup> egyértelműen megállapították, hogy  $\text{pH}$ -optimuma  $4,4$  és  $4,9$  között foglal helyet. Ezzel szemben az állati amilázok, nyál<sup>4</sup>, pankreasz<sup>16</sup>, stb.  $\text{pH}$ -optimuma  $7$  körül van. A burgonya amiláza  $\text{pH}$ -optimumánál fogva tehát az állati amilázokhoz hasonló. Ezt a hasonlóságot növeli, hogy a burgonya amilázát épúgy, mint pl. a nyálét, dialízissel hatástalanná lehetett tenni,<sup>2</sup> holott a maláta amilázánál már csak körülményesebb beavatkozással, az elektrodialízissel sikerült a teljes inaktíválást elérni.<sup>17</sup> Mindnyájánál azután elektrolitok visszaállították a hatásosságot. Hasonló eltéréseket állapított meg Willstätter<sup>18</sup> több növényi és állati lipáznál. Tehát nincs különbség a szerint, hogy valamely enzim az állatország vagy növényország terméke-e, ellenben jellegzetes különbségek lépnek fel a szerint, hogy valamely enzim az élőlények milyen fajtától származik.

Ennek a megállapításnak származástani jelentősége is van, annál is inkább, mert az élőlények két országa között szerves vegyületű

alkotórészeikben, nevezetesen a szénhidrátokban és proteinokban valóban vannak jellegzetes különbségek. Ez tehát igazolja *Palladin* felfogását az enzimek élettani jelentőségéről, mert arra mutat, hogy az enzimek alacsonyabb rendű, mintegy szolgálai biokémiai szerepet töltenek be bizonyos szürke egyöntetűségben, amely csak egy-egy fajnál tér el a célhoz képest.

A burgonyagumó sejtnedvének  $p_H$ -ját szedés után és raktározás közben nem találtam állandónak, amennyiben különböző fajtaváltozatoknál csaknem teljesen egyöntetűen, körülbelül 5,8-tól mintegy 6,4-re emelkedett, ami kétségtelenül maga után vonta az amilázhatás erősödését raktározás közben, amely utóbbi jelenségről egyébként már *Doby*,<sup>1</sup> valamint *Doby* és *Bodnár*<sup>10</sup> is beszámolt. Kísérleteimben a 10. sz. ábra, illetőleg a 13. sz. táblázat adatai bizonyítják ezt, amelyek szerint május 24-étől július 27-éig, tehát mintegy 2 hónap alatt fokozatosan 375<sup>0/0</sup>-kal emelkedett az amiláz mennyisége. Megállapításaim tehát szintén azt bizonyítják *Appelman*-éival szemben, hogy a burgonya amiláz hatása már a szedés után is folyton növekszik, nem pedig csak a kihajtástól kezdve.

Autolitos kísérleteim tüzetesen megvilágították *Doby*<sup>1</sup> feltevését és behatóan megállapították a burgonya amilázának autolizise feltételeit. Ez az enzim is tehát részben „zimogén“-ként van jelen. Feltűnő, hogy az autolizis  $p_H$ -optimuma megegyezik a hidroliziséval, holott az autolizisnél kétségtelenül más enzimek működnek. Így pl. *Kertész*<sup>19</sup> a *Penicillium invertáz*-ánál az autolizis  $p_H$ -optimumát másnak találta, mint a hidrolizisét.

Hogy azonban az autolizis a burgonya amilázánál is teljesen különálló folyamat, azt az iónaktiválás bizonyítja, amely a kétféle folyamatnál egészen különbözően nyilvánul. Így az amiláz aktiválói a hidrolizisnél csökkenő sorrendben a kationoknál ezek:  $Na \rightarrow K \rightarrow NH_4$ , ellenben az autolizisnél így:  $K \rightarrow Na \rightarrow NH_4$ . Hasonlóképpen az anionok a hidrolizisnél így következnek csökkenő sorrendben  $SO_4 \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow F \rightarrow NO_3$ , az autolizisnél pedig:  $F \rightarrow Cl \rightarrow SO_4 \rightarrow NO_3 \rightarrow Br$ . Ez a sorrend az iónok különböző koncentrációinál még további jellegzetes különbségeket mutat és különösen a F iónnál feltűnő, amennyiben az akitválás a hidrolizisnél a koncentrációval fordítva arányos, míg az autolizisnél egyenesen arányos. A F ión által való aktiválást, mint kísérleteimben is megállapított valóságot ki kell emelnem, minthogy *Oppenheimer*<sup>20</sup> kézikönyve kétkedve fogadja. Egyébként a F ión aktiváló hatását *Hahn* és *Schweigart*<sup>2</sup> is bebizonyította.

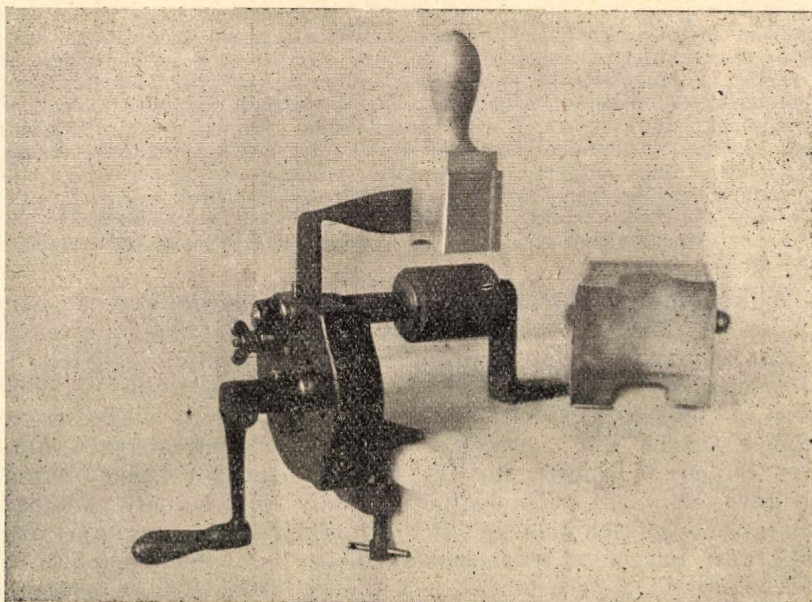
Kísérleteim azonban további kérdéseket vetettek fel, amelyek közül kiemelni kívánom, hogy tanulmányozásra vár az amiláz viselkedése a kihajtás közben.

## II. Kísérleti rész.

A keményítő diasztázos lebontásánál végbemenő bonyolult reakciók oly fizikai és kémiai változásokat idéznek elő (a viszkozitás csökkenése, az ozmózis nyomás növekedése, a jódreakció eltünése, redukáló cukrok képződése, stb.), melyek bármelyike alkalmas lehet az enzimhatás mértékének quantitativ mérésére. Minthogy a gyakor-

latra nézve a legmértékadóbb a keletkezett maltóz mennyisége, továbbá mivel az összes fenti változások közül a redukáló cukor mennyiségét mérhetjük legpontosabban, az enzimmennyiségek nagyságára a redukáló cukor mennyiségéből következtettem, még pedig oly módon, hogy az általam pontosan ismert mennyiségű burgonyához pontosan ismert töménységű keményítőoldatot adtam, bizonyos, kísérletileg megállapított idő eltelte után a keményítő hidrolizist megszakítottam és a keletkezett redukáló cukor mennyiségét mértem.

**A burgonyagumó elapritása.** Minthogy el akartam kerülni, hogy az enzim hatása a burgonya felaprózásától kezdve a kísérlet kezdetéig ellenőrizhetetlen módon változzék, igyekeztem kellett, lehetőleg eredeti állapotban megtartani a burgonyát, illetőleg az elengedhetetlenül szükséges változtatásokat (pl. elapritás) oly



módon végrehajtani, hogy egyrészt a kísérletek szabatosága ne szenvedjen csorbát, másrészt a burgonya az előkészítés alatt minél csekélyebb kémiai vagy fiziológiai változást szenvedjen.

Eleinte úgy végeztem az elapritást, hogy a teljesen ép gumókat tiszta késsel lehámoztam, kis darabokra felapritottam és finom, sűrű nyílású tárcsával ellátott, jól önozott húsdaráló géppel megdaráltam, előre lemért, csiszolt fedelű üvegedénybe. A darálást gyorsan kellett végezni és rögtön utána mérni, hogy a huzamosabb állás folytán, a víz nagyfokú párolgása következtében beálló súlycsökkenést megakadályozzam. A darált burgonyát ismert mennyiségű Kahlbaum-féle mosott és izzított tiszta fehér quarzhomokkal, belül érdes felületű meissen porcellán mozsárban erősen szétdörzsöltem és kellő részletekben, előre pontosan lemért 100 g-os jénai Erlenmeyer lombikokba adagolva, a bedugaszolt lombikot újra lemérve, megállapítottam a kísérlethez felhasznált burgonya mennyiségét. Minthogy azonban egyrészt a gravimetriás mérések, másrészt a hosszú idő miatt, mely a burgonya lehámozása és feldolgozása között telt el, mely idő alatt, ha nem is nagy mértékben, de mégis ellenőrizhetetlen módon ment végbe a burgonya pépben autolizis, ez az elapritási eljárás nem bizonyult teljesen kielégítőnek s így olyan eljárást kellett kidolgoznom, mellyel sikerül a burgonyát lehetőleg tel-

jesen homogén, higfolyós péppé szétszednem, anélkül, hogy eközben anyaga megváltozzék. Erre azért volt szükség, mert egyrészt az eddigi eljárással kapott pép nagyon egyenetlen volt s így nem kaphattam minden egyes adagban még csak arányos amiláz koncentrációt sem. Másrészt arra is kellett törekednem, hogy az elaprítással kapott pépet felhígítva egyszerűen pipettázhassam, mert csak így kerülhettem el a roppant hosszadalmas súlymérést. A sorozatos kísérletek, illetőleg reakciók megindításáig így oly rövid ideig áll csak a pép, hogy azalatt semmiféle, gyakorlatilag számottevő változás a burgonyában végbe nem mehetett.

Ez elaprítási eljárás kidolgozásánál abból a megfontolásból indultam ki, hogy a fát — amely szintén rostos növényi termék — a papírgyártáshoz koptatási eljárással higfolyós péppé csiszolják s így dolgozzák fel. Minthogy a burgonya elaprításánál eddig éppen a rostok szétszedése okozta a legnagyobb nehézséget, én is koptatással próbáltam a burgonyát szétszedni, ami teljes mértékben sikerült is. E célra kellő technikai berendezésű kézi hajtású csiszológépet használtam (lásd a fényképet). A csiszoló korong anyagának teljesen oldhatatlannak, lúg- és savállóknak kell lenni, hogy a burgonya anyagában semmiféle változást ne idézzen elő; továbbá tapasztaltam, hogy minél durvább, érdesebb a korong felülete, annál gyorsabban koptatja el a burgonyát és a mellett a pép épp olyan finom, mintha kevésbé durva korongon csiszoljuk. Minthogy azonban ezek az igen magas hőfokon égetett korongok belül porózusak, minden egyes használat után azonnal tökéletesen ki kell tisztítani, nehogy a belsejében maradt burgonya nyomok esetleg erjedésnek indulhassanak. E célból legbiztosabb és amellet egyszerű tisztítási módnak bizonyult a korongot desztillált vízzel jól lemosva, autoklávban sterilizálni. Ahol azonban nincs autokláv, ott épp oly eredményesen lehet a tisztítást elvégezni vízfürdőben, melyben desztillált vízzel teljesen elborítjuk a korongot és 1—2 órai forralás után, szárítószekrényben 120—130 C°-on teljesen kiszárítjuk.

Ez az elaprítási eljárásom a m. kir. szabadalmi hivatalban szabadalmaztatás céljából be van jelentve.

**A keményítő hidrolizise.** A higfolyós burgonyapépet ismert súlyú jénai Erlenmeyer lombikba öntve, bedugaszoltam és újra lemérem, miáltal a pép súlyát pontosan ismertem. Ezután 0,1 n NaOH és 0,1 n ecetsavból készítet, a kívánt  $p_H$ -nak megfelelő szabályozó oldattal a szükséges arányban felhígítottam. Előre elkészítettem a számúges számú 100 g-os jénai Erlenmeyer lombikokba a 30 cm<sup>3</sup> 2 %-os keményítő oldatot, illetőleg 30 cm<sup>3</sup> desztillált vizet és termosztátba téve 38 C°-ra előmelegítettem. Az előmelegített oldatokhoz gyorsan (nehogy lehűljenek), 38 C°-os vízfürdőben hozzápipettáztam 10—10 cm<sup>3</sup> burgonya szuszpenziót, melyet minden pipettázás előtt jól felráztam. 1—2 perc múlva, mikor a vízfürdőn a reakcióelegy már felvette a 38 C° hőmérsékletet, a lombikokat a termosztátba helyeztem vissza. A hidrolizist a 10. percen 5 cm<sup>3</sup> 10 %-os NaCO<sub>3</sub>-oldattal szakítottam meg és vízcsap alatt hirtelen lehűtöttem. Ezután centrifugacsőbe öntve az egész reakcióelegyet, centrifugáltam (5 percig), az oldat tisztáját előre elkészített, száraz lombikba öntve, abból 10 cm<sup>3</sup>-t 200 g-os jénai Erlenmeyer lombikba pipettáztam, majd 10 cm<sup>3</sup> Greiner-oldatot (150 g NaCO<sub>3</sub> és 30 g NaHCO<sub>3</sub> 1 liter desztillált vízben oldva), 20 cm<sup>3</sup> Fehling I. és 20 cm<sup>3</sup> Fehling II. oldatot adva hozzá, a *Greiner Irén* módosította *Bertrand*-féle eljárással<sup>21</sup> határoztam meg a redukáló képességet. A felhígított szuszpenzió pipettázásához, annak ellenére, hogy azt hitelesített tehát szűk nyílású pipettával is jól lehetett pipettázni, pontosan kalibrált, de elég bő nyílású pipettát használtam, hogy a szuszpenzió lehetőleg gyorsan fusson ki.

**Az autolizis.** A fent leírt eljárással kapott burgonya pépet a szükséges arányban felhígítva (lásd később), 3 %-o toluolt tettem hozzá és válogatott parafadugókkal zártam be a lombikokat. Miután az



oldat a 38 C<sup>0</sup> hőmérsékletet felvette, a kitágult levegőt a lombikból kibocsátottam, a dugókat kívülről háromszor lekolloodiumoztam,<sup>19</sup> miáltal légmentes zárást értem el és a kinyitáskor sem hullottak az oldatba idegen anyagok, ami pld. a paraffin használatánál szinte elkerülhetetlen. Gummidugót nem lehetett a lezáráshoz használni, nemcsak azért, mert a toluoltól erősen megduzzad, hanem mert a toluolgőz sok anyagot kiold a gummiból s így esetleg szennyezések kerülhettek volna a szuszpenzióba.

Az autoliziseket akként szakítottam meg, hogy hirtelen lehűtöttem és a 15 C<sup>0</sup>-ra lehűtött szuszpenziót azonnal az előre elkészített keményítő oldatba vagy vízbe pipettáztam. A sókkal végzett kísérlet-sorozatoknál végeztem parallel meghatározásokat só nélkül is, mindig az optimális p<sub>H</sub>-ra beállítva. A p<sub>H</sub>-t az autolizis elején és végén mindig mértem, azonban változást nem tapasztaltam, jeléül annak, hogy az oldat elég erősen volt pufferozva.

**A keményítő oldat készítése.** Nem teljesen közömbös az eredményekre, hogy a szubsztrátum, vagyis a keményítő oldata hogyan készül. Minthogy a legtöbb eddigi kutató kísérleteinél a hidrolitos reakcióelegyben 1% keményítő volt, eleinte én is ezt a koncentrációt választottam. Minthogy azonban így a kapott Sf értékek nem estek volna az *Euler*-féle<sup>22</sup> határok közé, mivel továbbá az enzim koncentráción sem változtathattam, nem maradt más megoldás, mint a keményítő koncentrációját emelni.

A hidrolizishez használt 30 cm<sup>3</sup> 2%-os keményítő oldathoz 10 cm<sup>3</sup> szuszpenziót adtam, így tehát 1/3-ával csökkentve a keményítő oldat eredeti koncentrációját, a reakcióelegyben nem 1%, hanem 1.33% keményítő volt.

A 2%-os oldatot úgy készítettem, hogy pl. 2 g Kahlbaum-féle „oldható” keményítőt óraüvegen analitikai mérlegen pontosan lemértem, hosszúszerű tölcserrel helyeztem a 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, úgy, hogy a tölcser Bunsen állványra szerelt karika tartotta és a tölcser szárának alsó vége 1—2 cm-rel volt a lombik feneke fölött, majd a keményítőt az óraüvegről részletekben, folytonos mosással, nehogy a tölcser szára elduguljon, a tölcseren át meleg desztillált vízzel a mérőlombikba mostam, majd kb. a lombik 2/3-ára felhígítva, előmelegített vízfürdőbe helyeztem, amelyet gyorsan felforraltam és forrásban tartottam, miközben a lombikot időnként meglóbáltam. Az oldat megtisztulása után a vízfürdőt még kb. 1/2 óráig forraltam, majd a vízfürdőből kivéve a lombikot, hirtelen lehűtöttem, majd a jelig feltöltöttem. A vízfürdőn való forralásnál arra kell ügyelni, hogy a vízfürdőben az egész keményítőoldat a vízbe merüljön. A hirtelen való lehűtéssel elértem azt, hogy nem volt alkalom kolloid képződésre és így mindig teljesen tiszta, átlátszó oldatot kaptam. A keményítőoldatot mindig még az nap, frissen dolgoztam fel, szűrés nélkül, nehogy koncentrációja megváltozzék.

**A száraz anyag meghatározása.** Az 1:5 hígítású burgonya-pépből 10 cm<sup>3</sup>-t előre pontosan lemért, becsiszolt üvegfedelű mérőedénybe pipettáztam és szárítószekrényben előbb 50—60 C<sup>0</sup>-on, majd teljes kiszáradás után, 95 C<sup>0</sup>-on állandó súlyig szárítottam. Minden

szárazanyag meghatározásnál legalább 2—3 parallel meghatározás középértékét vettem.

Kísérletsorozatot végeztem annak a megállapítására, hogy ugyanazon szuszpenzióból eszközölt sorozatos pipettázások szárazanyagai egymás között mennyire egyeznek meg. A kapott eredményeimet a 14. sz. táblázatban foglaltam össze, amelyből kitűnik, hogy az ilyen sorozatos pipettázások szárazanyagtartama egymás között gyakorlatilag teljesen azonos.

**Az eredmények kiszámítása.** Áttekinthetőség céljából egyszerűen konkrét példával világítom meg, hogy milyen számítási módszert használtam.

Pld. a 2. sz. táblázatban a 6,2 ph-n végzett kísérletemnél a kapott értéket:  $Sf = 186,1$ , a következő módon számítottam ki:

Mindíg, minden meghatározásnál parallel keményítő és vizes meghatározásokat végeztem, hogy a burgonyában levő cukor vagy más redukáló anyag (pl. fehérje) által kapott értéket a keményítő hidrolizisnél kapott értékből levonva, az amiláz által létesített cukormennyiségből következtethessék az enzimatás mértékére.

Hogy a régebbi dolgozatokkal is összehasonlítható eredményeim legyenek, én is Sf-ekben számoltam. Euler<sup>23</sup> szerint:

$$Sf = \frac{k \cdot g \text{ maltóz}}{g \text{ szárazanyag}}$$

A képletben szereplő  $k = \frac{1}{t \cdot 0,4343} \cdot \log \frac{a}{a-x}$ , ahol  $t$  = a hidrolizis ideje percekben,

$a$  = a teljes hidrolizis esetén teoretikusan keletkezett maltóz mennyisége mg-okban (ami megfelel a reakcióban résztvevő keményítő mennyisége 75%-ának mg-okban) és  $x$  = a hidrolizis folyamán keletkezett maltóz mennyisége mg-okban.

A keményítő meghatározásnál fogyott: 9,2 cm<sup>3</sup> 1,229 faktorú n/100 KMnO<sub>4</sub>. Ez megfelel: 11,31 cm<sup>3</sup> n/100 KMnO<sub>4</sub>-nak. Minthogy pedig 1 cm<sup>3</sup> n/100 KMnO<sub>4</sub> = 0,0006357 g Cu, tehát 11,31 cm<sup>3</sup>-nek: 0,00719 = 6,364 mg maltóz felel meg.

A reakcióelegyben volt: 10 cm<sup>3</sup> burgonya szuszpenzió, 30 cm<sup>3</sup> 2%-os keményítő oldat és 5 cm<sup>3</sup> 10%-os Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldat (összesen 45 cm<sup>3</sup>), tehát, ha 20 cm<sup>3</sup>-nek megfelel 6,364 mg maltóz, akkor 45 cm<sup>3</sup>-nek:  $\frac{45 \cdot 6,364}{20} = 14,32$  mg

maltóz felel meg. Minthogy a pépet 1:5 hígítottam, tehát a 100-szoros hígítás-hoz 6 cm<sup>3</sup> szuszpenziót (amely 1 g fel nem hígított pépet tartalmazott) hígítottam fel 100 cm<sup>3</sup>-re. Ebből 10 cm<sup>3</sup>-t (= 0,6 cm<sup>3</sup> szuszpenzió) használtam fel a hidrolizishez, tehát, ha 0,6 cm<sup>3</sup> 1:5 hígítású szuszpenzió 14,32 mg maltózt tartalmaz, akkor 10 cm<sup>3</sup>:  $\frac{10 \cdot 14,32}{0,6} = 238,7$  mg-ot.

A vizes parallel meghatározásnál fogyott: 0,45 cm<sup>3</sup> 1,229 faktorú n/100 KMnO<sub>4</sub>. A fenti példával teljesen analóg módon a következőképpen számítottam ki a maltóz mennyiségét:

$$0,45 \cdot 1,229 \cdot 0,0006357 = 0,0003517 \text{ g. Cu} = 0,182 \text{ mg maltóz.}$$

$\frac{0,182 \cdot 45 \cdot 10}{20 \cdot 0,6} = 6,825$  mg maltóz keletkezett, illetőleg ennek a mennyiségnek megfelelő Cu redukálódott enzimatás nélkül is, tehát ezt a keményítő meghatározásnál kapott eredményből levonva:

$$238,7 - 6,825 = 231,875 \text{ mg maltóz} = x.$$

Az  $a$  érték kiszámítása:

Minthogy 30 cm<sup>3</sup> 2%-os keményítő oldat 75%-a 450 mg, tehát:

$$a = 450.$$

$$k = \frac{1}{t \cdot 0,4343} \cdot \log \frac{a}{a-x}, \text{ ahol } t = 10 \text{ perc, } a = 450 \text{ és } x = 231,875.$$

$$\text{Tehát: } k = 0,7242 \text{ és } Sf = \frac{k \cdot g \text{ maltóz}}{g \text{ szárazanyag}} = \frac{0,07242 \cdot 450}{0,71514}$$

$$Sf = 186,1.$$

(Folytatjuk.)

## Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatásra.

Hatz Ellá-tól.

### Bevezetés.

Az ionreakcióknál észlelt kinetikai anomáliák kiküszöbölésére *J. N. Brönsted*<sup>1</sup> egy új reakciósebességi formulát vezetett be. Ez abban különbözik a régítől, hogy a reagáló ionok koncentrációján kívül azok, valamint a kritikus komplex aktivitási koefficienseit is tartalmazza. E képlet alapján a neutralis sóhatás jelensége is új megvilágítást nyer, eltűnik az a rendszertelenség, mely e téren eddig mutatkozott. Sőt éppen a neutralis sóhatás vizsgálatával igyekezett Brönsted elméletének kísérleti bizonyítékot szolgáltatni. Az e téren más kutatók részéről is meginduló vizsgálódások, eleinte igazolták is Brönsted felfogásának helyességét<sup>2, 3</sup> később azonban olyan részletkérdéseket hoztak felszínre, melyek az új elmélettel összhangba nem hozhatók.<sup>4</sup>

Brönsted a persulfat és jodion között lejátszódó reakcióval is, melynek mechanizmusát *Th. S. Price*<sup>5</sup> derítette ki, bizonyítani igyekszik formulájának helyességét. E reakció részletesebb tanulmányozása azonban azt eredményezte,<sup>6</sup> hogy már itt is olyan jelenségekre akadunk, melyek nem egyeztethetők össze Brönsted elméletének követelményeivel.

Mint hogy a kísérleti tényeknek teljesen megfelelő elmélet kiépítése szempontjából igen fontos, hogy lehetőleg bő és részletes kísérleti anyag álljon rendelkezésünkre, nem látszott érdektelennek, hogy a persulfat és jodion között lejátszódó reakciót tovább tanulmányozzam. Jelen dolgozat célja, egyrészt kideríteni a nem elektroliteknek a reakciósebességére gyakorolt hatását, másrészt a neutralis sóhatásnak nem elektrolitek jelenlétében bekövetkező változását.

### Kísérleti berendezés és eljárás mód.

A kísérleteket *Romwaltet*től<sup>7</sup> átvett zárt készülékben végeztem. (lásd 1. ábrát.) 25 C<sup>0</sup> hőmérsékleten. Az állandó hőfok fenntartására egy kb. 50 l-es Ostwald-féle regulatorral felszerelt thermostát szolgált, melynek maximális hőfok-ingadozása  $\pm 0.05$  C<sup>0</sup> volt. Az első próbát az összeöntés után kb. tíz perccel vettem, egy előre lemért, 100 cm<sup>3</sup> lehűtött vizet és keményítőoldatot tartalmazó lombikba. A kivett elegyet azonnal 0.01 n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al titráltam és újra mértem.

<sup>1</sup> Z. phys. Chem. **102**, 169, (1922); **115**, 337, (1925).

<sup>2</sup> (Pl. Holmberg: Z. phys. Chem. **84**, 45, (1913); **79**, 144, (1912); **80**, 573, (1912).

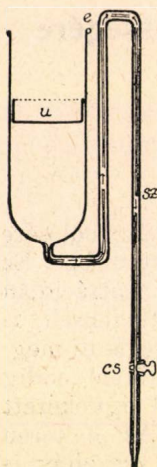
<sup>3</sup> W. E. Timofeev: Z. phys. Chem. **115**, 161, (1925).

<sup>4</sup> Kiss Á. és Bruckner Gy.: Z. phys. Chem. **128**, 71, (1927).

<sup>5</sup> Z. phys. Chem. **27**, 474, (1898).

<sup>6</sup> Bruckner Gy.: Bölcsészdoktori értekezés Szeged (1927).

<sup>7</sup> Doktori értekezés Budapest.

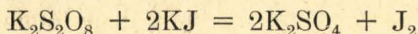


1. ábra.

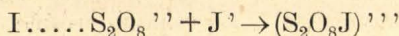
A reakció elegy fajsúlyát minden esetben piknometernél segítségével határoztam meg. Az összes méréseket hitelesített eszközökkel végeztem. A titráláshoz használt 0·01 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titerét *Than* módszere szerint  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -al határoztam meg és naponta ellenőriztem.

**Reakciónál használt anyagok.** A  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  részben Schuchardt, részben Merck-féle pro. anal., a KJ Kahlbaum-féle készítmény volt. A kereskedésbeli alkoholt és a Merck-féle methyllalkoholt minden esetben előzőleg ledesztilláltam. A glicerint semleges kémhatású 86 %-os volt; a carbamid Merck-féle puriss. készítmény O. p. 132. Az árubeli süvegucukor átkristályosítása útján nyert cukrot használtam. A sók Kahlbaum-féle pro. anal. praeparátumok voltak.

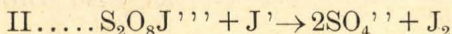
**A reakció mechanizmusa és a kísérleti eredmények kiszámítása.** A reakció mechanizmusát *Price*<sup>1</sup> derítette ki. Szerinte a stöchiometrikusan trimolekulás



reakció a bimolekulás típus szerint számolva ad állandót. Brönsted szerint a reakció mechanizmusa a következő:



Ezt követi a jóval gyorsabb folyamat:



Így a reakció sebességét a

$$\frac{dc}{dt} = k_{\text{S}_2\text{O}_8} c_{\text{J}'} \dots \dots \dots 1$$

differencial egyenlet adja meg.

Az aequivalens koncentráció egységeket esetén, ha a persulfat ionok kezdeti koncentrációját „a”-val, a jod ionokét „b”-vel, a „t” perc alatt átalakult anyagmennyiséget pedig „x”-el jelöljük akkor:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \dots \dots \dots 2$$

formulához jutunk.

Ezzel az egyenlettel számított állandók azonban különösen, ha a reakciót hosszabb ideig követjük, csökkennek.<sup>2</sup> Ennek oka a  $\text{J}_3$  ion képződésében keresendő. Az állandók kisebbedése megszüntethető, ha a  $\text{J}_3$  ion mindenkor koncentrációját a J ion titrálási adatokból számított koncentrációjából levonjuk. A trijodion koncentrációját a trijodion egyensúlyi állandó<sup>3</sup> birtokában a

$$K = \frac{C_{\text{J}_3} \cdot C_{\text{J}'}}{C_{\text{J}_2}} \dots \dots \dots 3$$

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Bruckner Gy. I. c.

<sup>3</sup> Tables annuelles des constans 1910 I. 436; Brönsted és Pettersen: Z. phys. Chem. 103, 307, (1922).

egyenlet alapján kiszámíthatjuk a

$$y = \frac{b + K}{2} - \sqrt{\frac{(b + K)^2}{4} - x(b - x)}$$

képlet segítségével. Itt  $y = C_{J_3}$ ,  $K =$  trijodion egyensúlyi állandó (0.00140). E hosszadalmas számítás elkerülése céljából a korrekciót a grafikus interpoláció segítségével vettem figyelembe, oly módon, hogy a reakció komponensek adott koncentrációja mellett kiszámítottam  $J_3$  értékeit. Az így nyert értékeket ordinátának, míg a  $dx$  értékeket abszcissának vettem fel.

Ezek szerint a reakció sebességi állandót a

$$K = \frac{dx}{dt} \frac{1}{(a-x)(b-x-y)} \dots \dots 4$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki.

**A közeg hatása a reakció sebességére.** a) *Az elméletek fejlődése.* A közegnek a reakció sebességére gyakorolt hatását legelőször *Menschutkin*<sup>1</sup> észlelte kísérletileg. Az oldószer és a reakciósebesség közötti összefüggést ezóta számosan kutatták.<sup>2</sup> Különösen az ionelmélet volt az, amely a vizsgálatokat előbbre vitte. Eleinte a kutatók egy része szerint, mivel ionreakciónál az oldott anyagok elektrolitos diszociációja és a reakció sebessége közt összefüggés mutatkozik, várható, hogy a reakció sebessége és az oldószer ama fizikai állandói között is, amelyek az elektrolitos diszociáció mikéntjére és mértékére befolyással vannak, egyszerű összefüggésnek kell fennállnia. A kísérleti tények csakhamar igazolták a következtetés helytelenségét. Kitűnt, hogy az oldószernek diszociáló képességét megszabó fizikai állandója és a reakció sebessége között még kvalitatív érvényű összefüggés sem áll fenn.

*Van't Hoff*<sup>3</sup> az oldószernek a reakció sebességére gyakorolt hatását komplex jelenségnek fogja fel, mely statikus és kinetikus hatásból tevődik össze. A statikus hatás az egyensúly eltolásából, míg a kinetikus hatás csak a sebesség megváltoztatásából áll. Mivel

az egyensúly eltolódás csak oly módon jöhet létre, hogy a  $\frac{k_1}{k_2}$  viszony

változik meg azáltal, hogy az oldószer különböző mértékben befolyásolja a sebességüket, van't Hoff thermodynamikai megfontolások alapján oly állandót vezet be, melynek hányadosa már független az oldószer egyensúly eltoló hatásától és pusztán csak a katalitikus oldószer hatásának megfelelően változik.

A van't Hoff-féle formula alkalmazhatóságával kapcsolatban a közeghatás kérdését sokan tanulmányozták. Így *Dimroth*<sup>4</sup> és *Bugarszky*<sup>5</sup> s megállapításuk szerint a vizsgált reakcióknál a van't Hoff-féle

<sup>1</sup> Z. phys. Chem. 1, 611, (1887).

<sup>2</sup> v. ö. H. Halban Z. phys. Chem. 67, 129, (1909); 84, 129, (1913).

<sup>3</sup> Vorlesungen I. 210. old.

<sup>4</sup> Liebigs Annalen 377, 127, (1910).

<sup>5</sup> Z. phys. Chem. 71, 705, (1910).

állandó csak kevésbé változik az oldószerrel. *H. Halban*<sup>1</sup> ezirányú kísérletei megdöntötték e felfogás helyességét.

Az oldószer reakciósebesség módosító hatását eleinte a diszociáció fokát befolyásoló dielektromos állandó változására akarták visszavezetni. Ha az elektrolytos diszociációt teljesen végbementnek s így a dielektromos állandótól függetlennek vesszük is, még mindig megmarad a dielektromos állandónak az aktivitási koefficiensekre gyakorolt hatása.

**A Brönsted-féle reakciósebességi elmélet alapvonalai.** *Brönsted* szerint az A és B anyagok között lejátszódó bimolekulás reakció sebességét a

$$h = k_{CA} \cdot c_B \cdot \frac{f_A f_B}{f_X}$$

egyenlet fejezi ki, hol  $f_A$  és  $f_B$  az A, illetőleg B ionok, míg  $f_X$  a kritikus komplex aktivitási faktorát jelenti. Az aktivitási faktorokból alkotott hányadost reakciókinetikus faktornak (F) nevezzük. Ennek értéke az összionkoncentrációval s általában minden olyan tényező hatására, amely az ionok aktivitására változtatólag hat — változik. Minthogy a klasszikus kinetika által megadott K értékekben F értékei is bennfoglaltanak, természetes, hogy fenti esetben K-nak is változnia kell. Brönsted formulájának a lényege tehát, hogy a klasszikus kinetika által megadott K értékeket egy, az összionkoncentrációval változó F értékre és egy attól független állandóra bontja szét. Az így nyert „állandó” azonban még ki van téve a közeg hatásnak. Ezért Brönsted távolabbi célul az új formulában szereplő K felbontását tűzi ki. Sematikusan ezt ily módon jelöli meg:

$$h = k_R \cdot k_M \cdot c_A \cdot c_B \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_X}$$

Itt  $k_R$  pusztán a reakciótól függő és a közegtől független, míg  $k_M$  pusztán a közegtől függő és a reakciótól független állandó. Az első tehát a reakció, a második a közeg specifikus kinetikai állandója.

E szétbontásnak egyenlőre gyakorlati értelme nem igen van, mivel nem vagyunk képesek  $k_R$  és  $k_M$  külön meghatározására. Ez az akadály azonban nem jelenti a Brönsted-féle szétbontási mód célszerűtlenségét.

**A kísérleti adatok ismertetése.** A nem elektrolitek hatásának tanulmányozása előtt reprodukáltam a megfelelő alapkísérleteket. Az 1. táblázat szerint az irodalomban található állandókhoz jutottam.<sup>2</sup>

1. táblázat.

$CK_2S_2O_8$	0·0125 n	0·0125 n	0·0250 n	0·0250 n	0·0125 n
$CKJ$	0·0250 n	0·0250 n	0·0500 n	0·0750 n	0·0875 n
$K 10^5$	15·54	15·69	20·90	24·78	23·67
	Merck f.	Schuchardt f.			

<sup>1</sup> L. c.<sup>2</sup> Bossányi I. Bölcsészdoktori értekezés Szeged 1927.

(Folytatjuk.)

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

**Technikai**

### **Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkemőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után postán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzeteit is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

## **SCHLAGER ANDOR**

**DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE**

**A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA**

**BUDAPEST,**

**I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.**

**TELEFON: JÓZSEF 385—54.**

**VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!**

# **Huber Sándor**

okl. üvegtechnikus

**kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete**

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

**Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.**



**Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.**

**Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.**

**Analitikai készülékek  
kalibrálása.**

**Hőmérők  
Barométerek**

**Jénai üveg-, berlini és meisseni  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.**

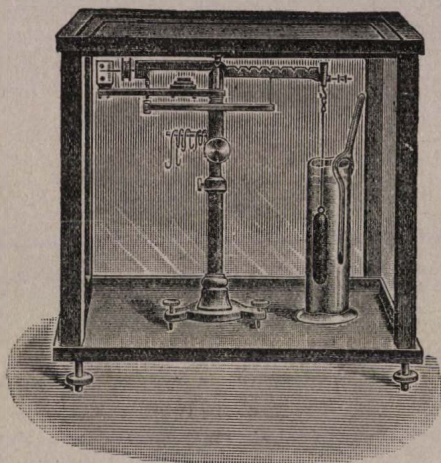
**Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.**

**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**

**Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.**

**Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.**

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**  
laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**  
**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: J. 402—06.

Sürgöny cím: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, präciziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselte

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.



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

1928. SZEPTEMBER

XXXIV. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Szaffka Tihamér:</i> Három folyékony fázist tartalmazó rendszer vizsgálata	145
— <i>Untersuchung eines Systems mit drei flüssigen Phasen</i>	149
<i>Vavrincez Gábor:</i> Borostyánkői pseudophit további vizsgálata	149
— <i>Untersuchung von Pseudophit</i>	150
<i>Burger József:</i> Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról	150
— <i>Untersuchungen über die Amylase der Kartoffelknolle</i>	154
<i>Hatz Ella:</i> Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatásra	154

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, *Dr. Plank Jenő* műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

**BUCHBÖCK GUSZTÁV:** *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

**GSELL JÁNOS:** *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

**SCHÉITZ PÁL:** *A minőségi kémiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

**VUK MIHÁLY:** *Az élelmiszerek kémiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

**WESZELSZKY GYULA:** *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

**ZEMPLÉN GÉZA:** *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. SZEPTEMBER

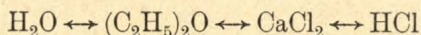
9. FÜZET.

## Három folyékony fázist tartalmazó rendszer vizsgálata.<sup>1</sup>

*Dr. Szaffka Tihamér-től.*

Három folyékony fázist eddig mindössze *Parmentier*<sup>2</sup> észlelt a víz, aethylaether és silicomolybdénsavnál, azonkívül *Schreinemakers*<sup>3</sup> víz, aethylaether és silicoduodeciwolframsavnál, víz, aethylaether és borostyánkősavnitrilnél s végre *Hantzsch* és *Osswald*<sup>4</sup> a víz, aethylaether és cyanofornnál. Nevezettek azt találták, hogy ez anyagok elegyítésénél található oly hőfok, melyen egymás mellett három folyékony fázis is megállhat. Észlelték azonban azt is, hogy e hőfoknak már csekély megváltoztatása elegendő ahhoz, hogy a harmadik fázis gyorsan eltűnjék. *Weszelszky Gyula* dr. egyetemi tanár úr radiológiai kutatásai közben a hévvízi és császárfürdői (Budapest) iszapok vizsgálatánál azt találta, hogy egy a vizsgálat nyomán előállott oldat aethylaetherrel összerázva csodálatosképen nem két, hanem három folyékony fázist szolgáltat. *Weszelszky* tanár úr a sajátságos tünetny okának kiderítésére és megfigyelésére a vizsgálat céljára nagyobb mennyiségű kérdéses oldatot bocsájtott rendelkezésemre.

Vizsgálatom megkezdése után a kapott oldatot mindenekelőtt qualitative, azután quantitative megelemeztem. Találtam benne 12 kationt és 5 aniont. A quantitativ elemzés számadatai szerint pontosan lemért mennyiségeket összekevertem s az így előállott oldatot aethylaetherrel összeráztam. A három folyékony fázis előállott. Ezután az egyes anyagok elegyítését úgy ismételt meg, hogy az elegyből fokozatosan egy-egy elemet kihagytam. Végre odajutottam, hogy  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  és  $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$  mennyileges keverékének beállított koncentrációjú HCl-ben való oldata aethylaetherrel összerázva még adta a három fázist. Ez anyagokat külön-külön vizsgálva, már az első próbakíséreltetre kiderült, hogy a  $\text{CaCl}_2$  adja a három fázist, míg a másik két vegyület nem adja. A vizsgálat nyomán tehát immár összeállítottam a megfelelő



rendszert a vizsgálat céljaira.

<sup>1</sup> A Pázmány-Egyetem II. sz. Chemiai Intézetének physico-chemiai laboratoriumából.

<sup>2</sup> *Campt. rend. de l'Acad. de Paris*, 104, 686, 1887.

<sup>3</sup> *Z. f. phys. Chemie*, 25, 543, 1898.

<sup>4</sup> *Berichte d. d. Chem. Ges.*, 32, 643, 1899.

Vizsgálataimat e rendszer keretében két részre osztottam Megvizsgáltam egyrészt a

I.  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl}$  rendszernek  $\text{CaCl}_2$ -al szemben való viselkedését, másrészt a

II.  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszernek  $\text{HCl}$ -al szemben való viselkedését.

### I.

100  $\text{cm}^3$  ürtartalmú, jól lecsiszolt üveg dugóval ellátott üveghengert, mely  $\text{cm}^3$ -re volt osztva, kikalibráltam. A hengerbe ismert térfogatig pontosan beállított koncentrációjú  $\text{HCl}$ -t öntöttem, melyben száraz  $\text{CaCl}_2$ -t oldottam fel. Azután finomhegyű pipettával kivettem az oldatból két ismert részt és bennük először a  $\text{HCl}$ -t, majd a  $\text{Ca}$ -t meghatároztam. Az üveghengerben visszamaradt elegyhez ismert térfogatú aethylaethert öntöttem és az egészet öt percig ráztam.<sup>1</sup> Ezután a hengert talpára állítva egy óra hosszat pihentettem. Utána kivettem a felső folyadékrétegből két részletet és meghatároztam bennük a  $\text{HCl}$ -t és a  $\text{CaCl}_2$ -t, szintén mindeniket kétszer. A  $\text{HCl}$ -t normal  $\text{KOH}$ -val, methylorange indikátor segítségével történő titrálással határoztam meg szintén kétszer, titrálás előtt kellően felhígítva az oldatot.<sup>2</sup> A calcium meghatározását az ammoniumoxalatos módszerrel végeztem s a csapadékokat  $\text{CaO}$  alakban mérlegettem. Ez adatok elegendők voltak arra, hogy a már ismertetett és a folyadékrétegben levő egyes anyagok mennyiségének megismerésére általánosan használt *Herz*-féle képlet alapján kiszámíthassam az általam vizsgált rendszer mindkét folyékony fázisának  $\text{HCl}$ , illetve  $\text{CaCl}_2$  tartalmát.

Adataim alapján a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl}$  rendszernek  $\text{CaCl}_2$ -el szemben való viselkedését ezek után az I. táblázatban tüntetem fel. A táblázatban

az első rovat mutatja a kísérlet számát,

$h$  = a rázás ideje,

$Cv$  = a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer térfogata  $\text{cm}^3$ -ben,

$Fv$  = a felső folyékony fázis térfogata  $\text{cm}^3$ -ben a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben,

$Kv$  = a középső folyékony fázis térfogata  $\text{cm}^3$ -ben a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben,

$Av$  = az alsó folyékony fázis térfogata  $\text{cm}^3$ -ben a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben,

$C$  =  $\text{CaCl}_2$  eredeti koncentrációja (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben,

$C'$  =  $\text{HCl}$  eredeti koncentrációja (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben,

$m$  =  $\text{CaCl}_2$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben.

$m'$  =  $\text{HCl}$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszerben.

$C_1$  =  $\text{CaCl}_2$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer felső folyékony fázisában,

<sup>1</sup> Az előző vizsgálatoknál végzett paralell kísérleteim azt igazolták ugyanis, hogy ötpercnyi rázás is ugyanoly eredményeket szolgáltat, mint a félóráig tartó rázás.

<sup>2</sup> A táblázat adatai a kettős kísérletek számtani közepárányosait tünteti fel.

I. T á b l á z a t.

	<i>h</i>	<i>C<sub>v</sub></i>	<i>C'<sub>v</sub></i>	<i>F<sub>v</sub></i>	<i>K<sub>v</sub></i>	<i>A<sub>v</sub></i>	<i>C</i>	<i>C'</i>	<i>m</i>	<i>m'</i>	<i>C<sub>1</sub></i>	<i>C<sub>2</sub></i>	<i>C<sub>3</sub></i>	<i>m<sub>1</sub></i>	<i>m<sub>2</sub></i>	<i>m<sub>3</sub></i>	<i>Ū'<sub>1</sub></i>	<i>C'<sub>2</sub></i>	<i>C'<sub>3</sub></i>	<i>m'<sub>1</sub></i>	<i>m'<sub>2</sub></i>	<i>m'<sub>3</sub></i>	<i>K<sub>2</sub></i>	<i>K'<sub>1</sub></i>	<i>K'<sub>2</sub></i>	<i>K'<sub>3</sub></i>	<i>Észlelet</i>
I.	5'	10	10	2'08	29'62	0	0'08432	10'90423	0'0935	3'6830	0	0'02840	0	0	0'0932	0	0'53848	33'8866	0	0'0411	3'6420	0	—	0'0159	—	—	tiszta
II.	5'	10	10	2'30	28'84	0	0'12068	10'90423	0'1338	3'6830	0	0'04184	0	0	0'1338	0	0'73478	34'4174	0	0'2621	3'6231	0	—	0'0212	—	—	„
III.	5'	10	10	2'41	28'53	0	0'17026	10'90423	0'1887	3'6830	0	0'05967	0	0	0'1887	0	1'28464	34'2853	0	0'1131	3'5703	0	—	0'0374	—	—	„
IV.	5'	10	10	2'68	27'94	0	0'20443	10'90423	0'2271	3'6830	0	0'07316	0	0	0'2260	0	4'85447	31'8489	0	0'0475	3'2080	0	—	0'1524	—	—	„
V.	5'	10	10	3'36	27'58	0	0'23204	10'90423	0'2573	3'6830	0	0'08413	0	0	0'2573	0	7'63988	28'2661	0	0'8371	2'8465	0	—	0'2954	—	—	„
VI.	5'	10	10	3'82	27'26	0	0'26326	10'90423	0'2919	3'6830	0	0'09620	0	0	0'2913	0	6'86126	27'4009	0	0'9572	2'7264	0	—	0'2504	—	—	„
VII.	5'	10	10	4'06	27'08	0	0'27208	10'90423	0'3017	3'6830	0	0'10047	0	0	0'3018	0	7'17241	27'3618	0	1'0631	2'6203	0	—	0'2794	—	—	„
VIII.	5'	10	10	4'24	26'93	0	0'27502	10'90423	0'3049	3'6830	0	0'10216	0	0	0'306	0	8'37973	24'2588	0	1'2972	2'3849	0	—	0'3457	—	—	kissé zavaros
IX.	5'	10	10	4'48	26'64	0	0'28732	10'90423	0'3186	3'6830	0	0'10784	0	0	0'3120	0	8'60267	23'3010	0	1'4181	2'2657	0	—	0'3691	—	—	zavaros
X.	5'	10	10	4'84	26'24	0'01	0'29838	10'90423	0'3326	3'6830	0	0'11107	8'38	0	0'3230	0'0093	7'59917	23'5819	53'0000	1'3050	2'2586	0'0194	0'013	0'3222	0'4449	0'1433	erősen zavaros
XI.	5'	10	10	5'42	25'03	0'05	0'34851	10'90423	0'3865	3'6830	0	0'11868	7'28	0	0'326	0'0404	7'51665	23'3307	34'5000	1'4875	2'1325	0'0630	0'016	0'3264	0'6762	0'2170	zavaros
XII.	5'	10	10	5'83	24'63	0'50	0'42064	10'90423	0'4665	3'6830	0	0'13556	1'901	0	0'360	0'1062	7'36363	21'7730	4'68000	1'5670	2'0304	0'0856	0'072	0'3381	4'6521	1'5754	„
XIII.	5'	10	10	6'70	23'28	1'00	0'57763	10'90423	0'6406	3'6830	0	0'17714	1'652	0	0'457	0'1832	7'47910	23'3745	3'62000	1'8291	1'9862	0'1323	0'106	0'3202	6'4568	2'0660	„
XIV.	5'	10	10	7'76	22'93	1'00	0'59876	10'90423	0'6653	3'6830	0	0'18328	1'500	0	0'425	0'1902	6'63274	23'9559	4'44000	1'8785	1'9679	0'1624	0'122	0'2351	5'3952	1'2686	tiszta
XV.	5'	10	10	7'98	22'70	1'44	0'60024	10'90423	0'6660	3'6830	0	0'17152	1'277	0	0'461	0'2046	5'52255	22'6114	3'61000	1'6233	1'8435	0'1862	0'134	0'2442	5'1261	1'5292	„
XVI.	5'	10	10	8'93	21'85	1'88	0'68432	10'90423	0'7597	3'6830	0	0'22881	1'032	0	0'543	0'2163	4'96192	22'6224	2'87238	1'6180	1'7677	0'1973	0'221	0'2163	7'8723	1'7394	„



$C_2 = \text{CaCl}_2$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *középső* folyékony fázisában,

$C_3 = \text{CaCl}_2$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *alsó* folyékony fázisában,

$m_1 = \text{CaCl}_2$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *felső* folyékony fázisában,

$m_2 = \text{CaCl}_2$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *középső* folyékony fázisában,

$m_3 = \text{CaCl}_2$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *alsó* folyékony fázisában,

$C'_1 = \text{HCl}$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *felső* folyékony fázisában,

$C'_2 = \text{HCl}$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *középső* folyékony fázisában,

$C'_3 = \text{HCl}$  konc. (mol. lit.) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *alsó* folyékony fázisában,

$m'_1 = \text{HCl}$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *felső* folyékony fázisában,

$m'_2 = \text{HCl}$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *középső* folyékony fázisában,

$m'_3 = \text{HCl}$  mennyisége (g) a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer *alsó* folyékony fázisában,

$K_2 = \text{CaCl}_2$  eloszlási koefficiense a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer középső és alsó fázisa között,

$K'_1 = \text{HCl}$  eloszlási koefficiense a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer felső és középső fázisa között,

$K'_2 = \text{HCl}$  eloszl. koefficiense a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer középső és alsó fázisa között,

$K'_3 = \text{HCl}$  eloszl. koefficiense a  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2$  rendszer felső és alsó fázisa között.

A táblázatból kivehető, hogy a  $\text{CaCl}_2$  réteggépző tulajdonsága szerepel a harmadik folyékony fázis fellépése alkalmával.

Az új réteg a X. kísérlet alkalmával lépett fel, midőn állandó HCl koncentráció mellett a  $\text{CaCl}_2$  összes mennyisége 0.299838 mol (lit.) koncentrációnak felelt meg. Hozzá kell azonban fűznöm, hogy a réteggépződés tulajdonképpen már a VIII. kísérletnél használt 0.27502 mol  $\text{CaCl}_2$  (lit.) koncentráció hatására indult meg. Ekkor az öt percig tartó rázás hatására az alsó fázisban át nem látszó, felhőszerű zavarosodás keletkezett az elválasztó réteg alatt, mely csak hosszabb idő múltán tűnt el. Ezen zavarosodás a IX. kísérletnél alkalmazott 0.28732 mol  $\text{CaCl}_2$  (lit.) koncentráció hatására erősebbnek mutatkozott, a X. kísérlet alkalmával pedig az egész felhő szemmelláthatóan lecsütyedt és az alsó fázis alján egy második határfelület keletkezett.

Ezen legalsó fázis térfogatát, miután más mód nem állt rendelkezésemre, csupán becsléssel állapíthattam meg mind a két kísérletben.

Az I. alatt leírt üveghengerbe teljesen kiszáritott, zárt edényben lemért, állandó súlyú  $\text{CaCl}_2$ -t tettem. Reája különböző koncentrációjú HCl oldatot töltöttem ismert térfogatig. A  $\text{CaCl}_2$  feloldását körben való óvatos mozgatással segítettem elő. Feloldás után finomhegyű pipettával kivettem az oldatból két részletet s meghatároztam bennük

a HCl mennyiséget. A visszamaradt oldathoz ismert térfogatig aethyl-aethert öntöttem, majd a keveréket öt percig ráztam. Egy órai pihentetés mulva leolvastam a térfogatokat.

A HCl meghatározását normál KOH oldat segítségével methylorange indikátor jelenlétében végeztem.

A  $H_2O \leftrightarrow (C_2H_5)_2O \leftrightarrow CaCl_2$  rendszernek HCl-el szemben való viselkedését a következő táblázatomban tünteti fel. A táblázatban az első rovat jelöli a kísérlet számát,

$h$  = a rázás ideje,

$Cv$  = a  $H_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszer térfogata,

$Fv$  = a felső folyékony fázis térfogata  $cm^3$ -ben a  $H_2O \leftrightarrow (C_2H_5)_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$Kv$  = a középső folyékony fázis térfogata  $cm^3$ -ben a  $H_2O \leftrightarrow (C_2H_5)_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$Av$  = az alsó folyékony fázis térfogata  $cm^3$ -ben a  $H_2O \leftrightarrow (C_2H_5)_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$C$  =  $CaCl_2$  koncentráció (mol. lit.) a  $H_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$C'$  = HCl koncentráció (mol. lit.) a  $H_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$m$  =  $CaCl_2$  mennyisége (g) a  $H_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben,

$m'$  = HCl mennyisége (g) a  $H_2O \leftrightarrow HCl \leftrightarrow CaCl_2$  rendszerben.

II. táblázat.

	$h$	$Cv$	$Cv'$	$Fv$	$Kv$	$Av$	$C$	$C'$	$m$	$m'$	Észlelet
I.	5'	10	10	18'08	12'00	0	9'17132	3'36273	1	1'2274	tiszta
II.	5'	10	10	18'06	12'00	0	9'17132	4'03726	1	1'4736	kissé zavaros
III.	5'	10	10	14'25	16'35	0	9'17132	5'04520	1	1'8415	"
IV.	5'	10	10	14'00	16'48	0	9'17132	5'76575	1	2'1405	"
V.	5'	10	10	15'54	15'26	0	9'17132	6'20931	1	2'2664	jobban zavaros
VI.	5'	10	10	14'84	15'98	0'02	9'17132	6'42328	1	2'3445	zavaros
VII.	5'	10	10	10'52	18'95	0'05	9'17132	6'72682	1	2'4553	"
VIII.	5'	10	10	10'26	19'52	0'50	9'17132	8'06137	1	2'9424	"
IX.	5'	10	10	6'84	21'89	1'00	9'17132	10'0904	1	3'6830	tiszta

A táblázatból látható, hogy a választott állandó  $CaCl_2$  koncentráció mellett 6'42328 mol HCl koncentrációnál lépett fel az új réteg. Itt is, mint az előző rendszer vizsgálatánál, azt észleltem, hogy a rétegválást felhőszerű zavarosodás előzte meg, mely már 4'03726 mol HCl koncentráció alkalmazásánál mutatkozott s tetőfokát az először említett VI. kísérletnél érte el, midőn az új folyékony fázis leválott. Ezen legalsó fázis térfogatát is csupán szemmérték szerint becsülhettem meg.

Ezen vizsgálat volt a legelső, mely egy külső, idegen anyag okozta három folyadékfázis tanulmányozásával foglalkozott. Gyakorlati és elméleti tapasztalatok tehát rendelkezésemre nem állottak. Kísérleteimet a három folyékony fázist tartalmazó rendszerek tanul-



mányozása céljából a téma újszerűsége és érdekessége folytán folytatni szándékozom.

\*

### Untersuchung eines Systems mit drei flüssigen Phasen.

Anlässlich der radiologischen Untersuchung von Schlamm aus den Bädern Hévíz und Budapest-Császárfürdő bemerkte Prof. *Weszelszky*, dass eine während der Arbeit erhaltene Lösung mit Aethylaether geschüttelt ein System mit drei flüssigen Phasen liefert. Die Analyse ergab, dass in der wässrigen Lösung Chlorcalcium, Chloraluminium und Chlorammonium nebst Salzsäure vorhanden sind und erstere Verbindung Ursache der drei Phasen ist.

Die Versuche wurden in zwei Richtungen weiter geführt um fest zustellen bei welcher Konzentration an Salzsäure resp. Chlorcalcium die dritte Phase entsteht. Die Werte wurden genau festgestellt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

*T. Szaffka.*

### Borostyánkői pseudophit további vizsgálata.

*Vavrinecz Gábor-tól.*

Előző közleményem<sup>1</sup> megjelenése után kaptam ismét egy borostyánkői serpentinnak tartott ásványt, mely már külseje után is azonosnak mutatkozott az előző közleményemben leírt I. jelzésű pseudophittal. Tekintettel arra a körülményre, hogy ezen darab hitelessége minden kétségen felül áll (az ajándékozó özv. dr. Szkalnitzky Henrikné úrhölgy családja Borostyánkőn kastéllyal bírt s az ottani „serpentin“-feldolgozó ipart támogatta is<sup>2</sup>), úgy találtam, hogy nem lesz fölösleges ezt az ásványt is megelemezni és a már leírt darabokkal összehasonlítani.

Ez az ásványdarab, melyet ezentúl III-nak fogok nevezni, az előző közleményemben I-el jelölt darabhoz teljesen hasonló: színe sötétzöld-hagymazöld, helyenkint világosabb hagymazöld foltokkal. E világosabbszínű foltok — mint az I. és II. számú daraboknál is megállapítottam — pikkelyes hajszálrepedéseknek szélét árulják el. A széleken áttetsző (vastagabb széleken is) világos hagymazöld színben. Karca, pora zöldefehér. Lágú, jól faragható.

Összetétele s az ebből származott képlete a következő (összehasonlításként az I. és II. elemzését is feltüntettem):

		III.	I.	II.
H <sub>2</sub> O	150 <sup>o</sup> -ig 1,96	13,40	13,08	13,14
	izz. v. (korr.) 11,44			
SiO <sub>2</sub>		33,04	32,82	38,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		17,72	17,37	5,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,66	0,34	5,37
MgO		32,07	34,38	36,66
FeO		3,00	2,47	0,43
CaO		0,67	0,17	—
		<u>100,56</u>	<u>100,63</u>	<u>99,83</u>

<sup>1</sup> Magy. Chem. Folyóirat, 33. (1927.) 185—187.

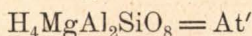
<sup>2</sup> Krenner: Természettud. Közlöny, 49. (1917.) 366.

A Tschermak-féle orthochlorit-arányt, melynek elméletileg 2:3:2 kell lennie, egyik sem adja ki pontosan:

$$(\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3) : (\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3) : \text{H}_2\text{O}$$

III.	2	:	2,83	:	2,05
I.	2	:	2,97	:	2,01
II.	2	:	2,76	:	2,00

ennélfogva a tiszta orthochloritok képletének sem felelnek meg, mely szerint az orthochloritok *serpentin* és *amesit* izomorf elegyei volnának ( $\text{Sp}_x\text{At}_y$ ). A mi ásványainknál ezekhez még egy harmadik alkotórész járul, mely az amesittől egy molekula MgO-ban különbözik:



Ásványaink összetételét ezek után a következő képletek adják meg:

III.	$\text{Sp}_{5,12}\text{At}_{3,18}\text{At}'_{1,70}$
I.	$\text{Sp}_{5,19}\text{At}_{4,47}\text{At}'_{0,34}$
II.	$\text{Sp}_{7,50}\text{At}_{0,14}\text{At}'_{2,36}$

s ezek szerint — a kétféle amesitet összevéve — a III. ásvány is a *pennin*-fajhoz tartozik.

Amint látjuk, az I. és III. ásványok chemiailag is annyira hasonlók, hogy egymással azonosnak tekinthetők, a II. darab ellenben meglehetősen távol áll ezektől, mit a következők még kirívóbban bizonyítanak:

	III.	I.	II.
keménység	2,5	2,5	5
$D_{40}^{25^\circ}$	2,671	2,659	2,661

(a fajsúlyt a lebegtetési módszerrel, Rohrbach-féle oldatban mértem és légüres térre vonatkoztattam).

Feltűnő a II. számú darab nagy keménysége, melynek folytán azt kell feltételeznem, hogy ez a darab nem a többiekkel közös helyről származik.

\*

#### Untersuchung von Pseudophit.

Es wurde wieder ein, für Serpentin gehaltenes Mineral von Borostyánkő untersucht, anknüpfend an die in dieser Zschr. erschienenen Analysen (M. Ch. F. 33. [1927.], 185—187.), dessen Identität mit dem, im erwähnten Artikel mit I. bezeichneten Pseudophit von Borostyánkő sowohl durch die Übereinstimmung der chem. Zusammensetzung, wie auch durch die der Härte und des spez. Gewichtes bewiesen wurde. Zusammenfassende Übersetzung beider Abhandlungen wird demnächst erscheinen im Centr. für Min.

G. Vavríneck.

## Vizsgálatok a burgonyagumó amilázáról.

Burger József-től.

(Folytatás.)

A keményítő hidrolízis idejének és az optimális koncentrációnak meghatározása. Minthogy az enzimek csupán katalizálók, melyek a reakció egyensúlyi helyzetét nem változtatják meg, ezért a hidrolízis időtartamával nem választhattam azt az időt, mely alatt a

reakció már befejeződött, hanem igyekeznem kellett lehetőleg a reakció elején megszakítani a hidrolizist. Ez meglehetősen nehéz probléma elé állított, mert én nem a keményítő lebontásának fokozatait, tehát a keményítő eldextrinesedését vettem az enzimmennyiség mérésének alapjául, mint ahogy ezt pld. a *Wohlgemuth*-féle<sup>5</sup> módszerrel végzik, hanem az enzim által létesített cukormennyiséget mértem.

Minthogy a felhasznált burgonya amiláza annyira aktív volt, hogy csak igen nagy (1:400) hígításban mérhettem a reakciót s így a kapott cukormennyiségek 10 mg-nál kisebbek voltak, ezért a *Greiner Irén* módosította *Bertrand*-féle eljárást alkalmaztam, a titrálásokat 0,01 n  $\text{KMnO}_4$ -tal, 0,2  $\text{cm}^3$ -ekre beosztott bürettával végeztem.

A hidrolízis optimális idejét oly módon állapítottam meg, hogy a burgonyapépet különböző mértékben hígítva, különböző időben mértem a reakciósebességi állandót, a „k“-t. Minthogy az 1:20, 1:40, 1:80 és 1:200 hígításban a görbe már a 10-ik percben ellaposodott, tehát a reakció már befejeződött, kísérletsorozatot végeztem 1:400 hígításban is, 5, 10, 20 és 40 perces hidrolízisekkel. A kapott eredményeimet a 11. sz. ábra tünteti fel. Minthogy a hígítást a fent említett csekély cukorkoncentráció miatt nem emelhettem és mivel az 1:400 hígítású görbe szerinti legalkalmasabb idő (5 perc) igen rövid lett volna és belőle sok hiba származott volna, a 10 perces időt választottam, amikor is még nem fejeződött be a reakció és amely idő alkalmasnak bizonyult arra, hogy a hidrolíziseket a gyakorlatra nézve kielégítő módon mérhessem. Így tehát az összes hidrolíziseket 1:400 hígításban (nem a szárazanyaghoz, hanem pép g-jához viszonyítva) 10 percig csináltam és a hidrolizist mindig 5  $\text{cm}^3$  10%-os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -tal és hirtelen lehűtéssel szakítottam meg.

**A hidrolízis  $p_{\text{H}}$ -optimumának megállapítása.** A keményítő hidrolízis  $p_{\text{H}}$ -optimumának meghatározása végett két kísérletsorozatot végeztem. Az első sorozatban csak durván egész  $p_{\text{H}}$ -s intervallumokban, mégpedig 5, 6, 7 és 8  $p_{\text{H}}$ -n, a második sorozatban pedig szűkítve az intervallumokat, 6,2, 6,65, 6,95 és 7,4  $p_{\text{H}}$ -kon végeztem kísérleteket, mert az első sorozatban 7,0  $p_{\text{H}}$ -n volt az optimum. A második sorozatban is 6,95-öt kaptam optimumnak. Az eredményeket a 2. sz. táblázat és a 2. sz. ábra tünteti fel. A kísérleteket akként végeztem, hogy ugyanabból a burgonyapépből készítettem 1:5 hígítású szuszpenziót és ebből 6—6  $\text{cm}^3$ -t hígítottam mérőlombikban 100  $\text{cm}^3$ -re, még pedig NaOH és ecetsav (mindkettő 0,1 n) különböző arányú keverékével úgy, hogy a kívánt  $p_{\text{H}}$ -ra legyen beállítva a szuszpenzió  $p_{\text{H}}$ -ja.

**Az autolízis optimális koncentrációjának és optimális idejének meghatározása.** Először az autolízis optimális hígítását kellett megállapítanom. Kísérletsorozataimat akként állítottam össze, hogy egyúttal az optimális időt is megállapíthassam, vagyis a különböző koncentrációt és különböző időt egyszerre variáltam. A 4. sz. táblázat és 4. sz. ábra az 1:1, 1:2 és 1:5 hígításban 0, 2, 4 és 8 napos autolízisek eredményeit tünteti fel. Itt az optimumot az 1:5 hígítású autolizátum adta, még pedig a 2. napon. Tehát tovább kellett keresnem a hígítási maximumot és az idő optimumot s ezért a következő kísérletsorozatot 1:5, 1:7 és 1:9 hígításban, még pedig 0, 1, 2 és

4 napos autolizisekkel végeztem. Az eredményeket az 5. sz. táblázat, illetőleg a 4. sz. ábra mutatja. Itt ismét az 1:5 hígítású autolizátum adta az optimumot, tehát ez tekinthető az optimális koncentrációnak. Minthogy azonban itt már az 1. napos autolizátum az optimális, tehát még egy kísérletsorozatot végeztem kisebb időközökben (0, 10, 20 és 60 óra), de most már csak az optimális (1:5) hígításban. Itt már pregnánsan tűnik elő az autolizis idő-optimuma a 20. órás autolizátumnál. Az eredményeket a 6. sz. táblázat, illetőleg az 5. sz. ábra mutatja. Tehát az autolizis optimális hígítása: 1:5, ideje: 20 óra.

**Az attolizis  $p_H$ -optimumának meghatározása.** Ezeknél a kísérleteimnél is, mint a hidrolizisnél, először egész  $p_H$ -s, majd kisebb intervallumokban határoztam meg az amiláz működésének nagyságát. Az első kísérletsorozatban (5, 6, 7 és 8  $p_H$ -n) kapott eredményeimet a 7. sz. táblázat, illetőleg a 6. sz. ábra mutatja. Minthogy ez a görbe is, mint a hidrolizisnél, 7,0-nél kulminált, tehát a második kísérletsorozatban 7,0 körül vettem a kisebb intervallumokat, mégpedig 6,25, 6,65, 7,0 és 7,25  $p_H$ -n. Az eredményeket a 8. sz. táblázat, illetőleg a 6. sz. ábra ábrázolja. Tehát az autolizis  $p_H$ -optimuma: 7,0.

Az autoliziseket épp úgy csináltam, mint már fent leírtam, azzal a különbséggel, hogy itt már magát az 1:5 hígítású szuszpenziót állítottam be különböző arányú 0,1 n NaOH és 0,1 n ecetsav elegygyel a kívánt  $p_H$ -ra. A hidroliziseket természetesen mindig az optimumra, vagyis 7,0-re beállítva végeztem, hogy a különböző  $p_H$ -s autolizisek eredményei egymással összehasonlíthatók legyenek.

**Autolizis és hidrolizis különböző koncentrációjú sók jelenlétében.** A sókkal való kísérleteimnél mind az autoliziseknél, mind a hidroliziseknél, három koncentrációban (0,1, 0,01 és 0,001 n) mértem a só hatását. Ezért készítettem minden sóból n, 0,1 n és 0,01 n oldatokat. Az autoliziseknél az 1:5 hígítású szuszpenziókba, a hidroliziseknél pedig az 1:400 hígítású szuszpenzióba oly módon adtam a sókat, hogy a hígításhoz használt tompító („Puffer“) mennyiségéből levontam a felhígítás után kapott teljes térfogat  $1/10$  részét, ennyivel kevesebb tompítót adtam hozzá és a hiányzó  $1/10$  térfogatnyi mennyiségű sóoldatot adva az oldathoz, egyrészt a teljes kívánt térfogatot kaptam meg, másrészt a sóoldatot épen a tízszeresére hígítottam, miáltal a normál oldatból az egész térfogatra számítva 0,1 n, stb. oldat lett. A sókkal való kísérleteknél mindig ellenőriztem, hogy a sók nem változtatják-e meg a közeg  $p_H$ -ját, de változtatást egy esetben sem találtam, részint mert semleges sókkal dolgoztam, részint mert a tompító mennyisége elegendő volt. Jodidokkal nem végezhettem kísérleteket, mert részint a keményítő fogyaszt jódot, részint a *Bertrand*-féle meghatározás sem lehet pontos jódos közegben, mert a réz a joddal vegyületet létesít.

### Összefoglalás.

1. A burgonyagumó amilázát már sokan vizsgálták, azonban  $p_H$ -optimumát, autolizisét, a raktározás közben való változását, valamint sók hatását e tényezőkre, illetve jelenségekre tüzetesen még nem állapították meg. Ezért végeztem az előbbi részletezett kísérleteimet.

2. A burgonyagumó amilázának hidrolízis  $p_H$ -optimuma: 6,95.
3. A hidrolízis akitváló csökkenő sorrendben:

a) kationok:  $Na \rightarrow K \rightarrow NH_4$ .

b) anionok:  $SO_4 \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow F \rightarrow NO_3$ .

4. Az autolízis hígítási optimuma: 1 : 5.
5. Az autolízis idő-optimuma: 20 óra.
6. Az autolízis  $p_H$ -optimuma: 7,0.
7. Az autolízis aktíváló csökkenő sorrendben:

a) kationok:  $K \rightarrow Na \rightarrow NH_4$ .

b) anionok:  $F \rightarrow Cl \rightarrow SO_4 \rightarrow NO_3 \rightarrow Br$ .

8. A burgonyagumó amilázának koncentrációja a raktározás során növekedik, minél fogva zimogénből amiláz létesül. Ennek nagy fontossága van a kihajtásnál.

9. A burgonyagumó eredeti  $p_H$ -ja a szedéskor savanyú (5,8—5,9) és a raktározás alatt eleinte gyorsan, majd lassabban emelkedik: Kb. 2—3 hét alatt 6,3—6,4 értéket ér el és ezt állandóan meg is tartja.

10. A burgonyaamiláz itt vizsgált összes tulajdonságaiban az állati amiláz tulajdonságait mutatja és így megdől az a felfogás, mely szerint az enzimek növényi és állati származásuk szerint osztályozhatók.

Kísérleteimet részben a Természettudományi Kongresszus által az Agrochemiai intézet részére vásárolt készülékekkel végeztem.

Hálás köszönettel tartozom dr. Doby Géza egy. ny. r. tanár úrnak, az Egyetemi Közgazdaságtudományi Kar Agrochemiai Intézete igazgatójának, kitől témámat kaptam és aki munkámat elejétől végig irányította és nagybecsű útbaigazításaival állandóan támogatta.

### Irodalom.

1. G. Doby Biochem. Zs. 67, 166. (1914.) — 2. H. Haehn és Schweigart, Biochem. Zs. 143, 516. (1923.) — 3. W. Biedermann. Fermentforsch. IV. 258. (1921.) — 4. L. Michaelis és Pechstein. Biochem. Zs. 59, 77. (1914.) — 5. J. Wolgemuth, Biochem. Zs. 9, 1. (1908.) — 6. E. W. Rockwood J. Amer. Chem. Soc. 41, 228. (1919.) — 7. O. Holmbergh. Zs. phys. Chem. 134, 68. (1924.) és Biochem. Zs. 145, 244. (1924.) — 8. A Hahn (Harpuder és Michalik). Zs. Biol. 71, 287. és 302. 73. 10. (1921.) 74, 217. (1922.) és 76, 227. — 9. G. Doby és R. P. Hibbard. Biochem. Zs. 176, 165. (1926.) — 10. G. Doby és J. Bodnár. Biochem. Zs. 68, 191. (1915.) — 11. Palladin és Popoff. Biochem. Zs. 128, 487. (1921.) — 12. Sjöberg. Biochem. Zs. 133, 218. (1922.) — 13. Gr. Mc. Guire és G. Falk J. of Gen. Phys. 2, 215. (1920.) — 14. R. Kuhn. Ber. Chem. Ges. 57, 1965. (1924.) — 15. Sherman, Tomas és Baldwin. J. Amer. Chem. Soc. 41, 231. (1918.) — Hahn és Harpuder. Zs. Biol. 71, 287. és 302. 73, 10. (1921.); 74, 217. és 76, 227. — H. Lüers és Wasmund. Fermentforsch. 5, 169. — Ernström. Zs. Phys. Chem. 119, 190. (1922.); 141, 40. (1923.) — 16. Sherman J. Amer. Chem. Soc. 41, 231. (1918.) A. Hahn Zs. Biol. 71, 287. — 17. M. Lisbonne és E. Vulquin. Soc. Biol. 72, 936. (1912.) — 18. R. Willstätter és E. Waldschmidt-Leitz. Zs. phys. Chem. 134, 161. (1924.) — 19. Kertész I. Zoltán Bölcsészdoktori értekezés. 1927. — 20. C. Oppenheimer. Die Fermente u. ihre Wirkungen. 5. kiad. 1. kötet 695. old. 1925. — 21. I. Greiner. Biochem. Zs. 128, 274. (1922.) — 22. H. v. Euler és O. Svanberg. Zs. phys. Chem. 112, 193. (1921.)

## Untersuchungen über die Amylase der Kartoffelknolle.

Von *Josef Burger*.

### Zusammenfassung.

1. Die Amylase der Kartoffelknolle wurde schon vielfach untersucht, das genaue  $pH$ -optimum jedoch, sowie die Autolyse, die Veränderung während der Aufbewahrung, die Wirkung der Salze auf diese Faktoren und Erscheinungen wurden bisher noch nicht bestimmt. Aus diesem Grunde habe ich die in gegenwärtiger Abhandlung dargestellten Versuche durchgeführt.
2. Das  $pH$ -optimum der Stärkehydrolyse der Kartoffelamylase ist: 7,0.
3. Die Salzaktivatoren der Stärkehydrolyse sind in abfallender Reihenfolge :
  - a) Kationen:  $Na \rightarrow K \rightarrow NH_4$
  - b) Anionen:  $SO_4 \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow F \rightarrow NO_3$ .
4. Das Verdünnungsoptimum der Hydrolyse ist: 1 : 5.
5. Das Zeitoptimum der Autolyse beträgt: 20 Stunden.
6. Das  $pH$ -optimum der Autolyse ist: 7,0.
7. Die Salzaktivatoren der Autolyse sind in abfallender Reihenfolge :
  - a) Kationen:  $K \rightarrow Na \rightarrow NH_4$
  - b) Anionen:  $F \rightarrow Cl \rightarrow SO_4 \rightarrow NO_3 \rightarrow Br$ .
8. Die Konzentration der Amylase der Kartoffelknolle verstärkt sich während der Aufbewahrung, wobei aus Zymogen fertige Amylase entsteht. Dies ist bei der Keimung von grosser Bedeutung.
9. Das Original- $pH$  der Kartoffelknolle ist unmittelbar nach der Ernte sauer (5,8—5,9) und steigt während der Aufbewahrung anfangs rasch, dann langsamer, nach etwa 2—3 Wochen erreicht es den Wert von 6,3—6,4 und behält diesen ständig.
10. Die Kartoffelamylase zeigt in ihren hier untersuchten sämtlichen Eigenschaften mehr die Eigenschaften der Zooamylasen und wird somit die Auffassung, laut welcher die Enzyme nach ihrem pflanzlichen oder tierischen Ursprung klassifiziert werden können, hinfällig.

## Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatásra.

*Hatz Ella-tól.*

(Folytatás.)

Ezekután a reakciókomponensek adott koncentrációja mellett ( $C_{K_2S_2O_8} = 0.0125$  n;  $C_{KJ} = 0.0250$  n.) megvizsgáltam az aethyl-methyl-alkohol, glycerin, carbamid és nádcukor hatását, azokat különböző koncentrációkban alkalmazva. A reakció mechanizmusa nem elektrolitek jelenlétében nem változik, minden esetben a bimolekulás típus szerint számítva állandót kapunk. A kísérletek eredményeit a 2. táblázat tünteti fel.

A kísérleti adatok alapján a megvizsgált nem elektrolitek hatásukat illetőleg két csoportba oszthatók, úgymint: reakciót lassítók: aethyl-methyl alkohol és glycerin és a reakciót gyorsítók: carbamid és nádcukor.

A hatás koncentráció függvényének megállapítása céljából vegyük fel abscissának az alkalmazott nem elektrolit koncentrációját, ordinátának pedig K értékeit. Ez esetben oly görbékhez jutunk (l. 2. ábra), melyek igen hasonlóak a neutralis sóhatás koncentráció-függvényét kifejező grafikonokhoz.

2. táblázat.

	0.5 mol	1 mol	1.6 mol	2 mol	3 mol	5 mol	7 mol
Aethyl-alkohol	13.75	11.60			6.96	4.28	3.26
Methyl-alkohol	14.13	13.37			9.94	7.12	
Glycerin	15.46	14.79		13.51	12.73	10.24	
Carbamid		18.70		22.12	25.81	32.22	
Nádcukor	17.46	19.31	25.94				

Ha a reakcióelegy vizes oldatába nem elektrolytet viszünk be, tulajdonképen az oldószert változtattuk meg, mert ennek a szerepét most már nem a víz, hanem a víz-nemelektrolyt elegy tölti be. A reakció sebességében ily módon előidézett hatás tehát már közeghatásnak tekinthető.

**Közeghatás és dielektromos állandó közti összefüggés.** Az előbbieken már említettem, hogy a dielektromos állandó és a reakció sebesség közti összefüggés felderítése, annak bonyolult volta miatt, nem sikerült. Kérdés, hogy a Brönsted-féle elmélet alapján milyen megvilágítást nyer a kérdés. A tárgyalt reakcióra a Brönsted-féle formula:

$$v = h \cdot c_{S_2O_8} \dots c_{J'} \cdot \frac{f_2 f_1}{f_3} \dots \dots \dots 1$$

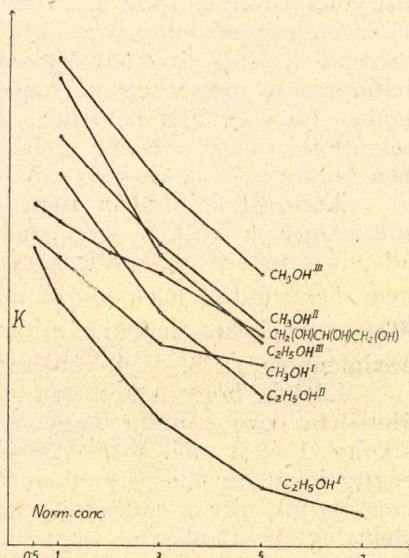
ahol  $h = k_M \cdot k_R$ ,  $\frac{f_2 f_1}{f_3} = F$

Valamely ion aktivitási faktorát a

$$-\log f_n = \frac{n^2}{D} \sqrt[3]{c} \dots \dots \dots 2$$

kifejezés<sup>1</sup> adja meg, ahol  $c$  a koncentráció,  $n$  az ion vegyértéke és  $D$  a közeg dielektromos állandója. Az általános érvényű 2. formulát  $f_n$ -re rendezve:

$$f_n = e^{-\frac{n^2}{D} \sqrt[3]{c}}$$



2. ábra.

<sup>1</sup> A. Benrath: Phys. Chem. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Band VIII. 67.

kifejezéshez jutunk, melyből látható, hogy  $D$  csökkenése  $f_n$  csökkenéséhez vezet. Hogy  $F$  miként változik  $D$ -nek a változásával, arra nézve egyszerű felvilágosítást nyerhetünk, ha a 2 formula segítségével kifejezett  $f_1$ ,  $f_2$  és  $f_3$ -at az 1 formulába behelyettesítjük. Adott reakció típusra

$\left(\frac{f_1 f_2}{f_3}\right)$  végeredményben kapjuk, hogy:

$$F = \sqrt[3]{e^4 \sqrt[3]{c}} \dots \dots \dots 3$$

Tekintve, hogy  $D$ , továbbá  $e > 1$ , e formulából az következik, hogy az adott reakciótípusnál  $F$  értéke  $D$  csökkenésével erősen nő, míg  $D$  növekedésével erősen csökken. E megfontolásmód alapján várható, hogy a közeg dielektromos állandójának csökkenése a reakciósebesség növekedéséhez vezet. Kísérleteim azonban az ellenkezőt bizonyították, amennyiben:

1. a methyl-, aethyl-alkoholnak és glycerinnek a reakcióelegybe való vitele a reakció sebességét csökkenti.

2. a hatás sorrendje megfelel a dielektromos állandók csökkenési sorrendjének. (Daethylalkohol = 25; Dmethylalkohol = 34; Dglycerin = 54).

Ezek a kísérleti eredmények tehát ily módon nem hozhatók összhangzásba a Brönsted-féle reakciósebességi formulával. Azonban figyelembe kell venni, hogy Brönsted a közeghatást a medium-koefficiens  $k_M$  változására vezeti vissza. Láttuk ugyan, hogy  $F$  is erősen alá van vetve a közegváltozás befolyásoló hatásának, mégis elképzelhető olyan változás, melynél a mediumkoefficiens ( $k_M$ ) változása nagyobb arányú, mint  $F$  változása s így a reakció folyamán  $k_M$  az  $F$  érvényesülését elnyomja. Mivel azonban a Brönsted-féle formulában szereplő  $h$  érték kísérleti felbontására, azaz a  $k_M$  és  $k_R$  külön meghatározására nem vagyunk képesek, így e téren a Brönsted-féle formula egyenlőre újat nem hoz. Így a továbbiakban csak arra voltam tekintettel, hogy a közeg dielektromos állandójának változása mennyiben befolyásolja a reakció sebességét.

**Koncentrációhatás nem elektrolitek jelenlétében.** Hogy lásuk, hogy a reakció komponensek koncentrációjának, a sebességi állandó értékére gyakorolt hatása, az úgynevezett koncentráció hatás nem elektrolitek jelenlétében miként változik meg  $k_{c_3}/k_{c_1}$ ,  $k_{c_2}/k_{c_1}$ ,  $k_{c_3}/k_{c_2}$  értékeket kell kiszámítani nem elektrolit és víz esetén. Az eredményeket a 3. és 4. táblázat tünteti fel.

Látjuk, hogy a koncentráció hatás nem elektrolit jelenlétében általában véve mindig nagyobb mint víz esetén (kivételesen a methylalkohol 1 és 3 mol. koncentrációban) és  $e$  hatás nem elektrolit koncentrációval egyenes arányban áll. E jelenségnek biztos magyarázatát nem tudjuk ugyan megadni, de ha elfogadjuk azt, hogy az oldott elektrolit a víz-alkohol elegy dielektromos állandóját növeli,<sup>1</sup> akkor az említett jelenségre legalább kvalitatív érvényű magyarázatot találunk. Ez esetben ugyanis, a közeg dielektromos állandójának, az ósszionkoncentráció növekedése révén előálló növekedése, oly mérték-

<sup>1</sup> V. ö. P. Walden és H. Ulrich: Z. phys. Chem. 110, 43, (1924).



3. táblázat.

		Aethyl — alkohol			Methyl — alkohol		
		1 mol	3 mol	5 mol	1 mol	3 mol	5 mol
$kc_1$	$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ $CKJ = 0.0250$	11.60	6.96	4.28	13.37	9.94	7.12
$kc_2$	$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ $CKJ = 0.0500$	16.55	11.20	7.89	18.10	13.85	10.58
$kc_3$	$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ $CKJ = 0.0750$	20.40	13.49	10.09	21.19	16.25	12.67
$kc_3/kc_1$		1.76	1.94	2.36	1.59	1.63	1.78
$kc_2/kc_1$		1.43	1.61	1.84	1.35	1.39	1.49
$kc_3/kc_2$		1.23	1.20	1.28	1.17	1.17	1.19

4. táblázat.

	$kc_1$	$kc_2$	$kc_3$
V i z b e n	15.54	20.90	24.78
	$kc_3/kc_1$	$kc_2/kc_1$	$kc_3/kc_2$
	1.59	1.35	1.19

5. táblázat.

Reakció komponensek konc.-ja.

Nem elektrolit konc.		$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ $CKJ = 0.0250$	$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ $CKJ = 0.0500$	$CK_2S_2O_8 = 0.025$ $CKJ = 0.075$
$C_2H_5OH$	1 mol	25.3	21.0	16.1
	3 mol	55.2	46.1	45.5
	5 mol	72.4	62.2	59.2
$CH_3OH$	1 mol	13.9	13.3	14.4
	3 mol	36.0	33.9	34.4
	5 mol	54.2	49.6	48.9

ben juthat érvényre, mintha a reakció egy alkoholban szegényebb (tehát nagyobb D-vel bíró) közegben játszódott volna le.

A hatásnak az összionkoncentrációval való kapcsolatát az 5. táblázatban található, a %-os lassítást kifejező adatok tüntetik fel. Amely értéket a  $k_{c_{\text{v}i\text{z}}}/k_{c_{\text{alkohol}}}$  hányados adja meg. Ennek értéke az összionkoncentráció növekedésével erősen csökken. (Kivétel a methyl alkoholnál mutatkozik 1 és 3 mol. oldatban). Ezek az eredmények is igazolják a fentebb elmondottak helyességét. E téren lényeges különbséget találunk a neutralis sóhatás és a nem elektrolitek hatása között. *G. Grube és G. Schmid*<sup>1</sup> szerint ugyanis a reakciósebességi állandónak neutralis sók hatására beálló változása nemcsak a neutralis só koncentrációjával, hanem magával a reakció sebességi állandóval is arányos. Itt azonban azt látjuk, hogy az alap reakció sebességi állandójának növekedését a lassító hatás csökkenése kíséri.

\*

Brönsted teoriájából következik, miszerint egy pozitív sóhatást mutató reakciónál azonos összionkoncentráció esetén a reakció komponensek relatív koncentrációinak változásakor a reakció sebességi állandó értéke állandó marad, mint ahogyan azt már Brönsted<sup>2</sup> Price adataiból is megállapította és amint azt saját kísérleteim is igazolják (l. 6. táblázat). A kísérletekből látható, hogy a reakciósebességi állandó értéke teljesen független attól, vajjon az összionkoncentráció kialakulásában csak a reakciókomponensek ionjai vesznek-e részt, vagy pedig  $K_2SO_4$  mint neutralis só által a rendszerbe bevitt ionok is. Ha a fenti kísérleteknél oldószerül víznek 3 molos alkoholos oldatát alkalmazzuk, az esetben a 7. táblázat szerint a reakciósebességi állandó értéke nem marad azonos összionkoncentráció esetén állandó, hanem kissé nő a jodion koncentráció növekedésével. Ha az ionoknak a közeg dielektromos állandójára gyakorolt hatásánál bizonyos individualitást tételeznénk fel (pl. hogy a J ionok a dielektromos állandót jobban növelik mint az  $S_2O_8$  vagy  $SO_4$  ionok) még akkor sem tudnánk e jelenség magyarázatát megadni. Egyszerűbb feltételeznünk, hogy a J ionok nem elektrolitek hatására beálló aktivitás változásának koncentráció függvénye nem symbat az  $S_2O_8^{--}$  és  $SO_4^{--}$  ilyen függvényével.

6. táblázat.

$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ n	24.34
$CKJ = 0.0250$ „	
$CK_2SO_4 = 0.0625$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ n	24.72
$CKJ = 0.0500$ „	
$CK_2SO_4 = 0.0250$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ n	24.78
$CKJ = 0.0750$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ n	23.67
$CKJ = 0.0875$ „	

7. táblázat.

$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ n	12.05
$CKJ = 0.0250$ „	
$CK_2SO_4 = 0.0625$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ n	12.63
$CKJ = 0.0500$ „	
$CK_2SO_4 = 0.0250$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0250$ n	13.49
$CKJ = 0.0750$ „	
$CK_2S_2O_8 = 0.0125$ n	14.03
$CKJ = 0.0875$ „	

<sup>1</sup> Z. phys. Chem. 119, 19, (1925).<sup>2</sup> L. c.

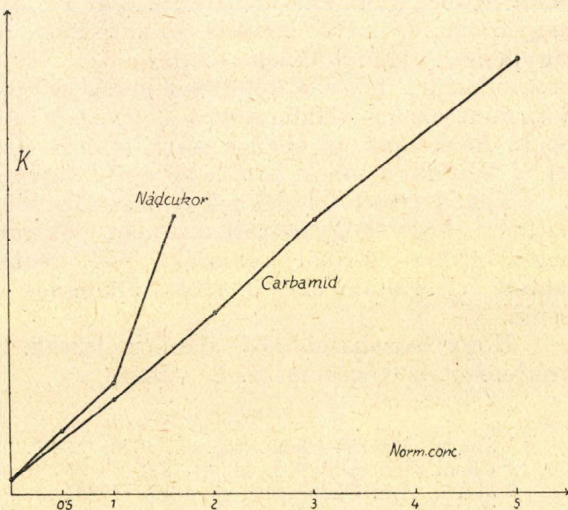
### A közeg viszkozitása és a reakciósebesség közti összefüggés.

Említésre méltó, hogy a közeghatás kérdésének tanulmányozása folyamán egyes kutatók, a dielektromos állandók helyett inkább a viszkozitás szerepének fontosságát hangsúlyozták. *Buchböck G.*<sup>1</sup> szerint a COS hidrolízis sebességének elektrolitek hatására beálló változását a  $k \cdot \eta = \text{konst.}$  kifejezés ( $\eta = \text{viszkozitás}$ ) adja meg. Kísérletei folyamán azt találta, hogy nem elektrolitekre ez az összefüggés nem érvényes, amit a következőképpen indokol: A nem elektrolitek az oldékonysági viszonyokat igen nagy mértékben megváltoztatják, minthogy pedig van't Hoff szerint a reakció sebesség kialakulásánál ezek eminens szereppel bírnak, nyilvánvaló, hogy az oldékonyságukat erősen megváltoztató hatásuk a viszkozitás hatását háttérbe szorítja.

A teljesség kedvéért említjük meg, hogy a methyl-, aethylalkohol és vízelegy viszkozitása kisebb a vízénél, míg a glycerin-vízelegy annál nagyobb. Miután mindhárom anyag egyenlő értelemben változtatja meg a reakciósebességét, így ha *Buchböck* felfogására támaszkodunk, az oldékonyságokban előálló differenciákat kellene a jelenség értelmezésére segítségül vennünk. Minthogy a *H. Halban*<sup>2</sup> szerint a keletkező rendszer oldékonysága is fontossággal bír, igen bonyolult viszonyokhoz jutunk. Ezért ebből a szempontból a kérdést behatódiban nem tanulmányoztam.

**A carbamid és nádcukor hatása a reakciósebességre.** Amint említettük a hatáskifejtés szempontjából külön csoportba tartozik két tanulmányozott nem elektrolyt: a carbamid és a nádcukor, amennyiben mindkettő gyorsítólag hatott a reakció sebességére (lásd 2. táblázat). E tekintetben tehát a neutralis sókkal analog hatásúak. A hatás koncentráció függvénye a nádcukor esetén szintén teljesen analog a neutralis sóhatás koncentráció függvényével (lásd 3. ábra), míg a carbamid koncentráció függvénye inkább a katalízis koncentráció függvényéhez áll közel.<sup>3</sup>

*Harrington* méréseiből<sup>4</sup> ismeretes, hogy a carbamid az oldószer dielektromos állandóját növeli. Ha tehát pusztán csak a dielektromos állandónak a reakció sebesség-



3. ábra.

<sup>1</sup> Z. phys. Chem. 23, 123, (1897).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> Price l. c. és Zombory L. Bölcsészdoktori értekezés Szeged 1927.

<sup>4</sup> Physik. Rev. 8. 581, (1916).

gére gyakorolt hatását vesszük figyelembe s figyelmen kívül hagyjuk az F és  $k^M$  változását, akkor a carbamidnak a jelen reakciónál talált gyorsító hatása a fentiek alapján érthető.

A nádcukorra vonatkozólag ismeretesek *Corran* és *Lewis*,<sup>1</sup> továbbá, *Lewis*, *Dorris*, *Merriman* és *Moran*<sup>2</sup> és végül *Corran*<sup>3</sup> mérései, melyek szerint az ionok aktivitását növeli.

Mint tudjuk, a neutralis sóhatás mechanizmusát egyes bűvárok a hidratációval igyekeztek kapcsolatba hozni. (Jóval a Brönsted-féle formula felállítása előtt már *Jonnes*<sup>4</sup> így kísérli meg a nádcukor inverzionál fellépő neutralis sóhatást megmagyarázni.) E felfogások szerint a neutralis só hozzáadása okozta aktivitás növekedések is a kérdéses ion dehidratizálódásával magyarázhatók, míg *Debye-Hückel*<sup>5</sup> az ionok közt működő, elektromos erőkre vezetik vissza a jelenséget. *Rivett*<sup>6</sup> szerint azonban nincsen semmi bizonyíték arra nézve, hogy egy nem elektrolyt a hidrátképződést megváltoztatná. Így tehát a nádcukor aktivitás növelő hatását a hidrát teoriával nem igen értelmezhetjük. Viszont nem elektrolitekről lévén szó, a Debye-Hückel-féle interionális hatás figyelembevételéről sem lehet szó. Így valószínűnek látszik annak a feltevésnek a jogossága, hogy a nádcukor — carbamidhoz hasonlóan — a víz dielektromos állandóját növeli, ami magával hozza a reakciósebesség gyorsítását.

**Nem elektrolitek befolyása a neutralis sóhatásra.** Ismeretes, hogy a persulfát és jodion között lejátszódó reakció sebességét neutralis sók, a Brönsted-féle sóhatás-szabály értelmében erősen meggyorsítják.<sup>7</sup> A kísérletek tanulsága szerint azonban már 0.5 n oldatban igen erős specifikus ion hatás lép fel, mely felosztható specifikus anion és specifikus kation hatásra, ami Brönsted elméletével meg nem magyarázható, mivel szerinte az aktivitási faktorok a vegyértékkel nagyjában definiáltaknak tekinthetők. Ily módon annak kellene bekövetkeznie, hogy a kétértékű ionok erősebben gyorsítják a reakciót, mint azonos alkalmazott  $n$  koncentráció esetén az egy vegyértékű ionok. Reakciónk azonban e téren is erős eltérést mutatott, amennyiben a kétértékű ionok hatása az egy vegyértékűekénél kisebb volt.<sup>8</sup>

Nem látszott feleslegnek a neutralis sóhatást ama szempontból vizsgálni, hogy hogyan változik nem elektrolitek hatására. E kérdés megvilágítása céljából különféle sók reakciósebességre gyakorolt hatását vizsgáltam meg 3. molos alkoholos víz-elegy mint oldószer esetén.

Hogy összehasonlítási alaphoz jussak, alkohol nélkül parallel kísérleteket is végeztem (l. 8. táblázat).

<sup>1</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 1673, (1922).

<sup>2</sup> Chem. Zentralblatt I. 1139, (1294).

<sup>3</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 47, 1627, (1923).

<sup>4</sup> Z. phys. Chem. 74, 325, (1910).

<sup>5</sup> Phys. Z. schft. 26, 22, 93).

<sup>6</sup> Z. phys. Chem. 80, 537, (1912).

<sup>7</sup> Bruckner Gy. I. c.

<sup>8</sup> Kiss Á. és Bruckner Gy. I. c. és Bruckner Gy. I. c.

Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

**Technikai**

## **Chemiai Vizsgálati Módszerek**

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkemőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélgyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után póstán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szereshetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzeteit is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

# **SCHLAGER ANDOR**

**DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE**

**A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA**

**BUDAPEST,**

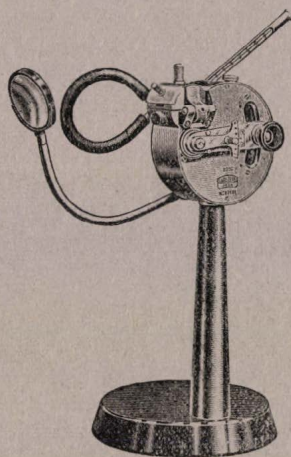
**I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.**

**TELEFON: JÓZSEF 385—54.**



**VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!**

**CARL ZEISS  
JENA**



# **ZEISS REFRAKTOMETER**

cukorgyárak és olajfinomítók részére.

**Új tökéletesített typus forgatható,  
kettős prizma-kompensátorral.**

Mindenféle cukorszirup, oldat, cefre, melasz stb., valamint a legkülönbözőbb növényi és ásványi kenőolajok, benzin, benzol, terpentin, paraffin, vaselin, spiritusz és sós-oldatok stb. **pontos és gyors vizsgálatához.**



Kimerítő, illusztrált katalogust, árajánlatot mindenféle műszerről, laboratóriumi felszerelésről bérmentve küld

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselate:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, VI.**

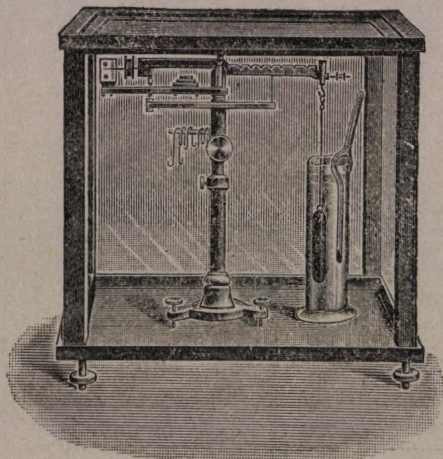
**Andrássy-út 28. fdszt.**

**Telefon: Lipót 986—17.**

**MIKROSKOPOK • SPEKTROSKOPOK**

**CARL ZEISS  
JENA**

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**

**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: J. 402—06.

Sürgöncím: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, präciziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképvisellete

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.

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

1928. OKTÓBER

XXXIV. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Reiner László</i> : Az elektrodialízisről ... ..	161
— Über die Elektrodialyse ... ..	170
<i>Ortvay Rudolf</i> : A Pauli-féle elv és az elemek periodusos rendszere ...	171
— Das Pauli'sche Prinzip und das periodische System der Elemente ... ..	177
<i>Hatz Ella</i> : Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatásra ... ..	177
— Einwirkung der Nichtelektrolyte auf die Geschwindigkeit der Ionreaktion ... ..	179
<i>Erdélyi János</i> : Tetrachlorchinon, trichlorchinon és sym.-trichloranilin előállításá anilimból elektrolízis útján ... ..	180
— Darstellung von Tetrachlorchinon, Trichlorchinon und sym.-Trichloranilin aus Anilin durch Elektrolyse ...	184
Jelentés a szakosztály 229. üléséről. — Helyreigazítás ... ..	184

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönbén minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHWEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLEN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. OKTÓBER

10. FÜZET.

## Az elektrodializisről.\*

Reiner László-tól.

I. Kolloid oldatok, úgy az élő világban előfordulók, mint a laboratóriumban mesterségesen, pl. anorganikus anyagokból készítek, rendszerint sókat tartalmaznak. Ezek, mint ismeretes, kolloidoktól nem teljesen függetlenek, nem mozognak szabadon az oldatban, hanem részben a kolloidok felületéhez vannak kötve, vagy legalább is sűrűbben vannak a kolloid részecskék közvetlen környezetében, mint tőlük távolabb. Az ionok és a kolloidok — ezek maguk is felfoghatók hatalmas, igen sok vegyértékű ionként — közti vonzóerőnek a következménye az, hogy *a kolloidok a sók egy részétől csak igen nehezen (lassan és tökéletlenül) szabadíthatók meg.* Evvel a feladattal igen gyakran találkozunk, ha kolloidokkal dolgozunk. A sótartalmú kolloidoldat nem tekinthető tiszta kolloidoldatnak, de még csak közömbös anyaggal szennyezettnek sem, mert a sók jelenléte nagy mértékben megváltoztatja a kolloidok viselkedését, az ismeretlen sótartalom pedig éppen kiszámíthatatlanná teszi azt. Érthető tehát, hogy nemcsak tudományos kérdésekkel kapcsolatban, hanem a vizes kolloidok iparában is már régen törekedtek arra, hogy oly módszert találjanak, amelynek segítségével a kolloidokat gyorsan és tökéletesen lehet sómentesíteni. Minden ezt célzó eljárásnak természetesen alapelve lényegében ugyanaz, mint a *Graham* által először használt dialízisé: kell találnunk egy olyan hártványt, amelyen csak a kismolekulájú (kristalloid) ionok haladnak át s a kolloidok nem. Az az erő, amely az ionokat áthatja, lehet a koncentrációkülönbségekből származó ozmotikus erő, de lehet valamilyen más erő is. Az ozmosis-nyomás-különbség, ha sok elektrolit van az oldatban, desztillált vízzel szemben elég nagy lehet és ilyenkor igen alkalmas hajtóerőnek bizonyult. Az elektrolittartalom csökkenésével azonban az ozmosis-nyomás-különbség is csökken és a sótartalommal arányosan aszimptotikusan közeledik a 0-hoz. Tehát a sómentesítés ez úton tökéletes nem lehet. Hasonló a helyzet, ha nyomással próbáljuk az oldatot valamely hártvány átpréselni, ami az ultraszűrőnél történik. Itt a kolloidoldatot, még mielőtt teljesen besűrűsödnek, újra és újra fel kell hígítanunk desztillált vízzel, a kipréselt kristalloidoldat koncentrációja tehát mindig

\* Szerző előadása a chemia-ásványtani szakosztály 1927. november 27-én tartott ülésén.

jobban és jobban csökken, úgyhogy a sóeltávolítás sebessége a folyamat vége felé itt is igen lassú lesz.

Máskép áll a helyzet az elektrodialízisnél. Itt két membránnal dolgozunk és elektromos teret létesítünk, melyben az ionok a feszültséggel arányos sebességgel vándorolnak a membránon keresztül az elektródok felé. Az elektromos tér tehát az ionok sebességét növeli és célszerűen irányítja. A folyamat vége felé, amikor már kevés ion van az oldatban, úgyszólván tetszés szerint növelhetjük az effektust az által, hogy az elektródok közti feszültséget növeljük. A feszültség növelésének azonban van határa. Ezt részben a *Joule*-féle hő és részben az ionátvitellel kapcsolatos hidrogénion-koncentrációváltozások szabják meg.

II. Először *Morse* és *Pierce*<sup>14</sup> próbálkoztak meg evvel a módszerrel 1903-ban; zselatint igyekeztek elektrolitmentessé tenni pergamentmembránon való elektrodialízis segítségével. Ez a közlemény, amely nem elektrodialízis címmel jelent meg, feledésbe ment, 1905-ben találkozzunk újra ennek a módszernek az alkalmazásával *Tribot* és *Chrétien*<sup>20</sup> munkájában. Először írják le a vasoxid-sol tisztítását elektrolitikus úton és egyben először használják az elektrodialízis kifejezést. Úgy ettől, mint az előbbi munkától függetlenül *Dhéré* és *Gorgolewski*<sup>5</sup> 1916-ban újra leírják a zselatin tisztítását elektrodialízis útján; majd még ugyanabban az esztendőben vérsavófehérjék elektrodialízisével is foglalkoznak. Ezek az irodalmi adatok nem találhatóak meg *Pauli*-nak<sup>15, 19</sup> és munkatársainak az elektrodialízist ismertető cikkeiben, amelyek 1916 óta nagy számmal jelentek meg. Kétségtelen, hogy *Pauli*-nak az érdeme volt az, hogy az elektrodialízis módszerét széles körben ismertette, de 1924-ig a német irodalomban *Pauli* úgy szerepel, mint aki az elektrodialízist először alkalmazta. Csak 1924-ben indult meg ebben a kérdésben a prioritási vita, amely az által komplikálódott, hogy a kémiai iparban már régen használtak egy módszert, amely lényegében megegyezik az elektrodialízis módszerrel, amelyet azonban feltalálója *Schwerin* Botho gróf *elektroendozmotikus* eljárásnak nevezett el. *Schwerin* gróf szabadalmainak (1900) van egy elődje, egy angol szabadalom, amely szerint *Winkler* D. albumosékat és fehérjebomlástermékeket tisztít az elektromos áram segítségével. *Schwerin* gróf membránok helyett a legtöbb esetben szűrőket használ, amelyek finom porózus diafragmából állanak, sőt némely esetben maga a finomszövésű hálóelektród alkotja ezt a szűrőt. Különböző eljárásainál mindig más és más diafragmát alkalmaz és szabadalmaiban, illetve az általa alapított *Elektroendosmose társaság* szabadalmaiban a lényeges újítás mindig ezeknek a membrán-kombinációknak az új megválasztása volt. A *membrán szerepét* *Schwerin* munkatársa, főleg *Ruppel*, *Prausnitz*,<sup>18</sup> *Reitstötter*<sup>11, 17</sup> a membránok töltésére vezették vissza. Ismeretes, hogy az endozmotikus vízvándorlás a használt diafragma anyagi természetétől függ, mert ettől függ adott összetételű elektrolitoldat esetén a diafragmák ú. n. *elektrokinetikus potenciálja*. *Ruppel*, *Prausnitz*, *Reitstötter* eleinte azt hitték, hogy a membrán töltésének döntő befolyása van az elektrodialízis kimenetelére és hogy ha a membránok nincsenek megfelelően töltve (abgestimmt), akkor a kolloidokat nem lehet tökéletesen só-

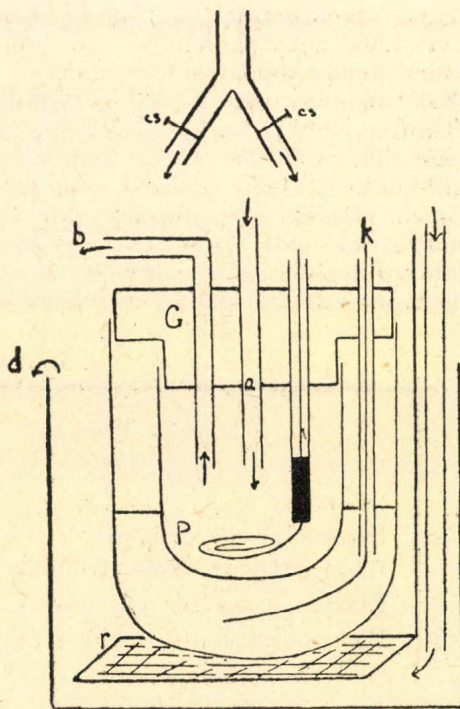
mentesíteni. Később belátták, hogy eljárásuk lényegében megegyezik az elektrodializissal, de még mindig fenntartották, hogy a H-ion koncentrációt az elektrodialízis alatt és végén a membránok töltése szabja meg, ami azt jelentené, hogy csakis az ő általuk ajánlott membrán-kombinációval lehet elektrodializálni. Ez ellen szól számos szerzőnek a tapasztalata (*Pauli*,<sup>14</sup> *Dhéré*, *Locke* és *Hirsch*,<sup>13</sup> *Ettisch* und *Beck*,<sup>6,7</sup> *Reiner*<sup>15</sup> stb.), valamint a III. alatti megfontolások is.

Az elektrodialízis és ultraszűrés kombinációjából alakult a *Bechhold*-féle<sup>1</sup> elektro-ultraszűrőkészülék. Ez két, *Bechhold*- és *König*-féle ultraszűrős edényből áll, amelyek közül az egyiknek a belsejébe, a másinak a külsejére egy-egy arany elektród van égetve. A kontaktus vastag staniollemezzel állítják elő. Mind a két edényt kolloidummal impregnálják úgy, ahogy az a *Bechhold*-féle ultraszűrő edényeknél szokásos. Az alsó edényt egy szívópalackkal hozzák összeköttetésbe, az elektródokat pedig 110 Voltos egységáramkörrel és szívás közben, tehát ultraszűrés közben elektrolizálnak. A belső edényben az elektródot áramló vízzel öblítik. Ennek a berendezésnek nagy előnye, hogy olcsó és könnyen kezelhető. Hátránya, hogy a ráfestett elektródoknak az öblítése tökéletlen. Egy hasonló elektroultraszűrőkészüléket állított elő baktériumszűrő agyagedényekből a mult esztendőben a Rockefeller-intézetben *Brofenbrenner*.

Két esztendővel ezelőtt jelen sorok írója is konstruált egy elektrodializáló készüléket, amely olyan egyszerű, hogy mindenki maga

előállíthatja és — amint alább látni fogjuk — elméletileg is indokolható előnye az, hogy a membránok fala rendkívül vékony és így az elektroendozmotikus vízvándorlás és az ionátvitel kedvezőtlen befolyása kicsi. A készüléket úgy készítém, hogy egy lépcsőzetesen lefaragott gumidugóra két kolloidumzsákot kötök, melyeket szükség esetén előzőleg sterilizálok. A belső zsákba belenyúló platin spirális *P*, az anód, amely *a* és *b*-n keresztül öblíthető. A külső zsákban van az elektrodializálandó folyadék és *k* kavará, végül a zsákon kívül van a rézhálóból készült *r* katód, amelynek öblítése *f* csövön keresztül történik.

III. Gyakran találkozunk az irodalomban avval a felfogással, hogy az elektrolit eltávolítása az elektrolízis folytán tökéletesebb azért, mert a kolloidoknak az elektrolitokkal alkotott adsorptíós vegyületei tökéleteseb-



1. ábra.

ben bomlanak meg egy elektromos térben, mint anélkül. Bár kétségtelen, hogy praktikusabb, tökéletesebb sómentesítést érünk el az elektrodialízis segítségével, mint a közönséges dialízissel, de ez csak azért van, mert a közönséges dialízis sokkal lassúbb, különösen akkor, amikor már kis sókoncentrációk vannak csak jelen. Ha elég ideig várnánk, akkor közönséges dialízis segítségével is ugyanazt a végállapotot kellene elérnünk, mint amit az elektrodialízis segítségével elértünk.

Az áram intenzitása mértéke a másodpercenként eltávolított sómennyiségnek. Ugyanis ha  $s$  az eltávolított elektrolit mennyisége aequivalensekben,  $X$  a feszültség esése cm-ként,  $q$  a membrán hatásos keresztmetszete és  $v$  az oldat térfogata,  $F = 96.540$  coulomb,  $T$  az idő másodpercekben,  $C$  és  $U$  az aequivalens ion koncentrációk, illetve mozgékonyaságok, akkor az intenzitás

$$1. \quad 1 = -\frac{ds}{dt} = XqF(C_1^+U_1^+ + C_2^+U_2^+ + \dots + C_{\nu+1}^-U_{\nu+1}^- + C_{\nu+2}^-U_{\nu+2}^- \dots),$$

vagy hogyha a dializálandó oldatban a sókoncentrációcsökkenéssel akarjuk az elektrodialízis effektusát mérni

$$2. \quad -\frac{1}{vF} \frac{ds}{dt} = \frac{Xq}{v} (C_1^+U_1^+ + C_2^+U_2^+ + \dots + C_{\nu+1}^-U_{\nu+1}^- + C_{\nu+2}^-U_{\nu+2}^- \dots).$$

Ahhoz, hogy egy bizonyos sókoncentrációnál és készülékmeretek mellett az áram intenzitását növeljük, a feszültséget kell növelni. Magas sókoncentrációnál az egy bizonyos határon túl nem lehetséges, mert igen nagy hőfejlődés áll elő, ami károsan befolyásolhatja a dializálandó kolloidokat és mert — amint látni fogjuk — ilyenkor általában nagy változás áll be a kolloidoldat H-ion koncentrációjában. Tekintve, hogy az áramsűrűség, amely mellett az elektrodialízist végezzük, praktikusán nem igen haladhatja meg az egy milliampert  $\text{cm}^2$ -ként, az elektrodialízist csak akkor célszerű használni, amikor kis sómennyiségek eltávolításáról van szó. Nagy sómennyiségek esetén a dializálandó oldat és membránon kívül áramló desztillált víz között a koncentrációesés igen nagy és így a Fick-féle törvény szerint az elektrolit-diffúzió kiadós, a gyenge árammal való elektrodialízis hozzá

I. Táblázat.\*

A használt eljárás	Eltávolítandó krisztalloid	
	Konyhasó	Nádcukor
Dialízis	1.0	0.3
Ultraszűrés (hydrophil)	4.0	4.0
Elektrodialízis ( $X = 10$ V/cm)	42.0	0.3
Elektroultraszűrés ( $X = 10$ V/cm)	45.0	4.0
Elektroosmosis ( $X = 40$ V/cm)	1.0	1.0

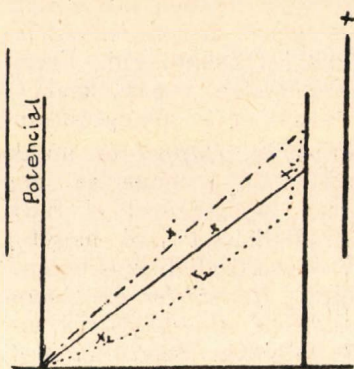
\* Bechhold: Elektronultrafiltration, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 496. 1925 szerint.

képest elhanyagolható. *Heymann*<sup>9</sup> Bechhold intézetében kiszámította, miként aránylanak azok az effektusok, amelyeket dialízis, ultraszűrés, elektrodialízis és elektroosmosis segítségével el lehet érni. Ezek a számítások egy bizonyos idealizált egyszerű esetre vonatkoznak, de mégis jól demonstrálják az elektrodialízis szerepét a sómentesítésnél.

Említettem azonban azt is, hogy *Schwerin*, *Ruppel* és munkatársai szerint az ő berendezésüknek lényeges előnye lenne az, hogy alkalmasan megválasztott töltött membránok segítségével el tudják kerülni a dializálandó oldatnak az elektrodialízissel járó nagyfokú savanyodását. Amidőn 1922-ben *Pauli* az ő elektrodialitikus berendezését ismertette, *Ruppel*-nek egy munkatársa, *Reitstötter* és *Freundlich*<sup>8</sup> is kétségbevonták a *Pauli*-féle berendezés alkalmasságát, mert *Pauli* két negatíven töltött membránnal dolgozik. Szerintük pedig savanyodás az elektrodialízis alatt éppen azért következik be, mert az anód oldalán a negatíven töltött membrán az anionok vándorlását nagy mértékben hátráltatja. Ennek az ellenvetésnek az igazolására *Freundlich* hivatkozott egy, már 1916-ban *Bethe* és *Toropoff*<sup>2</sup> által észlelt jelenségre. Ezek zselatinrétegen keresztül elektrodializáltak egy neutrális sóoldatot és azt találták, hogy aszerint, amint a zselatin pozitív vagy negatív töltésű volt, a katód vagy anód oldalán áll be savanyodás. Később *Freundlich* intézetében számos kísérletet végeztek különböző membránkombinációkkal és valóban azt találták, hogy sóoldatok elektrodialízisének csak akkor nem következett be nagymértvű savanyodás, hogyha az anód oldalán egy ammoniumchromzselatinnal átítatott gyapjúszövetmembránt használtak. A gyapjúszövetmembrán azon kevés anyagok egyike, amelyek a desztillált vízzel szemben pozitíven töltődnek és ezt a töltődést az ammoniumchromzselatinnal való impregnálás még fokozza. Feltűnt nekem ezeknél a kísérleteknél, hogy a membránkombinációnál, kis és nagy áramintenzitások alkalmazásánál egyaránt, gyakran kaptak *Freundlich* munkatársai *lúgosodást* és hogy ilyenkor *ammonium-ionokat lehetett az oldatban kimutatni*. Az illető szerzők még azt is megjegyzik, hogy ezek a *chromzselatin membránok idővel kimerülnek*. Nyilvánvaló, hogy ezek a membránok egyszerűen úgy szerepelnek, mint lúgtartályok, amelyek addig, ameddig az ammoniumchromatkészlet tart, neutralizálják a keletkező savakat.

Ha szemügyre vesszük azt a folyamatot, amely az elektrodialízis alatt a membránok között és a membránokban végbemegy, akkor könnyen beláthatjuk, hogy a *H-ion koncentrációjának a membrán töltésétől függetlenül is meg kell változnia* és hogy ez a változás kizárólag a só összetételétől, nevezetesen az egyes ionok aequivalens koncentrációjától függ.

Képzelnünk egy olyan elektrodializáló készüléket, amely ideális, nem töltött membránok segítségével készült; legyenek a membránok egymástól 1 cm távolságra és legyen a keresztmetszetük  $q$ . Az ionok koncentrációja aequivalensekben kifejezve mint fent  $C_1^+, C_2^+, \dots, C_{\nu+1}^-, C_{\nu+2}^-$ , és ezeknek aequivalens mozgékonyságai  $U_1^+ U_2^+ \dots U_{\nu+1}^- U_{\nu+2}^- \dots$ . Gondoskodjunk kavarással arról, hogy a membránok között a potenciál változása lineáris legyen és öblitessék a membránoknak az



2. ábra.

elektrodok felé eső oldala olyan tökéletesen, hogy itt az elektrolitkoncentráció praktikusán elhanyagolható legyen (l. 2. ábra). Tekintve, hogy a savanyodás, illetve a lúgosodás a negatív, illetve pozitív ionok relatív megszorodására vezethető vissza, minket elsősorban az érdekel, hogy milyen változást szenvednek az egyes ionok aequivalens koncentrációi akkor, ha rendszerünkön áram halad át. Az intenzitást ilyenkor — mint láttuk — az 1. számú egyenlet fejezi ki.

Egy bizonyos  $i$ -ionfajta szolgáltatja az áramnak azt a részét, amelynek intenzitása

$$3. \quad I_i = qFXC_iU_i$$

Az  $i$ -ionfajta koncentrációváltozásának sebessége az elektrolitikus edényben

$$4. \quad -\frac{dC_i}{dt} = \frac{I}{vF} \frac{ds_i}{dt} = \frac{q}{v} XC_iU_i = \frac{I_i}{vF}$$

lesz. A savanyodás sebességének mértéke a másodpercenként kíváncsított összes pozitív és negatív ionok mennyiségének különbsége az oldat térfogatára vonatkoztatott koncentrációban kifejezve\*

$$5. \quad S = \frac{\Sigma I^+ - \Sigma I^-}{vF} = \frac{q}{v} X(\Sigma C^+U^+ - \Sigma C^-U^-)$$

*A savanyosodás sebessége (S) arányos a feszültségeséssel és így azt a feszültség csökkentésével bármilyen összetételű oldatnál tetszés szerint csökkenthetjük.*

Ha már most töltött membránokkal állunk szemben, amelyekről feltételezzük, hogy közelükben és bennük az oldat összetétele ugyanaz, mint az edény belsejében, akkor a helyzet csak annyiban változik, hogy a feszültség esése a készülék különböző helyén, nevezetesen a membrán közelében más lesz, mint az edény belsejében. Ezekben az esetekben mindig találhatunk egy átlagértéket a feszültség változására cm-ként (l. 2. ábra), úgyhogy egyszerű esetben az átlagfeszültségésés  $X^1$ .

$$6. \quad X^1 = \frac{X_1l_1 + X_2l_2 + X_3l_3}{l_1 + l_2 + l_3}$$

\* Az elvándorolt  $H^+$  és  $OH^-$ -ionok nem vesznek részt a  $H$ -ionkoncentráció meghatározásában, mert hiszen az egyik membránon keresztül mindig ugyanannyi kation vándorol ki, mint amennyi a másikon bevándorol. Ugyanez áll az anionokra is. Tekintve, hogy a bevándorló kationok csak  $H$ -ionok lehetnek, a kivándorló  $H$ -ionok mindig teljes számban pótolhatók. Ugyanez áll az  $OH^-$ -ionokra is. Meggondolásainkban mi tehát az intenzitásnak csakis azt a törtrészét vesszük tekintetbe, amely a többi ionok vándorlásából adódik. Ez azonban az elektrodialízis végéig praktikusán egyenlő az összintenzitással.

Természetesen, ha a membránban, illetve a membrán közelében más az oldat összetétele, mint az edény belsejében, akkor a membrán befolyásáról nehezebb számot adni. Ilyen esetek azonban csak úgy képzelhetők el, hogyha a membránban valamilyen *elektrochemiai reakció*, cserebomlás vagy adsorptió jön létre. Ezekben az esetekben tehát a membrán úgy viselkedik, mint egy elektród, amely neutralizálendő ionokat küld az oldatba. Evvel az esettel állunk szemben a *Schwerin* és *Ruppel* féle kombinációnál.\*

Végül arról az esetről kell még néhány szót szólnunk, amikor egy nem diffuzibilis amfolit van a két membrán között. Az elektrodialízis elején az amfolit rendszeren valamilyen só formájában van jelen. Pl. lehet ez a kongóvörösnek nátriumsója. Tekintve, hogy ilyenkor a diffuzibilis kationok koncentrációja jóval nagyobb, mint az anionoké, az áramvezetés főleg abban fog állni, hogy a katód oldalán a nátrium-ionok fognak kivándorolni és helyettük az anód oldalán a H-ionok vándorolnak be, amelyeket a kongóvörös disszociálatlan sav keletkezése közben megköt. Hidrolízis (ú. n. membránhidrolízis) áll tehát elő ép úgy, mint ahogy előáll akkor, hogyha kongóvöröst áramló desztillált vízben dializálunk. Az elektrodialízis végén a kongó nátriumsója helyett kongósavat találunk az oldatban, ennél fogva az oldat H-ion koncentrációja az lesz, ami a kongó disszociációs konstansának és koncentrációjának megfelel.

2. Táblázat.

	Végreakció PH-ban
Extrahált serum . . . 1	5.30
" " " " . . . 2	5.52
Serum globulin . . . 1	5.38
" " " " . . . 2	5.42
" " " " . . . 3	5.60
Kristályos tojásfehérje 1	4.75
" " " " 2	4.78

*Ruppel* és munkatársai azt állították és ezt az álláspontot egy ideig *Freundlich* és munkatársai is támogatták, hogy minden oldathoz kell egy olyan membránkombinációt találni, amely a neutralitást biztosítja. Hogy ez a felfogás nem lehet helyes, már abból is követ-

\* Egy olyan felület, melynek közelében a feszültségesés más, mint az edény belsejében, durva és önkényes modellje a valódi membránnak, mely bonyolult kapilláris-rendszerből áll, véges szélességű, benne keverés nem történik stb. A töltés szerepe ebben a membránban azonban elvben ugyanúgy befolyásolja a membránban lejátszódó folyamatokat, mint a mi idealizált rendszerünkben. Lehet, hogy reális membránok esetén a koncentráció vagy vándorlási sebesség megváltozása folytán *nagyobb vagy kisebb*, mint egy megfelelő ideális rendszerben, *de a savanyodási tendencia ott is csak a koncentráció és vándorlási sebességek szorzatától fog függeni*. Következtetéseink ezért általánosíthatók és experimentálisan ellenőrizhetők voltak (l. 2. táblázat).

kezik, hogy az oldatok összetétele az elektrodialízis alatt változik és így változnia kellene a membránok tulajdonságainak is. Ez természetesen, amennyiben a membrán kémiaiilag nem vesz részt a folyamatban, csak úgy volna elképzelhető, ha a membrán az oldat H-ionkoncentrációjának változásával egy bizonyos, az oldatnak megfelelő módon változtatná töltését.

Vérsavó elektrodialízise alkalmával találkoztam egy jelenséggel, amelyet, azt hiszem, úgy kell magyarázni, hogy a membrán ebben az esetben tényleg bizonyos kedvező szabályszerűséggel változtatta a töltését az elektrodialízis alatt. A vázolt gondolatmenetnek megfelelően az amfolitok elektrodialízisének azt találtam, hogy az elektrodialízis vége felé a H-ionkoncentráció az amfolit izoelektromos pontja felé közeledik (l. 2. táblázat). Ha vérsavót elektrodializáltam, akkor az oldatban nem egy amfolit volt, hanem a mai ismereteink szerint legalább is kettő vagy három, mégpedig a savó-albumin, a savó-globulin és egy eddig még ismeretlen anyag, amely a savó-globulint oldatban tartja. Azt lehetne várni, hogy a végreakció ezeknek az amfolitoknak az izoelektromos pontjai között lesz. A kísérlet azonban azt mutatta, hogy a talált végreakció mindig az ú. n. savó-globulinnak az izoelektromos pontja. Hogy magyarázható ez a jelenség?

Loeb,<sup>12</sup> Hitchcock<sup>10</sup> és mások azt találták, hogy a kolloidum különböző fehérjéket jól adsorbeál és ilyenkor átveszi az illető fehérjéknek kolloidkémiai tulajdonságait. Tekintve, hogy a globulin tipikusan hidrofob anyag, érthető, hogy az általam használt kolloidum-hártyák globulinnal vonódnak be inkább, mint albuminnal. Ilyenkor felveszik a globulin fizika-kémiai tulajdonságait, nevezetesen hol negative, hol positive töltődnek, aszerint, hogy az edény belsejében a H-ionkoncentráció a globulin izoelektromos pontjánál lúgosabb-e vagy savanyúbb. Az ilyen töltött globulin (globulin-só) addig küld az oldatba neutralizált ionokat, amíg töltését teljesen el nem vesztette; ez pedig csak akkor következik be, mikor az oldat belsejében a H-ionkoncentráció a globulin izoelektromos pontjának felel meg.

A vázolt megfontolások alapján *összefoglalva* azt mondjuk, hogy *elektrodializálni mindenféle membrán segítségével lehet. A membránok töltése lényegesen nem befolyásolja az elektrodialízis menetét, ha arra ügyelünk, hogy a savanyodási tendencia* (ami természetesen negatív is lehet) *egy bizonyos értéket meg ne haladjon. Ezt a feszültség kellő megválasztásával érhetjük el.* Az elektrodialízissel kapcsolatban mindig fellépnek elektroendozmotikus befolyások is, ezek azonban úgy a hidrogén-ion változása szempontjából, mint a sókoncentráció változása szempontjából praktikusán alig számottevők. A *Bethe* és *Toropoff* féle jelenség nem lehet lényeges az elektrodialízisnél fellépő hidrogénion koncentrációváltozás előidézésében, mert 1. a *H-ion koncentrációváltozás fellép akkor is, ha töltetlen membránnal dolgozunk* és 2. mert az amfolitok elektrodialízisének ebben az esetben a végreakció nem lehetne az amfolit izoelektromos pontja, pedig ezt az ismert kísérletek egybehangzóan mutatják; 3. végül nem egyez-



tethető össze a *Bethe* és *Toropoff* jelenséggel az a körülmény sem, hogy *kis intenzitásokkal a tetemes savanyodás elkerülhető*.\*

IV. Befejezésül néhány szót arról, hogy milyen célra használják a gyakorlatban az elektrodializist. Az anorganikus iparban főleg a kaolintisztításnál értek el állítólag evvel a rendszerrel kedvező eredményt. Az *Elektroendosmose* társaság forgalomba hoz „*Osmosil*” nevű készítményt, amely igen finom eloszlású  $\text{SiO}_2$ -ból áll. A zselatin tisztításának és sómentesítésének főképen a fényképészeti iparban van nagy jelentősége. Mint láttuk, evvel kapcsolatban használták először az elektrodializist és használják még igen sok helyen ma is. Az orvosi kémiai iparban ez a módszer igen széleskörű alkalmazásnak örvend. Középeurópában az immunsavóknak fehérjementesítését majdnem mindenütt evvel az eljárással végzik. Különösen a diftériaellenes, tetanuszellenes és újabban a skarlátellenes immunsavóra vonatkozik az, hogy ezek hatóanyagának nagy részét oldatban találjuk akkor, hogyha a sómentesítés kapcsolatlanban a sózegény közegben oldhatatlan globulin egy része kiválik. Ily módon a nem hatásos anyagnak egy jó részét el lehet távolítani a savóból; ez azért is nagyon fontos, mert ezek a gyógyító hatással nem bíró anyagok nem teljesen ártalmatlanok. Meg kell jegyezni, hogy a hatástalan anyagokat savókból sokkal tökéletesebben lehet eltávolítani a nyugati államokban és Amerikában használatos kisózási eljárásokkal. Ha sejteket viszünk egy ilyen elektrodialitikus cellába, akkor azok az osmosis nyomáscsökkenése miatt többnyire megpukkadnak, alkotó részeiknek egy része oldatban marad, másik része pedig kiválik. — Ha mérgeket, toxinokat tartalmazó sejtekről, pl. baktériumokról van szó, akkor a hatóanyag mindig más és más arányban van jelen az oldatban, illetve a csapadékban, úgyhogy ilyenkor a hatóanyag bizonyosfokú tisztításáról lehet beszélni. Tekintve, hogy a baktériummérgeket is szokták oltásra használni, beszélhetünk ilyenkor bizonyos oltóanyagok tisztításáról. Sőt van az *Elektroendosmose* társaságnak egy szabadalma, amely szerint „elektromos árammal” ölik el a baktériumokat. Természetesen a baktériumokat másképp is el lehet ölni, de ilyenkor a hatóanyag, a toxin is többé-kevésbé károsodást szenved és így sok esetben kevésbé alkalmas oltóanyag. Olyan előlési eljárásnak, amelynél a hatóanyag kevésbé károsodik, kétségtelenül van gyakorlati jelentősége.

Végül tudományos laboratóriumban, főleg organikus kémiai vagy biológiai és bakteriológiai laboratóriumokban használják az elektrodializist, részint az imént említett jelenségek tanulmányozására,

\* Az elektroozmozissal kapcsolatos vízátvitel kellemetlen lehet annyiban, amennyiben a dializálendő oldatot nagy mértékben felhígítja. Evvel különösen akkor találkozunk, ha vastag membránokkal dolgozunk. *Prausnitz* ajánlatára próbáltam a Jenai Schott-gyárnak az üvegfiltereit, használni a kolloidum-membrán vázaként. Hengeres edényeket vettem, amelyek egymásba illeszthetők voltak és feneküket üvegszűrő lemezek alkották. A szűrőlemezeket kiöntöttem kolloidummal és bennük a kolloidumot vízzel kicsaptam. Ilyenkor a kolloidumréteg igen vastag, benne az ellenállás igen nagy, úgyhogy az elektrodializist csak igen kis áram-sűrűséggel lehet végezni. Ennél a berendezésnél tapasztaltam különösen nagy elektroozmozotikus vándorlást, ami érthető is, mert hiszen az elektroozmozotikus vándorlás a kapillárisok hosszával arányos.

főleg pedig kolloidális anyagok tisztítására és sómentesítésére. Így pl. *Pauli* laboratóriumában főleg tojásfehérje és globulin tisztítására használták az elektrodializist. A *Whistar*<sup>20</sup> intézetben pedig kristályos hemoglobint állítottak ez úton elő. A hemoglobin oldhatósága ugyanis nagy mértékben csökken a neutrális só koncentrációjának csökkenésével. *Willstätter*<sup>22</sup> és munkatársai ezt a módszert fermentumok tisztítására használták.

### Irodalom.

1. *Bechhold und Rosenberg*: Bioch. Zeitschrift 157. 85. 1925. — 2. *Bethe und Toropoff*: Zeitschr. f. Phys. Chem. 88. 686. 1914; 89. 597. 1915. — 3. *Bronfenbrenner*: Journ. of. Gen. Physiol. 10. 23. 1926. — 4. *Dhéré*: Kolloid Zeitschr. 41. 243. 315. 1927. — 5. *Dhéré et Gorgolewzski*: Comp. Rend. Acad. des Scien. 150. 934. 993. 1916. — 6. *Ettisch und Beck*: Bioch. Zeitschr. 171. 443. 1926. — 7. *Ettisch*: Bioch. Zeitschr. 171. 454. 1926. — 8. *Freundlich und Loeb*: Bioch. Zeitschr. 150. 522. 1924. — 9. *Heymann*: Zeitschr. f. Phys. Chem. 118. 65. 1925. — 10. *Hitschcock*: Journ. Gen. Phys. 7. 61. 1925. — 11. *Lasch und Reitsötter*: Bioch. Zeitschr. 190. 84. 1924. — 12. *Loeb*: Proteins and theory of Colloidal behavior, New-York 1922. — 13. *A. Locke und E. F. Hirsch*: Journ. of. inf. Dis. 35. 519. 1924. — 14. *Morse und Pierce*: Zeitschr. f. Phys. Chem. 45. 606. 1903. — 15. *Pauli*: Biochem. Zeitschr. 152. 355. 1924. — 16. *Reiner*: Koll. Zeitschr. 40. 123. 1926. — 17. *Reitsötter*: Kolloid Zeitschr. 43. 35. 1927. — 18. *Ruppel, Prausnitz, Ornstein, Lasch*: Zeitschr. f. Hyg. 97. 188. 1923. — 19. *Samec*: Kolloid Chem. Beih. 8. 38. 47. 1916. — 20. *Stadie and Ross*: Journ. of Biol. Chem. 68. 229. 1926. — 21. *Tribot und Chrétien*: Compt. Aend. Acad. des Scien. 140. 144. 1905. — 22. *R. Willstätter, K. Schneider und E. Wenzel*: Z. f. physiol. Chemie 151. 1. 1926.

A kérdés részletes irodalmát l. *Dhéré* (Koll. Zeitschr. 41. 243. 315. 1927) és *Reitsötter* (Koll. Zeitschr. 43. 35. 1927).

### Über die Elektrodialyse.

Es wurde gezeigt, dass die Ladung der Membranen bei der Elektrodialyse eine untergeordnete Rolle spielt. Eine Änderung der PH in der Mittelkammer müsste auch bei der Verwendung von idealen nicht geladenen Membranen entstehen.

Bei der Elektrodialyse eines nicht diffusiblen Ampholyten ist die Endreaktion weitgehend unabhängig von der Ladung der Membranen und liegt sehr nahe dem isoelektrischen Punkte des Ampholyten.

Durch geeignete Leitung der Elektrodialyse (geeignete Spannung und Stromstärke) kann dafür gesorgt werden, dass die H-Konzentration während der Elektrodialyse immer zwischen der Anfangs- und Endkonzentration bleibt.

Es wurde eine Membran beschrieben, welche das Erreichen und die Erhaltung des isoelektrischen Punktes am Ende der Elektrodialyse sichert. Eine solche Membran ist wahrscheinlich eine Kolloidummembran, welche das zu elektrodialysierende Eiweiss adsorbiert und wie eine aus dem betreffenden Eiweiss bestehende Membran funktioniert.

In einem einfachen, leicht herstellbaren Apparat mit Kolloidummembranen wurden Serum, Globulin- und Eieralbuminlösungen elektrodialysiert und die Endreaktionen bestimmt. Als solche sind die isoelektrischen Punkte des Globulins und des Eieralbumins gefunden worden.

Kurzer Ueberblick der Entwicklung und der technischen Verwendung der Elektrodialyse.

L. Reiner.

## A Pauli-féle elv és az elemek periodusos rendszere.

Ortvay Rudolf-tól.

### Bevezetés.

A Bohr-féle atomelmélet az atomok sajátosságait azok felépítéséből igyekszik megmagyarázni. Ezen felfogás szerint az atom egy súlyos, kisméretű atommaggal bír, melynek pozitív töltése az elemi elektromos töltés egész számú sokszorososa. A neutrális atomban a mag körül ugyanannyi negatív elektron kering, ahány pozitív elemi töltéssel bír a mag. A mag töltése a hidrogéntől, hol egy az elemi töltés, az uránig, hol 92, elemenként egy egységgel növekszik. Az elektronokra ható erő elsősorban a mag (és a többi elektron) Coulomb-féle elektrostatikus vonzása, mely a magtól való távolság négyzetével fordítva arányos. Ezért azok az elektronok, melyek szűkebb pályát írnak le, a mag körül erősebben vannak kötve, mint azok, melyek tágabb pályát írnak le. Ha csak egy elektron kering a mag körül, annak pályája ellipszis; a quantumelmélet szerint az ellipszis fél nagytávolsága csak egészen meghatározott értékkel bírhat. Ez ugyanis:

$$1. \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2\mu Ze^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

hol  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$  erg. sec. a Planck-féle állandó,  $Z$  a mag elemi töltéseinek száma,  $e$  az elemi töltés,  $\mu$  az elektron tömege,  $n$  az ú. n. főquantumszám.

A kötés erősségére mérvadó az a munka, amit végeznünk kell, ha az elektront pályájáról a végtelenbe távolítjuk, azaz az elektron energiája, ami szintén a nagytávolságtól, illetve a főquantumszámtól függ:

$$2. \quad W = - \frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Ezen formulák pontosan érvényesek, ha egy elektron kering a mag körül, így hidrogénnél, hélium-ionnál,  $\text{He}^{+1}$ -nél, hol  $Z = 2$ , kétszer ionizált lithiumnál, hol  $Z = 3$ .

Ha több elektron kering egy mag körül, úgy az elektronok pályája a többi elektron vonzása folytán csak megközelítésben tekinthető elliptikusnak és a fenti formulák csak megközelítésben érvényesek, de ott is elsősorban  $n$  mérvadó az energiára.

Ilyen atomokban az elektronokat különböző erősen kötött csoportokra, rétegekre vagy héjakra („Schalen“) lehet osztani. Megkülönböztetnek  $K, L, M, N, O, P, Q$  héjat, melyekben  $n$  értéke rendre 1, 2, ... 7.

Az atom kémiai viselkedésére, valamint optikai spektrumára a leggyengébben kötött ú. n. valencia-elektronok mérvadók.

A periodusos rendszer értelmezésére döntő az a körülmény, hogy minden réteg meghatározott számú elektronnal többet nem vehet fel: így legfeljebb két  $K$ , nyolc  $L$ , 18  $M$ , 32  $N$  elektron lehetséges. Egy

„teljes“ réteg mindig egy igen stabilis konfiguráció, azért az optikai és kémiai viselkedésre csak azok az elektronok bírnak számottevő befolyással, melyek a teljes rétegen kívül vannak jelen. Ezért a nemes gázok, melyeknél ilyen elektronok nincsenek jelen, nehezen ionizálhatók és nehezen képeznek vegyületeket.

Az alkali fémek mindegyikénél a teljes rétegen kívül *egy* elektron van jelen. Ezek a fémek tehát egymáshoz hasonlóan fognak viselkedni, könnyen képeznek egy töltéssel bíró pozitív iont és mind dublett spektrumokkal bírnak. Az alkali földfémek két elektronnal bírnak a teljes rétegen kívül, ezeknél tehát kétszeresen töltött pozitív ionok és szingulett meg triplett spektrumok lépnek fel. A halogéneknél egy elektron hiányzik a stabilis teljes réteghez, ezek tehát könnyen vesznek fel egy elektront és negatív iont képeznek.

Az egyes rétegekben foglalt elektronok számát *Bohr* a tapasztalattal megegyezésben állapította meg, midőn a spektrumvonalak frekvenciájából a 2. egyenlet alatti energiaértékeket és azokból az  $n$  quantumszámokat kiszámította. Egy egységes elvre csak később sikerült *W. Pauli*-nak visszavezetni. Ez az ú. n. *Pauli*-féle elv, a quantumelmélet többi alapelveire vagy más természeti törvényre vissza nem vezethető alapvető természeti törvény, mely az atomelmélet más kérdéseiben is fontos szerepet játszik. Igazi helyét csak a quantumelmélet legújabb formájában, az ú. n. quantum-mechanikában találja meg, amivel azonban itt nem foglalkozhatunk, mert ehhez jelentékeny matematikai segédeszközökre volna szükségünk. Azonban a *Pauli*-féle elv rendkívül egyszerű alakban is kimondható, csak azt kell tudni, hogy egy elektron hogyan jellemezhető az ú. n. quantumszámokkal.

### A quantumszámok bevezetése.

Egy elektron esetében az elektronpálya nagy félátmérőjét az  $n$  főquantumszám 1. egyenlet szerint határozza meg, ebben az esetben más quantumszám nem is lép fel. Általánosan minden periódusos mozgásnál csak egy quantumszám van. A periódusos mozgásnál általánosabb eset az, amikor a mozgás ugyan nem periódusos, de az egyes koordináták periódusosan változnak, de általában különböző periódussal. Ilyen (rezgő) mozgást végez az egyik végén rögzített téglalapalakú keresztmetszettel bíró rugalmas rúd szabad vége, ha megrezdítjük. Ennek mozgása két egymásra merőleges harmónikus rezgő mozgásra bontható fel két különböző periódussal, a pálya, amit leír, az ismert *Lissajous*-féle görbe. Általában, ha egy pontrendszer konfigurációját  $N$  független adat, koordináta, határozza meg, úgy legfeljebb  $N$  számú független periódus létezhet. A quantumelmélet szerint minden független periódushoz egy quantumszám tartozik.

Így egy pontszerűnek felfogott elektron helyzetét 3 koordináta határozza meg, tehát legfeljebb három periódus és három quantumszám léphet fel. Az elektront azonban nem tekinthetjük pontszerűnek, hanem főképp a multipllett spektrumok és az anomális *Zeeman*-effektus alapján fel kell tennünk, hogy egy saját impulzuszórával (ennek definícióját lásd alább), „spin“-nel bír, mint egy ten-

gelye körül forgó pörgettyű, amihez még a spin irányával megegyező irányú mágneses momentum is járul. A *spin tekintetbevételével az elektront négy quantumszámmal jellemezhetjük.*

A quantumszámok bevezetésére legegyszerűbben úgy járhatunk el, hogy az atomot mágneses térbe helyezve gondoljuk és az elektron mozgását ebben az esetben vizsgáljuk. Célszerű a mágneses teret vagy igen gyengének, vagy igen erősnek venni fel.

Tekintsük először a gyenge tér esetét. Az elektrorra ható erő elsősorban a *mag* vonzása, ennél kisebb a többi elektron és a mágneses tér hatása. Ezért a pálya első közelítésben ellipszis lesz, melynek nagy tengelyét az 1. egyenlet szerint az  $n$  főquantumszám határozza meg. A többi elektron zavaró hatása többek közt abban is nyilvánul meg, hogy az elektrorra ható erő nem lesz a tiszta *Coulomb*-féle és így a pálya is megváltozik, mégpedig a változás első közelítésben úgy fogható fel, hogy az ellipszis nagy tengelye saját síkjában forgó mozgást végez, miáltal a pálya egy rozetta lesz. Ebben az esetben egy új quantumszámot kell bevezetnünk, mely az elektron impulzusmomentumát határozza meg. Az impulzusmomentum egy vektor, mely a pálya síkjára merőleges és melynek abszolút értéke (nagysága) a következő:

$$3. \quad I_{\varphi} = mrv_{\varphi} (= mr^2\omega)$$

hol  $m$  az elektron tömege,  $r$  az atommagtól az elektrorig vont radiusvektor,  $v_{\varphi}$  a sebességnek a radiusvektorra merőleges komponense,  $\omega$  a szögsebesség. Ez a mechanika szerint a mozgás folytán nem változik.

A quantumelmélet szerint  $I_{\varphi}$  csak a következő értékeket veheti fel:

$$4. \quad I_{\varphi} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad \text{hol } l = 0, 1, 2, \dots$$

a régebbi quantumelmélet szerint a 4.-el nagy  $l$  esetében megegyező következő:

$$4'. \quad I_{\varphi} = \frac{h}{2\pi} l$$

egyenletet vették fel érvényesnek.

$l$  az ú. n. „mellék-quantumszám“, mely megadott  $n$  esetében a következő értékeket veheti fel:

$$5. \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad n - 1$$

Az elektron spinje folytán egy saját impulzusmomentummal bír, melynek nagysága:

$$6. \quad I_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}$$

hol  $s = 1/2$ , azaz:

$$6'. \quad I_s = \frac{h}{2\pi} \sqrt{1/2(1 + 1/2)} = \frac{h\sqrt{3}}{4\pi}$$

Ha a külső mágneses tér elég gyenge, úgy a spin az  $I_\varphi$  impulzusmomentum irányában, avagy ellenkező irányban áll be. Az eredő momentum:

$$7. \quad I_j = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$$

$$8. \quad \text{hol } j = l + 1/2, \text{ vagy } j = l - 1/2$$

$j$  a „belső” quantumszám. A mozgás folyamán  $I_j$  és így  $j$  állandó nagyságát megtartja és  $I_j$  a külső mágneses tér iránya körül egy kúpot ír le. Ekkor  $I_j$  vetülete a mágneses tér irányára állandó  $I_m$  és olyan nagyságú, hogy:

$$9. \quad I_m = \frac{h}{2\pi} m$$

hol  $m$  a „mágneses” quantumszám a következő értékeket veszi fel:

$$10. \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

azaz  $2j+1$  különböző értékeket vehet fel  $m$ .

Tehát ha:

$$j = l + 1/2$$

$m$  a következő  $(2l+2)$  értéket veheti fel:

$$11. \quad m = \underline{+1/2}, \underline{+3/2}, \dots, \underline{+(l+1/2)}$$

ha pedig:

$$j = l - 1/2$$

$m$  a következő  $2l$  értékkel bírhat:

$$12. \quad m = \underline{+1/2}, \underline{+3/2}, \dots, \underline{+(l-1/2)}$$

Megadott  $l$  esetében az atomnak 11. és 12. szerint összesen  $2l+2+2l=2(2l+1)$  olyan állapota lehetséges, melyek vagy  $j$ -ben, vagy  $m$ -ben különböznek.

A négy quantumszám gyenge mágneses tér esetében e szerint a következő:

$$13. \quad n, l, j, m$$

Erős mágneses térben is könnyen állapíthatunk meg quantumszámokat.  $n$  és  $l$  értelme változatlan. Ekkor az erős tér megbontja az  $I_\varphi$  és  $I_s$  közti szoros kapcsolatot úgy, hogy a két impulzus nem ad állandó közös eredőt, hanem mindkettő külön áll be a külső mágneses tér irányára.  $I_\varphi$  minden állása lehetséges, melynél  $l$  vetülete a mágneses tér irányára egész szám, tehát:

$$14. \quad m_1 = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

összesen  $2l+1$  érték.

A spin vagy a külső mágneses tér irányában vagy ellenkező irányban áll be, azért bevezetünk egy  $m_s$  quantumszámot, melynek értékei:

$$15. \quad m_s = \underline{+1/2}$$

A quantumszámok erős mágneses tér esetében:

$$16. \quad n, l, m_1, m_s$$

### A Pauli-féle elv és a rétegekben maximálisan lehetséges elektronok száma.

Akár az erős, akár a gyenge mágneses tér esetében bevezetett quantumszámokat használjuk, a Pauli-féle elv a következő alakban mondható ki:

*Az atomban nincs olyan két elektron, melynek mind a négy quantumszáma egymással megegyezik.*

A Pauli-féle elv megszabja az elektronok számára rendelkezésre álló helyek maximális számát és bizonyos rendet állapít meg az atom elektronjai között.

Könnyen megállapíthatjuk segélyével az egyes rétegekben lehetséges elektronok számát, midőn célszerűbb az erős mágneses térre bevezetett quantumszámokat használni.

A rétegek és főquantumszámaik a következők:

$$17. \quad \begin{array}{l} K, L, M, N, O, P, Q \\ n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \end{array}$$

A *K* réteg esetében:

$$18. \quad n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$$

összesen két *K* elektron lehetséges.

*L* réteg:

$$19. \quad n = 2, l = \begin{cases} 0, & m_l = 0, & m_s = \pm 1/2 \\ 1, & m_l = -1, 0, 1, \end{cases}$$

Az összes legalább egy quantumszámban különböző elektronok száma az *L* rétegben 8.

Ugyanehhez az eredményhez jutunk, ha a gyenge térre vonatkozó quantumszámokat alkalmazzuk:

$$20. \quad n = 2, l = \begin{cases} 0 & j = 1/2 & m = \pm 1/2 \\ 1 & j = \begin{cases} 1/2 & m = \pm 1/2, \\ 3/2 & m = \pm 1/2, \pm 3/2 \end{cases} \end{cases}$$

szintén 8 elektron van, melyek legalább egy quantumszámban különböznek egymástól.

Általában *l* megadott értékéhez 11. és 12., illetőleg 14. és 15. szerint  $2(2l+1)$  elektron tartozik, melyek a Pauli-féle elvnek eleget tesznek, azaz nem egyeznek meg összes quantumszámaikban. Ezért ha

$$21. \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

az elektronok maximális száma:

$$22. \quad 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26$$

*M* réteg:

$$23. \quad n = 3, l = 0, 1, 2.$$

Az elektronok száma:  $2 + 6 + 10 = 18$ .

*N* réteg:

$$24. \quad n = 4, l = 0, 1, 2, 3.$$

Az elektronok száma:  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$ .

*O* réteg:

$$25. \quad n=5, \quad l=0, 1, 2, 3, 4.$$

Az elektronok száma:  $2 + 6 + 10 + 14 + 18 = 50$ .

*P* réteg:

$$26. \quad n=6, \quad l=0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

Az elektronok száma:  $2 + 6 + 10 + 14 + 18 + 22 = 72$ .

*Q* réteg:

$$27. \quad n=7, \quad l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

Az elektronok száma:  $2 + 6 + 10 + 14 + 18 + 22 + 26 = 98$ .

Az elemek periodikus rendszerében a *K* réteg az első periodusban hidrogéntől héliumig lesz teljes, az *L* réteg a második periodusban lithiumtól neonig. A harmadik periodusban az *M* rétegből csak 8,  $l=0, 1$ -hez tartozó elektron lép fel és káliumnál már az *N* réteghez tartozó elektron lép fel, anélkül, hogy az *M* réteg  $l=2$  elektronjai lépnének fel. A negyedik periodusban káliumtól kryptonig az *N* rétegnek nyolc  $l=0, 1$ -hez tartozó elektronja lép fel és az *M* réteg 10 elektron felvételével 18-ra egészül ki és így teljes lesz. Az ötödik periodusban rubidiumtól xenonig az *N* réteg 18 elektronra egészül ki, tehát még nem lesz teljes és az *O* rétegben 8  $l=0, 1$  elektron lép fel. A hatodik periodusban caesiumtól nitonig 32 elem van: az *N* réteg 32-re egészül ki és teljes lesz, az *O* réteg elektronjai száma 18-ra emelkednek és a *P* rétegben 8 elektron lép fel. Végre a csonka hetedik periodusban a *P* réteg kezd kiegészülni és a *Q* réteg kezd fellépni.

Avval az érdekes jelenséggel, hogy egy új réteg megkezdődik, mielőtt egy réteg teljessé válna, bővebben nem foglalkozhatunk, csak megemlítjük, hogy az elektronok megkötésének sorrendje a kötés erőssége szerint megy és több esetben főképp sok elektront tartalmazó atomoknál a nagyobb főkvantumszámmal bíró atom lehet erősebben kötve, mint a kisebb főkvantumszámú. Így káliumnál az  $n=3, l=1$  elektron után nem  $n=3, l=2$ , hanem  $n=3, l=0$  elektron következik.

A *Pauli*-féle elv az atomelmélet egyik alapvető fontosságú törvénye, melynek jelentősége egyáltalában nem merül ki az egyes atomhéjakban foglalt elektronok számának meghatározásával. Fontos következtetést vonhatunk belőle a komplikált spektrumokban lehetséges energiaértékek, azaz „term“-ek számának meghatározására, a fémekben levő elektronok statisztikájára (*Dirac-Fermi*-féle statisztika). Legújabbban a vegyértéknek és főképp a homöopoláris vegyértéknek a quantumelmélet alapján való értelmezésére irányuló mélyenjáró vizsgálatok elsősorban a *Pauli*-féle elvre támaszkodnak.

A *Pauli*-féle elv jelentősége nyilvánvaló, egészen más kérdés azonban, hogy mi ezen elv mélyebb értelme. Az új quantummechanika is csak annyiban jelent itt haladást, hogy kimutatja egyrészt azt, hogyha a *Pauli*-féle elvet egy időpillanatban az összes elektronok kielégítették, úgy minden változás dacára mindig ki fogják elégíteni. Azonkívül általánosabb alakban fejezi ki az elvet. Ugyanis a quantummechanika minden mechanikai rendszerhez és így minden atomhoz az ú. n. *Schrödinger*-féle parciális differenciálegyenlet segíté-



lyével egy függvényt rendel, mely az elektronok koordinátáitól és spinjeitől függ:

$$28. \quad \psi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n) = \psi(1, 2, \dots, n)$$

A Pauli-féle elv itt abban az alakban mondható ki, hogy csak oly  $\psi$  függvény engedhető meg, mely az elektronok felcserélésével előjelét megváltoztatja (alternáló vagy antiszimmetrikus függvény) Azaz fenáll:

$$29. \quad \psi(\dots i, \dots k, \dots) = -\psi(\dots k, \dots i, \dots)$$

Ezen fogalmazás összefüggése az előbb adott elemi fogalmazással, valamint a quantumszámok értelme a quantummechanikában nem lehet ezen elemi bevezetés tárgya.

### Irodalmi jegyzetek.

A Pauli-féle elv bevezetése: *W. Pauli jr. Zeitschr. f. Phys.* 31. p. 765. 1925.

Az egész problémakör beható, kitünő és kevés matematikai ismeretet feltételező összefoglalása, mely a teljes irodalmat 1927-ig megadja: *F. Hund. Linienpektra und periodisches System der Elemente.* Berlin. Springer. 1927.

A Pauli-féle elv beillesztését a quantummechanikába a következők tárgyalják: *P. A. Dirac. Proc. Roy. Soc. (A)* 112. p. 661. 1926. *W. Pauli Zeitschr. f. Phys.* 43. p. 601. 1927.

A vegyérték értelmezésére vonatkoznak: *W. Heitler u. F. London. Zeitschr. f. Phys.* 44. p. 455. 1927. *W. Heitler Zeitschr. f. Phys.* 46. p. 47. 1927. *F. London Zeitschr. f. Phys.* 46. p. 455. 1928.

\*

### Das Pauli'sche Prinzip und das periodische System der Elemente.

Eine kurze Darstellung des Pauli'schen Prinzipes und Erleuterung der Besetzungszahlen der einzelnen Elektronenschalen des Atoms. Erklärung der Periodenlängen des periodischen Systems der Elemente.

*R. Ortway.*

## Nem elektrolitek befolyása ionreakció sebességére és a neutralis sóhatása.

*Hatz Ellá-tól.*

(Folyt. és vége.)

Az idevonatkozó kísérleteknél a reakció komponensek kezdeti koncentrációja azonos volt ( $K_2S_2O_8 = 0.0125$  n;  $KJ = 0.025$  n). A neutralis só koncentráció  $0.05$  n. volt. A kísérletek eredményeit a 8. táblázat adja.

A sósav hatása szintén neutralis sóhatásként értelmezhető, mint-hogy reakciónknál a H ion katalitikus hatást nem fejt ki.<sup>1</sup>

Az eredmények áttekintésénél látjuk, hogy az aethyl-alkohol befolyása a neutralis sóhatásra ugyanolyan értelmű, mint az alapreakciónknál, ugyanis az alkokolnak a reakcióelegybe való vitele a reakció sebességét erősen megllassította. Továbbá figyelemreméltó tényként adódik, hogy a specifikus hatás sorrendje, majdnem teljesen megfelel a vízben talált sorrendnek (kivételt csak az  $Al_2(SO_4)_3$  és  $NH_4NO_3$  képeznek, melyek helyüket felcserélik). Hogy a specifikus

<sup>1</sup> Price l. c. és Bruckner Gy. l. c.

kation és anion hatásra való szétválasztást alkalmazhassuk, több adatra lenne szükségünk. A rendelkezésre álló adatokból is kitűnik azonban, hogy e kétféle hatás fennáll aethylalkoholos-vizes rendszerben is.

8. táblázat.

Neutralis só	Víz	Alkohol	Víz/alkohol	Gyorsítás vízben	Gyorsítás alkoholban	Gyors. víz./gyors. alk.
KNO <sub>3</sub>	2273	1207	1·88	1·46	1·73	0·84
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2276	1125	2·02	1·46	1·61	0·91
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2178	923·8	2·36	1·40	1·33	1·05
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2133	1002	2·13	1·37	1·44	0·95
Mg SO <sub>4</sub>	2090	862	2·42	1·34	1·24	1·08
H Cl	1889	861·3	2·19	1·22	1·24	0·98
Li Cl	1802	794·9	2·26	1·16	1·14	1·02

9. táblázat.

Li Cl	Víz	Alkohol 3 mol.	Víz/alkohol	Gyorsítás vízben	Gyorsítás alkoholban	Gyors. víz./gyors. alk.
0·05 n	1802	794·9	2·26	1·16	1·14	1·02
0·10 „	2054	871·0	2·36	1·32	1·25	1·06
0·66 „	4087	1625	2·52	2·63	2·34	1·12
1·00 „	5404	2130	2·54	3·48	3·06	1·14
1·33 „	6853	2749	2·49	4·41	3·95	1·12
2·00 „	10084	4360	2·31	6·34	6·27	1·04

10. táblázat.

NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Víz	Alkohol 3. mol	Víz/alkohol	Gyorsítás vízben	Gyorsítás alkoholban	Gyors. víz./gyors. alk.
0·05 n	2133	1002	2·13	1·37	1·44	0·953
0·10 „	2670	1319	2·02	1·72	1·90	0·907
0·66 „	6402	3853	1·66	4·12	5·54	0·744
1·00 „	8542	5397	1·58	5·50	7·76	0·709
1·33 „	10270	6923	1·48	6·61	9·95	0·664
2·00 „	14170	9845	1·44	9·12	14·15	0·645

A sóhatások eltolódására vonatkozólag a megfelelő gyorsítások értékeinek egybevetése ad feleletet. Az egyértékű kationok só-sorozatában (K, Li, H, NH<sub>4</sub>) alkoholos közegben nagyobb az alapreakcióhoz viszonyított relatív gyorsítás, mint vizes közegben (kivétel a Li Cl). A két és három értékű kationok (Mg, Al) viszont vizes közegben mutatnak nagyobb relatív gyorsítást, mint alkoholos közegben. E

jelenség magyarázatát egyelőre nem tudjuk megadni. Általábanvéve itt már igen bonyolultak a viszonyok, mert egyrészt számolnunk kell a közeg változtatással, másrészt a neutralis sók hatáskifejtésével.

\*

A neutralis sóhatás koncentráció-függvényét Li Cl és  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  esetében vizsgáltam meg. Az eredmények áttekinthetőségét szolgáltatja a 9. és 10. táblázat.

A Li Cl relatív gyorsító hatása különböző koncentrációknál vízben mindig nagyobb mint alkoholban (gyorsítás víz/gyorsítás alkohol hányados értéke  $> 1$ ), míg az  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -nál a gyorsítóhatás vízben mindig kisebb mint alkoholban (gyorsítás víz/gyorsítás alkohol hányados értéke  $< 1$ ). A gyorsítás vízben/gyorsítás alkoholban hányados  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -nál csökken, míg Li Cl-nál egy maximumig nő, azután csökken. Ez eltérő viselkedés a két só specifikus tulajdonságaira vezethető vissza.

### Összefoglalás.

Megvizsgáltam a  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  és KJ között lejátszódó reakciónál a nem elektrolitek hatását neutralis sók jelenlétében és azok nélkül.

Megállapítást nyert, hogy a vizsgált nemelektrolitek közül a methyl-, aethylalkohol és glycerin a reakció sebességét csökkentették, míg a carbamid és nádcukor a reakció sebességét megnövelték.

Vizsgálat tárgyát képezte az aethyl-, és methylalkohol lassító hatásának az összionkoncentrációval való változása. A lassító hatás az összionkoncentrációval csökken.

A reakciókomponensek különböző relatív koncentrációja, de azonos összionkoncentráció esetén az aethylalkohollal lassított reakciósebességi állandói nem maradnak konstansok, hanem kissé nőnek a J' ion koncentrációval.

Megvizsgáltam a  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ , HCl, és LiCl hatását 3 mol. alkohol-víz elegy mint oldószer esetén.

A neutralis sóhatás koncentráció-függvényét LiCl és  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  esetén vizsgáltam.

\*

Dolgozatomat az Orsz. Magy. Term. Tud. Alap támogatásával a M. Kir. Ferenc József Tudomány Egyetem II. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának méltóságos dr. Kiss Árpád professzor úrnak, ezúton is őszinte hálás köszönetet mondok, azon nagybecsű tanácsaiért és szíves érdeklődéséért, mellyel lehetővé tette munkám eredményes befejezését.

### Einwirkung der Nichtelectrolyte auf die Geschwindigkeit der Ionreaktion.

Es wurde die Wirkung der Nichtelectrolyten auf die Geschwindigkeit der Reaktion Zwischen  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ - und  $\text{I}^-$ -Ionen auch in Gegenwart von Neutralsalzen studiert. Es wird gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Methyl- und Aethylalkohol und Glycerin vermindert, dagegen durch Carbamid und Rohrzucker gesteigert wird.

Es wurde der Zusammenhang zwischen der Totalionenkonzentration und der hemmenden Wirkung von Methyl- und Aethylalkoholen festgestellt.

Ella Hatz.

## Tetrachlorchinon, trichlorchinon és sym.-trichloranilin előállításá anilinnél elektrolízis útján.<sup>1</sup>

*Erdélyi János-tól.*

Anilin sósavas oldatát elektrolizálva a legtöbb szerző csak anilinfekete képződését észlelte.<sup>2</sup> *Elbs* és *Brunschweiler*<sup>3</sup> szerint főlös sósav jelenlétében elektrolizálva chlorozott aminek mellett chlorozott chinonok is keletkeznek. Első kísérleteimből kitűnt, hogy tisztán a sósav töménységétől és a hőmérséklettől függ, melyik terméket nyerjük. Kitűnt továbbá, hogy az elektrolízis gyors és sima lefolytatásához nagyobb áramsűrűség szükséges, azért összes kísérleteimhez kb. 8 Amp.-es áramot használtam. Meghatározott mennyiségű anilinhoz meghatározott mennyiségű sósavat kell vennünk, hogy a kívánt termékeket a legjobb kitermeléssel nyerhessük.

### I. Tetrachlorchinon.

Vastag falú, 1 l. irtartalmú főzőpohárba 900 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavat öntöttem s ebben 5 g anilint oldva, a folyadékot *Witt*-féle keverővel állandóan mozgásban tartottam. A keverőt úgy állítottam, hogy közvetlenül a folyadék felszíne alá merüljön; így egyrészt a felszínre emelkedő gyantás anyagokat újra lerántja és szétaprózza, másrészt levegőt sodor az oldatba, miáltal az oxidálást gyorsítja. Elektrodok gyanánt 1.5 cm vastag 20 cm hosszú ívlámpaszemeket használtam. A poharat vastag parafalemezzel fedtem be könnyedén. Elektrolízis közben lehűtve a folyadékot, tetrachlorchinon nem keletkezik; melegítéskor nagyon csekély a termelés, ezért legcélszerűbb, ha a folyadék magától 35—40 C<sup>0</sup>-ra melegszik. A keverőt élénk forgásba hoztam és kb. 8 Amp es árammal végeztem az elektrolízist. Az oldat színe előbb kék, ibolya, vörösbarna, csaknem fekete, majd ismét világos, végül halvány zöldessárga lesz. E folyamat 5 g anilin alkalmazása esetén kb. 5 óra hosszat tart. Az elektrolízis befejezése után barna por ülepedik le az edény fenekére, amely a kívánt anyagot tartalmazza a keverő által szétaprózott gyantákkal s az anód porlásából származó szénrészecskével együtt. A leszűrt és szárított anyagot szublimációval (130 C<sup>0</sup>-on) durva szennyezéseitől megtisztítottam s jégcetből néhányszor átkristályosítottam. Így csillogó arany-sárga színű kristálypikkelyekből álló, 288 C<sup>0</sup>-on olvadó terméket nyertem, nyilván tiszta tetrachlorchinont. Ezt az analízis is megerősítette.

4.300 mg anyag adott	4.635 mg CO <sub>2</sub> -t és	0.100 mg H <sub>2</sub> O-t
4.585 " " "	4.965 " " "	0.100 " "
18.222 " " "	43.125 " Ag Cl-t	
18.720 " " "	44.470 " "	

<sup>1</sup> E dolgozat készült a budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tud. Egyetem Élet- és Kórvegytani Intézetében. (Igazgató: Dr. *Hári Pál*.)

<sup>2</sup> Fr. Goppelsroeder: Compt. rend. 82. 331. L.: Chem. Zentralblatt. 1876. 165. Lanchlan Gilchrist: The Journ. Physical. Chem. 8. 539. (1904).

<sup>3</sup> Journ. prakt. Chem. 52. 559. (1895).

0.1991 g anyag adott	0.2160 g	CO <sub>2</sub> -t és	0.0025 g	H <sub>2</sub> O-t
0.1870 " " "	0.2026 " "	" " "	0.0033 " "	" "
0.1752 " " "	0.4112 " "	AgCl-t		
0.1008 " " "	0.2380 " "	" "		

Mikroanalizisnél talált:	Számított:
C = 29.39 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> és 29.54 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	
H = 0.26 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> " 0.24 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	
Cl = 58.54 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> " 58.77 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	C = 29.29 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Makroanalizisnél talált:	-----
C = 29.59 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> és 29.55 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	Cl = 57.70 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
H = 0.14 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> " 0.20 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	
Cl = 58.05 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> " 58.39 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> ,	

Az anyag tehát valóban tiszta (trichlorchinontól mentes) tetrachlorchinon. Az 5 g anilinnél nyert, egyszer szublimált, tehát még gyantás szennyezéseket tartalmazó anyag súlya kb. 3 g.

## II. Trichlorchinon.<sup>1</sup>

Ha az említett elektrolizist kétszeres sósavkoncentrációval, tehát 20%-os sósavban végeztem (ez esetben természetesen kétszer annyi anilint is vettem) kristályokat nyertem, melyek külsőleg a tetrachlorchinonra hasonlítottak, azonban csakhamar tapasztaltam, hogy tisztán a hőmérséklettől függ, hogy a nyert anyag tetra-, trichlorchinonból, vagy pedig a kettő keverékéből áll.

a) Ha az elektrolizist forró oldatban végezzük, akkor hiányzik a fentebb leírt szineződés, gyanták is csak kis mennyiségben képződnek s a sárga színű oldatból lehűléskor csak gyéren válnak ki kristályok, mennyiségük az elektrolizis folyamán nem növekszik, sőt hosszabb idei elektrolizis után lehűléskor semmi sem válik ki. A kivált kristályokat olvadáspontjuk alapján tetrachlorchinonnak találtam.

b) Ha ellenben az oldatot az elektrolizis folyamán jeges vízzel hűtjük,<sup>2</sup> hőmérséklete 5—15 C<sup>o</sup> közt állandósul, színe először kék, majd zöld lesz, ekkor erősen felhabzik (ami chloroform hozzáöntésével megszüntethető), pár óra múlva fekete, majd sötétibolya, végül vörös lesz. Ekkor a gyantás anyagok összetömörülnek, a folyadék színe elhalványodik és phenolra emlékeztető szaga lesz. Ha az elektrolizis már 4—6 órán át tartott, az oldat narancsszínű, végül sárga lesz. Ekkor tovább elektrolizáljuk még 1/2—1 órán át,<sup>3</sup> míg a phenolra emlékeztető szag eltűnik s a folyadék átható chloorszagú lesz. Ha most vattán át gyorsan leszívátjuk (a gyanták nagy része a chloroformban oldva a pohár fenekén marad vissza), kristálytiszta, sárga, átható chloorszagú folyadékot nyerünk, amelyből már 1/2 órai állás

<sup>1</sup> Anilinnél közvetlenül előállítva tudomásom szerint még egyáltalán nincsen. Egyes szerzők említik, hogy a tetrachlorchinon előállításánál mint szennyezés keletkezik.

<sup>2</sup> Hűtőkeverék használata rossz eredményre vezetett.

<sup>3</sup> Mihelyt a folyadék megzavarosodik, az elektrolizist azonnal félbe kell szakítani.

után válnak ki sárga csillogó kristályok, 24 óra múlva több cm. magasságban (néha a pohár feléig) laza pelyhes csapadék alakjában fedik a pohár fenekét. Ha a szűrlet állás közben vörös színű és phenolszagú lesz, akkor az elektrolízis nem volt még befejezve és újólág még  $\frac{1}{2}$ —1 órán át folytatni kell. Minden elektrolízis után szűrni kell, ha tiszta anyagot akarunk nyerni. Befejezett elektrolízis után az anyag 3—4 nap alatt tökéletesen kiválik; súlya kb. 3·5 g. A nyert halványsárga színű, jellegzetes szagú, alkoholból átkristályosított termék olvadáspontját  $165^{\circ}\text{C}$ -nak találtam, ami a trichlorchinonéval pontosan egyezett. Az egyezés azonban csak véletlen volt, további átkristályosítás folyamán ugyanis az olvadáspont fokozatosan emelkedett. Ebből azt következtettem, hogy itt keverékkel van dolgom. Ezt vízgőzdesztillációval sikerült eldöntennem, ugyanis az alacsonyan chlorozott chinonok vízgőzzel illanók, míg a tetrachlorchinon visszamarad. Ily módon 145, 155, 157, 162 és  $169^{\circ}\text{C}$  olvadáspontú frakciókat fogtam fel, míg a vízgőzzel át nem ment maradék olvadáspontja megtisztítás után  $286\cdot5^{\circ}\text{C}$  volt. A maradék tehát tényleg tetrachlorchinon, ami chlortartalmának meghatározásából is következik.

0·1790 g anyag adott 0·4127 g Ag Cl-t.

Talált:	Számított:
Cl = 57·23%	Cl = 57·70%

A  $145^{\circ}\text{C}$ -on olvadó frakcióval is csak egy chlormeghatározást végezhettem következő eredménnyel.

0·0858 g anyag adott 0·1702 g Ag Cl-t

Talált:	Számított:
Cl = 49·06%	Cl = 50·32%

Amennyiben a talált és számított chlortartalom közötti különbség nem egyszerű kísérleti hibából származik, ezen legalacsonyabb olvadáspontú frakció is trichlorchinonnak felel meg, mely azonban kevés (kb. 12%) dichlorchinonnal van szennyezve. Tekintve, hogy a többi frakció  $155$ — $169^{\circ}\text{C}$ -ú olvadáspontja a trichlorchinon olvadáspontjával igen közel megegyezik, azokat lényegileg trichlorchinonnak tekintettem és összekevertem. E keverék olvadáspontja ismét  $165^{\circ}\text{C}$  volt. Összetételét a következőleg határoztam meg:

0·1234 g anyag adott	0·1536 g $\text{CO}_2$ -t és	0·0070 g $\text{H}_2\text{O}$ -t
0·1071 " " "	0·1336 " " "	0·0062 "
0·1551 " " "	0·3168 " Ag Cl-t	
0·1430 " " "	0·2910 "	

Talált:	Számított:
C = 33·95% és 34·02%	C = 34·06%
H = 0·63% " 0·65%	H = 0·48%
Cl = 50·52% " 50·33%	Cl = 50·32%

Az anyag tehát valóban trichlorchinon.

C) Az elektrolízist hűtés, illetve melegítés nélkül végezve a folyadék hőmérséklete kb.  $60^{\circ}\text{C}$ -ra emelkedik. A nyert anyagot átkristá-

lyosítva, a különböző kísérletekből származó anyagok, olvadáspontját 200 C<sup>0</sup> körül váltakozónak találtam, a termék tehát nyilván tri- és tetrachlorchinon keverékéből áll. A vízgőzzel átdestillált frakciók olv. pontja 162 és 166 C<sup>0</sup> közt váltakozott, ami a trichlorchinonéval jól egyezik. Ugyanezen eredményre jutottam, ha hűtősközben elektrolizáltam ugyan, de a megszárt oldatot felmelegítettem. Így 40 C<sup>0</sup>-on megzavarosodott a folyadék és 60<sup>0</sup> fölött az anyag egyszerre kivált; olvadáspontja 200 C<sup>0</sup>-on felüli volt, mint az előbbi esetben is. Tehát felmelegítéskor a trichlorchinon tekintélyes része tetrachlorchinoná alakul.

A közölt adatok alapján a b) pont szerint előállított anyag lényegében trichlorchinon, amely azonban minimalis dichlorchinonnal és kevés tetrachlorchinonnal van szennyezve.

### III. Sym.-trichloranilin.

Ha 20 g anilint 500 cm<sup>3</sup> tömény sósavban oldunk s az elektrolizist úgy végezzük, mint az előbbieken, állandó hűtősközben, azonban az oldatot csak néha keverjük előbb zöld, majd sötét kékesfekete lesz. Kb. 8 órai elektrolízis után az áramot kikapcsolva, a festékek összetömörülnek s a leszívott oldat színe halvány-zöldessárga. Vízrel erősen felhígítva, benne fehér kristályosodó csapadék képződik, mely 45 C<sup>0</sup>-on szárítva, szublimálva és átkristályosítva finom fehér tükből álló kristálytömeget ad. Olvadáspontja (76·5 C<sup>0</sup>) a s.-trichloranilinéval pontosan megegyezik. A kitermelés 20 gr. anilból kb. 4 gr (azaz ugyanolyan, mint az egyszerű chlorozásnál).

Az analízis a következő eredményeket adta:

4·330 mg. anyag adott	5·810 mg. CO <sub>2</sub> -t és	0·880 mg H <sub>2</sub> O-t
3·885 " " "	5·220 " " "	0·820 " "
3·875 mg. anyag adott	0·260 cm <sup>3</sup> N-t	714 <sup>m</sup> / <sub>m</sub> Hg. nyomáson és t = 20 C <sup>0</sup> -on
4·015 " " "	0·2695 " " "	718 " " " " t = 19 C <sup>0</sup> -on
20·335 mg. anyag adott	44·780 mg. Ag Cl-t	
21·400 " " "	46·965 " " "	

Talált:

C = 36·55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> és 36·65<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 H = 2·27<sup>0</sup>/<sub>0</sub> " 2·36<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 N = 7·32<sup>0</sup>/<sub>0</sub> " 7·35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 Cl = 53·48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> " 54·29<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Számított:

C = 36·66<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 H = 2·05<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 N = 7·13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 Cl = 54·16<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

0·1776 g anyag adott 11·8 cm<sup>3</sup> N-t (750·4<sup>m</sup>/<sub>m</sub> 17·5 C<sup>0</sup>)  
 0·2214 " " " 15·5 " " (753·4 " 18·5 C<sup>0</sup>)

0·2146 g anyag adott 0·4712 g AgCl-t  
 0·1678 " " " 0·3670 " "

N = 7·55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> és 7·96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
 Cl = 54·31<sup>0</sup>/<sub>0</sub> és 54·09<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Kísérleteimből következők állapíthatók meg: Anilin sósavas oldatban elektrolizálva s.-trichloranilinná chlorozható, illetve chloro-

zott chinonokká oxidálható és chlorozható. Minél nagyobb a sósav koncentrációja, annál kisebb az oxidáció és chlorozás mértéke. 10%-os sósavban tetrachlorchinon, 20%-os sósavban trichlorchinon, tömény sósavban csupán s.-trichloranilin nyerhető végtermékek. Ezek minősége és mennyisége azonban az elektrolit hőmérsékletétől is függ.

\*

### Darstellung von Tetrachlorchinon, Trichlorchinon und s.-Trichloranilin aus Anilin durch Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse von Anilin in salzsaurer Lösung liess sich folgendes ermitteln.

Anilin lässt sich durch Electrolyse zu s-Trichloranilin chlorieren bzw. zu chlorierten Chinonen chlorieren und oxydieren. Je grösser die Konzentration der Salzsäure, umso geringer wird der Grad der Oxydation und Chlorierung. In 10%-iger Salzsäure erhält man Tetrachlorchinon; in 20%-iger Salzsäure Trichlorchinon; in concentrirter Salzsäure blos s-Trichloranilin als Endproduct. Menge und Art der entstehenden Producte hängen aber auch von der Versuchs-temperatur ab. Zur Darstellung von Tetrachlorchinon bewährte sich am besten wenn sich die Lösung während der Elektrolyse spontan auf 30—40 C° erwärmt. Trichlorchinon entsteht, wenn die Lösung auf 5—15 C° gekühlt wird, und s-Trichloranilin bei mässiger Kühlung. Die Stromdichte betrug in allen Fällen etwa 0.1 Amp.

J. Erdélyi.

### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1928. évi szeptember hó 25-én tartott 229. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök meleg szavakkal üdvözli a nyári pihenő után első-ízben összegyűlt tagokat és felkéri *Schay Géza* dr-t előadása megtartására. Előadó ismerteti a berlini Kaiser Wilhelm Institut-ban folytatott kutató munkájának eredményeit „Vákuumlángok“ című előadásában. Hozzászóltak *Lányi Béla*, *Zemplén Géza* és *Ilosvay Lajos*.

### Helyreigazítás.

A Magyar Chemiai Folyóirat idei 8. füzetében következő helyreigazítások szükségesek:

134. oldal 4-ik sor 0.2122 g anyag ad 0.1912 g helyett 0.2132 g anyag ad 0.1996 g  
 5-ik sor Számított S = 12.23% Talált S = 12.37% helyett  
 „ S = 12.85% „ S = 12.86%  
 11-ik sor 0.2265 g anyag ad 0.2012 g helyett  
 0.2201 g „ „ 0.2042 g  
 12-ik sor Számított S = 12.35% Talált S = 12.21% helyett  
 „ S = 12.85% „ S = 12.75%



Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

Králik Pál és Sass Lóránt:

### Technikai

#### Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkénőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetők voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után póstán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetők sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetait is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetők a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: JÓZSEF 385—54.

VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!

## Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.

Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

Hőmérők

Barométerek

Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.

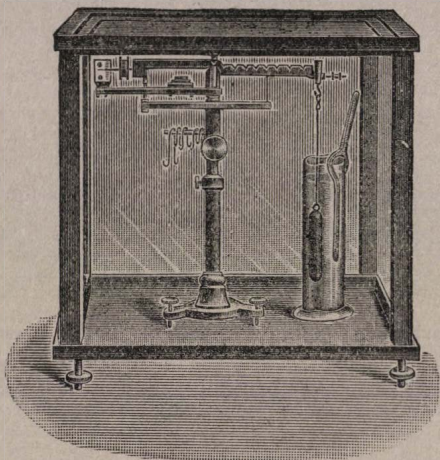
Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**  
**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: Aut. 840—54.

Sürgöncým: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, präciziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselte

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.

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

1928. NOVEMBER

XXXIV. ÉVFOLYAM. 11. FÜZET

BUDAPEST

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Zechmeister László</i> : Növényi festékek vizsgálata a katalitikus hidrálás módszerével ... ..	185
— <i>Untersuchung von Pflanzenfarbstoffen mit Hilfe der katalytischen Hydrierung</i> ... ..	193
<i>Lányi Béla</i> : Röntgensugarak és kristályszerkezet ... ..	194
<i>Dr. Szebellédy László</i> : A nitrátok térfogatos meghatározása ... ..	210
— <i>Über die Bestimmung der Nitrate</i> ... ..	212

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

**szertint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobbzabású 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.

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHERTZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. NOVEMBER

11. FÜZET.

## Növényi festékek vizsgálata a katalitikus hydrálás módszerével.<sup>1</sup>

Zechmeister László-tól.

(Cholnoky László-, Vrabély Vera- és Tuzson Pál-lal együttesen végzett kísérletek összefoglalása.)

### Bevezetés.

A növényvilág kémiai felkutatása csak lassan haladhat előre, mert minden növényi szerv más és más anyaghalmazokat termel s ezek tanulmányozása esetenként kidolgozott eljárásokat kíván. Rendszerint csalódással végződik az a törekvés, hogy egy általános szempontból kiindulva, egy módszer szerint vizsgáljuk a növényi termékek hosszabb sorozatát. Azonban a kísérletező munka ide-oda hullámzó menetében néha az a szerencsés fordulat is bekövetkezik, hogy egy speciális esetről elért részleteredmény hirtelen fényt vet a felderítetlen anyagok egész seregére.

Kísérleti területünknek ilyen váratlan kiszélesedése bátorít fel arra, hogy összefoglalóan ismertessem az intézetünkben újabban végzett növénykémiai munkálatokat, melyeknek eredeti célja csupán egy igénytelen részletkérdés megoldása volt. A paprika-festék bőséges előfordulása s színének tüze a pigment elkülönítésére ösztönzött. Két évvel ezelőtt jutottunk odáig, hogy a capsicum-vörös összetételét tisztázhattuk. Kiderült, hogy az érésnél két festék keletkezik, a *capsanthin*  $C_{34}H_{48}O_3$  és a *carotin*  $C_{40}H_{56}$ , melyek állandó súlyaránya 7:1, a capsanthin javára. A paprika főfestéke, a capsanthin, másutt eddigi tudomásunk szerint nem fordul elő, míg a carotin azonosnak bizonyult a sárgarépa (*daucus carota*) festékével és a levélzöld egyik alkotórészeivel.

A vázolt analitikai eredmény nehéz feladat elé állított bennünket, mert most természetszerűleg a kristályos vegyületek szerkezeti felderítésének kellett következnie. Az újonnan fellelt capsanthin strukturájáról nem állt adat rendelkezésre, míg az elterjedt és elég gyakran vizsgált carotin irodalmának átnézése azzal az eredménnyel végződött, hogy a szerkezetre vonatkozó ismeret-anyag bizonyos tekintetben kevesebb a semminél, amennyiben a sok negatív kísérlet elriasztóan hat a vizsgálóra.

<sup>1</sup> A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat.

A carotin és rokonainak első modern tanulmányozását *Willstätter* és iskolája végezte. Ők különítették el és analysálták a carotint, továbbá a levélzöld másik alkotórészét, a xanthophyllt, kivonták a paradicsom pigmentjét, a lycopint s a barna algák jellegzetes festékét, a fucoxanthint, azonban mind e gyönyörű termékek beható szerkezeti vizsgálatára akkor nem került sor, mert *Willstätter* laboratóriumában a növényphysiologiailag döntő fontosságú chlorophyll, majd az anthocyan állt az érdeklődés és a lázas munka központjában. A carotinoidokkal való foglalkozás csak mellékajánlása volt az úttörő kutatásoknak. Azóta is meglehetősen árván maradt e munkaterület s még az az alapvető kérdés sem tisztázódott, hogy mi okozza a carotin színét? Fel kellett tételezni, hogy a 40 szénatom bonyolult gyűrűrendszereket alkot a szénhydrogen-molekulában.

### A carotin hydrálása.

Ez volt rövidre fogva a tényállás, amidőn munkatársaimmal, *Cholnoky* dr. ural, majd később *Vrabély* dr. k. a.-nyal is célul tűztük ki, hogy a paprika-festékek rejtélyes szerkezetébe kissé betekintsünk. Ha valaki egy organikus vegyésznek magas molekulasúlyú, ismeretlen terméket ad vizsgálatra, biztosra veheti, hogy a lebontás jól bevált módszerei kerülnek alkalmazásra. Az ilyen feladatoknak megvan a maguk bevált receptje: alkali-olvasztás, zinkpor-destillatio, oxydálás. Mi is bizalommal indultunk el ezen az úton, azonban balsikert balsiker, csalódást csalódás követett. A máskülönben oly érzékeny, már a levegőn autoxydálódó carotin és capsanthin elég erélyes beavatkozásra is gyakran változatlan maradt, ha pedig történt átalakulás, akkor minden esetben amorph, oldhatatlan gyanta jelent meg, amellyel semmit sem lehetett kezdeni. A kísérleti körülmények variálása sem segített előre, úgy, hogy értékes festék-készletünk mindjobban megapadt.

Eleinte úgy látszott, hogy a kísérletek technikája rossz, később azonban lassanként kiderült, hogy nem kísérleti, hanem logikai hibát követünk el. Nem a lehetetlent kellett tovább erőltetni, hanem meg kellett találni a negatív eredményben rejlő újmutatást. Mi idézi elő a gyantásodást, mi gátolja kristályos lebontási termékek kialakulását, ezen a kérdésen kellett gondolkozni. A polymerisatióra, illetve gyantásodásra való hajlam nyilván a molekula nagyfokú telítettségével függ össze. Szüntessük meg a telítetlenséget, nyúljunk tehát a baj gyökeréhez s akkor talán megnyílik az út előre. A feladat halogen vagy hydrogen segélyével volt megoldható. Halogen alkalmazása azonban több okból célszerűtlennek látszott s azért a két *paprika-festék katalytikus hydrálásába* fogtunk. Igaz, hogy egy régebbi közlés szerint, a carotin platina jelenlétében sem reagál hydrogennel, azonban ez az adat már eleve semmisnek látszott, mert az oldószer széndisulfid volt, márpedig a szénkéneg, mint ma tudjuk, megbénítja a katalysator működését.

Célszerűen megválasztott körülmények között, például cyclohexanos oldatban, a carotin hydrálása könnyen sikerült. A festék, finoman elosztott platina hatására, bőséges mennyiségű hydrogent vesz fel és

színét teljesen elveszti. Az oldat száraz maradéka gyökeresen megváltozott jelleget mutat: szintelen, paraffinszerű tömeg, mely élénken emlékeztet a telített szénhydrogenek magasabb tagjaira. Nagy részét kristályosan nyertük.

Kevés carotin hydrálása alig néhány percet igényel. Az elhasznált gáztérfogat mérése minden esetben megmutatta, hogy a carotin 22 atom hydrogenet vesz fel, amiből következik, hogy nem kevesebb, mint 11 kettős kötést tartalmaz. A reductio termék összetétele  $C_{40}H_{78}$ , a perhydro-carotin tehát mindössze 4 hydrogennel szegényebb egy 40 szénatomot tartalmazó paraffinnál. Az eredmény teljes meglepetés volt számunkra, mert a legelterjedtebb és növényphysiologiai szempontból legfontosabb carotinoid *aliphás szerkezetét* bizonyította.

A hasonló pigmentek vizsgálatára és szerkezetük magyarázatára nézve új szempont merült tehát fel. Egy csapásra érthetővé vált, hogy miért végződtek az alkali-olvasztási kísérletek balsikerral. Hiszen egy 11 kettőskötést tartalmazó poly-olefintől nem is lehet mást várni, minthogy a molekula roppant telítetlensége polymer gyanta keletkezésével egyenlítődjk ki. Ami pedig a carotin színét illeti, kétségtelen, hogy nem bonyolult gyűrűrendszerek, hanem nyílt láncban elhelyezett aethylen-kötések játszanak döntő szerepet a szín előidézésénél.

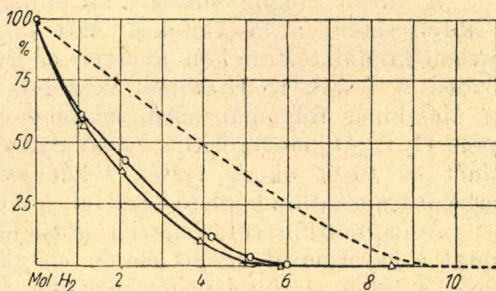
### Hydrálás és colorimetria.

A további vizsgálatra nézve fontos volt, a kettőskötések viszonylagos helyzetének megállapítása. Hasonló esetekben pl. ozonnal való felhasításhoz szoktak folyamodni, itt azonban úgy látszott, hogy már a reductio menetének tanulmányozása is eredménnyel járhat. Meg kellett figyelni, hogy mi módon csökken a színerősség az eredeti intenzitástól a teljes szintelenségig, a fokozatosan belépő hydrogen hatása alatt. E célra a következő eljárás szolgált: Megfelelően szerkesztett hydráló körtéből, az átalakulás különböző stádiumaiban, a kísérlet megszakítása nélkül folyadék-próbákat szívtunk ki és ezek színerősségét összehasonlítottuk a colorimeterben az eredeti oldat intenzitásával. Az eredményt legkönnyebb grafikus ábrázolásban áttekinteni (l. az ábrát).

A szaggatott vonal carotinra, a kihúzottak capsanthinra vonatkoznak (az utóbbinál két párhuzamos kísérlet van berajzolva).

Abscissa: hydrogen-fogyasztás molokban; ordinata: színerősség %-okban, ha az eredeti festékkoldaté 100%.

A carotin-görbe bevezető, hosszabb része egyenes vonal, ami annyit jelent, hogy a kísérlet elején egyenes arányban halad a színsökkenés a hydrogen-felvétellel. E viselkedés egyszerű és kettőskötések szabályos váltakozására, más-



Színsökkenés carotin, továbbá capsanthin katalytikus hydrálásánál.

szóval *conjugált kettőskötések* jelenlétére mutat. Az irodalomból ismeretes, hogy ilyen rendszerek katalytikus hidrálásánál a reactios keverék bármely időpillanatban sértetlen kiindulási anyagból és teljesen hidrált vegyületből áll, míg részlegesen redukált közbeneső termékek hiányoznak. Ha pl. idő előtt megszakítjuk a benzol hidrálását, változatlan benzolt és hexahydrobenzolt különíthetünk el, de di- és tetrahydro-benzolt nem, mert ezek rendkívüli sebességgel redukálódnak tovább, amint a conjugált rendszer összhangja megbomlott. Mindez az ábra nyelvén egyenes vonalat jelent.

Kérdés, hány van conjugált állásban a carotin 11 kettőskötése közül? A választ maga az ábra adja meg. Látni, hogy 2 hydrogen-molekula felvétele 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ra csökkenti a színerősséget, 4 molekuláé 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ra, míg 6 H<sub>2</sub> belépése után éppen 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-át találjuk az eredeti intenzitásnak. Ebből következik, hogy e részlet-reactionak zavartalan lejátszódása esetén 8 H<sub>2</sub> belépése volna szükséges és elegendő a rendszer telítésére, vagyis hogy 8 *kettőskötés* foglal benne helyet. Ha egyéb olefin-kötés nem volna jelen, úgy a görbe a 8-as pontot érné és ott végződne.

A görbe utolsó szakasza szintén egyenes és pedig az abszcissán szalad, ami annyit tesz, hogy bár az oldat már 8 H<sub>2</sub> felvétele után szintelen, csak további 3 hydrogen-molekula additioja fejezi be az átalakulást. A carotin hidrálási görbéjének legegyszerűbb magyarázata tehát abban áll, hogy a molekulában 8 szintokozó, conjugált állású kettőskötés van, melyek mohón vetik magukat az oldatba lépő hydrogenre; azonfelül még 3 aethylen-kötés van jelen, melyek nehezebben redukálhatók és önmagukban, a conjugált rendszer eltűnte után, nem képesek szint előidézni. E következtetések persze feltételezik, hogy a conjugált rendszereknél észlelt szabályszerűség oly bonyolult alakulatokra is érvényes legyen, mint a carotin. Amennyiben e feltevés nem bizonyulna szigorúan igaznak, úgy az elmélet is megfelelően módosulni fog. Kétségtelen, hogy a carotinoidok szerkezeti vizsgálatának a katalytikus hidrálás jelenleg egyetlen oly segédesszöke, mely (colorimetriával kapcsolatban) a telítetlen kötések viszonylagos helyzetéről is tájékozottat.

### Capsanthin.

A vázolt megfigyelések után érdekes volt a paprika főfestékére is kiterjeszteni a kísérleteket. Már az első próba megmutatta, hogy capsanthin-oldatok mohón nyelnek el hydrogen, teljes elszíntelenedés közben. A festék 18 H-atomot vesz fel, tehát 9 *kettőskötést* tartalmaz. Az átalakulás folyamán sűrű, szintelen olaj keletkezik, melynek összetétele C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>O<sub>3</sub> megerősíti a gázanalízis eredményét. A paprika élénk színét és tüzeit okozó festék tehát szintén *aliphás* természetű: a perhydrocapsanthin képlete közel áll a megfelelő paraffinéhoz (C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>).

A capsanthin colorimetriás görbéje (l. az ábrát) közös vonást is mutat a carotinéval, mégis élesen megkülönböztethető tőle. Hasonló vonás a teljes elszíntelenedés már akkor, amidőn 3 molekula hydrogen felvétele még hátra van (tehát itt 6 H<sub>2</sub> elfogyasztása után), a különbség pedig az egyenes vonalrész teljes hiánya a reductio kezdetén. Arról,



hogy — mint eleinte gondoltuk — a capsanthin valamennyi kettőskötése egymással conjugált állásban lenne, alig lehet szó, mert a színerősség nagyon sokkal gyorsabban csökken, mint azt egy 9-tagú conjugált rendszer telítésénél elvárnók. Már az első két H-atom felvétele nem (mint számítottuk)  $\frac{1}{9}$ -del, tehát 11%-kal, hanem közel 40%-kal apasztja a szín intenzitását és hasonlóak a viszonyok a kísérlet további folyamán is. A capsanthin hajlott görbétét még nem időszerű magyarázni, annál kevésbbé, mert e festék tizszer színerősebb a carotinnál, aminek szerkezeti oka ismeretlen. Az, hogy itt is szerepelnek conjugált rendszerek, kétségen felül áll.

A capsanthinnal végzett első kísérlet-sorozat végén jutottunk el arra a pontra, ahol a vizsgálatok túlnőttek az eredeti program keretein. Mindinkább világos lett, hogy a katalytikus hydrálás nem speciális módszere a capsicum-vörös vizsgálatának, hanem hogy véletlenül a paprikánál bukkantunk egy általánosan használható eljárásra. A két paprika-festék besorozása a nyílt láncu poly-olefinek közé valószínűvé tette, hogy ilyen polyenek el vannak terjedve a természetben s hogy számos, eddig rejtélyes növényi festék elárulja majd szerkezeti jellegét, katalytikusan gerjesztett hydrogen hatása alatt. Már az irodalom felületes átnézése is megmutatta, hogy széles munkaterület nyílik meg, melynek határai még nem tűzhető ki.

A terület felkutatása hálás feladat s azért több szerző kezd vele foglalkozni. A carotin legközelebb rokonának és isomerjének, a lycopinnek hydrálását az ismertetett módszer szerint máris megvalósították. Tőlünk függetlenül pedig *Karrer* és *Salomon* a sáfrányban előforduló crocetineket redukálta, szintén pozitív eredménnyel. Ugy látszik, hogy hasonló problémák megoldása időszerű lett. Az organikus chemia történetében gyakori jelenség, hogy sokáig érintetlenül hagyott szerkezeti kérdések hirtelen kerülnek az érdeklődés központjába.

### Xanthophyll.

Az intézetünkben folyó kísérletek eddig csak egy további festékre terjeszkedhettek ki. Ismeretes, hogy a zöld levél pigmentje négy komponensből áll, két nitrogen-tartalmú zöld festékből (chlorophyll *a* és *b*) és két nitrogen-mentes sárga alkatrészből (carotin és xanthophyll). Miután a xanthophyll irodalma hosszú időn át szinte hemzsegett az egymásnak ellentmondó adatoktól, 1906-ban sikerült *Willstätter* és *Mieg*-nek tiszta, kristályos állapotban előállítani a festéket. Az elemzés meglepően egyszerű összefüggést derített fel a carotinnal; a carotin képlete  $C_{40}H_{56}$ , a xanthophyllé  $C_{40}H_{56}O_2$ ; a formális viszony tehát: carotin + 1 molekula oxygen = xanthophyll.

Amilyen áttekinthető ez az összefüggés, annyira homályban maradt annak lényege. A legvalószínűbb feltevés szerint, a carotin akként alakul át xanthophyllá a növényben, hogy két kettőskötése egy egy atom oxygent vesz fel. E hypothesis kísérleti ellenőrzése csak most vált lehetségessé. Csupán azt kellett kimutatnunk, hogy a xanthophyll 9 kettőskötést tartalmaz, kettővel kevesebbet, mint a carotin. A xanthophyllt *Tuzson Pál* úr állította elő, *Willstätter* és *Stoll*

egyszerűsített módszerével, mintegy 50 kg szárított csalán-porból (*urtica urens*). A vele együttesen végzett kísérletek szerint, a xanthophyll is simán vesz fel hydrogent. A gázfogyasztás megmérésénél azonban kiderült, hogy szerkezeti feltevésünkkel tévedésben voltunk.

A xanthophyll u. i. meglepetésünkre épügy 22 atom hydrogent additionált, mint a carotin és nem kevesebbet, tehát *szintén 11 kettőskötést* kell tartalmaznia. A két pigment közti viszony így új világításba helyeződött. Az aethylenkötések azonos száma arra utalt, hogy a xanthophyll komplex oxydja lehet a carotinnak, mely az egész molekulából kiáramló mellékvegyértékek segítségével láncolná magához az oxygen:  $[C_{40}H_{56}] \dots O_2$ . A komplex formulázás egyeznék avval a régebben felvetett, de korántsem beigazolt nézettel, hogy a levél két sárga alkatrésze a lélegzésnél működik közre. Elképzelhetjük, hogy a carotin elfog  $O_2$ -t, xanthophyllá változik, az utóbbi tovább adja az oxygen, visszaalakulva carotinná s i. t.

Komplex moloxyd hydrálásánál oxygen-mentes termék várható, mert a mellékvegyértékek telítésékor az oxygen is elszáll; így a xanthophyll reductioja perhydro-carotinhoz vezetne. E feltevést a kísérlet megdöntötte. A hydrált xanthophyll nem kristályos, hanem cseppfolyós és sértetlenül tartalmazza a két O-atomot; képlete  $C_{40}H_{78}O_2$ .

Az említett lehetőségek kirekesztése után, a rendelkezésre álló adatok valószínűvé teszik, hogy a két testvér-festék közti különbség a következő: megfelelő pontokon a carotinban két alkyl, a xanthophyllban pedig két alkoxy van. Minthogy a perhydro-carotin optikailag inaktív, a perhydro-xanthophyll ellenben balra forogat ( $[\alpha] = 9^0$ ), az oxygen helyzete olyan, hogy asymmetria lép fel. A szerkezeti különbség remélhetőleg véglegesen tisztázható lesz, minthogy a hydrált xanthophyll lebontására, pl. jodhydrogen segítségével, nyitva áll az út.

A xanthophyll colorimetriás görbéje majdnem összeesik a carotinéval és alátámasztja a fenti megállapításokat. Érdekes, hogy legújabban *Pummerer* és *Rebmann* megállapította, hogy a carotin benzopersav hatására 8 atom oxygen vesz fel. Amidőn xanthophyllal végezték a kísérletet, ugyanennyi és nem kevesebb oxygen fogyott. Míg e szerzők a benzooesavval reagáló 8 kettőskötés összevágását állapítják meg, addig a mi kísérleteink kiterjesztik az azonosítást az egész chromogen rendszerre. Ha tehát carotin xanthophyllá alakul a növényben, úgy változatlan marad a telítetlen kötések száma és helyzete.

### Polyen-festékek.

Miután a carotin, capsantin és xanthophyll polyen-festéknek bizonyult, minthogy továbbá *Kuhn* szerint a bixin, *Karrer* vizsgálatai alapján a lycopin és a három crocetin is ide tartozik, e vegyület-csoport tagjainak száma máris eléggé jelentékeny:

#### *Természetes polyen-pigmentek.*

Festék	Előfordulás	Kettőskötések száma
Carotin $C_{40}H_{56}$	sárgarépa, levélzöld, paprika	11
Lycopin $C_{40}H_{56}$	paradicsom, csipkebogyó	13
Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$	levélzöld	11

Festék	Előfordulás	Kettőskötések száma
Capsanthin C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	paprika	9
Bixin C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	bixa orellana L.	9
$\alpha$ -crocetin C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	sáfrány, gardenia	7
$\beta$ -crocetin C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	sáfrány	7
$\gamma$ -crocetin C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	sáfrány	7

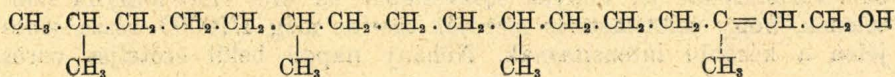
A polyén-pigmentek oly nitrogénmentes, vízben oldhatatlan, aliphás jellegű vegyületek, amelyek színét nagyszámú conjugált kettőskötés okozza. Két alosztályuk kezd kialakulni: 1. a szorosan vett carotinoidok, 40 C-atommal (biztosan közéjük tartozik a fucoxanthin és a lutein is), továbbá 2. egyszerűbb összetételű termékek, 20—25 C-atommal. Az utóbbiak közé kell majd besorozni a *Liebermann*-féle azafrint, egy délamerikai ercobedia-gyökér alkotórészét. A két alosztály közt áll a capsanthin; szénatomjainak száma 34.

A polyén-család tagjait, mint látjuk, nem a szénváz bizonyos hossza, hanem a szokatlan mértékű telítetlenség jellemzi. A táblázatba foglalt festékek molekulásúlya tág határok közt ingadozik, azonban sajátosságos módon mindegyikükben páratlan a kettőskötések száma. E szabályszerűség aligha alapulhat véletlen, hanem valószínűleg mélyebb, ma még ismeretlen jelentőséggel bír.

### Szerkezeti összefüggések.

Hangsúlyozni szeretném, hogy a polyén-festékek nem különleges, ritka anyagok, hanem a növényi életműködésnek nagy mennyiségekben fellépő termékei. Valószínű azért, hogy más elterjedt vegyületfajtákkal szoros szerkezeti összefüggésben állanak. A carotinoidok és a terpenek közti rokonságot már *Willstätter* és *Mieg* kombinációba vették. Mai ismereteink szerint számos aliphás terpen, nem egy gyanta, végül a kaucuk is, szoros viszonyban áll az isoprennel, melyet sok esetben kell a bonyolult szerves molekula építőkövének tekintenünk. Az isopren-váz ismétlődik *Kuhn* szerint a bixinben, épűgy, mint pl. a geraniolban vagy a farnesolban.

Többször mérlegelték a carotinoidok összefüggését a *phytol*-al is. A *phytol* C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O aliphás, telítetlen alkohol, mely éppen feleannyi szénatomot tartalmaz, mint a carotin. Szabadon nem fordul elő, azonban minden zöld növényrészben megtaláljuk, mint a chlorophyll esterét. Amidőn tavasszal kizöldül a lomb, egy időben s egy helyen lép fel az aliphás, 20 szénatomos *phytol* s a szintén aliphás, 40 szénatomos két carotinoid. Nem lehetetlen, hogy először *phytol* keletkezik, melyet részint a chlorophyll carboxylja foglal le, részben pedig dehydrálás és más anyagok közbenjöttével való bonyolult condensatio útján, carotin és xantophyll képződik belőle. A *phytol* szerkezete, *F. G. Fischer* szerint, az isopren alkatelemeit rejti magában s rokonságban áll a bixinnel, valamint a carotinoidokkal:





szín fejlődik ki, mely itt kétségtelenül szintelen anyagból ered. Megkíséreltük e festék-synthesis befolyásolását, különböző oldatok befecskendezése által. A kísérlet nem sikerült, azonban a fecskendő tűjének beszűrési pontján helyileg igen erősen meggyorsult a festék-képződés s ugyanez a jelenség következett be pusztán tűszúrások hatása alatt, az injectio elhagyásakor is.

Másrészt igen erősen csökkent a pigment-képződés sebessége, midőn a leszedett gyümölcsöt nem a levegőn, hanem széndioxyddal telt éxsicicatorban tartottuk. Kézenfekvő a feltevés, hogy a polyen-festékek természetes synthesise oxydatios folyamat, pontosabban szólva, *szintelen aliphás anyagok dehydrogenisatioja*, a levegő oxygenjének hatása alatt.

E csupán tájékoztató értékű megállapítás is mutatja, hogy a phytochemia nehéz területén a vegyi és növényphysiologiai gondolatmenetek lehető szoros összekapcsolására van szükség. Így majd sikerül kiszélesíteni és mélyíteni a polyen-festékekre vonatkozó hézagos ismereteinket, melyeket szerény keretek közt mozgó kísérleteink alapján vázolni szerencsém volt. Ma még csak óhaj és remény, hogy kibontakozzék a természetes anyagok változatos és gyakran mégis meglepően egyöntetű vegyi szerkezete s hogy lassanként felfedje előttünk titkát a levél, a virág, a gyümölcs ezernyi kedves színárnyalata.

### Irodalom.

(Az alábbi dolgozatokban más szerzők közleményeinek idézete is megtalálható.)

I. Zechmeister, L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff I. Liebigs Annalen der Chemie *454*, 54 (1927); II. ugyanott *455*, 70 (1927); III. (katalytische Hydrierung), ugyanott *465*, 288 (1928). — L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, V. Vrabély, Über die katalytische Hydrierung von Carotin, Ber. d. d. chem. Ges. *61*, 566 (1928). — L. Zechmeister, L. v. Cholnoky, Beitrag zum Konstitutionsproblem des Carotins, ugyanott, 1534. old. — L. Zechmeister, P. Tuzson, Zur Kenntnis des Xanthophylls I. Katalytische Hydrierung, ugyanott 2003. old. — B. v. Issekutz, L. Zechmeister, Notiz über die physiologische Unwirksamkeit des Capsanthins, Biochem. Zeitschr. *185*, 1 (1927). — Zechmeister L., Cholnoky L., Vizsgálatok a paprika festékéről, Math. és termud. ért. *44*, 404 (1926); ugyanazok és Vrabély V., Ujabb vizsgálatok a paprika festékéről, ugyanott, 1928 (sajtó alatt). — Zechmeister L., Cholnoky L., A paprika carotinjáról, Magy. chem. foly. *32*, 97 (1926).

\*

### Untersuchung von Pflanzenfarbstoffen mit Hilfe der katalytischen Hydrierung.

Zusammenfassung der gemeinsam mit L. v. Cholnoky, V. Vrabély und P. Tuzson ausgeführten Versuche, wobei hauptsächlich die katalytische Hydrierung von Carotin, Xanthophyll und Capsanthin behandelt wird. Folgende Veröffentlichungen liegen in deutscher Sprache bereits vor: Liebigs Annalen *454*, 54 (1927), *455*, 70 (1927), *465*, 288 (1928); Ber. d. d. chem. Ges. *61*, 566 und 1534 und 2003 (1928); Biochem. Zeitschr. *185*, 1 (1927).

L. Zechmeister.

## Röntgensugarak és kristályszerkezet.

Lányi Bélá-tól.

### II. A kristályszerkezet felderítésének alapelvei és kísérleti módszerei.<sup>1</sup>

Laue felfedezése és Bragg-ék kísérletei alapján kb. 1920-ig gyorsan alakultak ki a kristály szerkezetének felderítéséhez szükséges módszerek, azóta már csak a még ismeretlen rácsszerkezetek kutatása és a régi adatok ellenőrzése folyik, anélkül, hogy újabb eljárások keletkeztek volna.

#### 1. Interferenciás jelenségek egyszerű térrácsokon.

Laue első elméleti vizsgálatai az ú. n. egyszerű térrács interferenciás jelenségeire vonatkoztak. Ezt a rácsszerkezetet az alkotó pontjait összekötő, iránya és nagysága által meghatározott három mennyiség u. n. „vektor“ jellemzi. Legegyszerűbb esetben legyen a három vektor egyenlő nagy, irányuk pedig legyen merőleges egymásra, akkor a 8. ábrán látható szabályos rendszerű „primitív“ térrács áll előttünk. (Felépítésre jellemző vektorokat a nyilak jelölik.) Általános esetben a három vektor nagysága nem egyenlő, irányuk sem merőleges, ilyenkor a rácsponatok sokasága „triklin rendszerű primitív rácsot“ alkot.

Épüljön a rács anyagi pontokból, (pl. atomokból) akkor a reá eső röntgensugár energiájának hatására minden pont másodlagosan röntgensugárzást kibocsájtó centrummá válik. Olyan helyeken, ahol a rendszer által minden irányban kisugárzott rezgések egész számú hullámhosszúságban találkozhatnak, egymást erősítik. Ennek következtében, aránylag intenzív, de a beeső sugár irányától elhajlított másodlagos sugárzás keletkezik.

Az ilyen módon keletkező elhajlított sugárnyalábok irányait az ú. n. Laue-féle egyenletek:

$$\left. \begin{aligned} a_1 (\alpha - \alpha_0) &= h_1 \lambda \\ a_2 (\beta - \beta_0) &= h_2 \lambda \\ a_3 (\gamma - \gamma_0) &= h_3 \lambda \end{aligned} \right\} \dots 2$$

határozzák meg, ahol  $a_1, a_2, a_3$  a kísérletnél használt rácsra jellemző mennyiségek (az anyagi pontok távolságai és irányai, vagyis az előbb említett vektorok)  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  a rácsra eső primer,  $\alpha, \beta, \gamma$  a rácsot elhagyó, interferencia útján keletkezett szekunder sugárzás irányára jellemző mennyiségek (iránycosinusok),  $\lambda$  az interferáló sugárzás hullámhossza,  $h_1, h_2, h_3$  az ú. n. rendűségi hármas, külön-külön  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  értékű kis egész számokból áll. Mindegyik elhajlított nyalábra más és más értékű ilyen hármas számcsoport

<sup>1</sup> Az I. rész megjelent a Magyar Chemiai Folyóirat XXXIV. évf. 89–101. lapjain, 1928.

lesz jellemző, melyek a választott koordináta rendszer tengelyei irányában az egyes rácspontok távolságait határozzák meg annak a hullámhossznak a mértékében, amelyik épen a vizsgálandó elhajlított nyalábot alkotja.

A három összetartozó, tehát egyidejűleg fennálló egyenlet azt mondja: *kicsiny a valószínűsége annak, hogy a primitív rácsra eső primer monochromatikus sugárzás hullámhossza és az egyenletrendszer bal oldalán álló tényezők egymással olyan összefüggésben legyenek, hogy a jobb oldalon lévő rendiségi hármast kis egész számok fejezzék ki. Más szóval: a térrács a reá eső primer monochromatikus sugárzásból aránylag nagyon kis valószínűséggel hozhat létre interferencia útján keletkező másodlagos sugárnyalábokat.*<sup>1</sup>

Kedvezőbb a helyzet, ha a térrácsot fehér röntgenfényvel sugározzuk át. *Ekkor u. i. lehetőséget adunk a rácsnak a sok rendelkezésre álló hullámhosszból azoknak a kiválogatására, melyek az adott rácsszerkezet és beesési irány mellett elhajlított sugárnyalábok létrehozására alkalmasak.*

Az ilyen módon keletkező elhajlított sugárnyalábok az útjukba állított fényérzékeny lemezen, mint szabályos elosztást mutató pontrendszer rögzíthetők. (Laue diagrammok). *Egyetlen ilyen nyaláb homogén sugárzásból áll; a diagrammnak egyes csoportjaiban fekvő pontok egyrésze pedig egymás között monochromatikus, úgy, hogy a fényérzékeny lemezen a kísérleti körülményektől függően 3—5—10 fajta hullámhosszúságú sugárnyalábból álló csoportokat foghatunk fel. (13. ábra).*

Az interferenciának I. 3. fejezetben ismertetett törvényét *Bragg* a Laue-féle kutatások nyomán vezette le, kimutatva, hogy valamely térrácsra eső monochromatikus sugárnyaláb és a belőle Laue elgondolása szerint keletkező interferenciás nyaláb iránya által bezárt szög felezőjében a térrács alkotó pontjai, mint egymással párhuzamos hálósíkok helyezkednek el. (1. ábrán  $2\varphi_2$  és  $2\varphi'_2$  szögek felezőjében fekszenek az egymástól  $d$  távolságban fekvő hálósíkok).

I. 3-ban, első ábrához fűzött magyarázat ezek szerint kibővítenő abban az értelemben, hogy az elhajlított sugárzás a rácssíkokban elhelyezett anyagi pontokból jön, a térrácsra érvényes törvények által meghatározva. (2. egyenlet). Az 1. egyenlet (I. 2. fejezet), mint *Bragg* képlete, pedig csak egyszerű formában fejezi ki az észlelt jelenséget, melyet az optikából ismert tükrözéshez hasonlít. (Beesési szög egyenlő a visszaverődés szögével.)

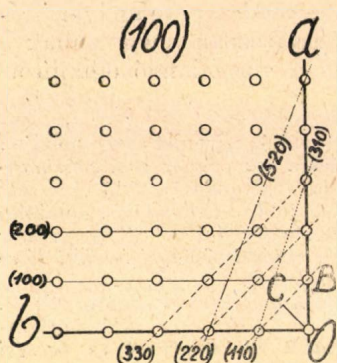
A kétféle, egymástól lényegben nem különböző magyarázat között az összefüggés abban áll, hogy Laue egyenleteiben szereplő  $h_1 h_2 h_3$  kis egész számok, a *Bragg*-féle „reflektáló hálósíknak“ *Miller* szerint jelölt indexeivel, vagy annak egész számú többszörösével egyenlők, azaz

$$(h_1 h_2 h_3) = n \cdot (h k l) \dots 3.$$

ahol  $n = 1, 2, 3, \dots$

A hálósíkok „*Miller*-féle indexeit“ érzékeltesse a mellékelt ábra, *egyszerű rácsból* épített szabályos kristály mintáján, melyet egyik kockalapjára merőlegesen nézünk. A tengelykereszt metszéspontja legyen O-ban, az a-val jelölt első tengely mutasson felfelé, a b-vel jelölt második tengely balra, akkor a harmadik tengely O pontban merőleges az ábra síkjára. Az (100) *Miller*-féle indexű hálósík az első tengelyből egységnyi darabot metsz le, a másik kettővel párhuzamos. A (200) jelölési hálósík az első tengelyből 2 egységnyit metsz, a másik kettővel

<sup>1</sup> Növelhető az interferenciaképesség valószínűsége monochromatikus fényre vonatkozólag azért, hogy a kristályt forgatjuk. L. II. 4. d) és IV. 1. c) pontokat.



7. ábra.

pedig párhuzamos és így tovább. Igen sok ilyen párhuzamos hálósíkból felépülő kocka határoló lapját szoktuk a legegyszerűbb hálósík indexével jelölni, melyet 7. ábrán a felül nagy számokkal írt (100) jel mutat. Ez a kocka lapjának Miller-féle indexe. A pontrendszerben végtelen sok hálósíkot jelölhetünk meg, (a szaggatott vonalak pl. a romboeder lapok hálósíkjait tüntetik fel), de jelentőségük csak az alacsony számokkal kifejezhetőeknek van, (mert csak ilyenek hoznak létre mérhető intenzitású reflexiót) azonban ezek közül is csak a legegyszerűbbek szerepelnek a kristályon mint lapképzők.

Következőekben, aszerint, amint a könnyebb érthetőség kívánja, váltakozva fogjuk a Laue-féle „interferencia“, vagy a Bragg-féle „reflexió“ névvel megkülönböztetett magyarázatot használni, mindíg az itt elmondottak szemlertartásával.

## 2. Interferenciás jelenségek összetett térrácsokon.

Laue munkája alapján meginduló röntgenvizsgálatokkal még nem találtak olyan kristályt, mely a Laue-féle egyenletekből kiszámítható *valamennyi* elhajlított sugárnyalábot létre hozta volna. Ennek oka csakis ott kereshető, hogy az összes eddig vizsgált kristályrácsok nem primitívek, azaz nem építhetők fel a II. 1. pontban ismertetett egyszerű élvek alapján olyan módon, hogy az elemi kockának (l. 8. ábrát) csak a nyolc csúspontja tartalmazzon azonos anyagi pontokat, hanem ezen egyszerű, primitívnek nevezett nyolcas csoporton belül is kell lenniök szabályosan elosztott, sugárzó centrumként működő anyagi pontoknak, melyek az egyszerű rács interferenciáját úgy befolyásolják, hogy bizonyos sugárnyalábok, melyeknek az egyszerű térrácson az interferencia elvének alapján keletkezni kellene, egyáltalán nem, vagy csak csekély intenzitással tudnak létre jönni.<sup>1</sup>

A primitíven kívül, ilyenszerű térrácsok felépítésének lehetőségét Bravais már 1849-ben kimutatta. Szabályos rendszerbeli, a kocka összes szimmetria elemeit mutató rácsszerkezetet a primitíven kívül még kettőt (9. és 10. ábra), a többi kristályrendszerre pedig még további 11-et vezetett le. Schönfliess és Fedorow (1900 körül) az

<sup>1</sup> Az egynemű atomokból felépített egyszerű szabályos rácsot legjobban megközelíti a KCl térrácsa, melyet ha a 8. ábrához fűzött magyarázat alapján akarunk érzékeltetni, akkor az egyik tetszés szerinti rácspontba pl. K atomot képzelve, a hozzá legközelebbi hat atom Cl lesz, ugyanez érvényes a Cl atomokra is végig a kristály térrácsán. A K és Cl rendszámában közel állanak egymáshoz (19 és 17) ebből következik, hogy sugárzó képességük is közel egyenlő, tehát egyszerű eszközöket használva az elterített nyalábok észlelésére a kétfajta atom által gerjesztett sugárzás intenzitása (amplitudója) közötti különbségeket nem tudjuk kimutatni. (L. a IV. 2. fejezetben). Ilyen egyszerű eszközzel vizsgálva úgy találjuk, hogy a KCl-re a primitív rácsra érvényes reflexiók törvények jellemzőek. Érzékenyebb műszerek birtokában azután a KCl-en is kimutatható a konyhasó rácsához való hasonlatossága, azaz a sugárzó centrumok anyagi minősége közötti különbség.

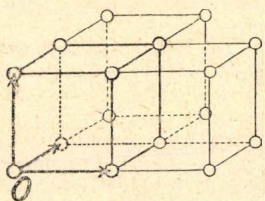


egyáltalában lehetséges 230 fajta pontrendszer kombinációt, az ú. n. *tér csoportokat* számították ki, melyekből 36 jut a szabályos rendszerbe.

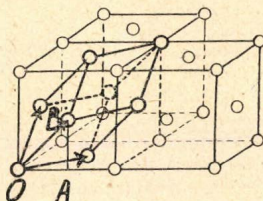
Továbbiakban csak a szabályos kristályrendszerre vonatkoznak a fejtegetések, mert itt ismertethetők legegyszerűbben a rácskutatás módszerei.

A szabályos rendszerű Bravais-féle térrácsokat a 8., 9., 10. ábrán láthatjuk és pedig a *primitív térrácsot* 8. ábra mutatja. Felépítési lehetőségeit már a II. 1. fejezetből ismerjük. Ilyen szerkezetű kristályt még ezidő szerint nem találtak.

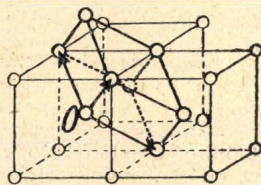
A 9., 10. ábrán látható rácsok szintén egyenlő nagyságú, de egymással nem  $90^\circ$ -ot bezáró vektorokkal építhetők fel, mégis a legmagasabb szimmetria viszonyokat mutató, tehát a szabályos kristályrendszerbe tartozó rácsot eredményezik. Az ábrákon kirajzolt kocka formával akarjuk ezt a szimmetriát feltüntetni, *jóllehet a pontrendszer szerkezetének lényegét mindig a vastagon kihúzott három nyíl*



8. ábra.



9. ábra.



10. ábra.

*alakú vektor szabja meg.* Ezek a ferdeszögű vektorok sok esetben nem a legalkalmasabbak a kristályforma ismertetésére, ezért az ilyen rácsokat inkább mint *összetett rácsokat* szokták leírni.

Ilyen Bravais-féle rács kettő lehetséges:

a) *a felületre centrirozott rács*, mely négy primitív rácsnak az egymásba állításával keletkeztethető úgy, hogy az egyiket alapul választva, a másik háromnak a kezdőpontját a kocka lapok fél átlójának nagyságával a lap közepére toljuk el. (9. ábra).<sup>1</sup>

b) *A középpontra centrirozott rács* két primitív egymásba állításával nyerhető, úgy, hogy a második rács kezdőpontját az elsőétől a kocka térbeli átlójának irányában annak félhosszával toljuk el.<sup>2</sup>

Ezek a Bravais-féle rácsok csak a teljes alakoknak megfelelő szimmetriát mutatják, Schönflies és Fedorow rendszereiben pedig a feles, negyedes (tetraeder... stb.) formák szimmetriája is pontosan feltalálhatók.

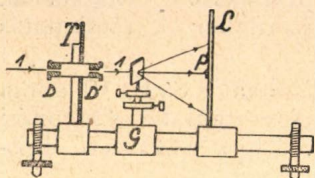
Az itt ismertetett rács típusokra még visszatérünk, mikor a rács-állandó és a röntgensugárzás hullámhosszának meghatározását tárgyaljuk.

<sup>1</sup> Ilyen rácsszerkezetűek: Cu, Ag, Au, Ca, Al, Th, Pb, Pt....

<sup>2</sup> Ilyen szerkezetűek: Li, Na, K, V, Cr, Mo, W....

### 3. A kristályszerkezet felderítésére használatos kísérleti módszerek.

#### A) Módszer fehér röntgenfényvel.



11. ábra.

4. a) *Laue módszerénél* belső törésektől mentes kb.  $\frac{1}{4}$  cm<sup>2</sup> felületű, 0·2—0·5—1·0 m/m vastagságú kristálylemez állítja elő az interferenciás sugárnyalábokat, a II. 1. és II. 2. pontokban vázolt törvények alapján. A kristályt a beeső sugárnyaláb irányára nézve valamely *racionális* kristallografiai tengelyre vonatkozólag kell orientálni. Fehér röntgenfényt használunk, (50—80 KV fe-

szültség, Mo, W, Pt antikatódok). Túlmagas feszültség igen sok elhajlított nyalábot, tehát pontokban dús diagrammot, alacsony feszültség pedig pontzegény diagrammot eredményez.<sup>1</sup> Egyik sem jó, mert kevés pontot felfogva csak kevés hálósíknak a reflexióját tudjuk észlelni, miáltal a mérések veszítenek pontosságukból, túlsok ponttal takart lemezek pedig a kimérése nehéz.

Kísérleti berendezés vázlatát 11. ábra mutatja. D—D' két ólomtömbből (1—1 cm<sup>2</sup>-nyi ólom) fűrt 0·5—1·5 m/m átmérőjű diafragma, melyet ólomlemezrel borított T tartóba fogunk. Az ólomlemez a mögötte álló részeket leárnyékolja, úgy a röntgensugárból jövő direkt, mint a szórt sugárzástól. A diafragma által elkülönített 1—1 nyaláb a G goniométer fejre erősített *pontosan orientált* kristályt találja, melyen legnagyobb része áthatol és az L fekete papírba csomagolt lemez felé halad, ennek P pontját a fekete papírra ragasztott 5—6 m/m átmérőjű 1 m/m vastag ólomlemezke takarja. Így óvjuk a fényérzékeny réteget a nagyon intenzív primer sugárnyaláb túl erősen feketítő hatásától. Az elhajlított nyalábok (az ábrán kettő látható) a lemezt burkoló fekete papíron áthaladva jutnak a brómezzüst rétegre. A fényképező lemez szokásos mérete 9×12 cm. D, G, L részeket csúsztathatóan sínre szereljük, ezáltal D' G és G L közötti távolságokat változtatni tudjuk.

A felvétel időtartama 20 perctől 3—6 óra hosszaiig tart, függően a diafragma átmérőjétől, a kristály abszorbeáló képességétől D' G és G L távolságoktól, valamint a röntgenső teljesítő képességétől. Az eredményül nyert „Laue diagrammot” 13. ábra mutatja.

A kép kiméréséhez szükséges adatok: 1. A kristálytengelyek helyzetének ismerete a reaeső primer sugárra vonatkozólag. 2. A kristály lemez és a fényképező lemez távolsága; 3. a „Laue pontok”-nak a lemezen kimérhető koordinátái 0·5—0·3—0·1 m/m pontossággal, 4. a pontoknak relatív intenzitás viszonyai becsléssel, vagy fotométerrel kimérve; 5. az egyes Laue pontokhoz tartozó hullámhosszak.

#### B) Monochromatikus módszerek.

4. b) *Bragg-módszere* az I. 3-ban és I. 5-ben leírt készülékekkel. A kristályt valamely természetes, vagy csiszológépen előállított lapjá-

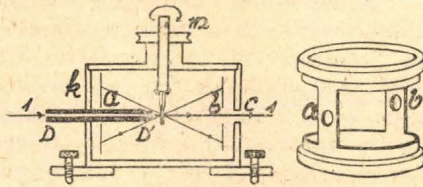
<sup>1</sup> U. i. a feszültség emelésével növeljük a fehér spektrum hosszát, a kristályt tehát bőven találják olyan hosszúságú hullámok, melyek a rácson interferálhatnak. Alacsonyabb feszültségeknél a fehér spektrum rövidebb, intenzitása is csekélyebb, a sugárzásban az illető antikatód anyagának K szeriája lényegesen felülmúlja a fehér spektrum erősségét így kevesebb lesz az alkalmas hullámhosszúságú és intenzitású sugárzás, a Laue felvételen csak kevés pontot kapunk. (V. ö. 4. ábrával).

val a Bragg spektrográf tengelyére tesszük (2. ábra), vagy a Seemann készülék ékjéhez közel állítjuk fel (6. ábra). A tükrözött monochromatikus nyalábokat filmmel, vagy ionizációs kamrával regisztráljuk. (I. rész 3. pont.)

Számításokhoz szükséges adatok: 1. a monochromatikus sugárzás hullámhossza; 2. a tükröző lap Miller-féle indexei; 3. a reflexiók iránya (szögfokban) 4. a reflexiók intenzitása, melyet ionizációs kamrával dolgozva az ionizált áram erőssége, fényérzékeny filmmel, vagy lemezzel dolgozva annak fotometrikus értékei adnak meg. A nyert képek 3. ábrán rajzoltakhoz hasonlóak.

17. ábra Bragg módszere szerint végzett kísérletek eredményeit, ú. m. réz és konyhasó kristályok különböző lapjairól felvett filmszalagok képeit vázolja, ahol az egyes I., II., III. stb. rendű spektrumvonalak helyéből a szögeltérítések is leolvashatók. Az eredeti felvételeken a vonalak egyforma magasak és egyforma szélesek, a spektrográf résmagasságának és szélességének megfelelően, (ha közben ezeken nem változtattunk) de a feketeségük különböző a kérdéses helyre eső elhajlított sugárzás intenzitásának megfelelően. Ezt akarja kifejezni a felfogott sugárzás intenzitásával arányosan rajzolt vonalak hossza.

4. c) Debye és Scherrer<sup>1</sup> módszernél (velők egyidőben Amerikában ugyanazt kidolgozta Hull is) ellentétben Laue és Bragg módszereivel finom por-szerű kristályokra van szükségünk, (még a nagyobb 0.2—0.3  $m/m$ -es kristályokat is mozsárban finom porrá szokás dörzsölni), melyeket nagyon kevés, interferenciás képet alig adó amorf kötő anyaggal — kollódiум — 0.5—1.0—1.5  $m/m$  átmérőjű és 10  $m/m$  hosszúságú pálcikává formálunk.



12. ábra.

Kísérleti berendezést 12. ábra mutatja. D—D' 0.5—1.0—1.5  $m/m$  átmérőjű ólom diafragmán esik a monochromatikus sugárzás a k — fémből készített, henger alakú — kamarának a tengelyébe forgathatóan felfüggesztett kristályporból álló pálcikára, mely egyúttal a kamarából kivehető filmtartó gyűrűnek is tengelyében áll. A filmtartót rajzban külön láthatjuk, mint két egymás felett lévő gyűrűt, melyeket 180°-ra eső, furattal ellátott lemezek merevítettek, hogy a filmet pontosan rájuk feszíthessük. Az elülső a furaton, mikor a filmtartó már a köpenyében áll a diafragma D' végét dugjuk át és D-öt 1—2 cm-re közelítjük a pálcikához. A primer sugárnyaláb DD' diafragma által irányítva a pálcikát találja, melyen főtömegében áthaladva a filmtartót b-vel jelzett lyukon hagyja el, hogy ugyanebben az irányban a külső henger köpenyére fűrt lyukon át c-nél a kamarából is kijuthasson. b-nél a filmben még a felfeszítés előtt lyukasztóval kb. 10  $m/m$  átmérőjű lyukat ütünk, nehogy az 1—1 jelzésű primersugár a brómezüstrétegről a kamarába visszafelé gerjeszthessen szekunder sugárzást. A henger nyílását c-nél vékony-alumínium lemezzel (0.1  $m/m$ ) vagy vörösre festett celluloiddal zárjuk el, hogy a kamarába a laboratóriumban lévő világosságból fény ne jusson. Általában két nagyságú betét illik ugyanabba a k fémhengerbe, egyiknek a kerülete 180, a másiké 270, vagy ritkábban 360  $m/m$ . A filmtartóbetét magassága többnyire 8 cm körül van, de találunk 4—15 cm magasságokig mindenféle méretűt. A pálcikát m kerékre vetett zsinórral lassú forgásban tartjuk (1 fordulat 1—5 perc alatt), hogy átvilágítás alatt az esetleges egyenetlenségeket kiküszöbölhessük.

<sup>1</sup> Nachrichten der Kgl. Ges. der Wiss. Göttingen 1915, 1916. Physikalische Ztschr. 1917. 291. lap. Phys. Review 1917. 661. lap.

Debye-Scherrer diagrammot 15. ábra mutatja.

A felvétel kidolgozásához szükséges adatok: 1. a monochromatikus sugárzás hullámhossza; 2. a filmkamara átmérője; 3. a kiterített filmen mérhető, szimmetrikusan fekvő vonalak távolsága; 4. az egyes vonalak relatív intenzitása; 5. a pálcika átmérője.

4. d) *Módszer forgatott kristállyal.* Laue módszerének speciális alakja. *Egyetlen, kristallografiailag orientált kristályt* (racionális kristallografiai irányt választunk) a Debye-Scherrer kamara tengelyére tesszük és motorral lassan forgatjuk. (percenként 1 fordulat). A kristály nagysága  $1-5-10$   $\text{m/m}$  hosszúság és  $1-2-3-10$   $\text{m/m}^2$  keresztmetszet között változhat. II. 1. pont alatt említett elhajlított nyalábok keletkezéséhez szükséges követelménynek így monochromatikus fényben is könnyebben tudunk eleget tenni, mert az a valószínűség, hogy a kristályrács reaeső monochromatikus fényből is adhasson elhajlított nyalábokat, az *orientáltan forgatott* kristálnál azáltal nagyon megnövekedik, hogy *minden lehetséges beesési szöget előállítunk*. Felvétel diagrammját 16. ábra mutatja.

Kiméréshez szükséges adatok: 1. a monochromatikus sugárzás hullámhossza; 2. a kamara átmérője; 3. a kristály forgási tengelyének ismerete; 4. a kiterített film hossz tengelyére szimmetrikusan fekvő pontsoroknak  $\text{m/m}$ -ben mért távolsága (ú. n. rétegvonal távolság); 5. a rétegvonalakban fekvő egyes pontoknak a koordinátái, hogy a kamara átmérőjének ismeretével az elhajlított sugár irányát (a primer sugártól mérve) azaz egyes pontokra vonatkozólag a *reflexiók szögét* meghatározhassuk.

### III. A legegyszerűbb kristályok szerkezete és a röntgensugár hullámhossza.

#### 1. Atomok és hálósíkok távolsága a szabályos rendszerű kristályokban.

Fizikai viselkedése alapján *atomosnak* ismert és külsőleg a szabályos rendszernek legmagasabb szimmetria viszonyait mutató (kocka) kristályban a legkisebb önálló részecskék az atomok, tehát közelfekvő a gondolat, hogy a kristályrácsot felépítő pontrendszert atomokból állónak mondjuk.

Az atomok távolságának meghatározásához — *primitív rácsot feltételezve* (8. ábra) — gondoljunk minden atom köré olyan kicsiny *elemi kockát*, melynek térfogata  $d^3$ , akkor valamennyi ilyen elemi kocka térfogatának összege a makroszkópikus kristályt teljesen kitölti. Ebben az esetben két atom közötti távolság ennek a  $d^3$  térfogatú kockának az élhossza:  $d$  lesz. Legyen az anyag atomsúlya  $A$ , a kristály megmért sűrűsége  $s$ , és  $A$  grammnyi anyag tartalmazzon  $N = 6 \cdot 02 \cdot 10^{23}$  atomot (tehát  $N$  a *Loschmidt-féle szám*), akkor minden egyes atomra jutó  $d^3$  köbtartalom  $s \cdot d^3$  grammnyi tömegű lesz. Ezzel az adattal kifejezett elemi kocka tömege egyenlő kell legyen egyetlen atom tömegével  $A/N$  grammal.

Az így két különféle módon nyert értéket (egyiket sűrűségmérés adatával, a másikat a Loschmidt-féle számmal számítottuk) az egyenlőség jelével összekapcsolva

$$s \cdot d^3 = A/N$$

egyenletet kapjuk, ahonnan az elemi kocka térfogata:  $d^3 = A/s \cdot N$ .

Azonban  $A/s$  az anyag atomtérfogatát  $V_A$  jelenti, tehát  $d^3 = \frac{V_A}{N}$  ahonnan a primitív rács atomtávolsága a  $d^3$  köbtartalmú kockának  $d_p$ -vel jelölt egyik éle:

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{V_A}{N}}$$

Hasonló menetű számítással, a rácsok geometriai szabályosságai és a rácspontok köré képzelt elemi paralelepipedonok<sup>1</sup> méretei alapján a felületre és a középpontra centrirozott rácsok atomtávolságait, azaz a 9. és 10. ábrán látható nyíllal jelölt vektorok hosszúságát is kiszámíthatjuk.

Mindhárom fajta rácsra vonatkozó atomtávolságok értékei (a 8, 9, 10 ábrán látható formákra) sorjában:<sup>2</sup>

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{V_A}{N}}; d_f = \sqrt[3]{2 \cdot \frac{V_A}{2N}}; d_k = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V_A}{N}} \dots \dots 3$$

Ezzel az eljárással az atomok távolságait a felhasznált adatoktól függően akkora pontossággal tudjuk meghatározni, amekkorát a sűrűségmérés, Loschmidt szám és az atomsúlyok ismerete megenged. (Ez a határ kb.  $1 \cdot 10^{-10}$  cm-nél van).

Fenti értékekkel atomos szerkezetű anyagnál biztosan az atomok távolságait kapjuk, csak az a kérdés, hogy *melyik rács típusra kell a számítást elvégezni*. A makroszkópikus kristallografiai mérő módszerek erre vonatkozólag *nem adhatnak semmiféle felvilágosítást*, mert mind a három rácsszerkezet külső felépítésben a lehető legmagasabb szimmetriát mutatja (kocka forma) ezért a mérő kristálytan a belső szerkezet tanulmányozására már nem alkalmas.

Ez idő szerint ilyen irányú további kutatás egyetlen lehetősége a röntgen spektroszkópia módszereiben található fel, melyekkel ha csak annyit is sikerül elérni, hogy a vizsgálatra szánt kristályon különféle Miller indexű hálósíkoknak a *viszonylagos* távolságát tudjuk meghatározni, akkor ezen a módon *eldönthetnők, hogy a kezünkben lévő kristály melyik rács típusot tartalmazza, ezáltal kiszámíthatnók a 3. egyenletek egyikéből az atomok távolságait cm-ekben. Ebből az adatból ki lehetne számítani előbbi adatok alapján még csak viszonylagosan ismert hálósíkok távolságait cm-ekben, ahonnan Bragg-féle spektrográfban az illető hálósíkról tükrözött monochromatikus sugár-*

<sup>1</sup> A 9. és 10. ábrán látható romboéder lapokkal határolt paralelepipedonok térfogatával és élhosszával számolunk, szemben az előbbi egyszerű esettel, mikor a rácspontok csak a kocka nyolc csúcán helyezkedtek el. Számítás menete teljesen az előbbihez hasonló.

<sup>2</sup> a p, f, k indexek primitív, felületre- és középpontra centrirozott rácsokra vonatkoznak.

*zás hullámhosszát 1. egyenlet segítségével* (I. 1. fejezet) szintén cm-ben kifejezve találónók.

A 7. ábrán felrajzolt rácson egységnek véve a kocka lapjaival, [(100) Miller-féle index] párhuzamos hálósíkok távolságait, (így szoktuk jelölni  $d_{(100)} = 1$ ) akkor OBC 45°-ú háromszögből a romboeder lapokkal párhuzamos hálósíkok távolsága  $\overline{OC}$  egyenes lesz, melynek értéke  $\frac{1}{2}\sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$  hasonlóan kiszámítható az oktaeder stb. lapokat alkotó hálósíkok relatív távolsága is.

Alábbi táblázat mutatja három fajta hálósíknak az (100) síkok távolságaira vonatkoztatott viszonylagos értékét, külön-külön a 8. 9. 10. ábrán feltüntetett rácsszerkezetekben. Az első oszlopban a rácsszerkezet neve, másodikban a viszonylagos távolságok a kocka (100), rombdodekaeder (110), oktaéder (111) lapokkal párhuzamos hálósíkokra vonatkozólag olyan formában, amint a geometriai összefüggésekből adódnak, harmadik oszlopban pedig ugyanezen viszonyszámoknak tizedes törtekkel való kifejezését találjuk.

Rácsszerkezet:	Hálósíkok viszonyított távolságai $d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)}$	
egyszerű 8. ábra . . . . .	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{3}\sqrt{3}$	1 : 0.707 : 0.577
felületre centrozott 9. ábra . . . . .	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{3}\sqrt{3}$	1 : 0.707 : 1.155
középpontra centrozott 10. ábra . . . . .	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{3}\sqrt{3}$	1 : 1.414 : 0.577

*E táblázatból azt látjuk, hogy a három féle rács síkjainak viszonylagos távolságaiban tényleg különbségek vannak, ezeknek pedig mérhető módon kell kifejezésre jutni ugyanazon hullámhosszúságoknak a különböző rácssíkokról mért tükrözési szögében.*

Vizsgálatok következő elvek alapján végezhetőek: Bragg. (2. ábra) vagy Seemann (6. ábra) spektrográfba jól fejlett, biztosan atomosnak ismert, 32. kristály osztályba tartozó (kocka szimmetria) kristályt teszünk. Három lapra lesz szükségünk, ú. m. a hexaeder (100) a rombdodekaeder (110) és az oktaeder (111) lapokra, melyek közül a meg nem lévő t csiszológépen állítjuk elő.

A három különböző lapon egymásután ugyanazt a monochromatikus sugárzást tükröztetjük, melynek hullámhosszát egyenlőre még nem ismerjük és lemérjük a *legelső* tükrözés szögét, mely minden lapra vonatkozólag más és más lesz, úgy, amint azt a Bragg egyenlet (I. 3. fejezetben) megszabja, ha azonos hullámhosszak esetében a rácstávolságok különbözőek. Ilyenkor azonban *ugyanarra* a kristályra egyidejűleg három Bragg egyenletnek kell fennállania, melyekből a hálósíkok viszonylagos távolságait már könnyen meghatározhatjuk, ezáltal pedig eldönthető, hogy a kristály a három lehetséges rács közül, melyik szerint épült fel.

## 2. A rézkristály szerkezete.

Előbbi pontban vázolt gondolatmenet után határozzuk meg Braggnak röntgenspektroszkópjával nyert adataiból a rézkristály szerkezetét.

Következő táblázat első oszlopában találjuk a három lap Miller-féle jelölését, melyekről lemért *első reflexió* szögét a második oszlop tartalmazza, harmadik oszlopban pedig a reflexiók szögek sinusainak értékei vannak.

kristály lapok	tükrözés szöge	$\sin \varphi$
(100)	$9^\circ 24'$	0.16
(110)	$13^\circ 18'$	0.24
(111)	$8^\circ 0'$	0.14

A tükrözési szögek sinusai fordítva arányosak  $2d$  rácestávolsággal (1. egyenletből I. 3. pont), tehát a reflexió törvényei szerint egyidejűleg fennálló három Bragg egyenletből (egyiket a másikkal elosztva) következik, hogy egyrészt:

$$\frac{d_{(100)}}{d_{(110)}} = \frac{\sin 13^\circ 18'}{\sin 9^\circ 24'} = \frac{0.23}{0.16} = 1.43,$$

mely közelítőleg egyezik  $\sqrt{2} = 1.41$  értékkel, másrészt

$$\frac{d_{(100)}}{d_{(111)}} = \frac{\sin 8^\circ 0'}{\sin 9^\circ 24'} = \frac{0.14}{0.16} = 0.875,$$

mely közelítőleg egyezik  $\sqrt{3}/2 = 0.869$  értékkel.

Ezekből az adatokból a hálósíkok távolságainak viszonyzáma tehát a számított értékek reciprokainak viszonyával egyenlő:

$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : 1/\sqrt{2} : 2/\sqrt{3} = 1 : 1/2\sqrt{2} = 2/3\sqrt{3}$$

ami a III. 1. fejezetben lévő táblázat szerint a *felületre centrirozott térrácsra jellemző, tehát a rézkristály rácsát ilyen szerkezetűnek kell mondani* (9. ábra).

### 3. A hullámhossz abszolút értékének meghatározása,

a 3. alatti egyenletek alapján (III. 1.) végezhető el. E szerint a felületre centrirozott rácsnál fennálló egyenletbe a réz atomtérfogatának  $V_A = 7.11$  és a Loschmidt számnak az értékét  $N = 6.02 \cdot 10^{23}$  behelyettesítve:

$$d_f = \sqrt[3]{2 \cdot \frac{V_A}{N}} = 1.41 \cdot \sqrt[3]{7.11/6.02 \cdot 10^{23}} = 2.55 \cdot 10^{-8} \text{ cm hosszúnak} \dots 4$$

kapjuk a 9. ábrán nyilakkal jelölt atomtávolságokat (a rácsépítő vektorok hosszát).

Ebből az adatból geometriai összefüggés alapján, két egymás mellett fekvő, a kockalapokkal párhuzamos hálósík valódi távolsága (OAB derékszögű háromszög OA befogójának hossza a 9. ábrán)

$$d_{(100)} = 2.55 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \sin 45^\circ = 2.55 \cdot 0.707 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

ahonnan a kísérlethez használt monochromatikus hullámhossz kiszámítható Bragg egyenletéből.<sup>1</sup> Ellenőrizésre ugyancsak kiszámítjuk 4. egyenlet adata alapján a rombdodekaeder (110), és az oktaeder (111),

<sup>1</sup> Irodalomban a réz kristályra vonatkozó adatoknál a 9. ábrán látható kocka formának az élhosszát szokták közölni, mely természetesen kétszerese az egymással párhuzamosan fekvő, kocka lapot felépítő hálósíkok távolságának. Jelen esetben  $3.6 \cdot 10^{-8}$  cm. az „elemi kocka” élhosszúsága.

lapokkal párhuzamos hálósíkok valódi távolságait (szintén a derékszögű háromszögek törvényeinek alapján), amikor a hullámhosszúságra mindhárom esetben a kísérleti hibák határain belül fekvő értékeket kell kapnunk. Következő három egyenletben Bragg törvényét kifejező képletbe a számítással nyert tényleges hálósík távolságokat helyettesítettük, amikor a hullámhosszúságra jól egyező értékeket kapunk:

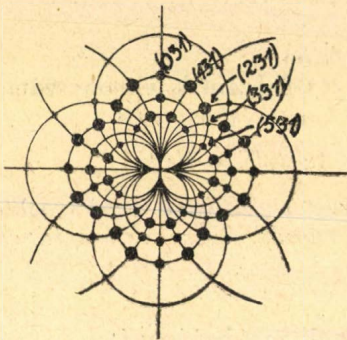
$$\lambda = 2 \cdot 1.8 \cdot 10^{-8} \sin 9^{\circ} 24' = 3.6 \cdot 10^{-8} \cdot 0.16 = 0.57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\lambda = 2 \cdot 1.25 \cdot 10^{-8} \cdot \sin 13^{\circ} 18' = 2.50 \cdot 10^{-8} \cdot 0.23 = 0.57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\lambda = 2 \cdot 2.07 \cdot 10^{-8} \cdot \sin 8^{\circ} 0' = 4.14 \cdot 10^{-8} \cdot 0.14 = 0.58 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

#### IV. Röntgenfelvételek elemzése.

##### 1. Következtetések az elhajlított sugárnyalábok irányából.



13. ábra.

1. a) A Laue diagramm 13. ábrán látható, középpontra szimmetrikus pontok rendszeréből áll, melyre jellemző, hogy alkotó pontjait a közepén átmenő ellipszisekbe,<sup>1</sup> parabolákba és hiperbolákba tudjuk összefoglalni, melyekről W. L. Bragg kimutatta, hogy a rajtuk fekvő ú. n. Laue pontok közös zónatengelyhez<sup>2</sup> tartozó hálósíkoknak a tükrözései. Ismerve egyrészt az átvilágított kristály tengelykeresztjének a primer sugár irányára vonatkoztatott orientációját, másrészt a lemezen sorjában kimérve pl. az ellipszisek tengelyeinek metszéspontját, *kiszá-*

*míthatjuk* e két adathoz hozzávéve a kristály és lemez távolságát, az ellipszis tengelyek metszési pontjai felé irányított *zónatengelyek indexeit*. A Laue pontok mindig két ellipszis metszési pontjába esnek, tehát a megfelelő két zónatengely indexéből a krisztallografiában használatos keresztbe szorzással kapjuk a tükrözéseket létrehozó hálósíkoknak Miller-féle indexeit. Ezek azok a hármas számcsoportok, melyeket az irodalomban közölt diagrammokban látunk.

A Laue diagramm egyik nagy fontossága többek között abban áll, hogy a pontoknak a lemezen kimért koordinátáiból és a hálósík indexéből akár számítás-sal, akár az egyszerűbb szerkesztési eljárásokkal a tengely hosszak viszonyát és hajlási szögét akkor is meghatározhatjuk, ha a lapoknak külsőleg rossz kiképződése miatt lapszögeket semmiféle eszközzel nem mérhetünk.

<sup>1</sup> Rajzban ezeket a másodrendű görbéket a Bragg-féle „sztereografikus“ vetületben körökkel és egyenesekkel ábráztuk. A Laue pontok az egész felvételen közelítőleg egyenlő nagyságúak (nagyságuk függ a diafragma átmérőjétől és a kristály lemezke vastagságától) a rajzban látható különbségek a pontok különböző feketedéseit, vagyis az elhajlított nyalábok intenzitásaiban található különbségeket fejezik ki.

<sup>2</sup> Három, vagy több kristálylapot, melyeknek metszései párhuzamos egyenesek, közös zónához tartozónak mondunk. Az ilyen metszésből keletkező egymással párhuzamosan futó élek irányára jellemző egyenes az egymást metsző lapokhoz tartozó zónatengely.



Ilyenkor természetesen előzetes orientációról nem lehet szó, hanem egymásután több felvételt készítve, addig állítgatjuk a kristályt a goniométer fején (11. ábra), míg pontosan centroszimmetrikus felvételhez nem jutunk.

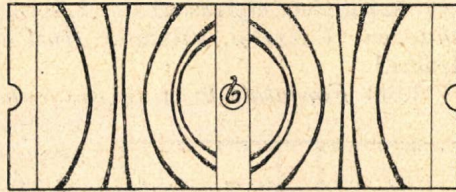
A diagramm további vizsgálatához szükségünk van a Laue foltok hullámhosszának ismeretére. Ennek meghatározására legcélszerűbben szelektív abszorpciójú szűrők használhatók, melyeket a sugarak útjába kell tennünk és így egymásután több felvételt készítve, meghatározzuk az egyes pontok hiányát, melyek a szelektíven abszorbeálódott hullámhossznak fognak megfelelni.<sup>1</sup>

A hullámhosszak ismeretével, meghatározzuk a Bragg törvény alapján a hálósík távolságokat, ha a reflexió rendűségét ismerjük.<sup>2</sup>

1. b) *Debye-Scherrer diagramm*. A diagramm keletkezését Bragg elvének alkalmazásával szemléltethetjük legegyszerűbben. A finom poralakú, rendezetlenül elhelyezett kristályokból álló pálcikából csakis azoknak a hálósíkoknak a reflexiói léphetnek ki, melyek épen a megfelelő beesési szög alatt fekszenek, a diafragma által irányított primer sugárzásához képest. 14. ábra metszetben mutatja a pálcikát és benne  $2\varphi$  eltérítési azaz  $\varphi$  tükrözési szög alatt reflexióra kerülő hálósíkokat. Az összes létrejövő interferenciás nyalábok más és más  $4\varphi$  nyílásszögű kettős kúp mentén haladnak és a henger palástra hajlított filmet 15. ábrán látható, alakú görbék (vonalak) helyén feketítik meg.<sup>3</sup>



14. ábra.



15. ábra.

A felvétel vonalaiból, mint a keletkezésük is mutatja, nem tudjuk közvetlenül megmondani, hogy melyik hálósík reflexeit ábrázolják, mert nem ismerjük a rendszertelenül fekvő kristályok orientációját. A megoldást Laue-féle egyenletekből következő ú. n. quadratikuss formula adja, mely a tükrözési szög ( $\varphi$ ) a hullámhossz ( $\lambda$ ) az elemi kocka élhossza és a tükröző lap Miller-féle indexe ( $hkl$ ) között fennálló összefüggést a rács geometriai adatai alapján tudja — példának véve a *szabályos rácsot* — a következő formában meghatározni:

$$\sin^2 \varphi = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \dots 5$$

A felvételek kimérésével, a *vonalak helyzetéből* akarjuk megkapni a hálósíkok indexeinek ( $hkl$ ) és az elemi kocka élhosszának  $a$

<sup>1</sup> Szűrőknek alkalmas anyagot Siegbahn könyvében lévő abszorpciók határokat feltüntető táblázatból kereshetünk. L. még I. 4. fejezetet.

<sup>2</sup> Laue diagrammok kiméréséről: Schiebold: Die Naturwissenschaften 1922. 399. lap. ugyanitt az irodalomnak bő felsorolása.

<sup>3</sup> 14. ábrán a filmtartó b nyílásával összeeső, lyukasztóval ütött helyen akadálytalanul megy át a primer nyaláb. A széles haránt irányú csík a filmtartó gyűrűk merevítőjének árnyéka, a film két végén a diafragma csövének megfelelő két félkör alakú kivágás és a mellső támasztó lemez nyomai látszanak.

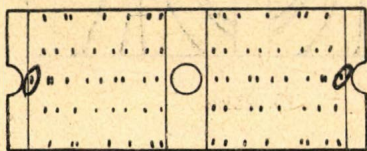
értékét, valamint fenti egyenlettel jellemzett bizonyítékát annak, hogy a vizsgált anyag szabályos rendszerben kristályosodott. Tekintve, hogy a quadratikus formában csak  $\sin^2\varphi$  és  $\lambda$  értékét ismerjük (előbbit a vonalak távolságából számítjuk, utóbbit ismert antikatód K sugárzásával állítjuk elő), a  $\lambda$  és az index hármas ismeretlen, a megoldást próbálgatással kezdjük és ha a filmen jelenlévő vonalakra nézve sikerül azonos a értékek mellett az egyenletet kielégítő index hármasokat találni, akkor a problémát megoldottuk.

Ha a próbálgatás fenti formulával nem vezet eredményre, akkor a hatszöges, négyzetes rendszerekre illő, komplikáltabb quadratikus formula megoldásával kísérletezünk.

Csupán Debye-Scherrer rendszerű felvételtől a rhombikus rendszerbe tartozó kristályokról készült felvétel kimérése már nagy nehézségekbe ütközik, mert ilyenkor a quadratikus formula két ismeretlent tartalmaz, ezért okvetlenül szükséges ezen ismeretlenek kiküszöbölése miatt Laue-féle, vagy forgatott kristállyal készült röntgen vizsgálat, valamint a tengely keresztire vonatkozó adatok makroszkópikus meghatározása.

Debye-Scherrer felvételek elkerülhetetlen hibáját a tükrözési szögeknek aránylag kis pontossággal való meghatározása okozza. A kimért adatok javíthatók *Runge* és *Johansen*, *Töplitz* által megadott számítási eljárásokkal. Lényegesen könnyítik a megoldást *Olshausen* táblázatai, valamint *Hull* és *Davey*, *Vyckoff* szerkesztési eljárásai.<sup>1</sup>

1. c) *Forgatott kristály diagrammja* a 16. ábrán látható. 0–0



16. ábra.

középvonalban fekvő pontok az  $u$ . n. aequatort alkotják, ezzel párhuzamos egyenesekben fekvő pontok pedig „réteg vonal”-akat adnak.

A kimérés két részben történhetik:  $u$ . m. 1. a kristály forgási tengelyének irányában fekvő *azonos szerkezetű* hálósíkok távolságainak meghatározása.

2. A réteg vonalakban fekvő pontokhoz tartozó reflektáló hálósíkoknak Miller-féle indexezése.

Azonos szerkezetű hálósíkok távolság meghatározása („identitás periódusa” vagy „röntgen periodus”) a Laue-féle egyenletrendszer (2. egyenlet) egyik egyenlete alapján történik a rétegvonalak távolságaiból, amikor a forgatási tengely irányában pl.  $a_1$ -et kapjuk. A másik két tengely irányában hasonlóan a többi két egyenletből  $a_2$ -öt és  $a_3$ -at.

## 2. Az elhajlított sugárnyalábok intenzitása.

2. a) *Összetett rácsok hatása az interferenciára, kioltások.* Laue eddig ismertetett egyenletei a homogén primitív rácsra interferencia útján keletkező nyalábok *irányait* jelölik ki. Ezekből az egyenletekből következik, hogy összetett térrács (9. és 10. ábra) sem adhat több nyalábot, mint az alapul vett egyszerű, sőt ezeknél a felépítésre jel-

<sup>1</sup> Irodalom összefoglalását 1922-ig I. Ewald: *Kristalle und Röntgenstrahlen*. Springer kiadás, a könyv végén lévő függelékben.

lemzően bizonyos irányokban még hiányokat is kell tapasztalunk, mert az egyszerű rácsba tolt többi rácspont (l. II. 2.) csakis csökkentheti az egész számú útkülönbséggel való találkozások révén létrejövő nyalábok számát, de azt semmiesetre sem növelheti.

Az összetett, de azonos anyagi pontokból épült rács (pl. Cu) ezen tulajdonságának a következménye — Bragg értelmezéssel magyarázva — hogy egy bizonyos meghatározott Miller-féle indexű hálósíkiról egyáltalában nem kaphatunk reflexiókat.

Erre vonatkozólag vizsgáljuk meg a már tanulmányozott réz kristály porát pl. Debye-Scherrer módszerével és a quadratikussal formula (IV. 1. b) megoldásával keressük ki, hogy a filmen felvett vonalak melyik hálósíknak felelnek meg. 15. ábrán a felvételt vázlatosan látjuk, táblázat pedig  $1.54 \cdot 10^{-8}$  cm hullámhosszúságú, monochromatikus sugárzás behatására nyert vonalak elhajlítási szögét ( $2\varphi$ , l. a 14. ábrát) második oszlopban a tükrözési szög ( $\varphi$ ) sinusának kiszámított négyzetét. (l. 5. egyenletet IV. 1. b) fejezetben), a harmadik oszlop azoknak a hálósíkoknak a Miller-féle indexeit tartalmazza, melyek a reflektált sugárzást létrehozták. Utóbbiakat a quadratikussal formulának már említett megoldása alapján nyerjük, ha a kocka élhosszát  $3.621 \cdot 10^{-8}$  cm hosszúnak vesszük.

A vonal sorszáma	$2\varphi$	$\sin^2 \varphi$	a hálósík indexe
1	43°52'	0.138	111
2	50°48'	0.182	200
3	73°82'	0.361	220
4	89°52'	0.496	113
5	94°24'	0.537	222
6	116°16'	0.721	400

A táblázatból láthatjuk, hogy egyáltalában nincs a quadratikussal formulának olyan megoldása, mellyel az index hármásokat „vegyes“-en kapnók, hanem ezek vagy csupa páros, vagy csupa páratlan számból állanak.

Közbeszúrt példából kitűnik, hogy homogén, felületre centrirozott rácsnál a kocka lappal párhuzamos hálósíkok közül csak minden második (200), (400).... jut reflexióhoz, míg az (100), (300).... hálósíkok, tehát a vegyes indexűek *kioltást mutatnak*.

Ezek a „kioltások“ annyira jellemzőek a rács szerkezetére, hogy a felvételek elemzése után a nyert „kioltási adatokból“ válogatjuk össze azokat a pont csoportosításokat, amelyek a mérések alapján a rácsban elhelyezhetőnek látszanak.<sup>1</sup>

Homogén anyagból épült szabályos rendszerű rácsoknál (pl. a fémek kristályai) a viszonyok elég egyszerűek és jó felvételekből biztosan ugyanahhoz a szerkezethez jutunk, bármelyik módon végezzük is a kutatást.

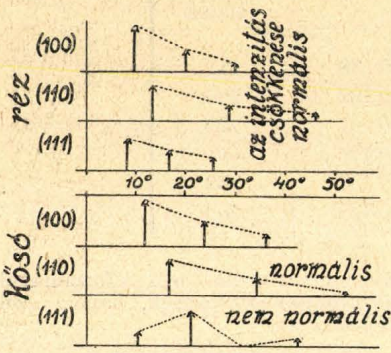
Két vagy több atomból összetett rácsoknál a rácspontok helyét már nehezebb hibátlanul meghatározni egyszerűen a reflexiók irányai alapján, hanem *mindíg* számításba kell venni az elhajlított nyalábok

<sup>1</sup> A különböző rács ponthelyzetek kioltási viszonyairól rövid táblázat Mark l. c. 387. lap. és Wycoff cikkei a Zts. f. Kristallographie-ben 1925-től, valamint Niggli Geometrische Kristallographie des Diskontinnums.

intenzitását is, melyre vonatkozólag a számításnak egyeznie kell a felvétel fotometráálásánál nyert adatokkal.

2. b) *Az elhajlított nyalábok intenzitását meghatározó tényezők.* A rácspontokból kiinduló másodlagos sugárzás intenzitására vonatkozólag foglalkozunk először Braggnak saját mérési alapján nyert törvényszerűségekkel:

1. A rácspontokból egymástól függetlenül a tér minden irányába indul másodlagos sugárzás, melynek *intenzitása arányos az épen ott jelenlévő atom rendszámával.* Gyakorlatilag ezt a tételt úgy használjuk, hogy az elhajlítás által létrejövő sugárnyalábok intenzitásának kiszámításánál homogén rácsonál, tehát *azonos atomok jelenlétében a belőlük induló sugárzás amplitudóját egységnek vesszük és így számítjuk az intenzitásokat, vagy pedig itt is úgy, mint az összetett rácsonál mindig, az alkotó atom rendszámát vesszük az amplitudóval arányosnak.* Összetett, nem egyszerű a konyhasó rácsszerkezete, tehát a Na atomokról induló sugárzás 11-, a Cl atomokról induló pedig 17-el arányos úgy, hogy a kétféle atomfajtából összetett rácspan az interferenciára kerülő sugárzás amplitudóinak aránya 11:17.<sup>1</sup>



17. ábra.

2. Olyan egymás alatt fekvő hálósíkokról, melyek azonos szerkezetűek, az I—II—III. stb. rendű spektrumvonalak intenzitásai folyton csökkennek 100:20:7:3:1 arányban.

Ez a meghatározás magában foglalja, hogy pl. réz kristálynál bármelyik hálósíkról is tükröztesünk spektrumokat, mindig ugyan ezen arányú ú. n. *normális* csökkenést találunk. Viszont azokról a lapokról, melyek atomokkal sűrűen rakottak a tükrözött intenzitások rendről-rendre mindig nagyobbak, mint a kevésbé sűrűen rakott lapokról. (A kocka lap sűrűbben rakott, mint a rombdodekaeder, mert előbbinél a felületegységre több réz atom jut, mint utóbbinál).

Kősonál Bragg azt találta, hogy a kocka- és rombdodekaeder lapokon a spektrumnak intenzitás csökkenése normális, az oktaeder lapokról azonban, mint 17. ábrán látható az arányosság 20:100:0:6 amit azzal lehet megmagyarázni, hogy ebben az irányban felváltva követik egymást Na és Cl atomokból álló atomsíkok.<sup>2</sup>

3. A rácspontok sajátos elhelyeződései miatt, a belőlük jövő, szuperponált sugárzás intenzitását, legalább is nem tulságosan bonyolult esetekben, ki is számíthatjuk.

Bragg ezt a feladatot kezdetben grafikusán oldotta meg, csak hamar azonban általánosabb érvényű függvénynek, az ú. n. *struktur-faktornak* használata mutatkozott célszerűnek.

A strukturfaktor az egyes rácspontokból induló összetevő hullám-mozgások leírására való analitikai kifejezéseknek olyan szummája,

<sup>1</sup> Debye épen a rácspontokból kiinduló másodlagos sugárzás intenzitásának kimérése alapján azt következteti, hogy az alkálchloridok rácspanban a rácspontokban az anyagok ionos állapotban vannak jelen, ú. n. ion rácst alkotnak.

<sup>2</sup> L. még II. 3. fejezetben 4. b) pont.

mely<sup>o</sup> minden interferenciás sugárnyalábra vonatkozólag annyi tagból áll, ahány atom alkotja az illető térrács bázisát.

Felültre centrirozott rácsnál a bázis abból a négy atomból áll, melyek a felépítéshez szükséges összetevő egyszerű rács kezdő pontjait jelentik. 9. ábrán tehát a vektorok kezdő és végpontjain levő atomok a „bázis atomok”, 10. ábrán pedig két bázis atom szerepel.

Minden egyes bázisatomból induló rezgésnek ismerjük az egyenletét, tehát *felültre centrirozott homogén rácsnál négy összetevő hullámmal számolunk, melyek a bázisatomokra jellemző koordináták által meghatározott pontokból indulnak.*

A szerkezeti felderítéseknél utolsó feladatunk, hogy a felvételeken kimérhető interferenciás nyalábokra a hullámmozgások szuperpozíciójának elvét alkalmazva megvizsgáljuk, hogy az egyes elhajlított nyaláboknak fotometrikusan mért intenzitásai egyeznek-e a számítottal. (Fotometrálnál tekintetbe kell venni a brómezüst lemez szelektív abszorpciója következtében előálló különbségeket a tényleges és a fényképező réteg feketedéséből kimért intenzitás között). (Lásd I. 4. fejezet).

Azt a függvényt, mint előbb említettük, mely kifejezi a szekunder sugárnyalábok intenzitását függően a rácspontok anyagi minőségétől (azonos, vagy különböző rendszámú atomok összehatása) és a rácspontok koordinátáitól (hullámok találkozása különböző fázisokban), strukturfaktornak nevezzük. Ennek csak az általános formáját röviden lehet ismertetnem, bővebb tájékozásul az idevágó szakkönyvek szolgáljanak.

Levezetésére a haladó hullámok egyenleteit és pedig a fizikából általánosan ismert trigonometrikus forma helyett, a könnyebben elvégezhető összegezés miatt az ú. n. exponenciális alakot használjuk; kiinduláshoz először egyetlen atom körül keletkező hullámmozgást írunk le, a sugárzásra gerjesztett atom rendszáma által jellemzett amplitudóval, frekvenciával és ugyanígy járunk el a többi bázisatomra vonatkozólag. A rács egyes pontjai között azonban szoros geometriai kapcsolat áll fenn, tehát a bázisatomok interferenciában való összeműködését az egyenleteknek a szumma jelöléssel való összekötése szolgáltatja. A strukturfaktorban az interferenciás irányok jelzésére a rácspont koordinátáknak esetről-esetre való behelyettesítése szükséges, miáltal Bragg törvénye (II. 1. ábra) az épen szóban forgó sugárnyaláb irányát is meghatározza. A strukturfaktor a kérdéses irányú sugárnyaláb amplitudóját adja, tehát a négyzete lesz arányos a nyaláb tényleges intenzitásával.<sup>1</sup>

4. Számításba veendő még az atomok hőmozgásának befolyása és az interferenciás nyalábok polarizált állapota, melyeket a Debye-és a polarizációs faktorok adnak meg.<sup>2</sup>

Komplikált rácsoknál az intenzitás kérdése még ma sem teljesen kidolgozott terület, mert olyan általános megoldásunk nincs, mint az

<sup>1</sup> Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen: 86. lap és 279 lap, valamint Erich Marx, Handbuch d. Radiologie V. kötet 570—589. lap.

<sup>2</sup> Ezekről a faktorokról jó áttekintés található: Marx Hdbuch d. Radiologie V. kötet. Mai viszonyoknak megfelelő felfogásban tárgyalja Ewald a Hdbuch d. Physik 1927-ben megjelent XXIV. kötetében. (Springer kiadás.)

interferenciás irányok kijelölésére volt. Ezt a nehézséget követi a kísérleti anyag szabálytalansága — a kristálynak belső deformációi — melyek miatt a kísérletileg kimérhető intenzitások értékét nem adhatja helyesen a számítás. Ilyenkor a struktur vizsgálat bizonytalanságokat mutat, olyan képen, hogy néhány atomnak a rácsban való elhelyezése körül nehézségek mutatkoznak, melyen csak az segíthet, ha egyszer sikerül belső törésektől mentes hibátlan kristályt találni és arról lehetőleg valamennyi módon egyező eredményeket adó felvételt készíteni.

## A nitrátok térfogatos meghatározása.<sup>1</sup>

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A nitrátoknak tömény kénsavas közegben ferrosulfat-oldattal való titrálására alkalmas módszert e folyóiratban<sup>2</sup> megjelent dolgozatomban közöltem.

A nitrátok térfogatos meghatározására vonatkozó vizsgálatokat tovább folytatva, azt tettem tanulmány tárgyává, vajjon a nitrát-meghatározás alkalmával jelenlevő különböző kationok befolyásolják-e a titrálás eredményét.

Erre a célra tiszta kaliumnitrátból törzsoldatot készítettem és század köbcentiméterekre beosztott pipettával 2 köbcentiméteres részleteket mértem le belőle. A törzsoldatból lemért részleteket kénsavas ferrosulfat-oldattal megtitrálva, a mérőoldatból 3 kísérlet eredményének középértékét véve, 20·00 kcm fogyott. A következő kísérleteknél a törzsoldatból lemért 2 kcm-es részletekhez különböző idegen sótt tettem a titrálás előtt. A kísérletek eredményeit a következő oldalon levő táblázat mutatja.

Amint a kísérletek eredményeiből látható, natrium-, ammonium-, magnesium-, calcium-, strontium-, aluminium-, mangan-, zink-, arsenat-, stibium-, ezüst- és cadmium sók a titrálás eredményét egyáltalában nem befolyásolják.

Ólom-, mercuri- és bismuth-sók jelenlétében a titrálendő folyadékokban fehér csapadék keletkezik, azonban színösszehasonlító folyadékkal pontosan lehet titrálni. Baryum-sók tömény kénsavban oldódnak, azonban némelyik kísérletnél a titrálás vége felé a folyadék megzavarosodik.

Nickel-sók jelenlétében a tömény kénsavas oldat sárga, a titrálás vége felé zöldes-sárga, az átmeneti szín narancs-sárga. Réz sók jelenlétében a tömény kénsavas oldat sárgás-zöld, az átmeneti szín szürkés-kék, a mérőoldat 1—2 tized köbcentiméter feleslegétől a folyadék lila színű, a mérőoldat nagyobb feleslegétől a folyadék vörös színárnyalata erősödik. Úgy a nickel-, mint a rézsók jelenlétében színösszehasonlító oldatot kell alkalmazni. A színösszehasonlító oldatot

<sup>1</sup> Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. chemiai intézetéből. Igazgató: *Dr. Winkler Lajos* egyet. uyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> Magyar Chemiai Folyóirat.

úgy készítjük, hogy a vizsgálandó anyagból durván lemérünk kb. ugyanolyan mennyiséget, mint a pontos mérésnél; azután néhány centigramm kaliumnitrátot hintünk a megtitrált folyadékba.

Kation	Alkalmazott só 0.5 g	Fogyott mérőoldat cem	Közép-érték cem	Kation	Alkalmazott só 0.5 g	Fogyott mérőoldat cem	Közép-érték cem
Na·	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	20.01 19.99 20.06	20.02	As···	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.86 17.76 15.71	17.11
(H <sub>4</sub> N)·	(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.98 20.02 20.01		20.00		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tisztított	
Mg··	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20.03 20.00 19.96	20.00		As····	K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	20.01 20.04 19.98
Ca··	CaCO <sub>3</sub>	20.06 20.11 20.05		20.07	Sb···	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.98 19.93 20.03
Sr···	SrCO <sub>3</sub>	20.01 20.05 20.01	20.02		Ag·	AgNO <sub>3</sub>	20.02 20.02 20.02
Ba··	Ba(OH) <sub>2</sub>	19.96 19.96 19.95		19.96	Pb··	PbSO <sub>4</sub>	20.03 19.95 20.02
Ni··	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	19.97 20.05 20.01	20.01		Hg·	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.76 19.86 19.66
Co··	CoSO <sub>4</sub>	—		20.00	Hg··	HgSO <sub>4</sub>	19.93 19.94 19.94
Al···	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	20.03 19.95 20.01	20.00		Cu··	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	19.97 19.94 20.02
Cr···	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	—		19.98	Bi···	(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.99 19.95 19.91
Mn··	MnSO <sub>4</sub>	19.94 20.00 20.01	19.92		Cd··	CdSO <sub>4</sub> · <sup>8</sup> / <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	20.07 20.00 19.94
Zn··	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	19.92 19.93 19.92					

Cobalt-sók jelenlétében nem lehet titrálni, mert a folyadék színe vörös és a mérőoldat feleslegétől az eredeti szín intenzívebbé válik ugyan, de a színárnyalata nem változik és így a végreakció nem figyelhető meg. Ha a chromtimsót melegen oldjuk tömény kénsavban, úgy az oldat zöld lesz. Ha hidegen oldjuk a chromtimsót, úgy a tömény kénsavas oldat színe kék. Titráláskor a folyadék felmeleged-

vén, az utóbbi esetben is a folyadék megzöldül. Az oldat zöld színe a végreactiót jelző veres szín kiegészítő színe lévén, az utóbbit elfödi, úgyhogy az átmeneti szint a mérőoldat bizonyos feleslege tudja csak előidézni. Chrom-sók jelenléte tehát a titrálást zavarja.

Mercuro-sók a titrálást zavarják, a mérőoldatból jelenlétükben valamelyest kevesebb fogy. Arsentrioxyd jelenlétében a mérőoldatból jóval kevesebb fogyott. Az arsentrioxydot lúgban oldottam és az oldatban suspendált szinarsen szennyezést szűrővel eltávolítottam. Az így megtisztított arsentrioxyd a titrálás eredményét nem befolyásolta.

\*

### Über die Bestimmung der Nitrate.

Die Untersuchungen über die Bestimmung der Nitrate in konzentrierter Schwefelsäure mittels schwefelsäurehaltiger Ferrosulfatlösung wurden fortgesetzt und geprüft, wie sich das Ergebnis in Anwesenheit verschiedener Kationen ändert. Wie aus den Beleganalysen ersichtlich ist, stören  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{H}_4\text{N})^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cd}^{++}$  gar nicht,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ , eventuell  $\text{Ba}^{++}$  verursachen einen weissen Niederschlag,  $\text{Ni}^{++}$  und  $\text{Cu}^{++}$  ändern die Übergangsfarbe,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Hg}^+$  stören die Bestimmung.

(Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Königl. Ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: *Prof. Dr. L. W. Winkler*. Erschienen in der Zeitschrift für analytische Chemie 74, 231. 1928.)

*L. Szebellédy.*



Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

**Králik Pál és Sass Lóránt:**

## Technikai

### Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkénőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetői voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után póstán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetői sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetait is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetői a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

## SCHLAGER ANDOR

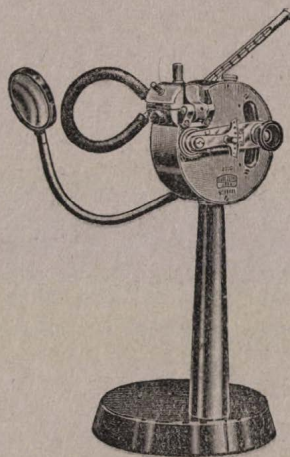
DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,  
I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.  
TELEFON: JÓZSEF 385—54.

VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!

CARL ZEISS  
JENA



# ZEISS REFRAKTOMETER

cukorgyárak és olajfinomítók részére.

Új tökéletesített typus forgatható,  
kettős prizma-kompensátorral.

Mindenféle cukorszirup, oldat, cefre, melasz stb., valamint a legkülönbözőbb növényi és ásványi kenőolajok, benzín, benzol, terpentin, paraffin, vaselin, spirítusz és sós-oldatok stb. pontos és gyors vizsgálatához.



Kimerítő, illusztrált katalogust, árajánlatot mindenféle műszerről, laboratóriumi felszerelésről bérmentve küld

CARL ZEISS, JENA

magyarországi vezérképviselete:

ifj. JURÁNY HENRIK

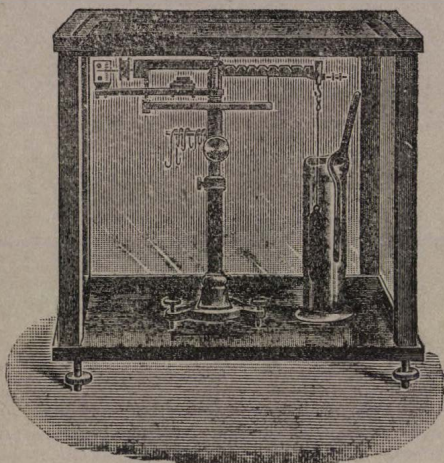
BUDAPEST, VI.  
Andrássy-út 28. fdszt.

Telefon: Lipót 986—17.

MIKROSKOPOK • SPEKTROSKOPOK

CARL ZEISS  
JENA

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**  
laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**  
**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: Aut. 840—54.

Sürgöncím: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, precíziós hőmérők,  
analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselte

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.

# 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

1928. DECEMBER

XXXIV. ÉVFOLYAM. 12. FÜZET

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

1928

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Kocsis Endre</i> : Adatok a nikkellammin complexvegyületek ismeretéhez	213
— Beiträge zur Kenntnis Nickelamminkomplexe	217
<i>Mauthner Nándor</i> : Az acylgyök vándorlása az acetyl-dimethylpyrogallolnál	218
— Über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyl-dimethylpyrogallol	222
<i>Dr. Szebellédy László</i> : Réz kimutatása vas mellett	223
— Nachweis des Kupfers neben Eisen	224
Jelentések a szakosztály 230. és 231. üléseiről	224

## Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönbén minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

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

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHERTZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXIV. KÖTET.

1928. DECEMBER

12. FÜZET.

## Adatok a nikkellammin complexvegyületek ismeretéhez.<sup>1</sup>

### III. Ni-K, illetőleg NH<sub>4</sub> hexammin vegyületekről.

*Kocsis Endré-től.*

A Ni-hexammin complexvegyületek képződésének tanulmányozásakor, szükségesnek látszott K és NH<sub>4</sub> tartalmú különböző anionú Ni-hexammin kettőssők képződésének megvizsgálása. E kérdéssel behatóbban *G. Poma*<sup>2</sup> foglalkozott, aki ammoniás oldatból két molekula K, illetőleg NH<sub>4</sub>-sót tartalmazó Ni-hexammin kettőssőket állított elő. Hasonlóképpen foglalkozott e kérdéssel *Ungvári Gy.*<sup>3</sup>, aki *G. Poma* eljárásához hasonlóan előállított olyan Ni-hexammin K, illetőleg NH<sub>4</sub> tartalmú kettőssőket, amelyek H<sub>2</sub>O-t tartalmaznak. Ezek az eredmények valószínűvé teszik, hogy ezek a vegyületek egy K, illetőleg NH<sub>4</sub>-al is előállíthatók. Jelen vizsgálataim célja az ide tartozó kettőssők képződésének felderítése.

#### A vegyületek előállításmódja.

A vegyületeket minden esetben az anyagokat aequimoláris mennyiségben tartalmazó 50%-os vizes oldatból NH<sub>3</sub>-gáz bevezetésével állítottam elő, oly módon, amint azt már egy korábbi közleményben leírtam.<sup>4</sup> Az alább közölt vegyületek légmentesen elzárva jól eltarthatók.

#### A vegyületek leírása.

##### *K-tartalmú vegyületek.*

1. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.KBr élénk liláskék színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.
2. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.KJ világos, gyengén liláskék színű elég jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.
3. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.KNO<sub>3</sub> élénk lila színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn az előbbieknél valamivel gyorsabban veszít ammoniát.

<sup>1</sup> Készült a Magy. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. sz. Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád e. nyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> Gazz. chim. ital. 40. II. 519—25.10 1; C. 1911. I. 789.

<sup>3</sup> Bölcsészeti dokt. ért. 1927. Szeged.

<sup>4</sup> Magy. Chem. Folyóirat 1928. 34.33.

## Az analízis eredménye:

	Ni %		NH <sub>3</sub> %		K %		Cl %		NO <sub>3</sub> %		Cl + Br %		Cl + J %	
	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.
1.	16.73	—16.42	29.13	—29.71	11.15	—11.08	—	—	—	—	43.00	—42.89	—	—
2.	14.75	—14.51	25.69	—25.89	9.83	—9.68	—	—	—	—	—	—	49.74	—49.92
3.	17.63	—17.54	30.70	—30.98	11.74	—11.48	21.31	—21.69	18.63	—18.31	—	—	—	—

4.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{KCl}$  élénk világos liláskék színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

5.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{KJ}$  halvány liláskék színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

6.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{KNO}_3$  liláskék színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn valamivel gyorsabban veszít ammoniát, mint a megfelelő Cl-tartalmú só.

## Az analízis eredménye:

	Ni %		NH <sub>3</sub> %		K %		Br %		NO <sub>3</sub> %		Br + Cl %		Br + J %	
	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.
4.	14.84	—14.79	25.85	—26.37	9.89	—10.03	—	—	—	—	49.40	—48.81	—	—
5.	12.06	—12.06	21.01	—21.18	8.03	—8.09	—	—	—	—	—	—	58.92	—58.67
6.	13.91	—13.76	24.23	—24.45	9.27	—8.88	37.89	—38.45	14.70	—14.46	—	—	—	—

7.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{KCl}$  halvány, gyengén liláskék színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn nagyon lassan ammoniát veszít.

8.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{KBr}$  az előbbinél valamivel sötétebb színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

9.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{KNO}_3$  szürke színű nagyon rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn elég gyorsan ammoniát veszít.

## Az analízis eredménye:

	Ni %		NH <sub>3</sub> %		K %		J %		NO <sub>3</sub> %		J + Cl %		J + Br %	
	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.
7.	12.00	—12.13	20.90	—21.28	7.99	—7.83	—	—	—	—	59.16	—58.76	—	—
8.	11.00	—11.25	19.15	—19.39	7.32	—7.22	—	—	—	—	—	—	62.53	—62.14
9.	11.38	—10.89	19.81	—20.15	7.58	—7.13	49.21	—48.92	12.02	—12.91	—	—	—	—

10.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KCl}$  sötét kékeslila színű elég jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn gyorsan ammoniát veszít.

11.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KBr}$  szürkés kék színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn elég gyorsan ammoniát veszít.

12.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KJ}$  kékeszürke színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn valamivel lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

## Az analízis eredménye:

	Ni %		NH <sub>3</sub> %		K %		NO <sub>3</sub> %		Cl %		Br %		J %	
	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.	szám.	tal.
10.	16.32	—16.19	28.43	—28.74	10.87	—11.39	34.50	—33.94	9.86	—9.74	—	—	—	—
11.	14.53	—14.25	25.30	—25.83	9.68	—9.04	30.71	—30.73	—	—	19.79	—20.15	—	—
12.	13.02	—12.84	22.66	—22.99	8.67	—8.53	27.50	—27.38	—	—	—	—	28.15	—28.26

*NH<sub>4</sub> tartalmú vegyületek.*

1.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  élénk kékeslila színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

2.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$  az előbbinél halványabb színű kevésbé jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

3.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  élénk lila színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn az előbbi vegyületeknél gyorsabban veszít ammoniát.

*Az analízis eredménye:*

Ni % szám. tal.	NH <sub>3</sub> % szám. tal.	NH <sub>4</sub> % szám. tal.	Cl % szám. tal.	NO <sub>3</sub> % szám. tal.	Cl + Br % szám. tal.	Cl + J % szám. tal.
1. 17.79—18.06	30.99—30.99	5.47—5.35	—	—	45.75—45.62	—
2. 15.57—15.22	27.12—27.12	4.78—4.84	—	—	—	52.50—52.82
3. 18.81—18.69	32.76—32.76	5.78—6.08	22.74—22.93	19.88—19.54	—	—

4.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  világos kékeslila színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

5.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$  halvány kékeslila színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassabban veszít ammoniát, mint az előbbi vegyület.

6.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  a Cl-tartalmúnál valamivel világosabb színű kevésbé jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

*Az analízis eredménye:*

Ni % szám. tal.	NH <sub>3</sub> % szám. tal.	NH <sub>4</sub> % szám. tal.	Br % szám. tal.	NO <sub>3</sub> % szám. tal.	Br + Cl % szám. tal.	Br + J % szám. tal.
4. 15.68—15.80	27.31—27.31	4.82—4.87	—	—	52.19—52.02	—
5. 12.60—12.42	21.94—21.94	3.87—3.84	—	—	—	16.57—16.80
6. 14.64—14.56	25.50—25.50	4.50—4.27	39.88—39.36	15.47—16.31	—	—

7.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  világos liláskék színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

8.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  az előbbinél világosabb színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn az előbbinél lassabban veszít ammoniát.

9.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  az előbbinél valamivel sötétebb színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammoniát veszít.

*Az analízis eredménye:*

Ni % szám. tal.	NH <sub>3</sub> % szám. tal.	NH <sub>4</sub> % szám. tal.	Br % szám. tal.	NO <sub>3</sub> % szám. tal.	Br + Cl % szám. tal.	Br + J % szám. tal.
7. 12.53—12.21	21.82—21.82	3.85—3.98	—	—	61.79—61.99	—
8. 11.44—11.57	19.93—19.93	3.52—3.56	—	—	—	65.10—64.94
9. 11.86—11.99	20.65—20.65	3.65—3.77	51.30—51.54	12.23—12.05	—	—

10.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  sötét kékeslila színű rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn gyorsan ammoniát veszít.

11.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  kék színű elég jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassabban veszít ammóniát, mint az előbbi vegyület.

12.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$  világos liláskék színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassabban veszít ammóniát, mint az előbbi vegyület.

*Az analízis eredménye:*

	Ni % szám. tal.	NH <sub>3</sub> % szám. tal.	NH <sub>4</sub> % szám. tal.	NO <sub>3</sub> % szám. tal.	Cl % szám. tal.	Br % szám. tal.	J % szám. tal.
10.	17.34—17.40	30.20—30.20	5.33—5.40	36.65—36.27	10.48—10.73	—	—
11.	15.33—15.46	26.69—26.69	4.71	4.81	32.39—31.93	—	20.87—21.10
12.	13.65—13.80	23.77—23.77	4.20—4.22	28.85—29.15	—	—	29.52—29.06

13.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  világos lila színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammóniát veszít.

14.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  kék színű jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn az előbbinél valamivel gyorsabban veszít ammóniát.

15.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{J}$  világos kék elég jól fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn lassan ammóniát veszít.

16.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  sötét kékeszürke rosszul fejlett oktaederekben kristályosodik. Levegőn nagyon gyorsan ammóniát veszít.

*Az analízis eredménye:*

	Ni % szám. tal.	NH <sub>3</sub> % szám. tal.	NH <sub>4</sub> % szám. tal.	SO <sub>4</sub> % szám. tal.
13.	18.91—19.19	32.92—32.92	5.81—5.79	30.95—30.98
14.	16.54—16.69	28.80—28.80	5.08—4.97	27.07—26.98
15.	14.60—14.40	25.43—25.43	4.49—4.29	23.90—23.93
16.	17.41—17.18	30.32—30.32	5.35—5.54	28.51—28.07

	Cl % szám. tal.	Br % szám. tal.	J % szám. tal.	NO <sub>3</sub> % szám. tal.
13.	11.42—11.12	—	—	—
14.	—	22.52—22.56	—	—
15.	—	—	31.58—31.95	—
16.	—	—	—	18.40—18.89

**A vizsgálatok eredménye.**

Amint a kísérleti adatok is mutatják Ni-hexammint és K, illetőleg NH<sub>4</sub> kationt tartalmazó vegyületek különböző anionokkal a Ni és K, illetőleg NH<sub>4</sub>-só aequimoláris 50%-os vizes oldatából NH<sub>3</sub>-gáz hatására előállíthatók. Az anyagoknak aequivalens és hasonló töménységű oldata esetén is egy K, illetőleg NH<sub>4</sub>-só kapcsolódott a komplexhez. Ilyen esetben a Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> gyökhöz mindannyiszor az erősebben negatív karakterű anion kapcsolódott. Így pl. kísérleteket végeztem aequivalens mennyiségű Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> és 2KJ, NiJ<sub>2</sub> és 2KCl stb. amikor  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{KNO}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{KJ}$  stb. vegyületeket kaptam.

Kálium só és nikkelsulfát esetén úgy aequivalens, mint moláris bármilyen töménységű oldatból mindig inhomogén anyag vált ki.



Ugyan ez következett be akkor is, ha az  $\text{NH}_3$ -gáz bevezetése előtt jól felmelegítve igyekeztem az anyagokat oldatban tartani, bár ez esetben a  $\text{SO}_4$  tartalmú vegyületek sima képződését vártam. Hogy vegyület nem keletkezett, annak valószínű magyarázata az lehet, hogy az oldat  $\text{NH}_3$ -gázzal való telítéskor az alkálsulfátra nézve túltelített, míg a kettőssé oldékonysága jóval nagyobb, úgy, hogy az nem válhat ki.

A vegyületek az először keletkezett bázisos sók feloldódásával csaknem egyidőben váltak ki. Ez a gyors kiválás csak a jód tartalmú vegyületek kristály alakjára volt hátrányos. A vegyületek elég jól fejlett oktaederekben kristályosodnak. Így a K, illetőleg  $\text{NH}_4$ -sóknak a vegyületekbe való bevitelére a Ni-hexammin vegyületeknél uralkodó oktaeder kristályalakat nem befolyásolta. Miután a Ni-atom  $6\text{NH}_3$ -val koordinatív telítve van, valószínű, hogy az alkáli molekulák a komplex molekulán kívül helyezkednek el. A vegyületeknél a szín a lilától a világoskék, illetőleg gyengén szürkés-kék színig váltakozik. Az azonos aniont tartalmazó egyes sorozatok tagjai általában véve azonos színárnyalatúak, bár határozott különbséget mutatnak.

Valamennyi vegyület vízben való oldáskor alkotórészeire esik szét. Híg savakban hosszabb vagy rövidebb idő alatt feloldódnak. Legnehezebben a jód és legkönnyebben a nitrát tartalmúak oldódnak.

Az egyes vegyületek levegőn való állandóságát kvalitatíve vizsgálva azt tapasztaltam, hogy sokkal gyorsabban veszítenek ammoniát, mint az azonos anionokat tartalmazó egyszerű sók.<sup>1</sup> Ezért az előállításuknál valamennyit ammoniás légtérben szárítottam, ami megakadályozza ugyan az elbomlásukat, de az analízishez kívánatos teljes kiszáritást ezzel el nem értem. Qualitatíve legbomlékonyabbnak a nitrát, illetőleg nitrát-sulfát, míg legállandóbbnak a váltakozó mennyiségű jodidot-chloridot tartalmazók bizonyultak.

A további kísérletek folyamatban vannak.

\*

E helyen mondok hálás köszönetet Nagyméltóságú Magy. Kir. Vallás és Közoktatásügyi Miniszter Úrnak, aki a kutató ösztöndíjból való részesítéssel munkám befejezését lehetővé tette.

Köszönetet mondok e helyen is Dr. Kiss Árpád professzor úrnak az intézet igazgatójának, aki intézetének eszközeit rendelkezésemre bocsájtani sziveskedett.

\*

### Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe.

#### III. Über die Ni und K bzw. $\text{NH}_4$ Hexammindoppelsalze.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität, Szeged.  
Vorstand: Prof. Dr. *A. v. Kiss*.

Als Fortsetzung der früheren Untersuchungen wurden einige Kalium bzw. Ammonium-Nickelhexammindoppelsalze mit gemischten Anionen dargestellt, ihre Eigenschaften und Bildungsweise studiert.

Es zeigten sich Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung und Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.

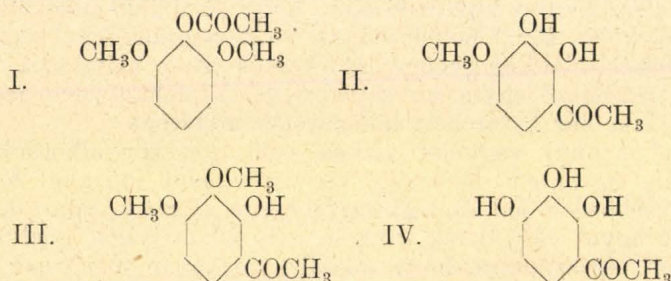
*E. Kocsis.*

<sup>1</sup> Acta. (Szeged). Tom. I. fasc. 1. 5. (1928).

## Az acylgyök vándorlása az acetyldimethylpyrogallolnál.<sup>1</sup>

*Mauthner Nándor-tól.*

Előző, az aromás oxyketonok szintézisével,<sup>2</sup> szintúgy az allyl-dimethylpyrogallol<sup>3</sup> intramolekuláris atomáthelyeződésével foglalkozó munkáim folytatásaképpen újabban az acetyldimethylpyrogallol viselkedését is vizsgálat tárgyává tettem. Ha az acetyldimethylpyrogallolra 120<sup>o</sup>-on vízmentes zinkchlorid hat, úgy érdekes atomáthelyeződés lép fel, amelynél nemcsak az acetylgyök vándorol a benzolmagba az *Eijkman*-féle reakció<sup>4</sup> szerint, hanem egyidejűleg az egyik methylgyök is kilép a vegyületből és



monomethylgallacetophenon képződik (II.), amely vegyületet A. G. *Perkin* és *Wilson*<sup>5</sup> a gallacetophenon káliumsójának metilezése útján állították elő. A vegyület szerkezetet a következő módon sikerült meghatározni. Fölös diazomethan hatására aetherikus oldatban a monomethylgallacetophenonból (II) a dimethyl gallacetophenon (III) képződött, amely vegyületet már A. G. *Perkin*<sup>6</sup> a gallacetophenon metilezése útján állított elő. Mivel e vegyület orthokondenzációs termékeket létesít, úgy a methylgyökök bizonyossággal a 3-as és 4-es szénatomokhoz kapcsolott hydroxilesoportokon vannak. Szintúgy sikerült a monomethylgallacetophenont (II) a röviddel ezelőtt általam meghatározott<sup>7</sup> kísérleti körülmények között, a chlorbenzolban oldott aetherből alumíniumchlorid hatására igen símán a *Nencki* és *Sieber*-féle gallacetophenonná átalakítani (IV). További kísérletek azt is mutatták, hogy az atomáthelyezkedés szintúgy közönséges hőmérsékleten is végbemegy és zinkchloridnak az acetyldimethylpyrogallolra

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. számú kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1928. október hó 30-án tartott ülésén.

<sup>2</sup> F. Mauthner: Journ. für prakt. Chemie 115, 137 (1927), 115, 274, (1927) Math. és Természettud. Értesítő 44. köt. 199 és 208. l.

<sup>3</sup> F. Mauthner: Ann. der Chemie 414, 250 (1917) Journ. f. pr. Chemie 102, 36 (1921) Math. és Természettud. Értesítő 35, köt. 633. l.

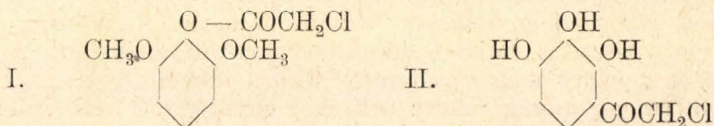
<sup>4</sup> I. F. Eijkmann: Chemisch Weekblad 1, 453 (1904) Cl. 1597. Chemisch Weekblad 2, 59 (1904) Cl. 817 (1905).

<sup>5</sup> Journ. chem. Soc. 83, 129, C 1903, 89, 466.

<sup>6</sup> Journ. Chem. Soc. 47, 997.

<sup>7</sup> Journ. für prakt. Chemie 115, 138, (1927).

való többheti hatásakor ugyanaz a vegyület a 4. methylgallacetophenon (II) képződik. Az aromás phenolaethereknek ismert nagy állandósága mellett a reakció, amelynél közönséges hőmérsékleten zinkchlorid hatására egy methylgyök lehasad, rendkívül meglepő. A *Fries*-féle<sup>1</sup> atomáthelyezkedés vizsgálatánál a dimethylpyrogallolból és chloracetylchloridból a chloracetyldimethylpyrogallol képződik:



mely vegyület alumíniumchlorid hatására 100 C<sup>o</sup>-on két methylgyöknek egyidejűleg a vegyületből való kiválása közben chlorgallacetophenonná (II) alakult át.

### Kísérleti rész.

A reakciót a következőképpen eszközöljük:

20 g dimethylpyrogallolhoz 12 g acetylchloridet adunk és egy negyed óra hosszat visszafolyó hűtővel olajfürdőben 80 C<sup>o</sup>-ra hevítjük. A hőmérsékletet ezután 120 C<sup>o</sup>-ra fokozzuk és 6 g porított vízmentes zinkchloridot adunk hozzá. A reakció rögtön megkezdődik és a lombikot még három óra hosszat ugyanazon hőmérsékleten tartjuk. A lehűlt reakcióelegyet négyszer, mindig 100 cm<sup>3</sup> aetherrel a vízfürdőben egy fél óra hosszat extraháljuk. Az aetheres kivonatot kétszer 10 %-os natronlúggal átrázzuk és a lúgos oldatot hűtés közben híg kénsavval megsavanyítjuk. Az oldatot aetherrel többször kivonjuk és az aetheres oldatot vízmentes nátriumsulfáttal szárítjuk. Az aether lepárlása után visszamaradó olajat porcelláncsészébe öntjük és egy napig állni hagyjuk. Ez idő alatt az olaj egy része kikristályosodik és ekkor az olajos részt a kristályokról leöntjük. A kristályokat 24 óra hosszat agyagtányéron szárítjuk. Termelés 1.5 g. Ezután a terméket sok ligronból kristályosítjuk át. A vegyület további tisztítása céljából a ketont háromszor meleg vízből kristályosítjuk át. A termék 132—133 C<sup>o</sup>-on olvad és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az A. G. *Perkin* és *Wilson*<sup>2</sup> által előállított monomethylgallacetophenonnal.

4.090 mg anyag adott: 8.890 mg CO<sub>2</sub> és 2.080 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek C = 59.36%, H = 5.49%.

Kísérletileg talált értékek: C = 59.26%, H = 5.64%.

Az acetylszármazék előállítására a vegyület 1 g-ját 10 cm<sup>3</sup> jégzetben oldjuk, 5 cm<sup>3</sup> acetylchloridet adunk hozzá és egy fél óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítjük. A jégre öntött reakcióelegyet agyagtányéron szárítjuk és ligroinból kristályosítjuk át. Olvadáspontja 146—148 C<sup>o</sup>-on van,<sup>3</sup> mint azt a fentebbi kutatók ismertették.

<sup>1</sup> Fries und Fink: Ber. 41, 4271.

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> Loc. cit.

3·670 mg anyag adott: 7·865 mg CO<sub>2</sub>-t és 1·810 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 58.64%, H = 5.26%.

Kísérletileg talált értékek: C = 58.44, H = 5.46.

A vegyület közelebbi jellemzése céljából, a még nem ismeretes p. nitrophenylhydrazont és a semmicarbazont állítottam elő. 0·5 g p-nitrophenylhydrazin ecetsavas oldatát (10 cm<sup>3</sup> 50 %-os) öntjük hozzá és rövid ideig hevítjük. Rövid idő múlva a hydrazon kiváltott és további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át. A vegyület 260 C<sup>o</sup>-ig hevítve nem olvad meg, hanem elszenesedik.

3·730 mg anyag adott: 0·45 cm<sup>3</sup> nitrogént (14 C<sup>o</sup>, 721 mm).

A C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>C<sub>5</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján a számított érték: N = 13.24%.

Kísérletileg talált érték: N = 13.43%.

1 g ketont 20 cm<sup>3</sup> alkoholban oldunk, 1 g semicarbazidchlorhydratot és 1·2 g natriumcetatot kevés vízben oldva hozzáadunk és az elegyet három óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítjük. Ezután a reakcióelegyet sok vízzel elegyítjük és a kiváló semicarbazont alkoholból kristályosítjuk át.

3·305 mg anyag adott: 0·52 cm<sup>3</sup> nitrogént (140<sup>o</sup>, 725 mm).

A C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján számított érték: N = 17.57.

Kísérletileg talált érték: N = 17.61%.

A semicarbazon 229—230 C<sup>o</sup>-on olvadó tüket képez, amelyek olvadás közben szétbomlanak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, ellenben nehezen benzolban.

A fentebbi reakciónál még a következő vegyületeket sikerült elkülöníteni. A nátronlúggal átrázott aetherikus oldatot bepárolgatjuk, miáltal 4·2 g változatlan acetyldimethylpyrogallolt nyerünk. Az aetherrel való extrakciónál 3·5 g amorf oldhatatlan termék marad vissza. Ebben a kénsavreakció útján kismennyiségű cedrirret jelenlétét sikerült kimutatni. A keton szárítására használt anyagtányért összetörjük, aetherrel kivonjuk és az oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk. Az oldószer lepárlása után visszamaradó olajat (8·2 g) vákuumban destilláljuk, miközben a termék 12 mm nyomás alatt 142—155 C<sup>o</sup>-on megy át és rövid idő múlva megdermed. A vegyületből alkoholos oldatban egy pikrátot nyertem, amely 61 C<sup>o</sup>-on olvadt, mint azt *Graebe* és *Hess*<sup>1</sup> a dimethylpyrogallol pikrátjánál észlelték. Szintúgy a vegyület ecetsavas oldatban nátriumnitrit hatására cedrireret létesít. E viselkedése alapján a vegyület 1, 3-dimethylpyrogallol, mely a reakciónál az acetyldimethylpyrogallolból az acetylgyök lehasítása útján képződött. A fentebbi reakciónál keletkező keton szerkezetének megállapítása céljából a ketont aetheres oldatban fölös diazomethan hatásának tettem ki. 1 g ketont 100 cm<sup>3</sup> vízmentes aetherben oldunk, 19 cm<sup>3</sup> nitrosomethylurethanból fejlesztett aetheres diazomethanoldattal elegyítjük és egy napig nedvességtől megóva állni hagyjuk. Az aether lepárlása után visszamaradó anyagot 20 cm<sup>3</sup> 50%-os ecetsavban oldjuk, 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm<sup>3</sup> 50 %-os) oldatát elegyítjük hozzá és rövid ideig hevítjük. A hydrazon mihamar kiválik

<sup>1</sup> Ann. chem. 340, 286.

és további tisztítása céljából meleg alkoholból kristályosítjuk át. Olv. p. 205—206 C.<sup>o</sup>

4.519 mg anyag adott: 0.534 cm<sup>3</sup> nitrogént (19 C<sup>o</sup> és 714 mm.).

A C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján a számított érték: N = 12.68%.

Kísérletileg talált érték: N = 12.80%.

A szintetikus termékkel való összehasonlítás céljából *Dávid* és *Kostanecki*<sup>1</sup> adatai szerint gallacetophenonból dimethylsulfát segítségével a 3, 4-dimethylgallacetophenont állítottam elő, amely termék 78—79 C<sup>o</sup>-on<sup>2</sup> olvadt meg. E ketonból a fentebbi módon előállított p-nitrophenylhydrazon 205—206 C<sup>o</sup>-on olvadt. A két preparátumot összekeverve, az olvadáspontmeghatározásnál nem mutatott olvadáspontesökkenést. A monomethylgallacetophenont igen egyszerű módon az általam legutóbb<sup>3</sup> aromás oxyketonok aetherjeinek elszappanosítására megállapított kísérleti körülmények között gallacetophenonná alakítjuk át.

1 g monomethylgallacetophenont 30 cm<sup>3</sup> chlorbenzolban oldunk, 5 g vízmentes alumíniumchloridet adunk hozzá és egy óra hosszat hevítjük. Ezután a reakcióelegyet jégre öntjük és tömény sósavval megsavanyítjuk. Vízgőzdesztilláció útján a chlorbenzolt a reakcióelegyből eltávolítjuk és a desztillációs lombik tartalmát kihűlés után megsűrjük. Az oldatból az oxyketont aetherrel kivonjuk, amely termék vízből való kristályosítás után 168 C<sup>o</sup>-on olvadt és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a *Nencki* és *Sieber*-féle gallacetophenonnal.

A közönséges hőmérsékleten lefolyó intramolekuláris atomáthelyeződést következőképpen eszközöljük:

20 g dimethylpyrogallolhoz és 12 g acetylchloridhez óvatosan 6 g porított vízmentes zinkchloridet adunk és a reakcióelegyet higanyzáróval négy hétig közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Egész idő alatt a reakcióelegy folyós állapotban marad. Ezután a reakcióelegyet előbb hidegen aetherrel, majd kevés alkohollal feloldjuk és a két oldatot elegyítjük. Az oldatot kétszer 10 %-os nátronlúggal átrázzuk és hűtés közben híg kénsavval megsavanyítjuk. Az aetherrel kivont anyagot egész azon módon nyerjük, mint azt fentebb részletesen ismertettem a magasabb hőmérsékleten végzett kísérleteknél. Termelés 1.8 g. A vegyület összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a 4-methylgallacetophenonnal.

4.145 mg anyag adott: 9.000 mg CO<sub>2</sub>-t és 2.180 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 59.34%, H = 5.49%.

Kísérletileg talált értékek: C = 59.24%, H = 5.84%.

A *Fries*-féle atomáthelyeződés eszközlése céljából szükséges chloracetodimethylpyrogallolt a következőképpen nyerjük:

50 g dimethylpyrogallolt 60 g chloracetylchloriddal négy óra hosszat olajfürdőben 135 C<sup>o</sup>-ra hevítünk és ezután vákuumban frakcionálva desztilláljuk, miközben a középső frakció 182—183 C<sup>o</sup>-on

<sup>1</sup> Ber. 36, 127, (1903).

<sup>2</sup> A. G. Perkin: Jours. chem. Soc. 47, 997.

<sup>3</sup> Loc. cit.

15 mm nyomás alatt desztillál át. További tisztítás céljából benzol és ligroin keverékből kristályosítjuk át. Olvadáspontja 65—66 C°.

0.1891 g anyag adott: 0.3600 g CO<sub>2</sub>-t és 0.0807 g H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl képlet alapján a számított értékek: C = 52.16%, H = 4.77%.

Kísérletileg talált értékek: C = 51.91%, H = 4.74%.

20 g chloracetyldimethylpyrogallolt 80 g porított alumíniumchloriddal 8 óra hosszat olajfürdőben 100 C°-ra hevítjük. A reakcióelegyet jégre öntjük, sósavval megsavanyítjuk, egy napi állás után leszűrjük és agyagtányéron szárítjuk ki. A termék többször benzollal kivonjuk és az oldatot óvatosan ligroinnal elegyítjük. Még egyszer benzol és ligroin keverékből átkristályosítjuk és így a vegyület a chlorgallacetophenonnal<sup>1</sup> egyezőleg 167—168 C° on olvadt meg.

0.1606 g anyag adott: 0.2786 g CO<sub>2</sub>-t és 0.0485 g H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl képlet alapján számított értékek: C = 47.52%, H = 3.40%. Kísérletileg talált értékek: C = 47.30%, H = 3.35%.

\*

### Über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol.

In Fortsetzung meiner früherer Untersuchungen über die Synthese der aromatischen Oxyketone und der Umlagerungsreaktionen des Allyldimethylpyrogallols habe ich auch das Verhalten des Acetyldimethylpyrogallols in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Lässt man auf Acetyldimethylpyrogallol geschmolzenes Zinkchlorid bei 120° einwirken, so erfolgt eine interessante Umlagerung, wobei nicht nur die Acetylgruppe in den Benzolkern wandert nach Art der Eijkmanschen Reaktion, sondern auch eine Methylgruppe gleichzeitig aus der Verbindung austritt.

Es entsteht das Monomethylgallacetophenon eine Verbindung, die schon früher von A. G. *Perkin* und *Wilson* durch Methylierung des Kaliumsalzes des Gallacetophenons von *Nencki* und *Sieber* dargestellt worden ist. Der Konstitutionsnachweis konnte auf folgender Weise durchgeführt werden. Durch Einwirkung von überschüssigem Diazomethan in aetherischer Lösung auf das Monomethylgallacetophenon entstand das Dimethylgallacetophenon, welches schon von A. G. *Perkin* durch Alkylierung des Gallacetophenons dargestellt wurde. Da diese Verbindung Orthokondensationsprodukte liefert, so haften mit Sicherheit die Methylgruppen an den 3-, 4-Hydroxylgruppen. Desgleichen konnte das Monomethylgallacetophenon unter den vor Kurzem von mir ausgearbeiteten Versuchsbedingungen durch Aluminiumchlorid auf den in Chlorbenzol gelöstem Aether sehr glatt in das Gallacetophenon von *Nencki* und *Sieber* übergeführt werden.

Weitere Versuche zeigten, dass die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Zinkchlorid auf das Acetyldimethylpyrogallol dieselbe Verbindung das 4-Methylgallacetophenon entsteht. Bei der bekannten grossen Beständigkeit der Phenoläther ist diese Reaktion äusserst überraschend, wo bei gewöhnlicher Temperatur schon durch Zinkchlorid eine Methylgruppe abgespalten wird. Bei der Untersuchung der *Fries*'schen Umlagerung lieferte das Dimethylpyrogallol mit Chloracetylchlorid das Chloracetyldimethylpyrogallol welches durch Aluminiumchlorid bei 100° durch gleichzeitige Abspaltung von zwei Methylgruppen in das Chlorgallacetophenon überging. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 118, 314 (1928).)

F. Mauthner.

<sup>1</sup> Nencki: Journ. der Russ. Phys. Ges. 25, 122.

## Réz kimutatása vas mellett.<sup>1</sup>

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A. Wagner<sup>2</sup> szerint réz és vas-só tartalmú oldatot kaliumferrocyanidoldattal elegyítve csupán a vas reakciója figyelhető meg. Noha nagyon csekély mennyiségű vas jelenléte is a réz reakcióját a kaliumferrocyanidoldattal teljesen megakadályozza, a reakció a vasnak ammóniával való eltávolítása után azonnal sikerül. Réznek vas mellett természetes vizekben való felismerésére *Winkler Lajos* dolgozott ki eljárását.<sup>3</sup>

Egy előző dolgozatban<sup>4</sup> kimutattam, hogy a berlinikék és Turnbull-kék reakciót elegendő mennyiségű ammoniumfluorid jelenléte teljesen megátolja. Közélfekvő volt a gondolat, hogy abban az esetben, ha az ammoniumfluorid a réz reakcióját kaliumferrocyaniddal nem akadályozza meg, úgy ezen só jelenlétében a rezet vas mellett közvetlenül ki lehet mutatni.

Első sorban összehasonlítás kedvéért megállapítottam a réz kimutatás érzékenységét vizes cuprisulfatoldattal ammoniumfluorid alkalmazása nélkül és ammoniumfluorid jelenlétében. A kémlőcsőbe mért cuprisulfatoldat térfogata 5 ccm volt, amelyet 10 csepp 1%-os kaliumferrocyanidoldattal elegyíttem.

### *Ammoniumfluorid alkalmazása nélkül.*

A réz mennyisége:	Észlelt reakció:
2·500 mg	vörösbarna csapadék
0·250 "	vörös színeződés
0·025 "	rózsa színeződés
0·013 "	reakciónem észlelhető

### *Egy gramm ammoniumfluorid jelenlétében.*

A réz mennyisége:	Észlelt reakció:
2·500 mg	vörösbarna csapadék
0·250 "	vörös zavarosodás
0·026 "	rózsa színeződés
0·013 "	halvány rózsa színeződés

Ammoniumfluorid alkalmazása esetén tehát a rézkimutatás érzékenysége nő.

A következő kísérletekkel megállapítottam azt, hogy milyen mennyiségű ferrivas ad 5 ccm vízben 1 g ammoniumfluorid hozzáadására olyan fehér színű csapadékot, amely 10 csepp 1%-os kaliumferrocyanid-oldattal való elegyítéskor is fehér színű marad.

A vas mennyisége:	Észlelt reakció:
0·10 g	fehér csapadék
0·20 "	halványsárga csapadék
0·30 "	barna csapadék

<sup>1</sup> Doldozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: *Dr. Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> A. Wagner, *Ztschrift f. analyt. Chem.* 20, 349. (1881.)

<sup>3</sup> *Ztschrift. f. angew. Chem.* 26, I. 38. (1913.) — *Ztschrift. f. angew. Chem.* 27, I. 544. (1917.)

<sup>4</sup> A berlini-kék és a Turnbull-kék reakció befolyásolása. A *Gyógyszerészet Haladása*, III. évf. 3—4. sz.

A kísérletekből következtetve 0.10 g ferrivas 5 ccm oldatban a réz kimutatását nem zavarja. Ellenőrzésül a következő kísérleteket végeztem. Az 5 ccm oldathoz 1 g ammoniumfluoridot adtam és utána 10 csepp 1%-os kaliumferrocyanid-oldatot csepegtettem a folyadékba. Mind a két oldatban 0.10 g ferrivas volt.

A réz mennyisége:	Észlelt reakció:
0.020 mg	halványrózsaszínű csapadék
0.000 „	fehér színű csapadék

Ammoniumfluorid jelenlétében tehát kaliumferrocyaniddal a rezet ferri-vas mellett 1:5000 arányban közvetlenül ki lehet mutatni.

Ferro-vas a reakciót ammoniumfluorid jelenlétében is zavarja.

\*

#### Nachweis des Kupfers neben Eisen.

In einer mit Ferrocyankalium versetzten Kupfer und Eisen enthaltenden Lösung kann nur die Reaction des Eisens beobachtet werden. Hingegen ist das Kupfer neben Ferri-Eisen mit Ferrocyankalium in Gegenwart von Ammoniumfluorid in Verhältniss von 1:5000 unmittelbar nachweisbar.

(Mittheilung aus dem I. chemischen Institut der Königl. Ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: *Prof. Dr. L. W. Winkler.*)

*L. Szebellédy.*

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1928. évi október hó 30-án tartott 230. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök távollétében *Gróh Gyula* alelnök nyitja meg az ülést és felkéri *Mauthner Nándor* dr.-t előadása megtartására. Előadó három dolgozatát mutatja be és pedig: „Egy új gallusaldehyd szintézise.“ A dialhylesorcineekkel eszközölt keton szintézisekről“ és „Az acylgyök vándorlása az acetyl-dimethylpyrogallolnál.“ Utána *Zechmeister László* dr. ismertette dr. Cholnoky Lászlóval, dr. Vrabely Verával és Tuzson Pállal közösen végzett munkáját „Növényi festékek vizsgálata a katalytikus hydrálás módszerével“ című előadásában. Több hozzászólás után az ülés véget ért.

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1928. évi november hó 27-én tartott 231. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök az ülést megnyitja és felkérésére *Erdélyi Sándor* dr. „A szénoxid és hidrogén reakciójáról“ című előadásában Angliában végzett munkáiról számolt be. Utána *Szebellédy László* dr. nitrátok térfogatos meghatározására alkalmas módszerét ismertette. Evvel az ülés véget ért.



Az 1927—28. évi könyvmelléklet pótlására nagy áldozatok árán sikerült megszerezni

Králik Pál és Sass Lóránt:

### Technikai

### Chemiai Vizsgálati Módszerek

című könyvét, mely 300 oldalon tárgyalja mindazokat a legjobban bevált kémiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalýsis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkenőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalýsis.

Azoknak a Tagtársaknak, kik a Magyar Chemiai Folyóiratnak az 1927. évben előfizetói voltak és az 1928. évre is előfizetnek, ezt a könyvet a Titkári Hivatal **2 pengő 50 fillér** pótdíj befizetése után póstán elküldi.

Azok a Tagtársak, kik csak az 1928. évre lépnek be a Magyar Chemiai Folyóirat előfizetói sorába, kedvezményes árban úgy szerzhetik be a könyvet, hogy **utólag az 1927-es előfizetési díjat (6 pengőt) és a 2 pengő 50 filléres pótdíjat is megfizetik.** Ez esetben természetesen megkapják a Folyóirat 1927-es füzetait is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetói a Chemiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 pengő.**

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: JÓZSEF 385—54.

VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.

Pósta: Műegyetem. Telefon: J. 329—57.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

Hőmérők  
Barométerek

Jénai üveg-, berlini és meissenai  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

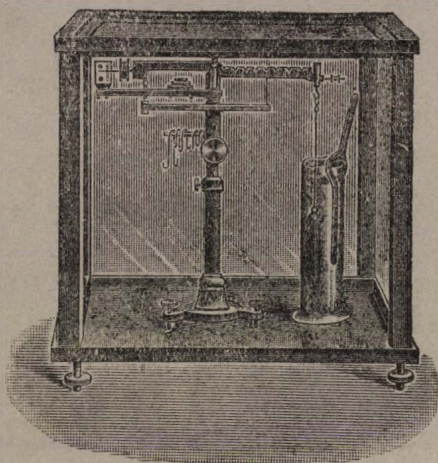
Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

1961 MAJ - 2  
1971 AUB

Csakis elsőrendű  
**laboratóriumi felszereléseket**  
és  
**analytikai mérlegeket**  
gyárt:



saját mechanikai, üvegtechnikai és  
asztalos üzemeiben

**ERDÉLY és SZABÓ**

laboratóriumi felszerelések, tan-  
szerek és prec. mérleggyára

**BUDAPEST,**

IX, Liliom-utca 46. szám.

Telefon: J. 335—74. és J. 323—95.

Jutányos árak!

Gyors szállítás!

**Calderoni Mű- és Tanszervállalat R.-T.**

**Budapest IV, Váci-utca 50.**

(Az Angolkisasszonyok templomával szemben.)

Telefon: Aut. 840—54.

Sürgőnycím: Caldero.

Chemiai laboratóriumi felszerelési cikkek, üvegárúk,  
tudományos műszerek, mikroszkópok, precíziós hőmé-  
rők, analytikai és taramérlegek stb. állandó nagy raktára

A világhírű ERNST LEITZ wetzlari cég  
magyarországi vezérképviselete

*Kérjen díjmentes árajánlatot!*

Alapítási év 1819.