

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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXV. ÉVFOLYAM 1929.

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

1929



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXV. évfolyam 1929.

## TARTALOM.

	Oldal
Arany Sándor: A szikes talajok javításának chemiai mechanizmusa ...	94, 97
Csűrös Zoltán: Nitrozilbromid hatása aminosavakra ...	113
— Einwirkung von Nitrozilbromid auf Aminosäuren ...	119
Erdély János: Sym. trichloranilin és tetrachlorchinon előállítása anilinból sósavas közegben ...	15
— Darstellung von sym. Trichloranilin und Tetrachlorchinon aus Anilin in salzsaurer Lösung ...	16
Erdey-Grúz Tibor: A kémiai szerkezetről ...	66, 81
Földi Zoltán: A benzyl-csoport bevitele aromás magba ...	17
— Einführung der Benzylgruppe in den Benzolkern mit Hilfe von Sulfonsäureestern ...	22
— Többértékű aminokról és kéntartalmú diaminokról ...	157, 161
— Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwerhaltiger Diamine ...	167
Hatos Géza: Chinhydronelektrodos-kombináció tömeges vizsgálatokra ...	168
Helyesbítések ...	64, 190
Jelentés a szakosztály üléseiről ...	32, 48, 80, 96, 190
Karácsonyi László: Az aciditás változása a kenyér eltartása közben ...	22
— Die Veränderung der Acidität beim Aufbewahren des Brotes ...	25
Kiss Árpád: Ionreakciók chemiai kinetikája ...	139
— Grundlinien der Brönsted'schen Theorie ...	144
Könyvismertetés ...	176
Kőszegi Dénes: A sulfát-ion térfogatos meghatározásának új módja ...	33
— Neue massanalytische Bestimmungsmethode des Sulfat-Ions ...	38
Lakner Antal: Chloracetylezett phenolok és phenolalkoholok újabb származékai ...	151
Lányi Béla és Theisz Emil: Fényelektromos vizsgálatok fém- és fénoxid elektrodokon ...	129, 145
— Lichtelektrische Studien an Metall-, Metalloxyd Elektroden in dest. Wasser und verdünnten Lösungen ...	150

	Oldal
Mauthner Nándor: A dialkylresorcinekkal eszközölt keton szintéziséről	1
— Über den Verlauf der Ketonsynthesen bei den Dialkylresorcinen	4
— Egy új gallusaldehyd szintézise	25
— Die Synthese eines neuen Gallusaldehydes	28
— Vizsgálatok a $\gamma$ -resorcylsavról	171
— Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorcylsäure	176
Nemzetközi pályázat az yperit kimutatására	112
Pap Lajos: Buzaliszt melegkezelésének tanulmányozása	106, 119
— Wärmebehandlung der Mehle	121
Papp Szilárd: A Beer-féle törvény érvényességének vizsgálata a jód ibolyaszínű oldatain	177
— Untersuchungen über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes an violetten Lösungen des Jods	189
Stitz János: Éretlen és vizezett méz megkülönböztetése refraktometerrel	10
— Unterscheidung der unreifen und gewässerten Honige mittels Refraktometer	13
Szaffka Tihamér: A vasnak aethylaetherrel való quantitativ meghatározása	44, 49
Szebellédy László: A calcium és a strontium egymásmellett való meghatározása	59
— Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Strontiums	62
— A calcium és baryum egymásmellett való meghatározása	63
— Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Baryums	64
— A strontium és baryum egymásmellett való meghatározása	77
— Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Baryums	80
— A strontium és baryum egymásmellett való meghatározása	100
— Über die Trennung des Strontiums und Baryums	105
— A ferrovas jodometriás meghatározása	122
Szelényi Géza: O-kresol-methylalkohol-vízrendszer	51
— System: O-Kresol-Methylalkohol-Wasser	58
Theisz Emil: Lásd Lányi Béla	
Vavrincez Gábor: Recski ásványok elemzése	4
— Analysen von Mineralien aus Recsk	9
Veress Zoltán: Új laboratoriumi gázmosó készülék	155
— Neuer Reinigungsapparat für Gase	157
Vrabély Vera: A katalitikus hidrálás módszeréről	28, 38
— Über die Methode der katalytischen Hydrierung	43
Zemplén Géza: Beköszöntő	65
Zombory László: A baryum új térfogatós meghatározása	90
— Über die titrimetrische Bestimmung des Baryums	94

4125

$\frac{8}{1934}$   
MAGYAR

# CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. JANUÁR

XXXV. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

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

1929

# TARTALOM.

	Olda
<i>Mauthner Nándor</i> : A dialkylresorcinekkal eszközölt keton szintézisekről	1
— Über den Verlauf der Ketonsynthesen bei den Dialkylresorcinen	4
<i>Vavrincz Gábor</i> : Recski ásványok elemzése	4
— Analysen von Mineralien aus Recsk (Komitat Heves)	9
<i>Stitz János</i> : Éretlen és vizezett méz megkülönböztetése refraktométerrel	10
— Unterscheidung der unreifen und gewässerten Honige mittels Refraktometer	13
<i>Erdélyi János</i> : Sym.-trichloranilin és tetrachlorchinon előállítása anilinnél sósavas közegben	15
— Darstellung von s.-Trichloranilin und Tetrachlorchinon aus Anilin in salzsauer Lösung	16

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kéziratához 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 c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (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 kivezetéssel 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 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.

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

SCHÉITZ 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

XXXV. KÖTET.

1929. JANUÁR

I. FÜZET.

## A dialkylresorcinekkal eszközölt keton szintézisekről.<sup>1</sup>

*Mauthner Nándor-tól.*

A dialkylresorcinekkal eszközölt *Friedel* és *Crafts*-féle keton-szintézésekről az irodalomban igen ellentmondó adatokat találunk feljegyezve. Így *Claus* és *Huth*<sup>2</sup> adatai szerint acetylchloridnak alumíniumchlorid jelenlétében diaethylresorcinnre való hatásakor egy új resacetophenon képződik. Az elmélet szerint a resorcinnből levezethető három isomer monoacetoresorcinn közül eddig kettő ismeretes. A *Nencki* és *Sieber*<sup>3</sup> által felfedezett asszimetriás származék, amely vegyület resorcinnből jégecetnek és zinkchloridnak a vegyületre való együttes hatásakor képződik. Rövid ideje<sup>4</sup>, hogy a szimmetriás vegyület szintézisét eszközöltem. *Eijkman*<sup>5</sup> adatai szerint a *Claus* és *Huth*-féle vegyület nem monoacetoresorcinn, hanem azonos a diacetoresorcinnel, amely vegyületet ugyanezen kutató diacetylresorcinnből zinkchlorid hatására való intramolekuláris atomáthelyeződés útján állított elő. *Claus* és *Huth* adatainak felülvizsgálatára az a kísérlet indított, melyet egy alkalommal azért végeztem, hogy szintézisek céljára, dimethylresorcinnből, az asszimetriás resacetophenon dimethylaetherjét állítsam elő. *Sachs* és *Herold* adatai szerint e vegyület előáll acetylchloridnak alumíniumchlorid jelenlétében dimethylresorcinnre való hatásakor. Közlebbi kísérleti adatokat e munka nem tartalmaz. Az általam választott kísérleti körülmények között nem acetyldimethylresorcinn, hanem két más vegyület képződött. E reakciónak beható tanulmányozása azon eredményhez vezetett, hogy egy molekula acetylchloridnak és egy mol. alumíniumchloridnak, egy mol. dimethylresorcinnra való hatásakor az asszimetriás monoacetodimethylresorcinn képződik. Ha két molekula acetylchlorid és alumíniumchlorid egy molekula dimethylresorcinnra hat, úgy két vegyület képződik, egy lúgban oldható és egy lúgban oldhatatlan. A vegyületeknek közlebbi vizsgálata kimutatta, hogy e két termék azonos az *Eijkman*<sup>6</sup> által

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. számú chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1928. október hó 30-án tartott ülésén.

<sup>2</sup> Journ. pr. Ch. (2) 53, 39 (1896). Richter-Auschütz Chemie der Kohlenstoffverbindungen II. 318. (1913).

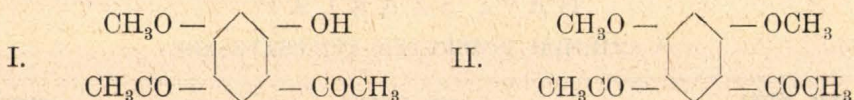
<sup>3</sup> Journ. pr. Ch. (2) 23, 147, 537 (1881).

<sup>4</sup> Journ. pr. Chemie 115, 274 (1927).

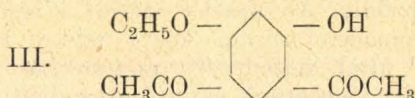
<sup>5</sup> Chem. Weekblad 2, 59 (1904).

<sup>6</sup> Ber. 40, 2714 (1907).

előállított diacetoresorcinekkal. A lúgban oldható termék (I) monomethylaetherje a diacetoresorcinnak:



A lúgban oldhatatlan (II.) vegyület a diacetoresorcín dimethylaetherje. Mivel *Claus* és *Huth* kísérleteiket a diaethylresorcinnal végezték, ezért a fentebbi kísérleteket a diethylresorcinnal is megismételtem. *Gattermann*, *Ehrhardt* és *Maisch*<sup>1</sup> molekuláris mennyiségű acetylchloridnak és alumíniumchloridnak diaethylresorcínra való hatásakor az asszimetriás monoacetodiaethylresocint állították elő. Két molekula acetylchloridnak és két mol. alumíniumchloridnak egy mol. diaethylresorcínra való hatásakor csak egy lúgban oldható vegyület képződött, amely azonosnak bizonyult az *Eijkman*<sup>2</sup> által előállított aethylacetoresorcinnal. (III).



Egy savmaradéknak beléptét a két hydroxylgyök közé a resorcinnál, így a vicinális származék képződését, csak legutóbb észlelték<sup>3</sup> a fahéjsav és a phenylpropionsav chloridjainál.

### Kísérleti rész.

20 g resorcindimethylaetert 80 cm<sup>3</sup> száraz szénkénegben feloldottam és 30 g acetylchloridot, majd egy fél óra leforgása alatt 40 g porított alumíniumchloridot adtam hozzá, miközben a reakcióelegyet hideg vízzel jól hűtöttem. A lombikot egy óra hosszat hideg vízben tartottam, ezután 5 percig a vízfürdőn melegítettem. A szénkéneget leöntve a reakciós elegyet ugyanezen oldószerrel többször kimostam. A visszamaradó terméket sok jéggel szétbontottam, tömény sósavat adtam hozzá, azután leszűrtem, vízzel jól kimostam és agyagtányéron szárítottam. Termelés 19 g. A nyersterméket 150 cm<sup>3</sup> 10%-os nátronlúggal 70–80 C<sup>0</sup>-ra hevítettem, ezután megsűrtem és vízzel kimostam. A szűrlét híg kénsavval megsavanyítva a kiváltott terméket alkoholból átkristályosítottam. Termelés 8 g. A lúgban oldhatatlan részt alkoholból kristályosítottam át és csontszénnel szintelenítettem. Termelés 5 g.

A lúgban oldható rész 121–122 C<sup>0</sup>-on olvadt *Eijkman*<sup>4</sup> adataival egyezőleg. Így a lúgban oldható vegyület a diacetoresorcín monomethylaeterje. (I).

<sup>1</sup> I. F. Eijkman Chem. Weekblad 2, 59 (1904). Chem. Centralblatt I, 817 (1905).

<sup>2</sup> Ber. 23, 1207 (1890).

<sup>3</sup> Simonis u. Lear: Ber. 59, 2908 (1926).

<sup>4</sup> Loc. cit.



12.520 mg anyag adott: 50.230 mg  $\text{CO}_2$ -t és 11.660 mg  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

A  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  képlet alapján a számított értékek: C = 63.5%, H = 5.8%.

Kísérletileg talált értékek: C = 63.69%, H = 6.01%.

A dioxim előállítására 1 g ketont 20  $\text{cm}^3$  alkoholban oldottam, ehhez 8 g hydroxylaminchlorhydratból meg 1.8 g nátriumcarbonátból készített hydroxylaminoldatot elegyítettem. Az oldatot három óra hosszat vízfürdőn visszafolyó hűtővel melegítettem, majd sok vízbe öntöttem, amikor az oxim kiválott. A terméket leszűrtem, vízzel kimosam és további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam. A dioxim *Eijkman*<sup>1</sup> adataival egyezően 273—274 C°-on olvadt meg.

8.020 mg anyag adott: 0.76  $\text{cm}^3$  nitrogént (19 C°, 729 mm.).

A  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  képlet alapján a számított érték: N = 11.76%.

Kísérletileg talált érték: N = 11.83%.

A lúgban oldhatatlan rész 171—172 C°-on olvadt és azonosnak bizonyult a diacetoresorcin dimethylaetherjével.<sup>2</sup>

21.450 mg anyag adott: 50.860 mg  $\text{CO}_2$  és 12.230 mg  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

A  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  képlet alapján a számított értékek C = 64.8%, H = 6.3%.

A kísérletileg talált értékek: C = 64.67%, H = 6.33%.

A diketonból a fentebbi módon előállított dioxim 255—256 C°-on<sup>3</sup> olvadt.

7.100 mg anyag adott: 0.72  $\text{cm}^3$  nitrogént (17 C° 722 mm.).

A  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$  képlet alapján a számított érték: N = 11.1%.

Kísérletileg talált érték: N = 11.18%.

Molekuláris mennyiségű acetylchlorid és alumínium chloridnak dimethylresorcinra való hatásakor monoacetoresorcin képződik.

20 g resorcinból, 80  $\text{cm}^3$  szénkénegből, 13 g acetylchloridból és 20 g alumíniumchloridból a fentebbi módon előállított reakcióterméket jéggel és sósavval szétbontottam. A terméket aetherrel kioldottam, az oldószert ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vízgőzzel desztilláltam. Ezután a lombik tartalmát aetherrel kioldottam és az oldatot chloralciummal szárítottam. Az oldószer lepárlása után visszamaradó terméket vákuumban desztilláltam, miközben legnagyobb része 12 mm nyomás alatt 163—165 C°-on desztillált át. Termelés 13 g. Olvadáspont<sup>4</sup> 40 C°. Az aetherben oldhatatlan részt 10%-os natronlúggal kifőztem, vízzel kimosam és alkoholból kristályosítottam. Termelés 0.3 g. A vegyület 171—172 C°-on olvadt és azonosnak bizonyult a diacetoresorcin dimethylaetherjével.

20 g resorcindiaethylaetherből, 80  $\text{cm}^3$  szénkénegből, 30 g acetylchloridból és 35 g alumíniumchloridból a fenti módon előállított reakcióterméket agyagtányéron szárítottam. Termelés 16.4 g. A termék további tisztítása céljából előbb alkoholból, aztán ligroinból kristályosítottam. A vegyület lúgban teljesen oldódik, 109 C°-on olvad és azonosnak bizonyult a diacetoresorcin monoethylaetherjével.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Eijkman loc. cit.

<sup>3</sup> Loc. cit.

<sup>4</sup> Loc. cit.

<sup>5</sup> Loc. cit.

3.950 mg anyag adott: 9.360 mg CO<sub>2</sub> és 2.235 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 64.8%, H = 6.3%.

Kísérletileg talált értékek: C = 64.6%, H = 6.28%.

\*

### Über den Verlauf der Ketonsynthesen bei den Dialkylresorcinen.

Über den Verlauf der *Friedel* und *Crafts*chen Ketonsynthesen bei den Dialkylresorcinen sind sehr widersprechende Angaben in der Litteratur vorhanden. So haben *Claus* und *Huth* angegeben, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diäthylresorcin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein neues Resacetophenon entsteht. Von den nach der Theorie möglichen drei Isomeren Monoacetoresorcinen sind bisher zwei bekannt geworden. Die von *Necki* und *Sieber* entdeckte asymmetrische Verbindung, welche bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid auf Resorcin entsteht. Vor Kurzem habe ich die Synthese der symmetrischen Verbindung durchgeführt. *Eijkmann* gab schon an, dass die Verbindung von *Claus* und *Huth* kein Monoacetoresorcin ist, sondern identisch ist mit dem Diacetoresorsin, welches er bei der Umlagerung des Diacetylresorcins durch Zinkchlorid erhielt. Veranlassung zur Nachprüfung der Angaben von *Claus* und *Huth* gab ein Versuch wo ich für synthetische Zwecke den Dimethyläther des asymmetrischen Resacetophenons benötigte, *Sachs* und *Herold* gaben an, dass diese Verbindung bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Dimethylresorcin entsteht. In dieser Arbeit sind keine näheren experimentellen Angaben angegeben. Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen entstand kein Acetodimethylresorcin, sondern zwei andere Verbindungen. Die eingehende Untersuchung der Reaction stellte dann fest, dass bei Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid und 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Dimethylresorcin der asymmetrische Monoacetodimethylresorcin entsteht. Wendet man zwei Moleküle Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf 1 Molekül Dimethylresorcin an, so entstanden zwei Verbindungen, eine alkalilösliche und eine alkalilösliche. Die nähere Untersuchung ergab, dass diese beiden Verbindungen identisch sind mit den von *Eijkmann* dargestellten Diacetoresorcinen. Die alkalilösliche Verbindung ist der Monomethyläther des Diacetoresorcins: Die alkalilösliche Verbindung dagegen ist der Dimethyläther des Diacetoresorcins. Da *Claus* und *Huth* ihre Versuche mit dem Diäthylresorcin durchführten, so wurde obige Synthese auch mit dem Diäthylresorcin durchgeführt. *Gattermann*, *Ehrhardt* und *Maisch* haben bei der Einwirkung von molekularen Mengen von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Diäthylresorcin das asymmetrische Monoacetodiaethylresorcin erhalten. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Diäthylresorcin entstand nur eine alkalilösliche Verbindung die mit dem von *Eijkman* dargestellten Aethyldiacetoresorcin sich identisch erwies. Eintritt eines Säurerestes zwischen den beiden Hydroxylen des Resorcins, also die Bildung der vicinalen Verbindung ist bisher nur beim Zimmtsäurechlorid und beim Phenilpropionsäurechlorid vor Kurzem beobachtet worden. Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 119, 311 (1928).

N. Mauthner.

### Recski ásványok elemzése.

Vavrincz Gábor-tól

A recski enargitbánya sok évi szünetelés után, néhány év óta — állami kezelésben — ismét művelés alatt áll és több olyan ásvány került most napfényre, amely e bányában eddig ismeretlen volt. A bánya vezetősége mostani feltárásból származó különféle ásványokat bocsátott rendelkezésemre, mely szivességért e helyütt is kifejezem köszönetemet *Pollner J.* kir. bányamérnök úrnak.

A következőkben megelemezett ásványok mind szulfátok, melyek részben az oxidációt követő kivirágzások, részben pedig a már meglevő kivirágzásoknak átalakulása által keletkeztek.

**Chalkanthit :  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

Sötétkék, selyemfényű rostok, vagy szálas kristályok alkotta tömeg, mely a kőzet felületéről nyúlik előre, avagy a kőzet hasadékait tölti ki. A többnyire kissé hajlott rostok hossza 3—5 mm, de akadnak hosszabbak is, egészen 21 mm ig. A rostok alkotta kéreg erősen összetartó, az egyes szájakat nehéz egymástól elválasztani, akkor is csak apró darabokra törve. Rideg, törése egyenetlen. Átlátszó.  $D_4^{25} = 2.292$ .

CuO	29,64	0,372	} 0,374	0,99
FeO	0,13	0,002		
SO <sub>3</sub>	30,18	0,377		
kőzet	5,27	—		1,00
H <sub>2</sub> O	(diff.) 34,78	1,931		5,12
	<u>100,00</u>			

E rostos megjelenésen kívül észleltem a chalkanthitot nagyobb, párhuzamosan összenőtt kristályokban is, melyek a likacsos kőzet felületét borítják, valamint likacsait átjárnak. E kristályok felületét néhol csak futtatva, de többnyire jelentékeny vastagságban bázisos rézszulfát (brochantit) borítja, mely alkalikus vizeknek a rézszulfátra való hatására keletkezhetett. A brochantit nemcsak a kristályok felületére, hanem számos repedés, mélyedés mentén azok belsejére is terjed; ezért az elemzésnél a chalkanthitot a brochantittól a porrátorított anyagnak hideg vízzel való óvatos lúgzása által kellett elválasztani. A teljes elemzést alább, a brochantitnál közlöm, itt csak az oldatba ment résznek az összetételét adom meg (100-ra számítva):

CuO	30,5	0,383	} 0,401	1,00
FeO	0,5	0,007		
CaO	0,6	0,011		
SO <sub>3</sub>	32,0	0,400		1,00
H <sub>2</sub> O	36,4	2,021		5,01
	<u>100,0</u>			

A brochantit alkotta földes kéregben apró kristálytöredékek és szemcskék találhatóak, melyek kristályvizüknek nagy részét már elvesztették. Ezeket is sikerült hideg vízzel extrahálni, azonban bázisos só nyomai is oldatba mentek, amint az elemzés adatai bizonyítják (ezt már az oldat opalizálásából is valószínűnek tartottam).

CuO	34,9	0,439	} 0,508	1,04
FeO	1,5	0,021		
CaO	2,7	0,048		
SO <sub>3</sub>	39,2	0,490		1,00
H <sub>2</sub> O	21,7	1,250		2,5
	<u>100,0</u>			

Jellemző erre a chalkanthit-előfordulásra a calcium jelenléte, mely azonban gipsztől is eredhet, mely a kőzetet hatja át.

### Melanterit: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Ez az ásvány Recsken már eddig is előfordult, az irodalomban azonban nem találjuk feldolgozva, sőt megemlítve sem. Kétféle megjelenési alakban észlelhettem. Az egyik szálal kristályok lapos, összenőtt tömege, melynek egyik oldalát a kristályegyedek lapjai határolják, másik oldala ellenben korrózió következtében hullámos. Színe világos zöld, helyenkint a zárványoktól szürkés árnyalattal.

FeO	24,15	0,336	} 0,338	1,00
CuO	0,14	0,002		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,006		0,02
SO <sub>3</sub>	28,81	0,360		1,06
kőzet	3,05	—		
H <sub>2</sub> O	(diff.) 43,20	2,398		7,09
	100,00			

A második megjelenési formában a melanterit fennőtt kristályai a felismerhetetlenségig meg vannak támadva minden oldalról. Az ásvány felületéről minden irányban sugarasan rostos halotrichit-csomók és fűrtök ágaznak szét, mintegy a melanteritből kinőve. A világoszöld színű és könnyen szétmorzsolható kristályokhoz oly erősen tapad a halotrichit, hogy csak a kristályok felső rétegének lekaparásával távolíthatók el tökéletesen.  $D_4^{25} = 1,901$ .

FeO	23,78	0,331	} 0,362	1,03
CuO	2,47	0,031		
SO <sub>3</sub>	28,30	0,352		1,00
kőzet	1,90	—		
H <sub>2</sub> O	(diff.) 43,55	2,417		6,87
	100,00			

Figyelemreméltó, hogy itt már a pisanit-hoz hajlik az összetétel (CuO : FeO = 1 : 10,7).

### Pisanit: $(\text{Fe,Cu})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Hazánk egyetlen pisanit-lelőhelye Recsk<sup>1</sup>, itt is csak 4 évvel ezelőtt fedezte fel szerző ezt az egyébként nem valami gyakori ásványt. Tekintettel a már akkor észrevett összetételbeli ingadozásokra, melyeket a mesterséges pisanit előállítását célzó kísérletek tanulságai is megmagyaráznak, sőt követelnek, érdekesnek látszott, újabb anyagon több elemzést végezni, hogy az ingadozások (t. i. a CuO : FeO arány ingadozásainak) mértékéről fogalmat alkothassunk.

A megelemezett öt darab leírása :

<sup>1</sup> Magy. Chem. F. 32. (1926) 88—95,

*E)* A mállott kőzet repedéseit szálas kristályokból álló tömeg tölti ki; az ásványdarab felületéről kiálló kristályos lemezek az eltávozott (lehullott) kőzet egykori repedéseit jelzi. A kőzet felületéhez közelebb eső hézagokat pisanit, a belsejében levőket pedig friss, igen erősen selyemfényű, finomrostú halotrichit tölti ki. Vannak olyan lencsék, erek, melyekben a pisanit és a halotrichit rostjai egymás mellett, kevéredve (de mindig egymással párhuzamos fekvésben) fordulnak elő, vannak olyanok is, melyekben e két ásvány rétege egymás mellett, vagy egymáson fekszik.

*F)* Lapos kristálydrúza, fekvő oszlopos kristályokból; erős üvegfényvel és lapjai egyenes voltával tűnik ki a többi darab közül.

*G)* és *J)* Cseppkőves, oldó hatások következtében erősen torzult kristályok.

*H)* Kristályos darab, melyen a párhuzamosan egymás mellé nőtt egyedek hossza 1—2 cm, vastagsága  $\frac{1}{2}$ —1 cm. Az oszlopos, éles kristályok lapjai igen egyenetlenek és mállott kőzettel borítvák.

$D_4^{24} =$	E	F	G	H	I
	1,916	1,995	1,910	1,997	1,992
CuO	4,60	6,84	8,33	8,50	11,50
FeO	21,24	18,95		17,54	15,12
SO <sub>3</sub>		28,17		28,53	
kőzet	1,67	1,39	0,16	1,31	0,26

átszámítva:

CuSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	16,51	24,56	29,94	30,52	41,30
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	82,20	73,34	(diff.) 69,90	67,87	58,52
kőzet	1,67	1,39	0,16	1,31	0,26
	<u>100,31</u>	<u>99,29</u>	<u>100,00</u>	<u>99,70</u>	<u>100,08</u>

A CuSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O és FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O mól-százalékainál szemléltetőbb a Cu : Fe-viszony. A vizsgált darabok Cu : Fe-viszonya, összehasonlítva az idézett értekezésemben leírt és megelemezett pisanitokéval, a következő:

	E	F	G	H	J	A	B,C	D(stal.)
CuO	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
FeO	5,91	3,07	2,3	2,28	1,45	1,91	1,81	1,43

Szinaránylat tekintetében nem lehet nagy különbségeket észrevenni; mind többé-kevésbé egyforma kék-zöld átmeneti szint mutat (egyedül az *E)* kivétel, mely színben és összetételben közel áll a malenterithez).

### Halotrichit: FeAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 24H<sub>2</sub>O.

Ez az ásvány hazánkban eddig csak három helyről ismeretes: Selmec, Újbánya és Tokod. A recski enargitbányában a szulfátok képződési zónájában a melanterit, vagy a pisanit kísérője gyanánt fordul elő. A melanterit kristályait sugaras rostos pamatok alakjában veszi körül, több újjnyi vastagságot is elérve. A pisanit mellett pedig,

mint már fentebb leírtam, a kőzet hasadékait tölti ki rostos szerkezetű lencsék alakjában.

Fehér, néha sárgás, vagy kékes árnyalattal. Erős selyemfénye miatt az azbeszt finomrostú fajtájához hasonlít. De hasonlít hozzá hajlékonysága, szívóssága, magas szakítási szilárdsága tekintetében is.

Vízben igen könnyen és gyorsan, szinte pillanatnyilag oldódik. Hevítve, kristályvizének legnagyobb részét fokozatosan elveszti rózsaszínű por hátrahagyásával. 400° fölért megbomlik és csak a fém-oxidok maradnak vissza. Faj-úlya 184—186.

Összetételében nem tapasztaltam ingadozásokat. A csekély réztartalom tekintetében pl. nincsen különbség a melanterit, vagy a pisanit mellett talált halotrichit között. Három teljes és két részleges, egymással jól egyező elemzés középértéke a következő:

Feo	7,45	0,104	} 0,107	1,00
CuO	0,27	0,003		
CaO	nyoma			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,46	0,102	} 0,109	1,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	0,007		
SO <sub>3</sub>	34,32	0,429		4,01
H <sub>2</sub> O	(diff.) 46,33	2,572		24,0
	<u>100,00</u>			

#### Brochantit: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ez a hazánkban egyébként nem valami ritka ásvány Recskén eddig nem volt ismeretes. Az első pillanatban malachitnak tartott kéreg a mállott kőzeten és az ezen fennőtt chalkanthiton  $\frac{1}{2}$ —2 cm-nyi vastagságot is elér. Rézzöld, karca világoszöld. Földes, szemcsés, porladó tömeg. Belsejében és alatta sötétkék chalkanthit-kristályok, illetve azok maradványai találhatók. A gondosan kiválasztott és megtisztított elemzési anyag is még tekintélyes mennyiséget tartalmazott a másik ásványból, mint azt a chalkanthitnál már kifejtettem, ezért az ásvány porát hidegvizes extrahálás útján választottam el az oldható chalkanthittól.

Az egyik elemzés a kristályos rész 0,1144 g-jából a következő eredményt adta:

	H <sub>2</sub> O — oldat:	HCl — oldat:	maradék:	összesen:
CuO	22,20	11,37	—	33,57
FeO	0,39	0,94	—	1,33
CaO	0,45	0,59	—	1,04
SO <sub>3</sub>	23,40	3,16	—	26,56
kőzet	—	—	4,93	4,93
H <sub>2</sub> O	(diff.) 26,56	(diff.) 4,30	1,71	(diff.) 32,57
	<u>73,00</u>	<u>20,36</u>	<u>6,64</u>	<u>100,00</u>

A sósavban oldott rész összetétele 100-ra számítva (a vízben oldottét a chalkanthitnál már láttuk):

CuO	55,8	0,701	} 0,817	4,19
FeO	4,6	0,064		
CaO	2,9	0,052		
SO <sub>3</sub>	15,6	0,195		1,00
H <sub>2</sub> O	21,1	1,171		6,01
	<u>100,0</u>			

A második elemzés, melyet a bővebben rendelkezésre álló földes részből csináltam, már pontosabb eredményt ad:

	H <sub>2</sub> O oldat:	HCl — oldat:	maradék:	összesen:	bruttoelemzés:
CuO	8,68	39,32	—	48,00	(48,00)
FeO	0,37	0,92	—	1,29	1,07
CaO	0,68	1,35	—	2,03	2,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1,96	—	1,96	1,96
SO <sub>3</sub>	9,74	12,03	—	21,77	22,02
SiO <sub>2</sub>	—	0,24	—	0,24	0,22
kőzet	—	—	3,68	3,68	3,70
H <sub>2</sub> O (diff.)	5,41	(diff.) 14,35	1,27	(diff.) 21,03	21,67
	<u>24,88</u>	<u>70,17</u>	<u>4,95</u>	<u>100,00</u>	<u>100,79</u>
					9,71(100 <sup>o</sup> -ig) 11,96(400 <sup>o</sup> -ig)

Míg tehát a kristályos rész keréken 73 % chalkanthitot és 20% brochantitot tartalmazott, a földes, porol rész 25 % mállott chalkanthitból és 75 % brochantitból áll, melynek összetétele 100-ra számítva a következő:

CuO	56,1	0,705	} 0,757	3,98	—
FeO	1,3	0,018			
CaO	1,9	0,034			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	0,027		—	0,14
SO <sub>3</sub>	17,1	0,213		1,00	0,12
SiO <sub>2</sub>	0,3	0,005			0,03
H <sub>2</sub> O	20,5	1,138		5,99	—
	<u>100,0</u>				

A sósav hatására mindkét elemzésnél oldatba ment a brochantit mellett valami a kőzetből is. Az első elemzésnél talált bázis-felesleget, valamint a másodiknál talált bázisos alumíniumsulfát és kovasav csekély mennyiségét, úgy hiszem, teljes bizonyossággal nem a brochantithoz tartozónak tekinthetjük.

\*

#### Analysen von Mineralien aus Reck (Komitat Heves).

Es wurden 5 Mineralien — von jedem mehr Stücke — analysiert. Alle gehören zu den Sulfaten, u. zw.: *Khalkanthit* (schon längst bekannt), *Melanterit* (schon bekannt, aber in der Literatur noch nicht beschrieben), *Pisanit* (vor 4 Jahren vom Verf. entdeckt), dann *Halotrichit* und *Brochantit* (beide für Reck neu).

G. Vavrinecz,

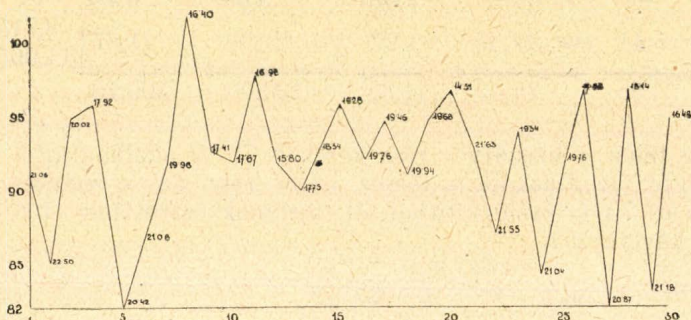
## Éretlen és vizezett méz megkülönböztetése refraktométerrel.

Stitz János-tól.<sup>1</sup>

A méz nedvességtartalmának meghatározására szolgáló módszereknek két nagy hibájuk van: hosszadalmasak és pontatlanok. Ezek óta próbálták a nedvességtartalom meghatározását gyorsan és tömegmunkára alkalmasan refraktométerrel eszközölni, eredmény azonban nem mutatkozott, mert a méz nem egységes oldat és egyes komponenseinek más-más törőszöge folytán a kapott eredmények abszolút pontatlanok voltak.

A meghatározásokra felhasználták a Zeiss-féle bemártási refraktométert, a Zeiss-féle cukorrefraktométert, végül az Abbé-féle hevítethető kétprizmás refraktométert.

Legjelentősebb munka e téren *Auerbach* és *Borries*<sup>2</sup> tanulmánya a mûméz szárazanyagának refraktométerrel való meghatározásáról.



1. ábra. Természetes mézek refrakciója 40 C<sup>o</sup>-on és a víztartalmuk.

A mûméz kevés alkotórésze mellett lehetséges, hogy a méz sűrűségéből megállapított nedvességtartalom és a refraktométer útján talált nedvességtartalom adatai majdnem teljesen fedik egymást. Másként áll ez azonban fent említett okoknál fogva a természetes méznél. A mellékelt grafikon szerint (1. ábra) a refrakció és a nedvességtartalom között elég tekintélyes és látszólag rendszertelen eltérés mutatkozik. Az eddigi kutatók figyelme azonban nem terjedt ki arra, hogy a refraktométerrel a méz vizesése igen kényelmes módon mutatható ki.

Bár a víztartalom a méz refrakciójára lényeges befolyással bír, mégis, ha normális mézhez hamisítási célzattól vizet keverünk, ez a refrakcióban oly mérvű eltolódást okoz, hogy ez által a magas víztartalom, mely a méz be nem érettségénél fogva lép fel a természetes mézknél és a mesterségesen vizezett mézek között különbséget tudunk tenni.

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

<sup>2</sup> Fr. Auerbach & G. Borries. Zeitschrift für Unt. d. Nahrungs u. Genussm., 1922, Bd. 43. 297.



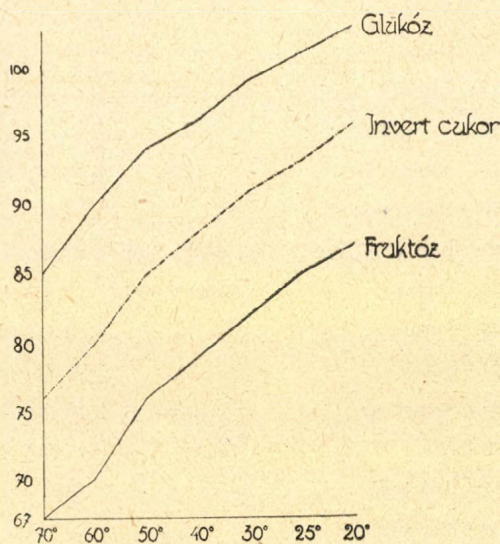
A refrakció értéke fordított viszonyban áll a méz hőmérsékletével; ha a temperatura csökken, a refrakció növekszik.

A meghatározásokat a Zeiss-féle olajrefraktométerrel<sup>1</sup> eszközöltem. A határvonal igen éles volt. Az alábbi I. sz. táblázatban összefoglaltam 30 különféle 1928-ból származó méz refrakcióját, mégpedig 70°, 60°, 50°, 40°, 30°, 25° és 20° C-on, továbbá a sűrűségből megállapított szárazanyag és nedvesség tartalmát.

Lényegesen alacsonyabbak a refrakció-számok, ha mesterségesen keverünk vizet hozzá. A II. sz. táblázatban a következő vizesések refrakcióját határoztam meg. 80 % víztartalom mellett a refraktométer látótere teljesen sötét. 50 % víztartalomnál, ami a gyakorlatban nem igen fordul elő, igen alacsony értékeket kapunk. Ha a legalacsonyabb víztartalmú mézünkhöz a 20. számúhoz, mely eredetileg 14,31 % nedvességet tartalmaz 9,09 % vizet keverünk, miáltal az 23,40 % vízzel még a törvény keretein belül esik, egész más refrakciós adatokat nyerünk, mint az olyan méznél, melynek nedvességtartalma eredetileg is 23 % vizet tartalmaz. De észrevehető csekély vizesítés is, mint például ha a 12. számúhoz 4,76 % vizet kevertem, ami a gyakorlatban mint hamisítás számba sem jöhet, a vizezett méz refrakciója alacsonyabb, mint pl. a 21. sz. mézé, melynek víztartalma a vizezett méz nedvességtartalmánál 1 %-kal magasabb. Nagyon eltolódik a refrakció, ha magas víztartalmú mézhez, mint pl. a 2-es számúhoz 10 % vizet keverünk hozzá.

A III. sz. táblázatban összefoglaltam a méz legfontosabb alkotórészeinek refrakcióját. Feltűnő, hogy a *fruktóz* refrakciója a hasonló koncentrációjú *glükóz* oldat refrakciójánál 18°-kal alacsonyabb. A mézben lévő invertcukorban nem egyenlő a két cukor aránya s ez egyik lényeges oka, hogy a refrakció nem alkalmas a nedvességtartalom pontos meghatározására. Ha az előbb említett két cukrot pontosan 1:1 arányban keverjük s így határozzuk meg a refrakcióját, pontosan a két refrakció középátlóját kapjuk (lásd 2. ábra).

Figyelemre méltó a *saccharóz* refrakciója is, mert bár a cukor csekélyebb mennyiségű a mézben, mégis módosítja annak refrakcióját. A *saccharóz* mutatja a legkevésbé éles határvonalat s refrakciójában nem lehet oly határozott törvényszerűséget észlelni, mint a többiekben.



2. ábra.

<sup>1</sup> Az olajrefraktométer skáláját a készülékhez mellékelt táblázat segítségével könnyen átszámíthatjuk s kapjuk a törésmutatót.

## I. a) T á b l á z a t.

Természetes mézek refrakciója.

Folyó szám	Termelés helye	A méz neme	Nedv. %	Szárász anyag %	A méz refrakciója C <sup>0</sup> -on						
					70°	60°	50°	40°	30°	25°	20°
1.	Középrigóc	akác	21,08	78,92	75	84	87	91	93	96	98
2.	Atala-Csoma	"	22,50	77,50	72	76	82	85	88	91	93
3.	Beleg	akác, hárs	20,02	79,98	81	86	90	95	99	102	104
4.	Kálmánca	főleg akác	17,92	82,08	81	87	92	96	98	100	103
5.	Kaposvár	akác	20,42	79,58	69	73	78	82	85	88	90
6.	Kárász	"	21,06	78,94	75	79	82	87	92	94	97
7.	Regöly	"	19,94	80,06	78	82	87	92	96	99	100
8.	Kisharsány	"	16,40	83,60	89	93	97	102	104	106	110
9.	Nikla	kevert virág	17,41	82,59	78	83	88	93	98	100	102
10.	Kaposvár	akác	17,67	82,33	78	82	87	92	96	98	100
11.	Kálmánca	"	16,92	83,08	83	88	93	98	101	103	105
12.	Várda	"	15,80	84,20	79	82	87	92	95	97	99
13.	Taszár	akác, hárs	17,75	82,25	80	81	86	90	92	94	97
14.	Mike	akác	18,34	81,66	80	83	89	93	95	97	99
15.	Visnye	kevert virág	19,28	80,72	81	85	90	96	98	100	102
16.	Lopa	akác, hárs	19,76	80,64	81	85	90	92	95	98	102
17.	Lipótfá	akác	19,46	80,54	82	87	90	95	97	100	103
18.	Máriakéménd	akác, hárs	19,94	80,06	79	83	87	91	94	96	98
19.	Kaposvár	akác	19,68	80,32	80	85	89	95	100	102	104
20.	Homokszentgyörgy	"	14,31	85,69	85	88	93	97	100	103	105
21.	Babarc	akác, virág	21,63	78,37	82	86	91	93	96	100	103
22.	Darány	kevert virág	21,55	78,82	74	78	83	87	91	93	95
23.	Terehegy	"	19,34	80,66	81	87	91	94	96	99	102
24.	Siklós	"	21,04	78,96	70	75	79	84	88	90	92
25.	Szigetvár	akác	19,76	80,24	80	85	90	92	95	97	100
26.	Áta	akác, hárs	17,98	82,02	82	87	92	97	100	103	105
27.	Bükkösd	" "	20,87	79,13	70	74	78	82	85	88	91
28.	Mecsekfalu	akác	18,14	81,86	82	88	92	97	99	101	104
26.	Megyefa	"	21,18	78,82	73	75	80	83	86	89	91
30.	Alsóbü	virág, akác	16,48	83,52	82	86	90	95	99	102	104

## I. b) T á b l á z a t.

A törésmutató.

Folyó szám	70°	60°	50°	40°	30°	25°	20° C-on
1.	1,4755	1,4810	1,4825	1,4850	1,4860	1,4875	1,4885
2.	1,4740	1,4760	1,4800	1,4815	1,4830	1,4850	1,4860
3.	1,4790	1,4820	1,4840	1,4870	1,4890	1,4910	1,4920
4.	1,4790	1,4825	1,4855	1,4875	1,4885	1,4900	1,4915
5.	1,4720	1,4745	1,4775	1,4800	1,4815	1,4830	1,4840
6.	1,4755	1,4780	1,4800	1,4825	1,4855	1,4865	1,4880
7.	1,4775	1,4800	1,4825	1,4855	1,4875	1,4890	1,4900
8.	1,4835	1,4860	1,4880	1,4910	1,4920	—	—
9.	1,4775	1,4805	1,4830	1,4860	1,4885	1,4900	1,4910
10.	1,4775	1,4800	1,4825	1,4855	1,4875	1,4885	1,4900
11.	1,4805	1,4830	1,4860	1,4885	1,4905	1,4915	1,4925
12.	1,4785	1,4800	1,4825	1,4855	1,4870	1,4880	1,4890
13.	1,4785	1,4790	1,4820	1,4840	1,4855	1,4865	1,4875
14.	1,4780	1,4805	1,4835	1,4865	1,4870	1,4880	1,4890
15.	1,4790	1,4815	1,4840	1,4875	1,4885	1,4800	1,4910
16.	1,4790	1,4815	1,4840	1,4845	1,4870	1,4885	1,4910
17.	1,4800	1,4825	1,4840	1,4870	1,4880	1,4900	1,4915
18.	1,4780	1,4805	1,4825	1,4850	1,4865	1,4875	1,4885
19.	1,4785	1,4815	1,4835	1,4870	1,4900	1,4910	1,4920
20.	1,4815	1,4830	1,4860	1,4880	1,4900	1,4915	1,4925
21.	1,4800	1,4820	1,4850	1,4860	1,4875	1,4900	1,4915
22.	1,4750	1,4775	1,4860	1,4825	1,4850	1,4860	1,4870
23.	1,4790	1,4825	1,4850	1,4865	1,4875	1,4890	1,4910
24.	1,4725	1,4755	1,4780	1,4810	1,4830	1,4840	1,4855
25.	1,4785	1,4815	1,4840	1,4855	1,4870	1,4880	1,4900
26.	1,4800	1,4825	1,4855	1,4880	1,4900	1,4915	1,4925
27.	1,4725	1,4750	1,4775	1,4800	1,4815	1,4830	1,4850
28.	1,4800	1,4830	1,4855	1,4880	1,4890	1,4905	1,4920
29.	1,4745	1,4755	1,4785	1,4805	1,4820	1,4835	1,4850
30.	1,4800	1,4820	1,4840	1,4870	1,4890	1,4910	1,4920

## II. T á b l á z a t.

Vizezett mézek refrakciója.

Folyó szám	Összetétel	Ered. nedv. %	Hozzá adott % <sup>o</sup>	Össz. nedv. % <sup>o</sup>	Refrakció C <sup>o</sup> -on							
					70 <sup>o</sup>	60 <sup>o</sup>	50 <sup>o</sup>	40 <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>	25 <sup>o</sup>	20 <sup>o</sup>	
1	20. sz. méz 10 g + lg víz	14,31	9,09	23,40	54	58	64	67	68	70	72	
2	12. sz. „ 20 g + lg „	15,80	4,76	20,56	69	75	78	83	85	87	90	
3	2. sz. „ 10 g + lg „	22,50	9,09	31,59	43	47	51	53	56	58	62	
4	50 %-os hígított méz	—	—	50,00	22	26	30	33	35	57	40	
5	80 %-osan hígított méz	—	—	80,00	—	—	—	—	—	—	—	

## III. T á b l á z a t.

A fontosabb mézalkotórészek refrakciója.

Folyó szám	Összetétel	Nedvesség tart. % <sup>o</sup>	Refrakció C <sup>o</sup> -on							
			70 <sup>o</sup>	60 <sup>o</sup>	50 <sup>o</sup>	40 <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>	25 <sup>o</sup>	20 <sup>o</sup>	
1	Fruktóz 10 g + 2 g víz	8,33	67	70	76	79	72	85	87	
2	Glükóz 10 g + 2 g „	8,33	85	90	94	96	99	101	103	
3	Invertcukor 1 és 2-ből	16,66	76	80	85	88	93	95	96	
4	Invertcukor . . . . .	20,00	65	74	78	82	89	90	93	
5	Saccharóz 10 g + 2 g víz	8,33	88	75	66	64	63	63	64	
6	Glükóz . . . . .	50,00	—	—	—	—	—	—	—	

Az elmondottak alapján kitünik, hogy a refraktometrikus meghatározás nem exakt, de igen jó támpontot nyerünk a vizezett és éretlen mézek megkülönböztetéséhez. A kísérletek még nem tekintethetők befejezettnek, mert még sok elemzés adataira van szükség, hogy törvényszerűségeket vonhassunk le.

\*

**Unterscheidung der unreifen und gewässerten Honige mittels Refraktometer.**

Schon seit Jahrzehnten wurden Versuche gemacht den Wassergehalt der Naturhonige durch refraktometrischen Methoden rasch bestimmen zu können. Dies gelang jedoch wegen den verschiedenen Brechungs-Indices der einzelnen Komponenten des Honigs nicht. Es wurde festgestellt, dass die Refraktion hoch wasserhaltiger- und künstlich gewässertes Honige trotz gleichem Wassergehalte einen grossen Unterschied aufweist, wodurch eine neue Methode zur Bestimmung der unreifen Honige geschaffen wurde.

J. Stitz.

## Sym.-trichloranilin és tetrachlorchinon előállítása anilinból sósavas közegben.<sup>1</sup>

Erdélyi János-tól.

### I. S.-trichloranilin.

E vegyület előállítását anilinból közvetlen chlórozás útján sósavas közegben sokan megkísérelték, azonban rendkívül zavarólag hatott festékek és gyantás melléktermékek képződése, ezért más módszereket alkalmaztak előállítására.<sup>2</sup> C. Langer<sup>3</sup> leírta, hogy m.-nitranilint tömény sósavas oldatban sikerült s.-trichlor-m.-nitranilinná chlórozni anélkül, hogy gyantás melléktermékek képződtek volna. Anilinnal végzett kísérleteim hasonló eredményre vezettek. Kitünt, hogy minél töményebb sósavban oldjuk az anilint, annál kevesebb a képződött festékek és gyantás melléktermékek mennyisége. A legjobb eredményt a következőképen kaptam:

100 cm<sup>3</sup> tömény sósavban 5 g anilint oldottam és az oldatba tiszta chlorgázt vezettem. Így a hőmérséklet magától 35—40 C<sup>o</sup>-ra emelkedett. A chlorozást 3—4 órán át mindaddig folytattam, míg az oldatból kivett próba kevés vízzel hígítva nem szineződött, hanem tejszerűen megzavarosodott. Ha a chlorozás még nincs befejezve, a felhígult oldatban jelenlevő chlor a még át nem alakított anilint festékekké oxidálja s a folyadék kék, vagy legalább is halvány ibolyavörös színű lesz. A chlorozás befejezése után a többé-kevésbé zavaros oldatot megsűrtem és a halvány zöldessárga színű szűrletet, mely a trichloranilint, mint chlordydrátot tartalmazza, 5—6-szoros vízmennyiséggel felhígítottam. A chlordydrát elbomlik, a szabaddá váló trichloranilin az oldatban először tejszerű zavarosodást idéz elő, majd túrószerű csapadékká áll össze, mely 1/2 óra alatt finom kristálytűkből álló gomolyaggá kristályosodik ki. A kivált anyagot leszűrve, 45 C<sup>o</sup>-on szárítottam, szublimációval s alkoholból való átkristályosítással tisztítottam. A nyert termék súlya (5 g anilinból) kb. 1 g, olvadáspontja 76·5 C<sup>o</sup>, ami a sym.-trichloranilinra jellemző.

### II. Tetrachlorchinon. (Chloranil).

Anilinból a tetrachlorchinont eddig KClO<sub>3</sub>-al, Na<sub>2</sub> Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub>-el és királyvízzel oxidálva állították elő.<sup>4</sup> Az oxidációt a szerzők mindegyike sósavas közegben végezte. Vizsgáltam, vajjon anilin sósavas oldatban más oxidáló szerek segítségével is tetrachlorchinonra alakítható-e?

<sup>1</sup> E dolgozat készült a budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tud. Egyetem Élet- és Körvegytani Intézetében. (Igazgató: Dr. Hári Pál.)

<sup>2</sup> Ann. d. ch. 53. 8 (1845), 196. 230 (1879); Berichte d. d. Ch. Ges. 27. 315 (1894) 30. 2643 (1897), 55. 217 (1921); Journ. prakt. Ch. [2] 16. 451; Chem. Zbl. 1922. I. 544, 1927. I. 757; Journ. Soc. Chem. Ind. 45. 355 (1926).

<sup>3</sup> Ann. d. Ch. 215. 103. (1882).

<sup>4</sup> Ann. d. Ch. 47. 67 (1843), 52. 55 (1844); Journ. prakt. Ch. [1] 28. 203 (1843), [2] 52. 559 (1895). J. Am. Chem. Soc. 38. 1813; Ch. Zbl. 1916. II. 1134.

Kísérleteimben 1 g anilint oldottam 100 cm<sup>3</sup> 20%-os sósavban, mivel kitűnt, hogy ezen töménységű sósavban a képződő gyantás melléktermékek mennyisége minimális; töményebb sósavban az oxidáció lefolyása lassabb s melléktermékként s-trichloranilin is keletkezik. Az oldatba forralás közben: a) néhány szem barnakövet, b) szilárd KMnO<sub>4</sub>-ot, c) NaOCl oldatot adtam, illetve d) KClO<sub>3</sub>-ból tömény sósavval (nem kénsavval) fejlesztett chlor- és ClO<sub>2</sub>-gáz elegyét vezettem, végül egyidejűleg chlór- és oxigéngázt vezettem be. Az oldat különböző színátmenetek után minden esetben végül sárga lett s lehűlés után egyszer csillogó barna por, máskor sárga kristálypikkelyekből álló csapadék vált ki, minden esetben több-kevesebb gyantaszennyezés által kísérve. A leszűrt anyagot 65 C<sup>0</sup>-on szárítottam, szublimáltam s jégecetből átkristályosítottam. Chlorgázt s oxigént vezetve egyidejűleg az oldatba, képződött ugyan szintén sárga kristályos anyag, azonban oly kis mennyiségben, hogy közelebről megvizsgálnom nem lehetett. Ez esetben sem festék-, sem gyantaképződést nem észleltem. Az átkristályosított termékek olv. pontját az adott sorrendben a következőnek találtam: a) 280 C<sup>0</sup>, b) 284 C<sup>0</sup>, c) 287 C<sup>0</sup>, d) 288·5 C<sup>0</sup>. Ez utóbbi anyag olvadáspontja az irodalomban megadottal legjobban megegyezett. Ennek összetétele következő:

4·455 mg anyag adott	4·820 mg CO <sub>2</sub> -t és	0·200 mg H <sub>2</sub> O-t
3·850 " " "	4·175 " " "	0·130 " "
20·670 " " "	49·155 " Ag Cl-t	
19·985 " " "	47·400 " "	

Talált:

C = 29·51 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> és 29·57 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H = 0·50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> " 0·37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Cl = 58·83 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> " 58·67 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Számított:

C = 29·29 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
-----
Cl = 57·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Ezek alapján bebizonyítottnak tekinthető, hogy anilin sósavas oldatban más oxidáló szerek által is — egyidejű chlorozás és oxidálás útján — tetrachlorchinonná alakítható. Kapcsolatban a ClO<sub>2</sub>-al végzett kísérleteimmel, megkíséreltem kimutatni, hogy feltétlen szükséges-e ezen folyamatnál a sósav jelenléte? E célból 0·5—0·5 g anilint oldottam, illetve szétoszlattam 50 cm<sup>3</sup> 20%-os kénsav, salétromsav, illetve NaCl-oldatban s az oldatba forralás közben ClO<sub>2</sub>-t vezettem. A folyadékban létrejöttek ugyan különböző színreakciók, sőt gyantás anyagok is bőségesen képződtek, azonban tetrachlorchinon képződését egy esetben sem észleltem.

\*

#### Darstellung von s-Trichloranilin und Tetrachlorchinon aus Anilin in salzsaurer Lösung.

Es wurde nach gewiesen:

I. Wenn man Anilin, in concentrirter Salzsäure gelöst, bei einer Temperatur von 35—40 C<sup>0</sup> chlorirt, entstehen keine störend wirkenden Farb-, und Harzstoffe und Anilin wird grösstenteils glatt in s-Trichloranilin umgesetzt.

II. Tetrachlorchinon entsteht aus Anilin nur dann, wenn auf irgendwelche Weise zur Entwicklung gebrachtes Chlor, sowie Sauerstoff in *salzsaurerer Lösung* auf dasselbe einwirken.

J. Erdélyi.

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 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**

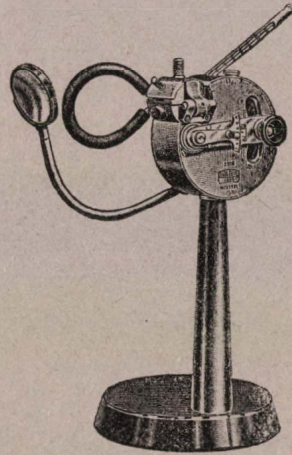
**A KIR. JÓZSEF MŰGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA**

**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, terpentín, 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 vezérképvelete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, VI.**

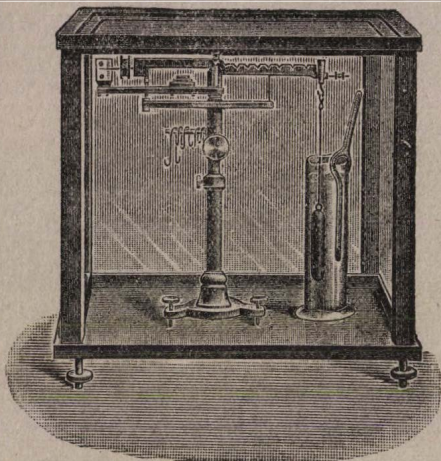
**Andrássy-út 28. fszt.**

**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!

*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 D O R O G (ESZTERGOM M.)**

*KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET*

*INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.*

*ALAPÍTVÁ 1822-BEN.*

**ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL**



404

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

1929. FEBRUÁR

XXXV. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1929

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Földi Zoltán</i> : A benzyl-csoport bevitele aromás magba ... ..	17
— Einführung der Benzylgruppe in den Benzolkern mit Hilfe von Sulfonsäure-estern ... ..	22
<i>Dr. Karácsonyi László</i> : Az aciditás változása a kenyér eltartása közben ... ..	22
— Die Veränderung der Acidität beim Aufbewahren des Brotes ... ..	25
<i>Mauthner Nándor</i> : Egy új gallusaldehyd szintézise ... ..	25
— Die Synthese eines neuen Gallusaldehydes ... ..	28
<i>Vrabély Vera</i> : A katalitikus hydrálás módszeréről ... ..	28
Jelentés a szakosztály 233. üléséről ... ..	32

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kézirathoz 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 c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (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. 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-**

**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 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.

GSÉLL 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.

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

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. FEBRUÁR

2. FÜZET.

## A benzyl-csoport bevitele aromás magba.

*Földi Zoltán-tól.*

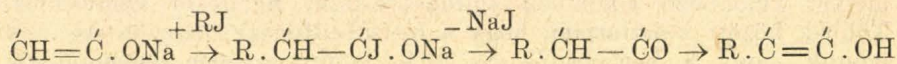
Néhány évvel ezelőtt ismertettem ama bomlási folyamatot, melyet különböző alkoholok sulfonsavesterei hevítésre szenvednek. Többek között kimutattam, hogy a benzolsulfonsav benzylestere úgy bomlik, hogy a benzolsulfonsav teljes mennyiségében regenerálódik és pedig a benzyl-csoport rovására, amennyiben a benzyl-csoport egy hidrogén elvesztésével benzal-csoporttá alakul át. Ez a benzal csoport a sulfonsav behatására igen nagy molekulává polymerizálódik. Hogy ezt a polymerizációt korlátozzam, vagyis alacsonyabb polymerizációs fokon megállítsam, megpróbáltam a benzylester bontását oldószerek jelenlétében végezni, így többek között benzolos közegben is. A benzolos közegben végzett bomlási folyamat lezajlása után nagy meglepetésemre a várt polymerizációs termék helyett diphenylmethánt nyertem jó termeléssel.

Ez a kísérlet felhívta figyelmemet erre az új reakcióra, a sulfonsav estereknek az aromás maggal szemben tanúsított reakciójára. A további vizsgálatok során kitűnt, hogy valóban egy általánosabb érvényű reakcióval volt dolgom. A benzylester nemcsak benzollal, hanem más aromás szénhidrogénnel is könnyen reagál, továbbá phenollokkal, phenolaetherekkel, carbonsavesterekkel is.

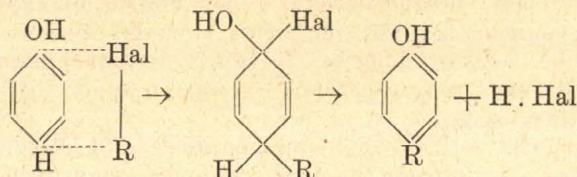
A reakció általános jellemzésére szolgáljanak a következők: A reakciót úgy hajtjuk végre, hogy a benzylestert feloldjuk ama vegyületben, amellyel reakcióba hozni kívánjuk. Eme vegyületből célszerű nagy fölösleget használni, úgyhogy a benzylezendő vegyület önmaga szolgál hígítószer gyanánt. Az így nyert oldatot 110—140 C° közötti hőmérsékleten tartjuk. Kezdetben óvatosan melegítünk, mert a reakció legtöbbször erősen exothermikus. A reakció tartama néhány perctől egy-két óráig terjedhet. A reakció bekövetkezte felismerhető legtöbbször azáltal, hogy a folyamatnál keletkező benzolsulfonsav, mint olaj, leválik. Minden esetre megállapítható a reakció bekövetkezte a kezdetben semleges reakcióelegy erős megsavanyodásával. A reakció befejezte megállapítható a keletkezett benzolsulfonsav mennyiségének titrálásával. A képződött benzolsulfonsav mennyisége legtöbbször a számított vagy ahhoz nagyon közel álló. Ennek ellenére is azonban a reakció másik terméke, a benzylezett test, nem keletkezik elméleti termeléssel. Ennek egyik oka az, hogy mono-benzyl származékok mellett di-benzyl és még többször-benzylezett származékok

is keletkeznek, a másik oka pedig az, hogy a benzal-gyök nemcsak a benzylezendő testtel reagál, hanem a benzal-gyökök cyclo-paraffinok keletkezése közben egymással is képesek kapcsolódni. Mindezeket kivül még a keletkező benzolsulfonsav a kívánt reakcióterméket kisebb-nagyobb mértékben elkátrányosíthatja. Szerencsére e zavaró momentumok nem mindig következnek be, úgyhogy ez ismertett reakció gyakran jó szolgálatot tehet egyébként más úton nehezebben hozzáférhető vegyületek előállítására.

Ha az ismertett új reakcióhoz hasonló reakció után kutatunk az irodalomban, akkor azt látjuk, hogy ezt a vegyfolyamatot legjobban megközelítik az utolsó három évben mind sűrűbben észlelt ama reakciók, melyeknél bizonyos alkylhalogenidek phenollokkal, minden katalysátor alkalmazása nélkül, C-alkyl-phenolokat létesítenek. Eme C-alkyl-phenolok keletkezését *Claisen*<sup>1</sup> a következő, eredetileg *Michael*től származó, hypothetikus reakció sorozattal magyarázza:



Ugyanezt a magyarázatot fogadja el *Busch* és *Knoll*<sup>2</sup> is ortho C-alkyl-phenolok keletkezésére, míg a para származékok keletkezésének magyarázatául valószínűbbnek tartják a következő, szintén hypothetikus reakció sorozat lefolyását:

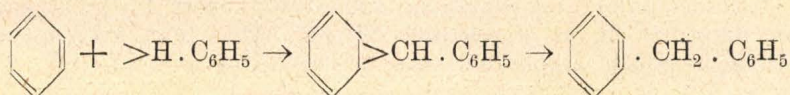


Ha már most azt a kérdést vetjük fel, hogy a fentebb ismertett teoriák alkalmazhatók-e a jelen dolgozatban tárgyalt C-benzylező folyamatra is, úgy azt kell mondanunk, hogy a Claisen és a Busch és Knoll által feltételezett magyarázat itt nem állja meg a helyét. A benzolnál vagy toluolnál, melyek igen símán benzylezhetőek sulfonsavesterekkel, hiányzik olyan kitüntetetten különleges helyzetű hidrogén, mint a phenoloknál a phenolhydroxyl hidrogénje, de ugyan ez a helyzet a phenolaethereknél is, mint pl. az anisolnál, ahol a phenolhydroxyl hidrogénje egy nem mozgékony methyl-csoporttal van kicserélve. Minden olyan magyarázat tehát, mely különlegesen mozgékony hidrogén atomok feltételezéséből indul ki, a C-benzylezés általánosan használható magyarázatául nem szolgálhat. Ha ezek után a C-benzylezésre alkalmas magyarázatot keresünk, szem előtt kell tartanunk azt, hogy a sulfonsavesterek nagy reakcióképessége aromás szénhidrogénekkal szemben szorosan összefügg a sulfonsavester stabilitásával. A kevésbé stabilis, bomlásra hajlandó sulfonsavesterek aromás szénhidrogénekkal szemben igen reakcióképesek, míg a resistens- és állékony-esterek az aromás-maggal szemben is megle-

<sup>1</sup> Annalen 442, 210 (1925).

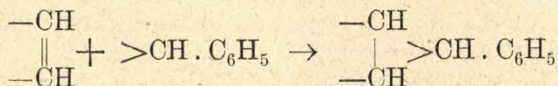
<sup>2</sup> Berichte 60, 2243 (1927).

hetősen indifferensek. Minthogy a benzylester maga a benzylezési folyamat hőfokán már régebbi kísérleteim szerint sulfonsavra és benzalgyökre esik szét, nagyon valószínű az a feltevés, hogy a benzylezési folyamat három lépésben úgy játszódik le, hogy az első lépésben benzalgyök keletkezik, a másodikban a benzalgyök a benzolmaghoz addicionálódik egy bicyclikus cyclo-propán származék keletkezése közben, a harmadik lépésben pedig ez a labilis cyclo-propán vegyület diphenylmethánná rendeződik át.



E három fázis közül az elsőt már régebben beigazoltam, míg a harmadikra számos analogia eset található az irodalomban. A második fázis az első pillanatban talán idegenszerűnek látszik, ha azonban meggondoljuk azt, hogy olefineknek az aromás maggal való közvetlen kapcsolódására már a régebbi irodalmi adatokban is találhatunk szórványos példákat, ha továbbá a konjugált Dien-szénhydrogéneknek a nem régen *Diels* és *Adler*<sup>1</sup> által ismertetett síma hozzákapcsolódását a benzolgyűrűhöz figyelembe vesszük, az általam ajánlott magyarázat talán elfogadhatóbbnak látszik.

Hogy a reakciómechanizmusról alkotott feltevésemet további kísérleti adatokkal támogassam, megpróbálkoztam a sulfonsavbenzylestert olefin kettőskötésekkel reakcióba hozni, abban a reményben, hogy az átmenetileg képződött benzalgyököt a kettőskötéshöz kapcsolni sikerül, minek folytán cyclo-propán származékokhoz jutottam volna:



Ilyen olefintestek gyanánt, crotonsavat, tiglinsavat, fahéjsavat és fahéjsav-aethylestert választottam. Az ez irányú kísérletek azonban nem vezettek a kívánt sikerre. A benzylestert a fenti savakkal hevítve, exotherm bomlás bekövetkezett ugyan, azonban a reakció terméke benzolsulfonsavon kívül magas molekulájú benzal-származék volt és csak a fahéjsavnál sikerült egy, az oldalláncban benzylezett testet, az  $\alpha$ -benzyl-fahéjsavat előállítani, míg magát a cyclo-propán származékot előállítani nem sikerült.

### Kísérletek leírása.

#### *Diphenyl-methan.*

50 g benzolsulfonsav-benzylestert 200 cm<sup>3</sup> benzollal forraltam. Rövid melegítés után a szintelen oldat gyengén megbarnul és benzolsulfonsav válik ki olajosan. A keletkezett benzolsulfonsavat vízzel kivonjuk. Mennyisége acidimetrikus meghatározással elméletinek bizonyul. A kimosott benzolos rétegből a fölös benzolt elhajtvá, a majd-

<sup>1</sup> Annalen 460, 98.

nem szintelen maradékot 1 mm nyomás alatt fracionáljuk: 99—102° között 26.8 g diphenylmethán desztillál át, mely közönséges nyomáson pontosan 255—256°-on forr. Lehülve megdermed. 24°-on megolvad. A termelés a számítottak kerekén 80°-át teszi ki.

20.820, 20.930 mg anyag: 70.470, 70.925 mg CO<sub>2</sub>, 13.600, 13.810 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> képletből számítva: C 92.80, H 7.20. Talált értékek: C 92.34, 92.45, H 7.31, 7.38.

A fracionálás utópárlataként 150—170° között 4.5 g dibenzylbenzol desztillál át (az elméletinek 17%<sub>0</sub>-a). Állás után kikristályosodik. Olvadás pontja alkoholból való kristályosítás után 77—80°. Ezen anyag az 1,2- és 1,4-dibenzyl-benzol keveréke.

#### *Phenyl-p-tolyl-methán.*

50 g benzylesterből és 200 cm<sup>3</sup> toluolból teljesen hasonló feldolgozással, mint az előző kísérletnél, 30,7 g phenyl-p-tolyl-methánt nyertem, mely 1 mm nyomás mellett 110°-on, közönséges nyomáson 272—274°-on forrt. A termelés a számítottak 85%<sub>0</sub>-a.

0.1470 g anyag: 0.5001 g CO<sub>2</sub>, 0.1012 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> képletből számítva: C 92.25, H 7.75. Talált értékek: C 92.81, H 7.70.

A tolyl-gyök methyl-csoportjának helyét meghatározandó, 4—5 g phenyl-tolyl-methánt 30 cm<sup>3</sup> 1,5 fajsúlyú salétromsavval jég-hűtés mellett nitráltam. A nyert nitro-termék aetherből sárgás-fehér kristálykésaként kristályosodik. Egy újabb alkohol-chloroform keverékből való kristályosítás után a nitro-test olvadás pontja 142—143°. Ez a nitro-test azonos a *Gattermann* és *Rüdt*<sup>1</sup> által más úton előállított és ismert szerkezetű 3,4'-dinitro-4-methyl-diphenyl-methánnal.

0.1426 g anyag: 0.3240 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> képletből számítva: C 61.75, H 4.45. Talált értékek: C 61.99, H 4.57.

*Zincke* a phenyl-p-tolyl-methánt teljesen hasonló módon nitrálva egy 137°-on olvadó dinitro-terméket nyer, amelynek *Zincke* a 2,4'-dinitro-4-methyl-diphenylmethán szerkezetet tulajdonítja, amely test pedig kísérleteim szerint nem más, mint szennyezett 3,4'-dinitro-4-methyl-diphenylmethán.

#### *Dibenzyl-benzol.*

10 g benzylestert és 8 g diphenylmethánt 110°-ra melegítettem, míg az exothermikus reakció be nem következett. Az elméleti mennyiségben keletkező benzolsulfonsav eltávolítása után a visszamaradt olajat fracionáltam. Változatlan diphenylmethán után 320—385° között 3.1 g kékesen fluoreszkáló olaj desztillál át, mely állás után részben kristályosodik. Absz. alkoholból való átkristályosítással a fluoreszkáló ciklo-paraffin szennyezések eltávolíthatók. A nyert termék 77—79°-on olvad. Ezen vegyület kevés paraszármazékkal szennyezett o-dibenzyl-benzol. A termelés az elméletinek alig 20%<sub>0</sub>-a.

<sup>1</sup> *Berichte* 27, 2296 (1894).

*Nitrobenzol és benzolsulfonsav-benzylester.*

Nitrobenzol és benzolsulfonsav-benzylester egymásra hatása pusztán csak polymerizált benzal-vegyülethez vezet. A nitrobenzol a benzal-gyökkel nem reagál. Egy kísérletnél, amelyhez dinitrobenzol tartalmú nitrobenzolt használtam, sikerült kristályos benzyl-dinitrobenzolt nyertem. Olvadás pontja 183—185°. Jól oldódik alkoholban, acetonban, benzolban. Vizes alkoholból centiméter hosszú vékony tűkben kristályosodik. E test szerkezete valószínűleg 3,5-dinitrodiphenylmethán.

3.985, 3.465 mg anyag: 0.3832 cm<sup>3</sup> N (19°, 717 m/m), 0.3391 cm<sup>3</sup> N (20°, 717 m/m).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> képletből számítva: N 10.85. Talált értékek 10.61, 10.76.

*Benzyl-phenol.*

50 g benzylestert és 150 g phenolt 3 órán át 150°-on melegítünk. A keletkezett benzolsulfonsavat vízzel kimossuk, a benzylezett phenolokat a fölös phenoltól 1 mm nyomás alatt frakcionált desztillációval elválasztjuk. 110—155 C° között mono-benzylphenolok (24.1 g), 155—190 C° között a dibenzylphenolok desztillálnak át (5.9 g). Az első frakcióból petrolaetherrel a para-származék kikristályosítható. Termelés 9,3 g. Olv. pont 83°. A petrolaetheres anyalúgból 11 g ortho-származékot nyertem, mely 303—307° között desztillált s amely hűtőkeverékben sem kristályosodott.

0.1109 anyag: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O képletből számítva: C 84.74, H 6.57. Talált értékek: C 84.82, H 6.51.

*4-Methoxy-diphenyl-methán.*

25 g benzylesterből és 100 cm<sup>3</sup> anisolból 15.3 g methoxy-diphenylmethánt nyertem (az elméletinek 77%<sub>0</sub>-a), mely 288—295° között forrt.

0.1214 g anyag: 0.3784 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O képletből számítva: C 84.86, H 7.12. Talált értékek: C 85.03, H 7.25.

*3-Benzyl-6-oxy-benzoosav-methylester.*

25 g benzylesterből és 50 cm<sup>3</sup> methylszalicylátból 13.5 g benzylszalicylsavmethylestert nyertem, amely 1 mm nyomás alatt 134°, 138°-on forr. Alkoholból vagy benzinből, hosszú, fényes tűkben kristályosodik. Olvadás pontja 79—80°.

0.2188 g anyag: 9.25 cm<sup>3</sup> n/10 nátronlúg.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> képletből számítva: szappanosítási szám 231.7. Talált érték: 237.2.

*3-Benzyl-6-oxy-benzoosav.*

2.42 g methylestert 15 cm<sup>3</sup> alkoholos lúggal elszappanosítottam. Az alkohol lehajtása után megsavanyításra a sav olajosan válik le, azonban csakhamar megszilárdul. Vizes alkoholból vagy benzinből

jól kristályosítható. Olvadáspontja 135—136° Ferrichloriddal ibolyáskék szineződést ad.

0.2320 g anyag:  $10.5 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$  nátronlúg.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  képletből számított savszám 245.9. Talált érték 254.

#### *a-Benzyl-fahéjsav.*

25 g benzylestert 46 g fahéjsav-aethylesterben oldva 130°-on tartottam fél óráig. A sulfonsav kimosása után 1 mm nyomás alatt frakcionáltam. A fölös fahéjsav-ester eltávolítása után 3 frakciót kaptam: 110—170° között 8,7 g olaj, 170—230° között 4,1 g alig folyó olaj, 230—280° között 3,9 g gyantaszerű anyag. A 110—170° frakcióból elszappanosítás után 3 g savat nyertem, amely benzolpetrolaetherből szintelen, fénylő tűkben kristályosodik. Olvadáspont 157—158°. Vizes-alkoholos permanganátot erőlyesen szintelenít. E sav azonos az *Ogialoro*<sup>1</sup> által más úton előállított  $\alpha$ -benzyl-fahéjsavval.

0.2484 g anyag:  $10.7 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$  nátronlúg.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  képletből számított savszám 235.6. Talált érték 241.7.

A 230—280° frakcióból elszappanosítás után 3.25 g amorf-savat nyertem, amely a legtöbb szerves oldószerben rendkívül könnyen oldódik. Olvadáspontja bizonytalan: 50—55° között. Alkalikus oldatban permanganátot erősen szintelenít. A nátriumsó vizes oldatából tömény nátronlúg a nátriumsót kocsonyás pelyhekben kicsapja. E sav összetétele szerint az  $\alpha$ ,  $\beta$ -dibenzyl-fahéjsav.

\*

#### **Einführung der Benzylgruppe in den Benzolkern mit Hilfe von Sulfonsäure-estern.**

Erschienen in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrgang 61. Seite 1609—1616, September 1928.

Z. Földi.

<sup>1</sup> Gazz. chim. Ital. 20, 163.

## **Az aciditás változása a kenyér eltartása közben.**

*Dr. Karácsonyi László-tól.*

Az aciditásnak a kenyér eltartása, az előregedés, közben való változását az eddig folytatott kutatások nem tisztázták kétséget kizáró módon, mert bár vannak adatok, melyek valószínűvé teszik, hogy az aciditás normális körülmények közt nem emelkedik, még lépten-nyomon, sőt éppen a közkézen forgó nagyobb munkákban mondhatni általánosan, az ellenkező nézetet részesítik előnyben.

A kenyér savanyú, kémhatását *Lehmann*<sup>1</sup> egyrészt szabad organikus savnak, másrészt a kelesztéskor képződött organikus sav és a lisztben praeexistált foszfátok cserebomlásából keletkezett savanyú káliumfoszfátnak tulajdonítja.

Az éterben oldható részben kimutatott: 1. illanó savakat, melyek közt a legfőbb szerepet az ecetsav játssza, nyomokban található hangyasav (esetleg aldehyd), míg vajsav jelenléte nem volt megállá-



pítható; 2. nem illanó, éterben és vízben oldható savat, mely tejsavnak bizonyult; 3. egy változó mennyiségben fellépő magasabb zsírsavat, mely nem illanó, vízben oldhatatlan, valószínűleg az olajsavhoz áll közel és lehet, hogy a liszt zsírjának bomlási terméke.

Az éterben oldhatatlan rész vízben legnagyobbbrészt oldódik; a foszforsav mennyisége és az oldat amfotér reakciója káliummonofoszfát jelenlétét bizonyítja.

Az éterrel és vízzel való kivonás után visszamaradó részlet gyenge savanyúságát nyilván fehérjék okozzák.

*Nessler*<sup>2</sup> kétszersült, fehér sütemény, tejes- és feketekenyér savtartalmának változását vizsgálta és mindenütt növekedést tapasztalt. A sav tartalom 5 nap alatt a három utóbbinál az eredetinek átlag kétszeresére, kétszersülnél már a harmadik napon hatszorosára emelkedett.

*Lehmann* első közleményében<sup>3</sup>, akkor még csak néhány kísérlet alapján kétségbevonta *Nessler* adatainak helyességét, később<sup>4</sup> részletesebben foglalkozván a kérdéssel, tényleg kimutatta, hogy üveg-edényben befedve tartott kenyér aciditása állandó marad, szabadon eltartott kenyér azonban szobahőmérsékleten lassabban, magasabb hőmérsékleten gyorsabban, a sav egy részét elveszíti.

*Barnard* és *Bishop*<sup>5</sup> a friss kenyér félig porózus, viaszos és paraffinpapírral való beburkolásának hatását vizsgálták és többek közt az aciditást is figyelemmel kísérték. A különböző fajú búza- és rozskenyerek savtartalma csekély ingadozásoktól eltekintve mind beburkolt, mind pedig be nem burkolt állapotban 6 nap alatt csaknem állandó maradt.

Ugyanők *White*<sup>6</sup> vizsgálatairól is említést tesznek, aki szintén azt találta, hogy a kenyér nem lesz savanyúbb akár beburkoljuk, akár nem. Csak a magasabb hőmérsékleten tartott beburkolt kenyér belsejében észlelt csekély aciditás-növekedést.

*Heiduschka* és *Deininger*<sup>7</sup> megállapították, hogy az aciditás eltartás közben nem növekedik, hanem inkább kis mértékben csökken. Az eddigi kutatók mindnyájan a „titrálható aciditás“-t határozták meg. Magam nem ezt a módszert követtem, hanem a hidrogén-koncentrációit mértem elektrometrikus úton, amely nagyobb érzékenységet és pontosságot ígér.

Néhány kolorimetrikus módszerrel ( $n/5$  káliumhydroftalát +  $n/5$  nátriumhydroxyd; indikátor metylvörös ( $\text{pH} = 4.0 - 6.4$ ) és Michaelis-féle p-nitrofenol „tartós sorozat“-tal ( $\text{pH} = 5.5 - 7.0$ ) folytatott tájékoztató kísérlet után a közölt kísérleteket, elektrometrikus úton végeztem.

A kenyér előregedését illető ilyen irányú kutatásokról tudomásom szerint eddig nem történt közlés.

A mérésekre Leeds & Northrup-féle (telített kalomel-elektródra kalibrált) potenciometert és galvanometert, hitelesített Weston-normálemet, áramforrásnak nagy kapacitású ólomakkumulátort alkalmaztam. Elektrodokul telített kalomel-elektrodot és Bailey-féle hidrogén-elektrodot használtam.

A hidrogént a legtisztább granulált zinkből kénsavval Kipp-féle készülékben fejlesztettem.

A vizsgálatokhoz a különböző lisztekből vízzel, sóval és élesztővel két egyenlő cipót süttettem, kihűlés után lemértem, az egyiket sértetlenül félretettem, a másiknak beléből 10—19 gr átlagmintát véve finoman szétesipkedtem, 100 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>-tól mentes deszt. vízzel rázókészüléken 30 percig erélyesen rázattam, 15 percig üleptettem s az extrakt tisztáját légmentesen bedugaszolt centrifugacsőben 3500 fordulattal 15 percig centrifugáltam. A centrifugált extraktal megtöltvén a Bailey-elektrodot, tisztított hydrogént vezettem be, bedugaszolva 3 percig ráztam és az egyensúly beállása után mértem.

A félretett kenyeret 48 óra múlva azonos módon dolgoztam fel, de a lemerésnél a súlyvesztéséget is tekintetbe vettem.

Az I. táblázat búza-, a II. rozskenyerekre vonatkozó kísérleteim eredményeit tünteti fel.

I. Táblázat.

Kísérlet	Liszt-szám	Friss		48 órás	
		pH	[H]	pH	[H]
1.	0s	5.81	0.16 × 10	5.83	0.14 × 10
2.	0s	5.91	0.13 × 10	5.92	0.12 × 10
3.	0g	5.87	0.14 × 10	5.94	0.12 × 10
4.	0g	5.89	0.13 × 10	5.95	0.11 × 10
5.	4	6.06	0.87 × 10	6.14	0.73 × 10
6.	4	6.04	0.91 × 10	6.09	0.82 × 10
7.	4	6.04	0.91 × 10	6.13	0.75 × 10
8.	4	6.09	0.82 × 10	6.14	0.73 × 10

II. Táblázat.

Kísérlet	Liszt-szám	Friss		48 órás	
		pH	[H]	pH	[H]
1.	0	6.20	0.63 × 10	6.28	0.53 × 10
2.	0	6.23	0.59 × 10	6.29	0.51 × 10
3.	0/I	6.30	0.50 × 10	6.36	0.44 × 10
4.	0/I	6.28	0.53 × 10	6.35	0.45 × 10

Tisztán látható, hogy a hydrogénionkoncentráció kivétel nélkül minden esetben csökkent. A csökkenés 0-ás búzalisztból készült kenyereknél minimális, a 4-esekből készületeknél és a rozskenyereknél már aránylag nagyobb mértékű.

Az aciditásnak eltartás közben olykor észlelt emelkedése mikroorganizmusok tevékenységére vezetendő vissza<sup>8</sup> és lehet, hogy részben ezzel magyarázhatók *Nessler* különös eredményei is.

## Irodalom.

1. *K. B. Lehmann*: Archiv Hyg. 19. 363—409. (1893.) és 44. 214—37 (1902.) — 2. *J. Nessler*: J. König: Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, 3. kiad. Bd. II. 615. (1893.) — 3—4. *Leckmann* loc. cit. — 5. *H. E. Barnard* und *H. E. Bishop*: J. Ind. Eng. Chem. 6. 736—46. (1914.) — 6. *White*: Special Bulletin Food Dept., Govt. Agric. Expt. Station, North Dakota, 1. 214. (1910.) — 7. *A. Heiduschka* und *J. Deininger*: Ztschr. Unters. Nahr. u. Genussmittel 40. 183. (1920.) — 8. L. pl. *Barnard-Bishop* loc. cit. 737.

\*

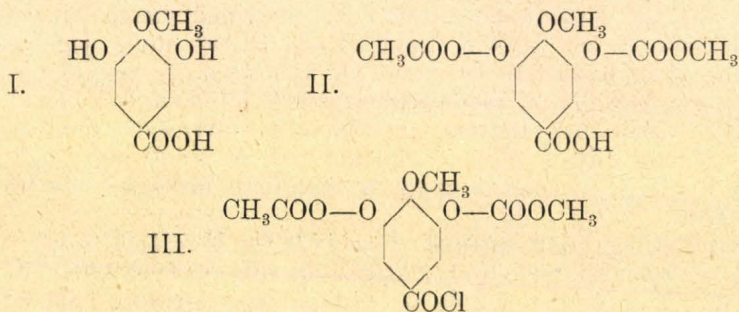
## Die Veränderung der Acidität beim Aufbewahren des Brotes.

Durch Messen der H-ionenkonzentration mit der elektrometrischen Methode wurde nachgewiesen, dass im Gegensatz zu der noch öfters vertretenen Ansicht bei normalem Aufbewahren die Acidität des Brotes nicht steigt, sondern in jedem Falle geringer wird. Dieser Rückgang der Acidität ist bei Roggenbrot und dunklerem Weizenbrot bemerkbarer, als bei weissem Weizenbrot.

Egy új gallusaldehyd szintézise.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

Hosszabb idő óta foglalkozom a pyrogallolból leszármaztatható érdekes gallusaldehydek szintézisével, amelyek különböző növényi anyagok szétbontásánál keletkeznek. Így az általam szintézis útján előállított trimethylgallusaldehydet<sup>2</sup> az elemicinnel ozonnal való elbontásakor észlelték. A dimethylpyrogallolnak kondenzációjakor me-oxalsavdiathylesterrel és ezt követő oxydációkor előálló syringaaldehydet<sup>3</sup> a syringin nevű glykosida oxydáció útján való szétbontásakor észlelték. Mindezen vegyületek anyatestét a gallusaldehydet,<sup>4</sup> *Rosenmund* saját módszere szerint a tricarbomethoxygallussavchloridnak katalitikus redukciója útján állította elő. Ismeretlen még eddig a 4-monomethyl gallusaldehyd. Szintézise céljából a 4-methylgallussavból (I) indultam ki, amely vegyületet *Herzig* és *Pollák* diazomethannak gallussavmethylesterre való hatásakor állították elő. A monomethylgallussav lúgos közegben chlorszénsavmethyl hatására



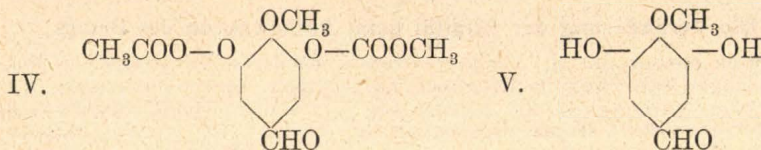
<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1928. október hó 30-án tartott ülésén.

<sup>2</sup> F. Mauthner: Ber. 41, 920 (1908).

<sup>3</sup> F. Mauthner: Ann. 395, 273 (1913).

<sup>4</sup> Rosenmund: Ber. 51, 584 (1918).

dicarbomethoxymonomethylgallussavá (II) alakul át. Phosphorpentachlorid segélyével e vegyületből a dicarbomethoxymonomethylgallussavchlorid képződik (III). E chlorid katalitikus redukeiójakor hidrogénáramban fémes palladium jelenlétében a dicarbomethoxymonomethylgallusaldehyddé (IV) alakul át. Híg nátronlúg hatására hidrogénáramban a dicarbomethoxyvegyület 4-monomethylgallusaldehyddé (V) szappanosodik el.



### Kísérleti rész.

#### 3,5-dicarbomethoxy 4-monomethylgallussav.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges 4-monomethylgallussavat kezdetben *Graebe* és *Martz* adatai szerint gallussavmethyl-esternek dimethylsulfattal való methylezése útján állítottam elő, az eljárást azonban az igen kis termelés miatt el kellett hagynom. Sokkal jobb eredményeket szolgáltatott a gallussavmethyl-esternek alkylációja diazomethan segélyével *Herzig* és *Pollák* adatai szerint. E módon előállított estert a további tisztítás céljából benzolból kristályosítjuk át. Ez esternek elszappanosítása útján híg nátronlúggal előálló savat vízből kristályosítjuk át és így a sav 241—242 C<sup>o</sup>on olvadt.

4.7 g monomethylgallussavat feloldottam 77 cm<sup>3</sup> n. nátronlúgban és hűtőkeverék segélyével az oldatot megfagyásig hűtöttem le. Ezután 15 perc alatt 4.7 g chlorszénsavas-methylt, három részletben adagoltam, folytonos erős rázás és jó hűtés közben. Hogy a vegyület carbomethoxylálása biztosan befejeződjön, még egyszer jó hűtés közben 12.8 cm<sup>3</sup> 2. n. natronlúgot, továbbá 2.4 g chlorszénsavas-methylt adtam hozzá és 15 percig erősen ráztam. Ezután 55 cm<sup>3</sup> 2. n. kénsavval az oldatot megsavanyítottam. Az edénynek üvegpálcikával való dörzsölésekor a sav rögtön megdermed. Rövid ideig jeges vízben való állás után leszűrtem és vízzel jól kimostam. A vegyületet kevés meleg acetoneban oldva, csontszénnel szintelenítettem és a beálló zavarosodásig vízzel elegyítettem, miáltal a kristályosodás megkezdődik.

4.055 mg anyag adott: 7.135 mg CO<sub>2</sub> és 1.540 mg CO<sub>2</sub>-t.

A C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>9</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 48.00%, H = 4.00%.

Kísérletileg talált értékek: C = 47.96%, H = 4.21%.

A vegyület szintelen tűkben kristályosodik, amelyek 120—121 C<sup>o</sup>-on olvadnak. A vegyület alkoholos oldata vaschloriddal nem ad színreakciót. A vegyület könnyen oldódik acetoneban és alkoholban.

#### 3,5-dicarbomethoxy 4-monomethylgallussavchlorid.

15 g finomra porított dicarbomethoxymonomethylgallussavat 50 cm<sup>3</sup> vízmentes chloroformmal leöntve, előbb hidegen 11.5 g porí-

tott phosphorpentachloridot adtam hozzá, majd 5 percig vízfürdőn melegítettem, miközben a frakcionáló lombik elvezető csövét a külső nedvesség behatolásának meggátolására chlorcalciumcsővel szereltem fel. Ezután az illó termékeket vákumban 40 C<sup>o</sup>-on eltávolítottam és a visszamaradó anyagot 300 cm<sup>3</sup> meleg ligroinból átkristályosítottam. A terméket rövid ideig jeges vízben hagytam állni, miáltal az kikristályosodik. Termelés 13·5 gr.

A chloridot ligroinból még egyszer kikristályosítottam, így szintelen tűkben válik ki, amelyek 58—59 C<sup>o</sup>-on olvadnak.

0·2105 g anyag adott: 0·0938 g Ag Cl-t.

A C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>Cl képlet alapján a számított érték: Cl = 11·14<sup>o</sup>/o.

Kísérletileg talált érték: Cl = 11·02<sup>o</sup>/o.

### 3,5-dicarbomethoxy 4-monomethylgallusaldehyd.

5 g chloridot feloldottam 15 cm<sup>3</sup> vízmentes toluolban, 2 g palladiumbaryumsulfat katalizátort adtam hozzá és 7 óra hosszat erős száraz hidrogénáramot vezettem a 110<sup>o</sup>-os reakcióelegyen keresztül. Ezután a katalizátort leszűrtem és meleg benzollal többször kimostam. Az egyesített oldatokat vákuumban 40 C<sup>o</sup>-on bepárologatva, a visszamaradó terméket ugyancsak vákumban kénsav felett szárítottam. Termelés 70<sup>o</sup>/o. A carbomethoxyszármazékot nem tisztítottam tovább, hanem az alábbi módon elszappanosítottam.

### 3,5-dioxy 4-methoxybenzaldehyd.

12·3 g dicarbomethoxymonomethylgallusaldehyd 100 cm<sup>3</sup> alkoholban való oldatát egy három nyílású Woulf-féle palackba öntöttem, melyből a levegőt hidrogénnel gondosan kiűztem. Az oldatot jeges vízzel hűtöttem és ekkor 86·5 cm<sup>3</sup> n. natronlúgot óvatosan hozzásepegtettem. A palackot közönséges hőmérsékleten egy óra hosszat állni hagytam, miközben folyton hidrogént vezettem át rajta. Ezután a reakcióelegyet hűtés közben 90 cm<sup>3</sup> 2. n. kénsavval elegyítettem és a folyadékot vákuumban 40 C<sup>o</sup>-on körülbelül fél térfogatára bepárologtattam. A kihűlt oldatot aetherrel többször kioldottam és az oldatot nátriumsulfattal szárítottam. Az oldószer lepárlása után visszamaradó olajszerű termék vákuumexsiccátorban mihamar megdermedt. További tisztítás céljából benzolból átkristályosítva, csontszénnel szintelenítettem. Termelés 6 g.

4·540 mg anyag adott: 9·471 mg CO<sub>2</sub> és 2·235 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 57·1<sup>o</sup>/o, H = 4·8<sup>o</sup>/o.

Kísérletileg talált értékek: C = 56·89<sup>o</sup>/o, H = 4·72<sup>o</sup>/o.

A 4-monomethylgallusaldehyd szintelen tűket képez, amelyek 139—140 C<sup>o</sup>-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik meleg benzolban, ellenben hidegben nehezebben. A termék könnyen oldódik alkoholban és aetherben.

Az aldehyd további jellemzése céljából még a paranitrophenylhydrazonját állítottam elő az alábbi módon.

1 g aldehydét feloldottam 20 cm<sup>3</sup> 50<sup>o</sup>/o-os ecetsavban és melegen 1 g p. nithrophenylhydrazin ecetsavas oldatát (20 cm<sup>3</sup> 50<sup>o</sup>/o-os) elegyít-

tettem hozzá. Rövid idő múlva a hidrazon kiváltott és további tisztítás céljából 50%-os ecetsavból kristályosítottam át.

3.655 mg anyag adott: 0.465 cm<sup>3</sup> nitrogént (727 mm, 19 C°).

A C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> képlet alapján a számított érték: N = 13.86%.

Kísérletileg talált érték: N = 14.05%.

A hidrazon vörös tűkben válik ki, amelyek 222—223 C°-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban és jégecetben. A vegyület nehezen oldódik meleg benzolban.

\*

### Die Synthese eines neuen Gallusaldehydes.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der vom Pyrogallol sich ableitenden interessanten Gallusaldehyde, die beim Abbau von verschiedenen Pflanzenstoffen erhalten wurden. So ist der von mir synthetisch dargestellte Trimethylgallusaldehyd beim Abbau des Elemicins nach der Ozonmethode erhalten worden. Aus dem Dimethylpyrogallol durch Kondensation mit Mesoxalsäurediäthylester und darauffolgender Oxydation entstehende Syringaaldehyd wurde bei der oxydativen Spaltung des Glukosids Syringin erhalten. Die Muttersubstanz aller dieser Verbindungen der Gallusaldehyd wurde von *Rosenmund* nach seiner Methode durch katalytische Reduktion des Tricarbomethoxygallussaurechlorids erhalten. Unbekannt ist noch der 4-Monomethylgallusaldehyd. Zu seiner Synthese ging ich von der 4-Methylgallussäure aus, eine Verbindung, die von *Herzig* und *Pollák* durch Einwirkung von Diazomethan auf Gallussäuremethylester erhalten wurde. Die Monomethylgallussäure geht in alkalischer Lösung durch Chlorkohlensäuremethylester in die Dicarbomethoxymonomethylgallussäure über. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht aus der letzten Verbindung das Chlorid der Dicarbomethoxymonomethylgallussäure. Bei der katalytischen Reduktion mittelst Palladium entsteht aus dem Chlorid der Dicarbomethoxymonomethylgallusaldehyd. Durch verdünnte Natronlauge im Wasserstoffstrom, wird die Dicarbomethoxyverbindung zum 4-Monomethylgallusaldehyd verseift. Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 119, 306 (1928).

F. Mauthner.

## A katalitikus hydrálás módszeréről.

Vrabély Verá-tól.\*

### Bevezetés.

A telítetlen szénvegyületek redukciója történhetik savanyú, vagy alkalikus közegben különböző redukálószerekkel, másrészt katalitikusan gerjesztett hidrogéngáz segítségével. Az első módszer csak bizonyos határokon belül alkalmazható, mivel a savanyú, vagy lúgos agenciák hatására gyakran átrendeződések következnek be.

A katalitikus hydrálás első kísérletei a XIX. század kezdetére nyúlnak vissza. *Döbereiner*<sup>1</sup> platina segítségével egyesített hidrogént és nitrogént ammoniává, *Debus*<sup>2</sup> 1863-ban redukálta a kéksavat methylaminná, *Wilde*<sup>3</sup> pedig aethylen- és acetylenből ugyanezen módszerrel methant készített.

\* A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>1</sup> J. W. *Döbereiner*, Schweiggers Journ. (3), 63, 232 (1831).

<sup>2</sup> A. 128, 200 (1863).

<sup>3</sup> B. 7, 352 (1874).

*Sabatier* és *Senderens*<sup>4</sup> próbálták meg legelőször katalizátorul nikkelt és egyéb fémekeket használni. Nikkel jelenlétében 160° és 300° között a naphtalinból tetrahydronaphtalin, nitrobenzoból anilin, phenolból cyclohexanol keletkezett, a nitrilek pedig aminokat adtak.

*Ipatiew*<sup>5</sup> sűrített hydrogennel magas hőmérsékleten vas, nikkel és aluminium jelenlétében redukált aldehideket és ketonokat. Ugyancsak ő vette észre, hogy katalitikus széteséseket fémoxydok is közvetítenek.<sup>6</sup> Nikkeloxyd jelenlétében 100—120 atm. nyomáson benzolt hexahydrobenzollá redukált. Ugyanezen katalizátorral aromás aminok is könnyen hydrálhatók.

A *Sabatier* és *Senderens* által kidolgozott nikkel-methodusnál az anyag gőzeinek és a hydrogennek keverékét izzó katalizátoron kellett átvezetni. Miután a magas hőmérséklet gyakran bomlást idézett elő, szükséges volt olyan eljárást keresni, melynél a hydrálás az anyag bomlása nélkül is keresztülvihető. E kérdést *Fokin*, *Willstätter*, *Paal* és *Skita* oldották meg.

*Fokin*<sup>7</sup> próbálkozott először redukciónal elektrolitikus úton és ez alkalommal vette észre nemcsak a hydrogennek, de az alkalmazott platinaelektrodoknak katalitikus hatását is. Később *Willstätter* és *E. W. Mayer*<sup>8</sup> kimutatja, hogy platina- vagy palladiumfekete alkalmazása esetén, aetheres oldatban már közönséges hőmérsékleten sikerül az olajsavból stearinsavat előállítani.

*Paal* és *Amberger*,<sup>9</sup> valamint *Gerum*<sup>10</sup>-nak sikerül platinafém jelenlétében közönséges hőmérsékleten a nitrobenzolt anilinné redukálni.

*Willstätter* és *Mayer*,<sup>11</sup> *Fokin* adatai alapján phytolt, cholesterint, benzooesavat és egyes telítetlen alkoholokat is redukáltak. Katalizátorul *Loew*<sup>12</sup> módszerével nyert platinafeketét szolgált. Az említett anyagok között több már közönséges hőmérsékleten illő, ezeknél tehát a *Sabatier* és *Senderens* által kidolgozott, továbbá *Ipatiew* által is alkalmazott nikkeles módszerrel való redukciónak lehetetlen lett volna.

1910-ben *Willstätter* és *Waser*<sup>13</sup> quantitative véghezviszik a cyclooctatetrán hydrálását is s praktikus leírását adják a katalitikus hydrálás módszerének, melyet *Willstätter* és *Hatt*,<sup>14</sup> *Willstätter* és *Heidelberger*,<sup>15</sup> *Willstätter* és *Waldschmidt-Leitz*,<sup>16</sup> továbbá *Willstätter*

<sup>4</sup> *P. Sabatier és J. B. Senderens*, C. r. 124, 616, 1358 (1897); 128, 1173 (1899); 130, 250, 1559, 1628, 1761 (1900); 131, 40, 187, 267 (1900); 132, 210, 566, 1254 (1901); 133, 321 (1901); 134, 514, 689, 1185 (1902); 135, 87, 225 (1902); 136, 738, 921, 983 (1903); 137, 301, 1025, (1903); 138, 457, 1257 (1904); 140, 482 (1905). — Bl. (3) 33, 1. — A. ch. (8) 4, 319 (1905).

<sup>5</sup> *W. Ipatiew*, B. 34, 596, 3579 (1901); 35, 1047, 1057 (1902); 36, 1990, 2003 (1903). — *W. I. és Leontowitsch*. B. 36, 2016 (1903). — *W. Ipatiew*, J. pr. (2) 67, 420. — C. 1904, II. 1020. — C. 1906, II. 86.

<sup>6</sup> *W. Ipatiew*, B. 40, 1281 (1907).

<sup>7</sup> C. 1906, II. 758; 1907, I. 324; 1907, II. 1324.

<sup>8</sup> B. 41, 1475 (1908).

<sup>9</sup> B. 33, 1406 (1905).

<sup>10</sup> B. 40, 2209 (1907).

<sup>11</sup> B. 41, 1475, 2199 (1908).

<sup>12</sup> B. 23, 289 (1890).

<sup>13</sup> B. 43, 1176 (1910).

<sup>14</sup> B. 45, 1471 (1912).

<sup>15</sup> B. 46, 517 (1913).

<sup>16</sup> B. 54, 113 (1921).

és *Seitz*<sup>17</sup> további kísérletei tökéletesítenek. Adataik szerint benzol, toluol, xylool, phenolok, anilin, benzoésav, phtalsav, naphtalin, platinafekete jelenlétében szobahőmérsékleten jól hydrálhatók.

*Paal* és *Gerum*,<sup>18</sup> később *Biilmann*,<sup>19</sup> továbbá *Liebermann*<sup>20</sup> platinafekete helyett palladiumfeketét próbáltak alkalmazni a redukciónál, de tapasztalataik szerint a hydrálás időtartama sokkal hosszabb volt. Ugyanerre az eredményre jutott *Fokin*<sup>21</sup> is. *Willstätter* és *Waldschmidt-Leitz*<sup>22</sup> kimutatják, hogy jól készített platina- és palladiumfekete között nincsen különbség. Teljesen oxygenmentes katalizátor azonban a hydrálásnál nem használható, de elegendő levegőn rázni, hogy erős aktivitást nyerjen.

*Paal* és *Gerum*,<sup>23</sup> *Roth*,<sup>24</sup> továbbá *Paal* és *Amberger*,<sup>25</sup> később *Skita*<sup>26</sup> próbáltak meg legelőször a hydrálásoknál finoman elosztott platinafémek helyett kolloid oldatokat használni. E módszer lényege az, hogy a redukálható anyag oldatát palladiumchlorür, vagy platinachlorid oldattal hozzák össze s kevés kolloid palladiumot, vagy platínát adnak hozzá, gummiarabicum,<sup>27</sup> vagy glutin,<sup>28</sup> mint védőkolloidok jelenlétében.

Legújában platinafém helyett platinaoxydot<sup>29</sup> is használnak a hydrálásoknál, továbbá igen gyakori a „kontakthordó” anyagok, főképen csontszén<sup>30</sup> és aszbeszt<sup>31</sup> alkalmazása. A katalizátort megfelelő közegben kicsapják a kontakthordó anyagra s a megszáritott präparatumot alkalmazzák a hydrálásnál.

Az irodalmi adatoknak fenti vázlatos ismertetése mutatja, hogy jelenleg három fő módszert alkalmaznak az irodalomban olefin- és acetylenkötések telítésére katalytikusan gerjesztett hydrogégáz segítségével:

katalytikus redukció	finoman elosztott platina-fémekkel
”	” kolloid
”	” „kontakthordó” anyagokra kicsapott platina-fémekkel.

A következőkben csakis a platinafekete-módszer kivételét fogom ismertetni éspedig nemcsak az irodalmi adatok alapján, hanem hozzá-

<sup>17</sup> B. 56, 1394 (1923).

<sup>18</sup> B. 40, 2209 (1907); 41, 805, 818, 2273 (1908).

<sup>19</sup> B. 42, 182, 1443 (1909).

<sup>20</sup> B. 42, 1027 (1909).

<sup>21</sup> C. 1906 II. 758; 1907 I. 152, 324; 1907 II. 1324; 1908 II. 1995; 1910 II 1743; 1912 II. 21.

<sup>22</sup> B. 54, 113 (1921).

<sup>23</sup> C. *Paal* és *J. Gerum*, B. 40, 2209 (1907); 41, 805, 818, 2273 (1908); 42, 1553 (1909).

<sup>24</sup> B. 41, 2282 (1908); 42, 1541 (1909).

<sup>25</sup> 37, 124 (1904); 38, 1388, 1394, 1398, 1406, 2414 (1905).

<sup>26</sup> B. 45, 3592 (1912); *Skita* és *Meyer*, B. 45, 3579, 3589 (1912); *Skita*, B. 48, 1486 (1915); *Skita* és *Brunner*, B. 49, 1597 (1916).

<sup>27</sup> *Skita*, B. 44, 2863 (1911).

<sup>28</sup> *Kelber* és *Schwarz*, B. 45, 1946 (1912).

<sup>29</sup> *G. S. Hiers* és *R. Adams*, B. 59, 162 (1926); *R. Khun* és *A. Winterstein* Helv. XI. 127, 136 (1928). — *P. Karrer* és *R. Widmer*, Helv. XI. 751 (1928).

<sup>30</sup> *Mannich* Ar. 253, 183 (1915); B. pharm. 26, 37 (1916); *Gadamer*, Ar. 255, 294 (1917); *Wienhaus* B. 53, 1658, 1664 (1920); *G. Fester* és *G. Brude*, B. 56, 2245 (1923); *R. Kuhn* és *A. Winsterstein*, Helv. XI. 136 (1928).

<sup>31</sup> *N. Zelinsky* és *P. Boisoff*, B. 57, 150 (1924).



fűzve mindazon tapasztalatokat, melyeket a pécsi Egyetem chemiai intézetében végzett kísérletek folyamán gyűjtöttünk.

### Kísérleti rész.

**I. Platinafekete készítése.**<sup>32</sup> Platinafeketét platinachloridból, illetve magából a fémből állítunk elő redukció útján, fölös formaldehddel, tömény lúg jelenlétében.

Gondosan megtisztított és kiizzított platinalemezt 2—3 mm-es lemezekre vágunk, majd királyvízzel leöntve, vízfürdőn 50<sup>o</sup>—60<sup>o</sup>-on melegítjük, míg az egész oldatba megy. A tiszta oldatot porcelláncsészében először koncentrált sósavval, majd vízzel többször bepároljuk, mindaddig, míg a kék lakmus már nem vörösödik meg a gőztérben. (Oldatban való kémlelés nem elégséges, mert a platinachlorid sósavval kristályosodik). Az utolsó bepárolgotatás addig tartson, míg az oldat szörpsűrűségű és a lehűtésnél megmerevedik.

A kristályos platinachloridot súlyával egyenlő mennyiségű vízben feloldjuk s magas, vastagfalú pohárban az alább megadott, szükséges mennyiségű formaldehddel elegyítve, folytonos kevergetés közben —10<sup>o</sup>-ra hűtjük le. Ezután a hűtőkeverékben tartott lúgot nagyon óvatosan, cseppenként adjuk a kevert oldathoz, igen ügyelve arra, hogy a hőmérséklet 0<sup>o</sup> fölé ne szálljon, mert ilyenkor a folyadék felhabzik, ami egyrészt csökkenti a katalizátor aktivitását, másrészt kolloid platina keletkezésére vezet. Ha a habzás mégis bekövetkeznék, addig nem szabad újabb lúgmennyiséget adni a reakciókeverékhez, míg a hőmérséklet legalább —5<sup>o</sup>-ra le nem szállt s a folyadék ismét vissza nem ment eredeti szintjére.

1 g platina (= 1,73 g platinachlorid) feldolgozásához szükséges 7.5 g kereskedésbeli, 40%<sup>o</sup>-os formaldehyd és 7.5 g vegytiszta natronlúg oldata 7.5 cm<sup>3</sup> vízben.

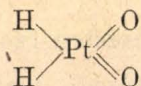
Miután a lemért mennyiségű lúgot bevittük, 1/2 óráig vízfürdőn, 50—60<sup>o</sup>-on tartjuk a folyadékot, folytonos kevergetés közben, ezután egy lehetőleg magas üvegdugós edénybe öntjük (15 g. platina feldolgozásánál 500 cm<sup>3</sup>-es rázóhenger elegendő). A ülepedett platinafeketét destillált vízzel többször (pl. hatszor) dekantálással mossuk, míg a chlorreakció eltűnt. A tökéletesen kimosott platinát Büchner-tölcsér és vízszivattyú segélyével gyorsan leszűrjük,<sup>33</sup> hogy lehetőleg rövid ideig érje levegő, majd előzőleg széndioxyddal kiöblített vacuumexicatorban kénsav felett megszáritjuk. Az exsiccator megnyitása nem levegővel, hanem szénsavval történjék, hogy a levegő hatása alatt a katalizátor felmelegedését elkerüljük, mert ez is az aktivitás rovására megy.

Fenti kísérleti körülmények között készített platinafekete beforasztott üvegben tartva, aktivitását hónapokig megőrzi, mindazonáltal kényes kísérleteknél ne használjunk 4 hétnél idősebb katalizátort.

<sup>32</sup> Willstätter és Hatt, B. 45, 1472 (1912); D. Jaquet, Ueber Hydrierung aromatischer Verb, mit Platin und Wasserstoff (1914); Willstätter és Bommer, B. 51, 770 (1918); Willstätter és Waldschmidt-Leitz, B. 54, 121 (1921).

<sup>33</sup> A szűrést legjobb úgy végezni, hogy a szűrőn levő platinát víz alatt tartjuk mindaddig, míg a hengerből az egészet át nem mostuk.

II. Aktiválás oxgyennel. *Willstätter*<sup>34</sup> a platina katalytikus hatását annak oxgyentartalmával magyarázza, mégpedig úgy, hogy



a hydrogenátvitelt egy platinsuperoxyd-hydridnek tulajdonítja, mely desoxydáció alkalmával katalizátor-hatását is elveszíti. *Willstätter* és *Seitz*<sup>35</sup> a naphtalin hydralása alkalmával kísérleteket végeztek különböző aktivitású platinával és oxgyentartalmú, valamint oxgyenmentes hydrogengázzal. Kísérleteik folyamán a következő eredményre jutottak: teljesen oxgyenmentes platina a hydralást nem katalizálja, oxgyenben szegény platinánál a hydralás hamar megáll, de levegőn való rázás után ismét tovább folytatható és végpontig vihető, oxgyenben gazdag, tehát megfelelően aktivált platinánál a hydralás simán végpontig jut és präparative tiszta végtermék keletkezik.

Amennyiben tehát a katalizátor esetleges desoxydációja következtében a hydralás megállna, ez esetben elegendő a katalizátor-szuszenziót levegőn rázni s a hydralás tovább folytatható.

III. Kontaktmérgek. Némely anyag jelenlétében a hydralás egyáltalában nem megy végbe, még aktiválás mellett sem. Ennek a már *Faraday*<sup>36</sup> által megfigyelt jelenségnek magyarázatát még ma nem tudjuk. *Bredig*<sup>37</sup> több munkájából kiderül, hogy a kontaktmérgek többé-kevésbé megegyeznek a fermentmérgekkel.

A platinafeketét a következő mérgek bénítják meg: szénkéneg, szénöxyd, arsen és kéksav.

*Willstätter* és *Hatt*<sup>38</sup> kimutatják, hogy thiophentartalmú benzolt nem lehet hydralni, minthogy már 1/100 mg thiophen jelenléte megmérgezi a platinát. A kénnel szemben való érzékenység szintén olyan nagy, hogy rosszul vulkanizált gummicső alkalmazása már megakaszthatja a hydralást.

A hydralás megakadása azonban nem mindig mérgezést jelent, hanem okozhatja ezt az aktivitás hiánya is. Ez esetben nagyobb mennyiségű katalizátor, vagy ismételt-aktiválás is segít.

Tekintettel tehát a fenti viszonyokra célszerű a kísérletekhez mindig vegytiszta anyagokat alkalmazni, mert eleve nem mindig világos, hogy milyen szennyezés befolyásolja hátrányosan a platinafekete működését.

<sup>34</sup> B. 54, 113 (1921).

<sup>35</sup> B. 56, 1394 (1923).

<sup>36</sup> Pogg. Ann. 33. — *Ostwalds Klassiker* 87, 30.

<sup>37</sup> *G. Bredig és R. Müller v. Berneck*, Ph. Ch. 31, 258 (1899); *G. Bredig és K. Ikeda*, Ph. Ch. 37, 1 (1901).

<sup>38</sup> B. 45, 1471 (1912).

(Folytatjuk.)

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1929. évi január hó 29-én tartott 233. ülése.

Az ülés egyetlen tárgya *Szebellédy László* dr. előadása volt az alkáli föld-fémeknek egymásmellett való meghatározásáról. (Megjelenik a Folyóiratban.)

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. 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 Kémiai 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 Kémiai 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 füzeteit is.

A Társulat ama tagjai számára, kik nem előfizetők a Kémiai Folyóiratnak, a könyv kedvezményes ára **12 pengő.** A bolti ár **18 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 meisseni  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

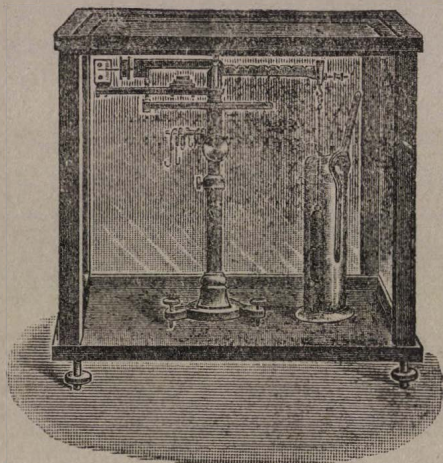
Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**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!

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 D O R O G (ESZTERGOM M.)

KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET

INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.

ALAPÍTVÁ 1822-BEN.

ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL

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

1929. MÁRCIUS

XXXV. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

BUDAPEST

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Köszegi Dénes</i> : A sulfat-ion térfogatos meghatározásának új módja	33
— Neue massanalytische Bestimmungsmethode des Sulfat-Ions	38
<i>Vrabély Vera</i> : A katalitikus hydrálás módszeréről	38
— Über die Methode der katalytischen Hydrierung	43
<i>Dr. Szaffka Tihamér</i> : A vasnak aethylaetherrel való quantitativ meghatározása	44
Jelentés a szakosztály 234. üléséről	32

### 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 kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés 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 c. ny. rk. 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-**

**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 rövidegességgel 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.

SCHÉITZ 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

XXXV. KÖTET.

1929. MÁRCIUS

3. FÜZET.

## A sulfat-ion térfogatós meghatározásának új módja.<sup>1</sup>

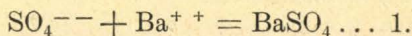
*Kőszegi Dénes-től.*

A sulfat-ion quantitativ meghatározása talán egyike a leggyakrabban előforduló analitikai műveleteknek s így régi szükséglete az analitikai praxisnak egy olyan térfogatós módszer, amely a gravimetrikus eljárást nélkülözhetővé teszi. Az erre irányuló törekvések is meglehetősen régiek és állandóan meg-megújulnak anélkül azonban, hogy teljes sikerre vezettek volna, amit nem is csodálhatunk ha figyelembe vesszük, hogy a baryumsulfat alakjában való gravimetrikus meghatározás pontosság és általános alkalmazhatóság tekintetében az egész analitikai chemia legideálisabb módszere. Minden analitikus ismeri azonban azt a hátrányát, hogy sok esetben, különösen ha a lecsapás nem kellő gondossággal történt, a  $\text{BaSO}_4$  rendkívüli rosszul szűrhető, ami különösen olyan laboratóriumokban, ahol sok és gyakori sulfat meghatározást kell gyorsan végezni, erősen próbára teszi az analitikus türelmét.

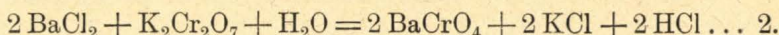
Az itt ismertetendő térfogatós módszerrel — amint a következőkben látni fogjuk — épen a gyorsaság és pontosság, de különösen a széleskörű alkalmazhatóság tekintetében sikerült az egyéb térfogatós módszereket felülmulni. Jóllehet a gravimetrikus módszert ez sem pótolhatja minden esetben, mindazonáltal a gyakorlatban, különösen a technikai analizisek igen változatos fajainál akadálytalanul használható.

Mielőtt a módszer ismertetéséhez fognék, egypár ismert analitikai tényt kell előrebocsátanom.

A sulfat-ionnak baryum-ionnal való lecsapása:

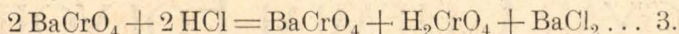


közvetlenül nem használható fel térfogatós meghatározásra, mert a baryum-ion fölöslegbe jutását nem tudjuk jelezni. A baryum-ion azonban  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -al a következőképen reagál:

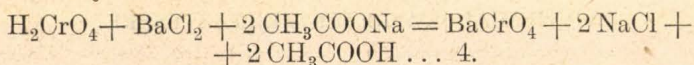


az itt keletkezett 2 mol. sósav oldólag hat és az egyik  $\text{BaCrO}_4$  molekulát feloldja:

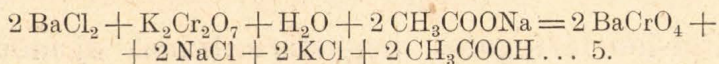
<sup>1</sup> Készült a M. kir. Ferenc József Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: *Dr. Széki Tibor* egyetemi ny. r. tanár.



ha azonban a sósavat natriumacetáttal megkötjük a baryumchromát kicsapódása teljessé válik:



A három egyenletet összevonva, a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hatását a Ba-ra natriumacetát jelenlétében a következőkép tüntethetjük fel:

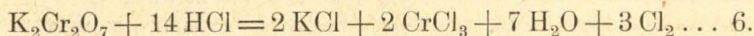


A baryum tehát meghatározható térfogatosan, mert a fölöslegben vett  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  jodometrikusan megtitrálható.

A  $\text{BaCrO}_4$  vízben való oldhatósága 1 : 265.000, vagyis 0.001 gr 265 ccm vízben oldódik. Már ez a körülmény is lehetővé teszi a reakció quantitativ felhasználását minden korrekció nélkül, de bichromát ionok és fölös natriumacetat jelenléte még jobban leszállítja az oldhatóságát.

Ez a reakció a baryumra speciális: sem a Ca sem a Sr nem reagálnak ilyen értelemben a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -al.

Ha most az 1. és 5. reakciót összekapcsoljuk, olyan expedienshez jutunk, amely a  $\text{SO}_4$ -ion térfogatosságot is lehetővé teszi. A gondolatmenet tehát egyszerűen a következő: Ismert mennyiségű fölös 0.1-n-BaCl<sub>2</sub>-al lecsapjuk a sulfátot, a BaCl<sub>2</sub> fölöslegét pedig 0.1-n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -al határozzuk meg a



egyenlet alapján.

Mint hogy a  $\text{BaSO}_4$  csak igen lassan alakul át chromát-, illetve bichromát-ionok hatására baryumchromáttá,<sup>1</sup> lehetővé válik a meghatározást teljesen leegyszerűsíteni olyan formán, hogy a Ba SO<sub>4</sub> csapadék leszűrése nélkül csapjuk le a fölös BaCl<sub>2</sub>-ot.

Az eljárás alkalmazhatósága szempontjából igen előnyös, hogy a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sem a Ca sem a Sr-al nem reagál, tehát a  $\text{SO}_4$  meghatározása elvben ezek jelenlétében is lehetővé válik.<sup>2</sup>

A meghatározáshoz szükségünk van:

0.1-n-BaCl<sub>2</sub> oldatra,

0.1-n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oldatra és

0.1-n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldatra és a következőképen hajtjuk végre:

<sup>1</sup> Kothoff: Massanalyse II. 401.

<sup>2</sup> Ezt az összefüggést már Soltsien (Beckurts quant. Analyse 3, 917.) felhasználta a baryum-, illetve a  $\text{SO}_4$ -ion térfogatosságot meghatározására olyan módon, hogy a baryumchloridot, illetve annak fölöslegét  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -al titrálja hämatoxylin indikátor jelenlétében. Mint hogy a hämatoxylin nehéz fémek jelenlétében a lakk képződés miatt felmondja a szolgálatot H. Roth (Zeitschr. f. angew. Chemie 39. 1599—1601. 1926.) p<sub>1</sub>-p<sub>2</sub>-diamidodiphenylaminnal helyettesítette. A titrálást NH<sub>4</sub>OH-val lúgosított közegben kell végezni úgy, hogy a csapadékos folyadékhoz cseppenként keverés közben adjuk a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ot s megvárva a csapadék leülepedését, az indikátorral átitatott szűrőpapír-csikon cseppentő póbával reagálunk. Ez természetesen rendkívül kényelmetlenné és hosszadalmassá teszi az eljárást.



A vízben oldott anyagot, mely lehetőleg ne fogyasszon 20—25 cm<sup>3</sup>-nél több 0·1-n-BaCl<sub>2</sub>-ot (0·1 g SO<sub>4</sub>) egy 200 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba visszük. A savanyú vagy neutrális oldatot minden további nélkül használjuk, a lúgos vagy carbonatos oldatot igen gyengén megsavanyítjuk sósavval és forrásig felmelegítjük. Most addig adunk hozzá apránként a bürettába töltött 0·1-n-BaCl<sub>2</sub>-ból, míg csapadék már nem keletkezik s ezen felül 4—5 cm<sup>3</sup> BaCl<sub>2</sub> fölöslegben van. A csapadékos folyadékot ezután még kb. 5 percig forraljuk, majd 5—6 g kryst. nátriumacetátot adva hozzá fölös (célszerűen 20—25 cm<sup>3</sup>) 0·1-n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-al lecsapjuk a változatlanul maradt BaCl<sub>2</sub>-ból a Ba-ot. A mérőlombikban levő csapadékos folyadékot most a vízvezetéki csap alatt lehűtjük és a jelleg feltöltve száraz szűrőn, száraz lombikba szűrjük. A szüredékből 100 cm<sup>3</sup>-t lemérünk s kb. 1 g KJ-ot adva hozzá 10 cm<sup>3</sup> conc. sósavval megsavanyítjuk s a kivárott jódott 0·1-n-natriumhiosulfáttal megtitráljuk.

A SO<sub>4</sub> mennyiségének kiszámításánál figyelembe kell venni, hogy míg a jodometrikus titrálásnál a K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 molekulája 6 e. értéksúlyt reprezentál, addig a BaCl<sub>2</sub>-ból az 5. egyenlet szerint 4 egyenértéksúlynyit csap le, tehát a 0·1-n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-nak azt a mennyiségét, amely a fölös BaCl<sub>2</sub> lecsapására használdott el 0·666 faktorial meg kell szoroznunk ( $6 \text{ cm}^3 : 4 \text{ cm}^3 = 1 \text{ cm}^3 : x \text{ cm}^3$ ) s az így kapott mennyiséget vonjuk le a hozzáadott 0·1-n-BaCl<sub>2</sub> köbcentimétereinek számából. A differencia adja a SO<sub>4</sub> leválasztására tényleg elhasznált 0·1-n-BaCl<sub>2</sub> mennyiségét, melynek 1 cm<sup>3</sup>-e 0·0048 g SO<sub>4</sub>-nak felel meg.

Példa: (l. táblázat 1. sz.) 25·0 cm<sup>3</sup> híg kénsavat mértünk le egy 200 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, 30 cm<sup>3</sup> 0·1-n-BaCl<sub>2</sub>-ot és 20 cm<sup>3</sup> 0·1-n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-ot adtunk hozzá. A szűrlet 100 cm<sup>3</sup>-e 5·87 cm<sup>3</sup> n/10 thiosulfátot fogyasztott. Az egész folyadékban levő fölös 0·1-n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mennyisége tehát 11·74 cm<sup>3</sup>; eszerint a változatlan 0·1-n BaCl<sub>2</sub> lecsapására 20·00 — 11·74 = 8·26 cm<sup>3</sup> 0·1-n K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> használdott el. E mennyiséget szorozzuk a fent említett 0·666 faktorial, eredményül 5·50 cm<sup>3</sup>-t kapunk. Ez a változatlanul maradt 0·1-n-BaCl<sub>2</sub> mennyisége. A SO<sub>4</sub> lecsapására, tehát 30·00 — 5·50 = 24·50 cm<sup>3</sup> 0·1-n BaCl<sub>2</sub> fogyott el. SO<sub>4</sub> = 24·50 · 0·0048 = 0·1176 gr.

E szerint a következő formula adja a SO<sub>4</sub> mennyiségét gr-okban:  $SO_4 = [b - (c-t) \cdot 0\cdot666] \cdot 0\cdot0048$ , hol b = a lemért 0·1-n-BaCl<sub>2</sub>, c = a hozzáadott 0·1-n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, t pedig a 200 cm<sup>3</sup> szüredékre felhasznált 0·1-n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mennyisége cm<sup>3</sup>-ekben.

Az ily módon végrehajtott meghatározás 25—30 perc alatt befejezhető és annyira pontos értékeket ad, hogy az ellenőrző gravimetrikus adatoktól csak a 4. tizedesben mutatkozik eltérés. Ennyi különbség pedig két gravimetrikus meghatározás között is felmerül.

Az alábbi táblázatban közlöm a módszer használhatóságának igazolására végzett meghatározások adatait.

Az 1. és 2. sz. kísérletek tiszta kénsavval történtek. A 3—6. sz. meghatározások célja volt kimutatni, hogy a Ca jelenléte — mely kationnal leggyakrabban kell számolnunk a gyakorlatban — mennyire befolyásolja az eredmények pontosságát. A 3. és 4. sz. meghatározások szerint a 0·01-n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldat 1 literében 1 g CaCl<sub>2</sub>, illetve 2 g

Szám	A vizsgált anyag megnevezése	Lemért anyag	Gravi- metr. SO <sub>4</sub> gr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -os módszer			BaCrO <sub>4</sub> -pépes módszer		
				Elhasznált 0·1-n-BaCl <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	Talált SO <sub>4</sub> gr	Különbség a gravimetr.- tól gr	Elhasznált 0·1-n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Talált SO <sub>4</sub> gr	Különbség a gravimetr.- tól gr
1.	0·1-n-kénsav	25 ccm	0·1173	24·50	0·1176	+ 0·0003	37·60	0·1203	+ 0·0040
				24·50	0·1176	+ 0·0003	37·40	0·1196	+ 0·0023
2.	0·01-n-kénsav	50 ccm	0·0235	4·97	0·0238	+ 0·0003	7·55	0·0242	+ 0·0007
				5·04	0·0242	+ 0·0007	7·45	0·0238	+ 0·0003
3.	0·01-n-kénsav + CaCl <sub>2</sub> (1 l-ben 1·0 gr CaCl <sub>2</sub> )	50 ccm	0·0235	4·84	0·0232	- 0·0003	7·55	0·0242	+ 0·0007
				4·90	0·0235	+ 0·0000	7·45	0·0238	+ 0·0003
4.	0·01-n-kénsav + CaCl <sub>2</sub> (1 l-ben 2·0 gr CaCl <sub>2</sub> )	50 ccm	0·0235	4·84	0·0232	- 0·0003	7·36	0·0236	+ 0·0001
				4·84	0·0232	- 0·0003	7·46	0·0239	+ 0·0004
5.	Sulfátos és Ca-ot tartal- mazó kútvíz	20 ccm	0·1085	21·54	0·1034	- 0·0051	33·30	0·1066	- 0·0019
				21·61	0·1037	- 0·0048	33·20	0·1062	- 0·0023
6.	u. a.	5 ccm	0·0271	5·67	0·0272	+ 0·0001			
				5·54	0·0266	- 0·0005			
7.	Karlsbadi só	0·2000 gr	0·0568	11·81	0·0567	- 0·0001	17·40	0·0557	- 0·0011
				11·88	0·0569	+ 0·0001	17·30	0·0554	- 0·0014
8.	Pyrit	0·0475 gr	0·0489	10·36	0·0497	- 0·0008			
				10·33	0·0496	- 0·0007			
9.	Aluminiumsulfat (vízmentes)	0·1140 gr	0·0776	16·08	0·0772	- 0·0004			
				16·08	0·0772	- 0·0004			
10.	0·1-n-kénsav + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 l-ben 10 gr Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	25 ccm	0·1173	24·40	0·1171	- 0·0002			

$\text{CaCl}_2$  semmi befolyással sincs a kapott  $\text{SO}_4$  mennyiségére. Az 5. és 6. sz. meghatározások erősen sulfátos kútvízre vonatkoznak. Az első esetben igen alacsony  $\text{SO}_4$  értéket kaptam, ellenben a második esetben, amikor kevesebb vízből indultam ki, szóval a 200 ccm-re felhígított oldat a  $\text{SO}_4$ -ra nézve hígabb lett, itt is a gravimetrikussal egyező értékekhez jutottam.

*Kísérleteim eredményeképpen sikerült megállapítanom, hogy a módszer Ca jelenlétében is használható ha a meghatározáshoz lemért anyagmennyiségben a  $\text{SO}_4$  nem haladja meg a 0.05 g-ot.*

Súlyt helyezve arra, hogy a módszer előnyét a már eddig ismert térfogatós módszerekkel szemben is igazoljam, a hozzá gyorsaság és hasonlóság tekintetében legközelebb álló *Andrews-féle*  $\text{BaCrO}_4$ -os módszerrel is végeztem összehasonlító meghatározásokat, még pedig úgy, amint azt többek nyomán legutóbb *Kolthoff* tökéletesítette.<sup>1</sup> *Kolthoff* a *Bruhns-féle* baryumchromát pépet használja a  $\text{SO}_4$  meghatározásra. Savanyú közegben főzi fölös  $\text{BaCrO}_4$ -al a sulfátot amikor az  $\text{BaSO}_4$  alakjában leválik, majd a folyadékot ammoniával lúgosítva szűri s az  $\text{SO}_4$ -el egyenértékű felszabadult chromsavat titrálja, jodometrikusan.

1. és 7. sz. meghatározásaimból kitűnik, hogy a chromatpépes módszer tiszta kénsav és alkalisulfátok esetében nem éri el pontosság tekintetében a bichromátos módszert. Ca jelenlétében az itt szereplő példákban jó eredményeket szolgáltatott, ami arra vezethető vissza, hogy — miként erről már *Kolthoff* maga is említést tesz — a Ca jelenléte általában alacsonyabb sulfát értékekre vezet s ez kiegyenlítheti azt a hibát, amely a Ca nélküli meghatározásoknál  $\text{SO}_4$  többletben jelentkezik (l. 1. sz.)

Legfontosabb előnye az eljárásnak, hogy aluminium és vas jelenlétében is használható, amely esetben a chromát-pépes módszer felmondja a szolgálatot. *Kolthoff* (loc. cit.) vizsgálatai szerint ugyanis az ammoniával történő lúgosításkor a nehéz fémek kicsapódó oxyhidrátjai chromsavat ragadnak magukkal, ami sok esetben 10<sup>0</sup>/o-al csökkentette a talált  $\text{SO}_4$  mennyiségét. Ezzel szemben az én aluminium és vas jelenlétében kapott eredményeim (l. táblázat 8. és 9. sz.) teljesen pontosak, illetve a gravimetrikus értékkel megegyezők. Az eljárás azonban vas jelenlétében módosul. Első sorban is kis fölöslegben alkalmazott ammoniumcarbonátmenetes ammoniumhydroxyddal lecsapjuk a vasat, majd a forró csapadékos folyadékhoz — tehát lúgos közegben — hozzáadjuk a 0.1-n- $\text{BaCl}_2$ -ot, 5 percig forraljuk és a továbbiakban az eredeti előírás szerint járunk el. A ferrihydroxyd jelenléte nem zavar s miután a baryumchlorid és kaliumbichromát hozzáadása előtt csapódott le, egyik vegyületből sem ragadhat magával.

*A módszert phosphorsav jelenlétében is lehet alkalmazni.* A phosphor tudvalevőleg neutrális vagy lúgos közegben baryumchloriddal csapadékot ad s így sem a szabad kénsav és alkalisulfátoknál követett eljárás nem alkalmazható — ahol csak egy kevés ecetsav van az oldatunkban — sem pedig a vas esetére kidolgozott

<sup>1</sup> Kolthoff: Die Massanalyse II. 403.

eljárás, amikor a közeg épenséggel lúgos. Úgy kell tehát eljárni, hogy a phosphorsavat előbb magnesiámmixturával leválasztjuk s aztán anélkül, hogy a csapadékot szűrnénk, a vas jelenlétében alkalmazott előírást követjük. Mindvégig hidegen dolgozunk.

Föltétele az eljárásnak, hogy ammoniumcarbonátmentes magnesiámmixturát alkalmazzunk a phosphorsav leválasztására. Legcélszerűbb evégből frissen, tiszta ammoniumhydroxyddal készíteni.

\*

### Neue massanalytische Bestimmungsmethode des Sulfat-Ions.

Das Prinzip der Methode kann kurz folgenderweise geschildert werden: man verwendet zur Abscheidung des Sulfats einen Überschuss einer 0,1-n-Bariumchlorid Lösung; dieser Überschuss an Barium-Ionen wird mit einer überschüssigen 0,1-n-Kaliumbichromat Lösung als unlösliches Bariumchromat gefällt und die Menge des unverbrauchten Kaliumbichromats auf jodometrischem Wege ermittelt. Hierbei verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: die heisse Lösung der zur Bestimmung herangezogenen Substanz wird in einem 200 ccm-Messkolben zuerst mit einer überschüssigen 0,1-n-Bariumchlorid Lösung, dann — ohne den Niederschlag zu filtrieren — mit 5–6 g Natriumacetat, und schliesslich mit einer überschüssigen 0,1-n-Kaliumbichromat Lösung versetzt; jetzt kühlt man den Kolben mit fließendem Wasser ab, ergänzt den Kolbeninhalt mit Wasser bis zur Marke, filtriert durch einen trockenen Faltenfilter und bestimmt in 100 ccm des Filtrats das unverbrauchte Kaliumbichromat auf jodometrischem Wege. Zur Berechnung der Analyse bedient man sich folgender Formel:

$$\text{SO}_4 = [b - (c - t) 0,666] 0,0048 \text{ g}$$

Hier bedeuten: „b“ die Kubikcentimeterzahl der 0,1-n-Bariumchlorid Lösung, „c“ die Kubikcentimeterzahl der Kaliumbichromat Lösung und „t“ die Kubikcentimeterzahl der verbrauchten 0,1-n-Natriumthiosulfat Lösung auf 200 ccm Filtrat berechnet.

Die Methode ist auch in Gegenwart von Ca-, Al-, Fe- und PO<sub>4</sub>-Ionen anwendbar. In Anwesenheit von Ca-Ionen darf die Menge des Sulfats nicht grösser, als 0,05 g sein. In Anwesenheit von Fe-Ionen müssen diese zuerst mit Ammoniumhydroxyd als Ferrihydroxyd abgeschieden werden; die 0,1-n-Lösungen des Bariumchlorids und Kaliumbichromats werden erst danach zur, den Niederschlag enthaltenden Lösung gegeben. In Gegenwart von Phosphorsäure wird zuerst diese mit einer carbonatfreien Magnesiámmixtur abgeschieden und danach, wie bei Eisen angegeben, weiter gearbeitet.

D. Kőszegi.

## A katalitikus hydrálás módszeréről.

Vrabély Verá-tól.

(Folytatás.)

**IV. Oldószerek.** Az oldószert megválasztása nagy befolyással van a hydrálás menetére. Az eddig kipróbált oldószerek közül, kivétel nélkül mindig a jégecet volt a legjobb. Másodsorban szóba jöhet: alkohol, aether, chloroform, aceton,<sup>39</sup> cyclohexan, hexahydrotoluol.

Az oldószerek alkalmazásánál azonban figyelemmel kell lennünk a következőkre: Az alkoholt platina jelenlétében oxydálja a levegő aldehyddé. Ugyanis ha platinát alkohollal leöntünk, az hirtelen fölizzik és erős aldehydszag érezhető. E jelenség a katalizátor gyöngülését, esetleg teljes desaktiválódását vonja maga után, amit elkerülhetünk,

<sup>39</sup> Fr. Straus és H. Grindel, A. 439, 276 (1924).

ha szénsavárammal kizárjuk a levegőt, mindannyiszor, amidőn a platina alkohollal kerül érintkezésbe. Cyclohexan és hexahydrotoluol, melyek tudvalevőleg benzolból, illetőleg toluolból készülnek, tartalmazhatnak hidrogent fogyasztó tisztátalanságokat, melyek a hidrálásnál hibát okozhatnak.

E körülményekre való tekintettel ajánlatos a hidrálásnál vegytiszta oldószereket használni és az alább leírandó készülékben ellenőrizni, hogy hidrogent fogyasztanak-e.

A közönséges oldószerek közül benzol, toluol teljesen elvetendő, mert maguk is megkötnék hidrogént; szénkéneg, széntetrachlorid antikatalitikus hatásuk miatt szintén nem használhatók.

Az összes oldószereknél (legkevésbé azonban a jégecetnél), számolnunk kell még két zavaró tényezővel, nevezetesen az oldószert, továbbá a katalyzátor hidrogén-abszorpciójával.

Néhány oldószert H-abszorpcióját az alábbi táblázatban közli *Just*.<sup>40</sup>

	$l_{25}$	$l_{20}$
Amylalkohol	0.03708	0.03533
Jégecet	0.06330	0.06172
Benzol	0.07500	0.07071
Toluol	0.08742	0.08384
Xylol	0.08185	0.07834
Aethylalkohol (99.8%)	0.08935	0.08620
Chloroform	nem constans mérhető mennyiségben	

E számok tulajdonképen nem nagyok, de tekintetbe kell vennünk azt, hogy az elhasznált hidrogén-térfogatban — különösen, ha nagyon kevés anyagot mértünk le — pl. 10 cm<sup>3</sup> hiba már számbajöhet.

Fenti körülmények szemelőttartásával nemcsak oldatok, de szuszpenziók is simán hidrálhatók, különösen akkor, ha a hidrált termék az alkalmazott oldószertben jól oldódik. Ilyenkor ugyanis a hidrálás folyamán a szuszpenzió fokozatosan kitisztul s a hidrálás végén teljesen tiszta oldatot kapunk.

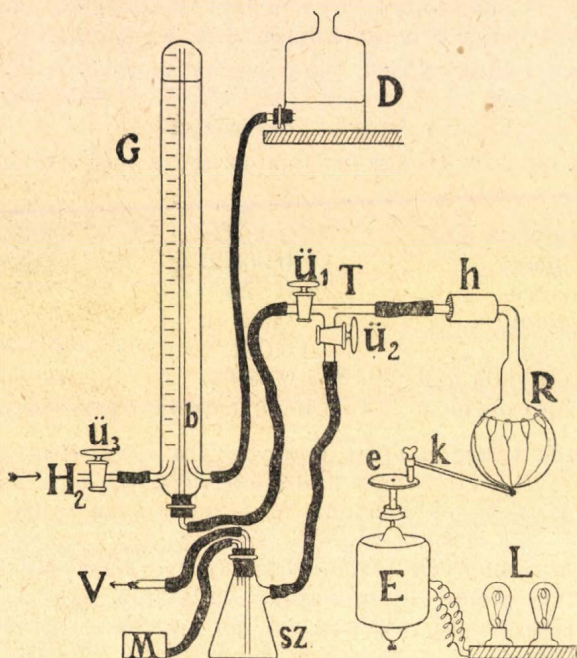
Az alább ismertetendő készülék *szobahőmérsékleten* való redukciókra alkalmas. Alacsonyabb, vagy magasabb hőmérsékletek külön berendezést igényelnek.

**V. Kísérleti berendezés.** A kísérleti berendezést az 1. ábra szemlélteti. A hidrálás rázókörtében (R) megy végbe. Ez egy vastagfalú gömbloblik (kihúzott és meghajlított nyakkal), melyet drótfonat segítségével elektromos motorra (E) szerelt excenter (e) karjához (k) erősítünk. A körte nyaka 4—5 cm hosszú és 3—4 cm külső átmérőjű puhafahengeren (h) át, T-cső (T) és vakuumgummi közvetítésével a gázbürettához (G) vezet. A T-cső két üvegesappal (ü<sub>1</sub> és ü<sub>2</sub>) van ellátva; az ü<sub>1</sub>-csap egyrészt a körtével, másfelől a gázbüretta bevezetőcsövével (b) áll összeköttetésben; ü<sub>2</sub> a vízszivattyúhoz (v), illetve a manométerhez (M) vezet. A csap és manométer közé szívópalackot (sz) iktatunk be.

<sup>40</sup> Ztschr. phys. Chem. 37, 359 (1901).

A gázbürettába<sup>41</sup> gummidugón át vezet a kb. 7 mm átmérőjű bevezetőcső (b). A bürettába két oldalcső van forrasztva, melyek közül a csapos (ü<sub>3</sub>) a hidrogénfejlesztővel, a másik pedig a víztartállyal (D) áll összeköttetésben.

Az utóbbi nagyobb Deville-palack, melynek térfogata másfélszer akkora, mint a bürettáé. Zárófolyadékul kifőzött desztillált vizet használunk, melyen 1—2 mm vastag paraffinolaj-réteg úszik<sup>42</sup>. A víztartályt és a gázbüretta oldalcsövét összekötő gummicsőre szorítócsavart teszünk.



1. ábra. — Kísérleti berendezés a katalytikus hidráláshoz.

A Kipp-készülékben fejlesztett hidrogén 3 mosópalackon át halad a bürettához (2 *n*-nátronlúg, permanganat és ezüstnitrát). E mosófolyadékokat minden második kísérlet után újítsuk meg.

A rázókörte és gázbüretta nagysága az alkalmazott anyag mennyiségétől függ. A körtét úgy kell megválasztani, hogy a folyadék térfogata legfeljebb a felét foglalja el. A gázbürettában pedig a hidrálás befejezése után még legalább 100 cm<sup>3</sup> hidrogénnek kell maradnia, nehogy a zárófolyadék valamely előre nem látható rázkódás következtében az anyaghoz kerülhessen.

<sup>41</sup> A gázbüretta a készülék összeállítása előtt kalibrálandó, továbbá megméréndő a b-cső térfogata is.

<sup>42</sup> A víztartályt minden újratöltése alkalmával a kifőzött és lehült vizet hidrogénnel telítjük.

## VI. Eljárás a hydrálásnál. A hydrálás menetének főbb lépései:

- a) A levegő kiűzése a készülékből.
- b) A katalizátor és oldószer betöltése, a gázbüretta és rázókörte megtöltése és az oldószer telítése hidrogénnel.
- c) Az oldat elkészítése és betöltése.
- d) Hydrálás.
- e) Befejező műveletek.

a) A rázókörtét eltávolítjuk, ezután D-t állványáról leemelve s  $\bar{u}_3$ -nál mélyebben tartva, megnyitjuk az  $\bar{u}_3$  és  $\bar{u}_1$  csapokat ( $\bar{u}_2$  zárva) s az egész rendszeren keresztül 15 percig meglehetősen élénk hidrogénáramot vezetünk át, hogy a levegőt tökéletesen kiűzzük; most  $\bar{u}_3$  és  $\bar{u}_1$ -et elzárjuk.

b) E művelet alatt lemérjük a redukcióhoz szükséges katalizátort<sup>43</sup> és oldószert.<sup>44</sup> A katalizátort kartonlap segítségével betöltjük a száraz rázókörtébe, majd pipettával ráengedjük az oldószert. A körtének fahengerbe kerülő részét enyhén bezsírozzuk s az egészet T-hez kapcsoljuk. Miután meggyőződünk arról, hogy  $\bar{u}_1$  zárva és  $\bar{u}_2$  nyitva van, megindítjuk a vízszivattyút s ezáltal a körtéből a levegőt kiszívjuk. Ha a manométer 20—30 mm-es nyomást mutat,  $\bar{u}_2$  elzárása után D-t ismét állványára állítjuk s *óvatosan*, fokozatosan megnyitjuk és nyitva tartjuk  $\bar{u}_1$ -et, miáltal hidrogén áramlik a körtébe, mindaddig, amíg a gázbürettában a víz megállt.  $\bar{u}_1$  elzárása és  $\bar{u}_2$  megnyitása után a vízszivattyú ismét evakuálja a körtét. Most  $\bar{u}_2$ -t elzárva  $\bar{u}_1$ -et előbbi módon megnyitva újra hidrogént vezetünk be, majd ismét evakuálunk. A körtének ez a hidrogénnel való „kiöblítése“ kétszer végzendő el.<sup>45</sup> A hidrogén harmadszori bevezetése után többé nem evakuálunk, hanem  $\bar{u}_2$  és a vízszivattyú elzárása után D-t mélyen tartva megnyitjuk  $\bar{u}_3$ -t és annyi hidrogént engedünk a bürettába, hogy a zárófolyadék szintje valamivel az osztályzat alsó kezdete alatt álljon; végül  $\bar{u}_3$  elzárása és D többszöri fel- és leemelése után ennek szintjét a bürettában levő zárófolyadék szintjére állítva, az utóbbit leolvassuk (kezdőpont).

A kezdőpont leolvasása után, D magas állása mellett megindítjuk az elektromotort s ezzel a körte rázását. A rázás folyamán a zárófolyadék a gázbürettában emelkedni kezd, az oldószer hidrogén-abszorb-

<sup>43</sup> A hydrálás időtartama ne legyen sem túl rövid, sem pedig túl hosszú. Ez tisztán az anyag természetétől és a katalizátor mennyiségének megválasztásától függ, ami előkísérlet dolga. Ha a hydrálás gyorsan megy végbe, megtörténhetik, hogy az anyag már az előkészítő műveleteknél felvesz hidrogént, a kezdő leolvasás tehát nem lesz pontos. Túl hosszú ideig tartó hydrálásoknál viszont a katalizátor elveszti aktivitását és új aktiválás válik szükségessé. Könnyen hydrálható anyagoknál a lemért anyag mennyiségének  $\frac{1}{10}$ -e,  $\frac{1}{5}$ -e, vagy  $\frac{1}{3}$ -a veendő, igen kivételes esetekben 1- vagy 2-szeres rész. V. ö. Daniel Jaquet, Ueber Hydrierung aromatischer Verb. mit Platin und Wasserstoff 1914. Zürich.

<sup>44</sup> Annyi oldószert kell előre hidrogénnel telíteni, hogy teljesen tisztá oldatot kapjunk az anyag feloldása alkalmával, hozzászámítva a bemosáshoz szükséges mennyiséget is.

<sup>45</sup> Amennyiben a kiöblítési műveletekhez a gázbürettában nem lenne elég hidrogén, úgy csukott  $\bar{u}_2$  és súlyesztett D mellett  $\bar{u}_3$ -t megnyitjuk, miáltal a büretta ismét megtelik hidrogénnel. Ezután  $\bar{u}_3$ -t elzárjuk és D-t ismét visszahelyezük állványára.

ciójának megfelelőleg, eleinte gyorsabban, később lassabban, végül teljesen megáll (végpont). Biztonságul még  $\frac{1}{4}$  óráig ajánlatos a rázást folytatni, hogy a végpont állandóságáról meggyőződjünk ( $\pm 1-2 \text{ cm}^3$ ). Végül  $\bar{u}_1$ -et elzárjuk, levesszük a körtét, kiöntünk szűrés nélkül az oldószerből annyit, hogy a maradék a katalizátort elborítsa, majd szénsavat belevezetve, a körtét bedugaszolva tartjuk, míg az oldat elkészül.

c) A hydrált oldószerben feloldjuk a lemért anyagot. Ha az oldási sebesség igen kicsiny, akkor mozsárban való eldörzsöléssel segítünk. Ha hidegben nem oldódik, úgy vízfürdön nem több, mint  $30-40^\circ$ -ra felmelegíthetjük, nehogy a túlságosan magas hőmérséklet az oldószerből a hidrogént kiűzze. Az oldatot pipettával visszük a körtébe, melyet a leírt módon a T-esőhöz kapcsolunk.

d) A készülék kiöblítése és megtöltése hidrogénnel, valamint a hydrálás menete ugyanaz, mint azt az oldószer hydrálásánál leírtam, itt azonban a kezdő- és végpont meghatározása alkalmával leolvassandó a nyomás és hőmérséklet is. Tájékozással közbeeső térfogatleolvasások is ajánlatosak, eleinte  $5-10$  percenkint, később ritkábban. A végpont végleges megállapítása előtt jártni kell a motort legalább félóra hosszat.

e) A végpont leolvasása után elzárjuk  $\bar{u}_1$ -et, leállítjuk az elektromotort, az oldatot leszűrjük a platináról s szénsaváramban eltesszük a további feldolgozásig. A használt platinát szűrőpapirossal együtt kiizzítjuk s ismét platinafeketét gyártunk belőle.

A hydrálás menetét a katalizátor esetleges megmérgezésén kívül megzavarhatja egyrészt a platina desaktiválódása, másrészt az a körülmény, hogy a felvett hidrogén térfogata túlhaladja a gázbürettáét. Első esetben a  $\bar{u}_1$  leolvasása és  $\bar{u}_1$  elzárása után evakuáljuk a körtét, kétszer kiöblítjük levegővel, mint ahogy a hidrogénnel való kiöblítésnél leírtam s levegőáramban, nyitott  $\bar{u}_2$  mellett folytatjuk a körte rázását  $10-15$  percig, esetleg tovább, a katalizátor mennyiségéhez képest. Erre kétszer kiöblítjük a körtét hidrogénnel, majd úgy járunk el, mintha új kísérletet kezdenénk. Ha a gázbürettából kifogy a hidrogén, még mielőtt a hydrálás véget érne, akkor a  $\bar{u}_1$  leolvasása, D lesüllesztése és  $\bar{u}_1$  elzárása után, megnyitjuk  $\bar{u}_3$ -t, miáltal a büretta ismét megtelik hidrogénnel.  $\bar{u}_3$  elzárása,  $\bar{u}_1$  megnyitása után D többszöri fel- és leemelése útján, kiegyenlítjük a bürettában és körtében levő gáz nyomását, majd a  $\bar{u}_1$  leolvasása után folytatjuk a hydrálást, míg a már leírt végpontig nem jutunk.

**Eredmények kiszámítása.** (Legegyszerűbben *F. W. Küster-A. Thiel* logaritmikus táblájának 30. kiadása alapján).

#### 1. A leolvasott térfogat korrigálása :

A talált hidrogén-fogyasztásból levonandó: b-esőnek az illető szintváltozásra eső térfogata.

A talált hidrogén-fogyasztásból levonandó, vagy hozzáadandó: a gázbüretta kalibrálásánál esetleg megállapított korrekтура.

#### 2. A nyomás korrigálása :

A talált barométer-nyomásból levonandó: víztenzió az illető hőfokon (lásd Tafel 6. „ $p_w$ “) nemkülönben a „barométerkorrekтура“ (l. 94. old.)<sup>46</sup>

<sup>46</sup> Egyszerűsített eljárás (csak  $11-21^\circ$  között érvényes): A víztenzió és barométerkorrekтура levonását összesen pótolja, ha annyi mm-t vonunk le a légnyomásból, ahány  $^\circ$  Celsius a gáz hőmérséklete. V. ö. *L. Zechmeister*, Über eine kleine Vereinfachung der Rechnung bei Gasanalysen, Chem. Ztg. 52, 887 (1928).



3. *A normál térfogat kiszámítása:*

Összeadandó:  $\log \text{ cm}^3 \text{ gáz} + \text{Tafel 6.-ban észlelt (korr.) nyomás és hőmérs. alatt található } \log + 90292.$

4. *A leolvasott adatokból egyenesen a H-fogyasztás mólokban:*

Összeadandó:  $\log \text{ gázfogyasztás (0}^\circ, 760 \text{ mm)}$   
 $\log 1 \text{ cm}^3 \text{ H súlya (95363)}$   
 $\log \text{ molekulasúly}$   
 1— $\log \text{ lemért anyag}$   
 1— $\log 2,016 (69550)$

*Példa:*

1.017 g limonen hydrálásánál fogyott  $385 \text{ cm}^3$  hydrogen ( $21^\circ, 755 \text{ mm}$ ).  
 Molekulasúly =  $\text{C}^{10} \text{ H}^{16}$ -ből számítva 136.13.

A henger kalibrálása miatt ez =  $390 \text{ cm}^3$ , a b-cső térfogatát tekintetbe véve =  $377 \text{ cm}^3$ ; barométerkorrektúra =  $755 - 21 = 734 \text{ mm}$ , korrigálás után a fogyasztott H =  $377 \text{ cm}^3 (21^\circ, 734 \text{ mm})$ .

$\log \text{ normál térfogat: } 57634 + 04974 + 90292 = 52900$ , azaz  $338 \text{ cm}^3 (0^\circ, 760 \text{ mm})$ .

H mólokban:  $52392 + 95363 + 13396 + 99267 + 69550 = \text{azaz } 2.02 \text{ mol H}_2$ ; a hiba a számítótól (+0,02 mol) elenyészően csekély.

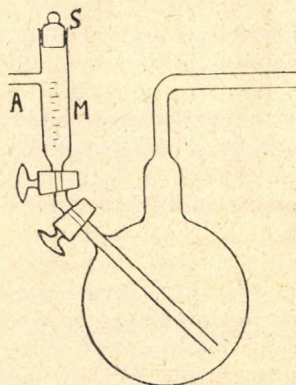
**VII. Szakaszos hydrálás.** Felmerülhet az a szükséglet, hogy a hydrálás folyamán valamely tulajdonság változását kövessük (szín, spektrum, forgatóképesség, molekulasúly stb.) Ilyenkor megfelelő rázókörtét használunk (2. ábra) elkerülve azt, hogy a kísérletet meg kelljen szakítani.

Az ilyenkor használt rázókörte két üvegcsapot és mérőhengert (M) hordoz; az utóbbi meghosszabbítása a folyadékba nyúlik, csaknem a körte fenekéig.

A próbavétel menete kísérlet közben a következő: Megnyitjuk a két oldalszapot s A-csővön keresztül felszívunk a folyadékból annyit, hogy az a mérőcylinder (M) legfelső osztályzataig érjen, majd gyorsan elzárjuk a csapokat. A dugó (S) eltávolítása után a felszívott próbát a mérőhengerből kipipettázzuk. Ezután ismét megnyitjuk a csapokat s a víztartály óvatos lesüllyesztése után a mérőcylinderben levő folyadékot visszanyomjuk a körtébe, de csak addig, hogy levegő ne juthasson be, tehát a körtében levő cső szárában néhány mm folyadéknak kell maradnia. A csapokat elzárjuk, leolvasunk s folytatjuk a hydrálást.

Minden új próba kivétele előtt leolvassuk a hydrogen állását, majd a víztartály óvatos fel- és leemelésével, nyitott csapok mellett legalább kétszer kiöblítjük a folyadékkal a mérőhengert.

A hydrogenfogyasztás kiszámításánál a kivett próbák térfogata természetesen tekintetbe veendő.<sup>47</sup>



\*

### Über die Methode der katalytischen Hydrierung.

Vorliegende Arbeit gibt eine genaue Beschreibung der Arbeitsmethoden bei der katalytischen Reduction mit Platinschwarz und Wasserstoff und fasst die Literatur dieses Gebietes zusammen.

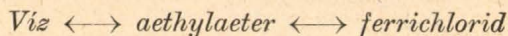
V. Vraběly.

<sup>47</sup> v. ö. B. 61, 1534 (1928).

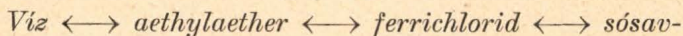
## A vasnak aethylaetherrel való quantitativ meghatározása.

*Dr. Szaffka Tihamér-tól.*

A vasnak aethylaetherrel való quantitativ meghatározásához két folyékony fázist tartalmazó folyadékrendszert alkalmaztam.



volt az alaprendszerem, melyet sósavval való befolyásolásnak vettem alá úgy, hogy végső eredményben



rendszer állott elő vizsgálatomnál.

100 cm<sup>3</sup>-re beosztott, üveg dugós üveghengerbe, melyet előzőleg pontosan kimértem, pontos térfogatig ferrichlorid (Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) oldatot csepegtettem, hozzá titrálással megközelítőleg beállított koncentrációjú sósav (HCl) oldatot bocsájtottam. Az oldatok elegyedését csupán asztallapon való csúsztatásszerű ide-oda mozgatással (s nem rázással) segítettém elő, hogy a folyadék az edény falára ne tapadjon. Az egyensúly beállta után finomhegyű pipettával kivettem az elegendő két ismert aliquot részt, vigyázva, de amellet lehetőleg gyorsan, azután mindenik quantumot vízzel előre ellátott főzőpoharakba eresztettem. A poharakat jól illeszkedő óraüveggel takartam le. (I.)

A beosztott edényben maradt, H<sub>2</sub>O-ból és Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-ból álló elegyet aethylaetherrel ismert térfogatig feltöltöttem. Az edényt dugójával jól bedugva s a dugót lekötve ellenállás sorozattal szabályozható elektrómotor által hajtott zárókészülékben meghatározott ideig rázatam. Utána a kivett üveghengert dugójával lazán bedugva, talpára állítva egy órahosszat pihenttettem. Azután a felső rétegből finomhegyű pipettával ismét kivettem két aliquot részt két főzőpohárba. A főzőpohárban levő néhány cm<sup>3</sup>-nyi aethylaethert elpárologni engedtem. Hátramaradt egy nyúlós sárgásbarna anyag, melyet a reáöntött közönséges hőfokú aethylaether nem oldott fel. Ez az anyag víztől nehezen és igen lassan, HCl-től, különösen töményebbtől gyorsan elbomlott. Az elbontott anyagot vízzel felhígítva óraüveggel letakarva eltettem. (II.)

Az I. sz. főzőpoharakban eltett oldatban meghatároztam a vasat és az összes chlórt egy és ugyanazon részletből. A vas meghatározására az összes módok közül csupán a gravimetriás eljárást használhattam. A HCl meghatározásánál az az igyekezetem, hogy külön részletből KHO-val való titrálással határozzam meg, meghiusult, miután vas jelenlétében az összes végigpróbált indikátorok csapadékot adtak, melynek vörhenyes-barnás színe az átmeneti szín megállapítását lehetetlenné tette.

Indirekte jártam el tehát. Az oldatban, melyből a vasat leválasztottam az előző meghatározásnál, miután a káliumchromatos indikátor segítségével történő térfogatós meghatározás sem mutatkozott elég pontosnak, gravimetriásan határoztam meg ezüstchlorid alakban az összes chlórt. Belőle levontam a vashoz tartozó chlór mennyiségét,

megkaptam a sósavban levő chlór mennyiségét, amiből számítás utján nyertem a sósav mennyiségét.

A II. sz. főzőpoharakban a vasat szintén nem lehetett kaliumpermanganattal való titrálással meghatározni, mert egyrészt ferrichlorid alakban volt jelen a vas, másrészt azt észleltem, hogy a sósav nélkül, pusztán forróvíz segítségével történő elbontásnál is került szabad sósav a vizes ferrichloridoldatba, ami a permanganatot redukálta volna. Ezért használtam a bontás gyorsítására sósavat s a vasat itt is gravimetriásan határoztam meg.

A következő táblázatban feltüntetett kísérleti adataimnak a vas mennyiségeire vonatkozó részét<sup>1</sup>

$$\frac{x_1}{l} = K \cdot \frac{x_0 - x_1}{m}$$

képlet szerint számítottam ki, melyben rendszeremre alkalmazva

$x_0 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mennyisége a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl}$  rendszer egyetlen folyékony fázisában.

$x_1 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mennyisége a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszer túlnyomóan vizet tartalmazó folyékony fázisában.  $l = a \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszer túlnyomó részben vizet tartalmazó folyékony fázisának térfogata.

$m = a \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszer túlnyomó részben aethylaethert tartalmazó folyékony fázisának térfogata.

$K =$  arányossági tényező.

A táblázatban az első rovat a kísérletek számát tünteti fel.

$h =$  a rázás időtartama órákban kifejezve.

$C =$  a HCl koncentrációja a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl}$  rendszerben mol literben kifejezve (két kísérlet számtani középárányosa).

$Vv =$  a túlnyomó részben vizet tartalmazó folyékony fázis térfogata köbcentiméterekben a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszerben.

$Vae =$  a túlnyomó részben aethylaethert tartalmazó folyékony fázis térfogata köbcentiméterekben a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszerben.

$C = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  koncentrációja a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl}$  rendszerben mol literben kifejezve (két kísérlet számtani középárányosa).

$C_1 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  koncentrációja a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszer túlnyomó részben vizet tartalmazó folyékony fázisában mol literben kifejezve (két kísérlet számtani középárányosa).

$C_2 = \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  koncentrációja a  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow \text{HCl} \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszer túlnyomó részben aethylaethert tartalmazó folyékony fázisában mol literben kifejezve.

$K =$  eloszlási coefficiens (két kísérlet eredménye).

Mielőtt az I. táblázat adatainak részletezésére rátérnék, egy másik táblázatban ismertetem azon vizsgálataimat, melyeket egy  $\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longleftrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  rendszerre vonatkozólag végeztem.

<sup>1</sup> Ostwald: Wissenschaftl. Grundlagen L. anal. Chemie, 163.

I. Táblázat.

	h	V <sub>v</sub>	V <sub>ae</sub>	C	c	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	K
I.	0·5	8·61	30·19	1·98082	0·03809	0·03277	0·00882	37·10
II.	0·5	8·61	30·39	2·46849	0·04240	0·03616	0·00106	34·11
III.	0·5	8·12	30·84	2·62739	0·03906	0·03450	0·00119	28·99
IV.	0·5	8·12	30·84	3·18630	0·02762	0·01618	0·00199	8·130
V.	0·5	8·12	30·84	3·29315	0·03575	0·01837	0·00454	4·046
VI.	0·5	8·12	30·35	3·68493	0·03454	0·01837	0·00437	4·203
VII.	0·5	8·12	30·84	3·83832	0·03740	0·01068	0·00713	1·497
VIII.	0·5	8·02	31·94	3·94794	0·03360	0·00756	0·00683	1·107
IX.	0·5	8·51	30·23	4·49863	0·03691	0·00789	0·00829	0·951
X.	0·5	8·12	30·84	4·66301	0·03458	0·00267	0·00816	0·327
XI.	0·5	8·61	30·39	5·16712	0·03378	0·00528	0·00749	0·704
XII.	0·5	8·70	29·86	5·43835	0·03729	0·00123	0·00973	0·126
XIII.	0·5	8·72	29·84	5·50685	0·03558	0·00065	0·00968	0·067
XIV.	0·5	8·86	29·70	5·64383	0·03841	0·00007	0·01039	0·006
XV.	0·5	9·02	29·54	5·75890	0·03758	0·00011	0·01015	0·011
XVI.	0·5	9·10	30·39	5·97260	0·03458	0·00012	0·00915	0·014
XVII.	0·5	9·78	29·46	6·30685	0·03981	0·01008	0·00981	1·027
XVIII.	0·5	11·07	29·13	6·73698	0·03987	0·00043	0·00942	0·045
XIX.	0·5	10·23	29·89	7·83260	0·03873	0·00676	0·00840	0·804
XX.	0·5	12·58	26·82	8·78821	0·03637	0·00882	0·00862	1·027
XXI.	0·5	14·09	23·65	9·98356	0·03741	0·01088	0·00590	1·845
XXII.	0·5	16·37	22·17	10·19168	0·03783	0·01453	0·00305	4·796
XXIII.	0·5	18·54	20·02	10·41643	0·03743	0·01582	0·00039	40·560

E táblázatban az első rovat a kísérletek számát jelzi.

*h* a rázás időtartama órákban kifejezve.

*V<sub>v</sub>* = a rendszer vizes fázisának térfogata cm<sup>3</sup>-ben.

*V<sub>ae</sub>* = a rendszer aethylaetheres fázisának térf. cm<sup>3</sup>-ben.

*C* = az Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> koncentrációja a H<sub>2</sub>O ↔ Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> rendszerben mol literben (két kísérlet számtani középarányosa).

*C<sub>1</sub>* az Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> koncentrációja a H<sub>2</sub>O ↔ Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ↔ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O rendszer vizes fázisában.

*C<sub>2</sub>* = az Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> koncentrációja a H<sub>2</sub>O ↔ Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ↔ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O rendszer aethylaetheres fázisában.

*K* = eloszlási coefficiens.

II. Táblázat.

	h	V <sub>v</sub>	V <sub>ae</sub>	C	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	K
I.	1	8·12	30·84	0·00821	0·00821	0	∞
II.	1	8·12	30·84	0·03265	0·03265	0	∞
III.	1	8·12	30·84	0·09114	0·09114	0	∞
IV.	1	8·12	30·84	0·17318	0·17318	0	∞
V.	1	8·12	30·84	0·30047	0·30047	0	∞
VI.	1	8·12	30·84	0·72788	0·72788	0	∞

A kísérletek leírását nem ismétlem újra, mert az I. táblázatnál leírtakból az teljesen kivehető, csupán azt említem meg, hogy  $C_1$ -t  $C-C_2$  alapján tehát számítás útján nyertem.<sup>1</sup> Látható a táblázatból, hogy az  $Fe_2Cl_6$ -nak legkülönbözőbb koncentrációi megpróbáltam alkalmazni (19·2 C átlaghőfokon), azonban azt kellett tapasztalnom, hogy HCl távollétében a  $Fe_2Cl_6$ -nak eloszlásioefficiense nem lehet véges értékű, ami azt jelenti, hogy az  $Fe_2Cl_6$  tisztán vizes oldatból aethylaetherrel egyáltalán nem vonódik ki, illetve abból az aethylaetherbe semmi át nem megy.

Ha ezen táblázattal összehasonlítjuk az első táblázat adatait, látjuk, hogy az első kísérletnek már 1·98082 mol HCl koncentrációja képes az eloszlásioefficiens 8 értékről 37·10-re leszállítani. Tovább vizsgálva látjuk, hogy utóbbi, bár néha rendellenesen viselkedik, mégis fokozatosan csökken a nulla felé.

Utóbbi a XIV-ik kísérletnél közelíti meg legjobban, hol 5·64383 mol HCl koncentráció mellett értéke 0·0067. Innét ismét emelkedni kezd s egy zökkenőt leszámítva nő egészen a XXIII-ik kísérletig, melyken 10·416 43 mol HCl koncentráció mellett a  $\infty$ -t 40·56-ra közelíti meg.<sup>2</sup>

Az eloszlásioefficiens illetőleg látnivaló tehát, hogy a HCl-nek hatása a  $H_2O \longleftrightarrow (C_2H_5)_2O \longleftrightarrow Fe_2Cl_6$  rendszerre abban áll, hogy

1. az  $Fe_2Cl_6$ -t a rendszer másik két komponense közt eloszlanikényszeríti és a máskülönb  $\infty$  értékű eloszlásioefficiens véges számmal kifejezhetővé teszi.

2. a HCl behatására fellépő eloszlásioefficiens nem állandó sem  $\frac{C_1}{C_2}$  legegyszerűbb esetben, sem akkor, ha  $C_2$ -t  $\sqrt{C_2}$ -nek,  $\sqrt[3]{C_2}$ -nek,  $\sqrt[4]{C_2}$ -nek tételezzük fel, hanem

3. állandóságától való eltérés csekély ingadozástól eltekintve szabályos görbe alakjában ábrázolható.

Midőn ezen észlelt jelenségekre magyarázatot kerestem, alapos megfontolás után arra a meggyőződésre jutottam, hogy az eloszlásioefficiens fellépésének és sajátos viselkedésének oka csupán az lehet, hogy itt a HCl hatására valamiféle vegyület keletkezik, mert a disszociáció hatása itt tekintetbe sem jöhet, az esetleges hydratació pedig ily lefolyású eloszlásioefficiens görbét nem okozhat.

Mint már az elemzések ismertetésénél is említettem, a kivett aethylaetheres oldat elpárologtatása után, a főzőpohárban nyúlós, sem folyadéknak, sem szilárd testnek nem nevezhető anyag maradt hátra, melynek színe a sötétsárgától a barnavörösig változott.

Már Rothe<sup>3</sup> is sejtette és Mylius<sup>4</sup> is valószínűnek tartotta, hogy a HCl az  $Fe_2Cl_6$ -nak  $(C_2H_5)_2O$ -ban való feloldását oly módon segíti

<sup>1</sup> A rázás előtti, C-hez tartozó és a rázás utáni  $C_1$ -hez tartozó térfogatok egyenlők voltak.

<sup>2</sup> A kísérleteket itt abbahagyni kényszerültem, mert ha a használt legtöményebb HCl-nél még töményebb HCl-t állítottam volna is elő, gőzének nagy tenziója ez elemzésnél már számottevő hibát okozott volna.

<sup>3</sup> Mitteil. aus d. königl. Versuchsanstalt 10, 132, 1892.

<sup>4</sup> Z. für anorgan. Chemie 70, 203, 1911.

elő, hogy a vassal és aethylaetherrel aetherben oldódó vegyületet képez. Közelebbről azonban e vegyületet egyikük sem vizsgálta.

Tény hogy van egy kis vegyületcsoport, melybe oly termékek tartoznak, melyeket néhány anorganikus só képez aethylaetherrel. Számuk igen kevés, tulajdonságaik ma is alig ismertek. Ezek az *aetheratok*, ahogyan őket Menshutkin<sup>1</sup> elnevezte, additív vegyületek és csakis akkor képződnek, ha az illető só és aethylaether mellett még *HCl* is van jelen. A *HCl* azonban nemcsak mint kontakt anyag vesz részt az additívban, hanem néha egy vagy több molekulával maga is additional a termékhez.

Vizsgálatom alkalmával oly módon jártam el, hogy az I. táblázatban feltüntetett I., IV., X., XIII., XVII., XXII-ik kísérleteknek megfelelő  $Fe_2Cl_6HCl$ ,  $H_2O(C_2H_5)_2O$  mennyiségeket háromszoros méretben egymással elegyítettem. Ily módon minden egyes esetben  $1/2$  órai rázás után hatféle,  $Fe_2Cl_6$ -ot különböző mennyiségekben feloldva tartalmazó aethylaetheres oldat birtokába jutottam. Ez oldatnak a vizes réteg felül eltávolítható részét teljesen lepároltam. A hátra maradt nyúlós, vörösbarna, olvadt gelatinhoz hasonlító anyagnak lemért részét  $30\text{ }^\circ\text{C}$  hőfokú vízben azonnal feloldottam és letakarva eltettem. Másik lemért részletét óraüvegen exsiccatorba helyeztem el, melynek aljára  $CaCl_2$ -t tettem, harmadik lemért részletét pedig oly exsiccatorba helyeztem, melybe nem tettem semmi nedvességfelszívó anyagot. A két utóbbi anyagot 15 napon keresztül naponta, néha kétnaponta megmértem. Azt tapasztaltam, hogy az egyes kísérletek két-két vegyülete teljesen egyenlő súlyszázalékokat veszik. A súlycsökkenést ennél fogva csupán *HCl* vagy  $(C_2H_5)_2O$  idézhette elő. Az anyagok a 15-ik napon is mutattak mély csökkenést, megelemezésüket tehát mellőztem. A vízben azonnal feloszlott első részlet megvizsgálására az oldatot ismert térfogatra felhígítottam s belőle  $10\text{--}10\text{ cm}^3$  kivéve gravimetriás úton meghatároztam bennük a vas és a chlor százalékos mennyiségét az I. táblázatnál ismertetett módon mindig kettős kísérlettel ellenőrizve a meghatározást. A mérések nem szolgáltattak összevágó adatokat, belőlük feltétlen bizonyossággal lehet következtetni, hogy a vasaetherat összetétele nem csak az észlelt I., V., X., XII., XXII-ik kísérletnél volt egymástól elütő, hanem a többi 17 kísérletnél sem volt egyforma.

Az aetheratok általában épen laza, additív természetüknél fogva mindnyájan gyorsan változtatják összetételüket, állandótlanságuk pedig jellegzetes tulajdonságuk.

(Folytatjuk.)

<sup>1</sup> Z. f. anorg. Chemie, 49, 204, 1906.

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1929. évi február hó 26-án tartott 234. ülése.

Gróh Gyula alelnök felkérésére Földi Zoltán dr. „Többértékű alifás aminokról“ című előadását tartotta meg, melyben legutóbb végzett munkájának eredményeit ismertette. (A dolgozat meg fog jelenni a M. Ch. Folyóiratban.) A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadás után alelnök megköszönte az előadó fáradozását és 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 chemiai módszereket, amelyek a technikai chemiában előfordulnak. A munka főbb fejezetei a következők:

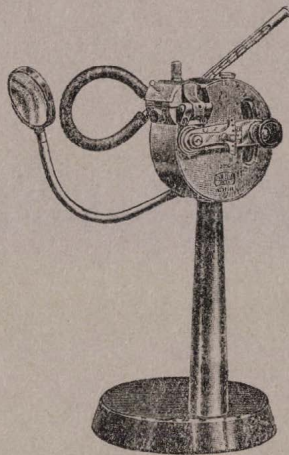
Vízvizsgálat. Tüzelőanyagok technikai vizsgálata. Gázanalysis. Gázgyári nyers- és üzemanyagok és termékek vizsgálata. Gépkemőanyagok vizsgálata. Építőanyagok. Agyagok vizsgálata. Üveggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Vas- és acélggyártás körébe tartozó vizsgálatok. Fémek és ötvözetek. Savak és sók. Elektroanalysis.

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 füzetait is.

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

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 vezérképvisellete:

ifj. JURÁNY HENRIK

BUDAPEST, VI.

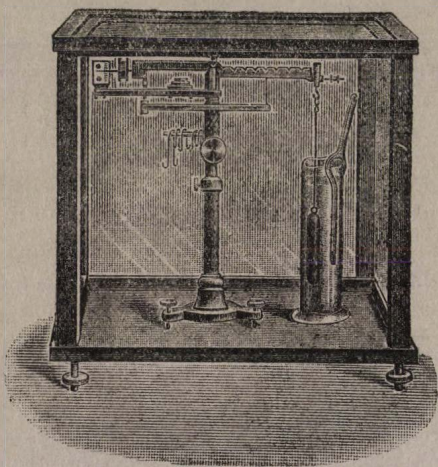
Andrássy-út 28. fdszt.

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!



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

1929. ÁPRILIS

XXXV. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

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

1929

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Szaffka Tihámér:</i> A vasnak aethylaetherrel való quantitativ meghatározása	49
<i>Dr. Szelényi Géza:</i> O-Kresol-Methylalkohol-víz rendszer	51
— System: O-Kresol-Methylalkohol-Wasser	58
<i>Dr. Szebellédy László:</i> A calcium és a strontium egymásmellett való meghatározása	59
— Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Strontiums	62
<i>Dr. Szebellédy László:</i> A calcium és baryum egymásmellett való meghatározása	63
— Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Baryums	64
Helyesbítés	64

## Munkatársainkhoz!

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

**Minden kéziratához 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 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 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.** 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 jegyzőkönny 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.

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

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. ÁPRILIS

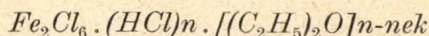
4. FÜZET.

## A vasnak aethylaetherrel való quantitatív meghatározása.

*Dr. Szaffka Tihamér-től.*

Ezt észlelte Atterberg<sup>1</sup> a berillaetheratnál, Nickles<sup>2</sup> a mercuri-, aluminium-, bismuthaetheratnál később<sup>3</sup> a thalliumaetheratnál, Bedson<sup>4</sup> a titán és vanadiumaetheratnál, Kuhlmann<sup>5</sup> és Lewy<sup>6</sup> az ónaetheratnál, Liebermann és Landshoff<sup>7</sup> a phosphoraetheratnál Rust<sup>8</sup> a telluraetheratnál, Regelsberger<sup>9</sup> az uranaetheratnál.

A magam vizsgálatait e tapasztalatokat a *vasaetheratra* nézve is igazolják. A *vasaetherat*nak állandó chemiai összetétele nincs, képletét természetéből következtetve



lehet feltételezni. A *vasaetherat* olvadt gelatinhoz hasonló, nyúlós, sárgás-barna anyag. Víz elbontja, anélkül, hogy az előálló, szűrős HCl szag mellett aethylaether szag is érezhető lenne. Hideg aethylaether igen nehezen old belőle valamit, meleg könnyen oldja. Hideg aethylaether csupán HCl jelenlétében oldja, az oldatból az aethylaether elpárolása után vissza lehet nyerni a nyúlós *vasaetherat*ot. Ha a HCl mennyiségét az aethylaetherben fokoztam, azt tapasztaltam, hogy a maradékban a feloldott *vasaetherat* mellett  $Fe_2Cl_6$  is volt s egy bizonyos HCl koncentráción felül *vasaetherat* a lepárolás után már nem is maradt hátra az edényben, hanem csak  $Fe_2Cl_6$ . Sajnos, ezt csak qualitative észlelhettem, mert a *vasaetherat* változó összetétele és állandótlan súlya minden elemzést és mérést megakadályozott.

A *vasaetherat* keletkezésének tudható be tehát, hogy a *K* eloszlási coefficientens értéke nem állandó, mert hiszen Nernst 1. törvénye szerint ez csak akkor lehetséges, ha az eloszló anyag mindkét oldószerben ugyanazon összetétellel bír, mely követelmény itt nincs teljesítve.

Az I. táblázatot vizsgálva, látható, hogy az általam használt mennyiségekből összeállított rendszer esetében 5.75890 mol HCl

<sup>1</sup> Berichte d. d. Ch. Gesellsch. 9, 856, 1876.

<sup>2</sup> Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Ch. 1861, 200, 594.

<sup>3</sup> Jahresber. üb. d. Fortschr. 1864, 252.

<sup>4</sup> Annal. d. Chemie 180, 236.

<sup>5</sup> Annal. d. Chemie 33, 106, 192.

<sup>6</sup> Journ. für. prakt. Chemie 36, 146, 1884.

<sup>7</sup> Berichte d. d. Ch. Ges. 13, 690, 1880.

<sup>8</sup> Berichte d. d. Ch. Ges. 30, 2828, 1897.

<sup>9</sup> Annal. d. Chem. 227, 122.

concentráció az, melytől kezdve mindig kevesebb vasaetherat marad oldva az aethylaetheres oldatban s mindig több, elbomlásból származó  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  vándorol vissza a vizes rétegbe. Valószínű, hogy itt az elbomlás épen a vízréteg jelenlétének fogva azaz elméleti s a HCl tulajdonképeni hatása abban áll, hogy fokozottabb koncentrációja mellett mind kevesebb vasaetherat áll elő az aethylaetheres oldatban.

A fennebb ismertetett elméleti jelentőségű eredmények gyakorlati alkalmazása nem kevésbé fontos. Vizsgálatom során ugyanis azt tapasztaltam, hogy a vas quantitativ meghatározása aethylaetherrel lehetséges.

Legelőször Hanriot<sup>1</sup> jött rá, hogy a chlorid savmaradékot vasat HCl jelenlétében aethylaether oldja. Aztán Rothe<sup>2</sup> észlelte, hogy az  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  nagy tömegétől bizonyos, rendszeren beállított HCl koncentráció mellett meg lehet szabadítani néhány, quantitativ meghatározásra szánt kis mennyiségű fémchloridot. Weber a titan<sup>3</sup> meghatározása alkalmával mellékes eredményeképen megjegyzi, hogy a Rothe-eljárásnál csekély réz és kobalt is oldódik az aethylaetherben. Speller<sup>4</sup> az eljárást nikkell és vas elkülönítésére igen nehézkesnek tartja Goruch és Havens<sup>5</sup> szerint az eljárás jól beválik vasnak zink, bismuth, berill ötvényei esetében is. Ross<sup>6</sup> sok vas és kevés aluminium esetében is ajánlja az aethylaetheres eljárást. Svensson<sup>7</sup> a wolfram és vanadium ötvözeteknél sikerrel használta az aethylaetheres vaseltávolítást. Röhrig<sup>8</sup> a zárókészülék helyett célszerűbbet ajánl. Deiss és Leisathnak<sup>9</sup> sikerült a vanadiumot a vastól elkülöníteni. Mylius és Hüttner<sup>10</sup> azt találták, hogy az  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mellett az arany chlorid ( $\text{AuCl}_3$ ) is oldódik az aethylaetherben. E vizsgálat nyomán az aethylaetheres eljárást az arany quantitativ meghatározására használta fel Mylius<sup>11</sup>. E vizsgálat a legelső, melynél a quantitativ meghatározás az aethylaetherben oldódó anyagra vonatkozik. Már Mylius is kifejezést ad azonban ama nézetének, hogy az eljárásnak más fémek esetében is lesz valamikor szerepe azok quantitativ meghatározásánál s nemcsak arra fogják felhasználni, mint eddig, hogy vele a félrevetésre szánt vasat küszöböljék ki.

Vizsgálatom alkalmával 23 féle HCl-koncentrációt alkalmaztam, megállapítandó, hogy melyik közülök a legelőnyösebb a vas maximális kinyerésére. A táblázatban az első rovat a kísérlet számát jelzi,

$h$  = a rázás ideje

$C^0\%$  = a HCl koncentrációja

$K^0\%$  = a kioldás százaléka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bull. chimique, 13, 964, 1892.

<sup>2</sup> Mitteil. a. d. Versuchsamtl., 10, 132, 1892.

<sup>3</sup> Z. f. anal. Chemie, 40, 809, 1901.

<sup>4</sup> Chem. News, 1903, 124, 83.

<sup>5</sup> Z. f. anal. Chemie 41, 114, 1902.

<sup>6</sup> Z. f. anal. Chemie, 47, 512, 1908.

<sup>7</sup> Z. f. anal. Chemie, 48, 776, 1909.

<sup>8</sup> Z. f. anal. Chemie, 48, 781, 1909.

<sup>9</sup> Z. f. Untersuchungen 9, 531, 1904, Chem. Zeitung, 1911, 35, 869.

<sup>10</sup> Z. für anorg. Chemie, 1911, 70, 203.

<sup>11</sup> Berichte d. d. Chem. Ges. 1911, 44, 1315.

<sup>12</sup> Azt a mennyiségét fejezi ki az  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -nak  $\%$ -ban, melyet az I. táblázat C-jének megfelelő mennyiségéből különböző konc. HCl hatására eredetileg egyenlő térfogatú aethylaether kioldott.

## III. Táblázat.

	h	C %	K %		h	C %	K %
1.	0·5	7·23	9·04	13	0·5	20·12	98·37
2.	0·5	9·01	9·42	14	0·5	20·60	99·77
3.	0·5	9·59	11·65	15	0·5	21·02	99·64
4.	0·5	11·63	31·16	16	0·5	21·79	99·57
5.	0·5	12·02	48·37	17	0·5	23·02	69·54
6.	0·5	13·45	47·20	18	0·5	24·59	84·85
7.	0·5	14·01	73·61	19	0·5	28·59	77·82
8.	0·5	14·41	77·60	20	0·5	32·05	61·70
9.	0·5	16·42	79·31	21	0·5	36·44	46·47
10.	0·5	17·02	92·25	22	0·5	37·20	22·24
11.	0·5	18·86	83·41	23	0·5	38·02	2·64
12.	0·5	19·85	96·45				

A III. táblázatból látható, hogy a kioldás maximuma a XIV-ik kísérletnél van, hol a HCl koncentrációja 20·60%, kioldás itt 99·77%-ot tesz ki.

Vizsgálatom eredményeképen elmondható tehát, hogy a vasnak quantitativ aethylaetheres meghatározása lehetséges. Ha meggondoljuk, hogy a következő, második kizárás alkalmával az első kizárásnál vízben maradt 0·23%-nak szintén 99·77%-a megy át aethylaetherbe s a harmadik kizárásnál a másodiknál beunmaradtnak ismét 99·77%-a, úgy el kell ismerni, hogy a vasnak aethylaetheres meghatározása keresztülvihető. Ennek kényelmét még ama szerencsés körülmény is elősegíti, hogy töményebb HCl oldatokat atm. nyomáson párologtatva, azok töménysége automatikusan állandó 20·21%-ra áll be, tehát közel van az én általam maximális kioldást elősegítő HCl koncentrációhoz.

(Vége.)

## O-Kresol-Methylalkohol-víz rendszer.

*Dr. Szelényi Gézá-tól.<sup>1</sup>*

A különböző kátrányok neutrális és savanyú olajainak elválasztása, a régen ismert nátronlúgos eljárással, meglehetősen költséges, ezért az új eljárások, melyek segítségével a nátronlúgos eljárás megkerülhető és a savanyú és neutrális olajok elválasztása tisztán fiziko-chemiai úton válik lehetségessé, nagy fontosságra tettek szert.

A fiziko-chemiai eljárás a savanyú és neutrális olajok elválasztására, ezen vegyületeknek különböző oldószerekben való oldhatóságán alapszik. A phenolok és az azokkal rokon vegyületek, mint azt

<sup>1</sup> Előadta a Kir. Magy. Term. Tud. Társulat Chemia-Ásványtani szakosztályának 1928. évi december 18-án tartott ülésén.

Rothmund<sup>1</sup> már bebizonyította, sokkal könnyebben oldódnak alkoholban mint vízben, viszont a neutrális olajok és szénhidrátok mindkét oldószerben lényegesen kisebb mértékben oldódnak. A neutrális olajok alkoholban bizonyos fokig oldódnak ugyan, különösen ha az alkohol tömény, mely körülmény a phenolok és neutrális olajok egymástól elválasztását megnehezíti.

A különböző kutatók megkísérelték azért víz hozzáadásával a phenol és szénhidrogén oldhatóságok egymás iránti eltolódását elérni.

Legismertebb ezek közül a Riebeckische Montanwerke által használt *Graefe*<sup>2</sup> eljárás, melyszerint a kátrányolajokat, vagypedig a kátrányt 90%-os alkohollal mossák, miáltal az alkohol a savanyú olajokat kivonja, ellenben a neutrális olajok, mivel ezek aethylalkoholban nehezen oldódnak, a savanyú olajoktól elválasztódnak.

A kátrányolajok aethylalkohollal történt extrakciójánál az alkohol töménysége és a hőmérséklet, melynél az extrakció történik, igen fontos szerepet játszik. A neutrális olajok oldhatósága aethylalkoholban a hőmérsékkel emelkedik. Az alacsonyabb fajsúlyú alkohollal extrahált frakció ülepítése is nehézséggel jár.

*Dougall* és *Howlas*<sup>3</sup> az extrakcióhoz 27% vizet tartalmazó alkoholt használnak, viszont *Seidenschmur*<sup>4</sup> csak annyi alkoholt használ, amennyi a phenolok és azok éthereinek kivonásához elegendő.

Stinnes bányatelep és *Weindel* Essenben<sup>5</sup> 60%-osnál gyengébb alkoholt használnak, *Seidenschmur* és *Schmidt*<sup>6</sup> alkohol és benzol 4:1 arányú elegyét használják. *Erdmann*<sup>7</sup> aceton 50%-os vizes oldatával extrahál. *Edeleanu*<sup>8</sup> organikus oldószerek helyett folyékony kéndioxidot használt.

Igen érdekes kísérletekről számolnak be *Fr. Fischer* és munkatársai *Hilpert*, *Glund* és *Jaeger*, akik a kátrányolajokból a phenolokat és azok étereit túlhevített vízzel extrahálták. A kísérletezők azon tényre támaszkodnak, hogy a hőmérséklet emelkedésével (majdnem általánosan) az oldhatóság is növekszik, jóllehet nem ugyanazon arányban.

Felhevített víz használata a phenolok és szénhidrogének gyenge oldhatóságát egymáshoz viszonyítva annyira eltolta, hogy a szénhidrogének oldhatósága vízben magas hőfokon csak kevésbé emelkedett, ellenben a phenoloké erősen.

Az oldhatóság ily módon történt eltolása által sikerült a phenolokat a neutrális olajoktól elválasztani. A szükséges készülékek előállításának nehézségeit leküzdve, sikerült nekik a hőmérséknek 350°-ra való emelésével a neutrális olajokat a phenolos alkatrészekről technikailag kielégítő mértékben elválasztani.<sup>9, 10, 11</sup>

<sup>1</sup> Rothmund Ztschr. physikal. Chem. 26. 489. 1898.

<sup>2</sup> DRP. 232—675.

<sup>3</sup> DRP. 272—689.

<sup>4</sup> DRP. 378—201.

<sup>5</sup> AP. 1—528—313. C 1925. I. 2745.

<sup>6</sup> Brennstoffchemie 2. 49. 73. 81. (1921.)

<sup>7</sup> DRP. 360, 745.

<sup>8</sup> DRP. 216, 459.

<sup>9</sup> Brennstoffchemie 4. 225. (1923.)

<sup>10</sup> Abh. Kohle 1. 267. (1915—16.)

<sup>11</sup> Abh. Kohle 4. 211. (1919.)

Tekintettel arra, hogy a kátrányolajok extrakciójánál úgy az alkohol víztartalma, valamint az alkalmazott hőmérsék is nagy fontossággal bír s ez irányban rendszeres vizsgálatokat még nem végeztek, helyén valónak találtuk a phenolok, víz és methylalkohol egymással szemben mutatkozó oldhatóságát vizsgálatnak alávetni. Elsősorban meghatároztuk az o-kresol, methylalkohol és víz egymásközi oldhatóságát, mivel az o-kresol a leggyakoribb képviselője a phenolcsoportnak és mivel az újabban szintétikus úton olcsón előállítható, methylalkohol belátható időn belül a kátrányextrakciónál az aethylalkoholt ki fogja szorítani.

Kísérleteinknél a *Rothmund*<sup>1</sup> által ajánlott szintétikus eljárást követtük és ismert összetételű keverékek oldási hőfokát határoztuk meg.<sup>2</sup>

A kísérleteket leforrasztott üvegcsővecskékben végeztük, oly módon, hogy az ismert víztartalmú methylalkoholt a csővecskében lemértük és meghatározott mennyiségű o-kresolt adtunk hozzá. Az oldási hőmérséketet 0·1° beosztású precíziós hőmérővel víz-, glycerin és parafin fürdőben határoztuk meg pontosan.

A használt o-kresolt, vegytiszta minőségben Merck darmstadti cégtől szereztük be és még kétszer fracionáltuk. A forrpointja 190° C volt. A methylalkohol vízmentes volt és 0·1%-nál kevesebb acetont tartalmazott. A methylalkohol töménységét a fajsúlyból pyknometerrel határoztuk meg.

Az oldási hőmérséketet a kritikus zavarodás keletkezése és eltűnése alapján határoztuk meg. Elsősorban lassú felmelegítéssel azon hőfokot állapítottuk meg, melynél a kritikus zavarodás eltűnik, azután lassú lehűtéssel azon hőfokot, melynél ezen zavarodás újból beáll. Ezen hőfokokat az 1—10. számú táblázatban tüntetjük fel.

Az 1. sz. számtáblázat feltünteti a kísérletekhez használt methylalkohol-víz oldat összetételét, valamint az ehhez adott o-kresol mennyiségét súly százalékban. A 3. sz. táblázatból p. o. látható, hogy a 2·5% methylalkoholból (tehát 97·5% víz és 2·5% methylalkohol) az o-kresol legfeljebb mennyit képes a különböző megadott hőfokokon feloldani. A megadott számok által tehát a megvizsgált keverékek összetétele pontosan meg van határozva és az alkatrészek mennyisége minden megadott hőfokra kiszámítható.

A számtáblázatok alapján szerkesztettük meg az 1. sz. ábrán bemutatott görbéket. Az 1—10. sz. görbék az 1—10. sz. számtáblázat egyensúlyi állapotait tüntetik fel. Az ordinaták az oldószer kresoltartalmát az abszcissák az oldási hőt mutatják.

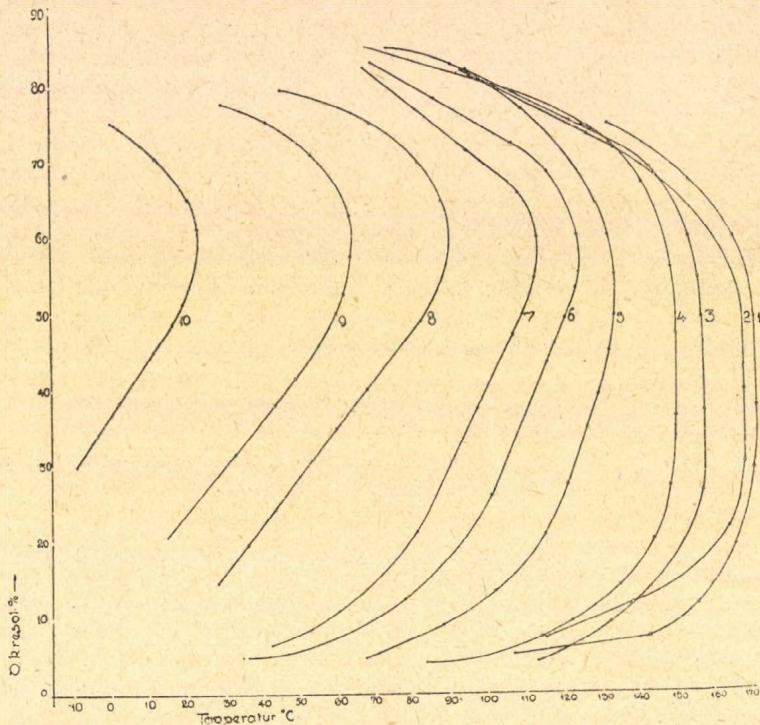
A görbe azon pontja, melyhez egy függőleges egyenest húzhatunk, mutatja a legmagasabb hőfokot, mely mellett az ilyen rendszerben még két fázis felléphet. Ezen hőfokot a rendszer kritikus hőfokának nevezzük. Közlelbbi vizsgálatnál észrevesszük, hogy a 9. sz. görbe a 8. számút átfogja. Ebből látható, hogy az esetben ha 44·3%-os methylalkohol-víz keverék helyett 33·4%-osat alkalmazunk a terület, melynél két fázis még felléphet, növekszik. Más szóval, hogy a methylalkohol-víz keverékében csökken.

<sup>1</sup> Rothmund Zschr. physikal Chem. 26. 443.

<sup>2</sup> Az itt közölt kísérleteknél Damokos János úr is részt vett.

A methylalkohol töménységének csökkenésével emelkednek a kritikus oldási hőfokok. Míg 44·3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> methylalkoholnál a kritikus oldási hőfok o-kresolra vonatkoztatva 20·5<sup>0</sup> C, addig 33·4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> methylalkoholnál már 63·4<sup>0</sup> C, 2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-nál pedig már 169·7<sup>0</sup> C.

Magasabb hőfokoknál mint ezek (megfelelő methylalkohol-töménységet feltételezve) minden tetszésszerű o-kresol mennyiséget tartalmazó keverék homogén marad.



1. ábra.

A görbék nagyjában parabolákhoz hasonlítanak. A rendelkezésre álló adatok, illetve a görbék alapján megszerkeszthetjük most már az úgynevezett binodal-görbéket, melyek segítségével minden oldási hőfokhoz meghatározhatjuk a keverék megfelelő összetételét.

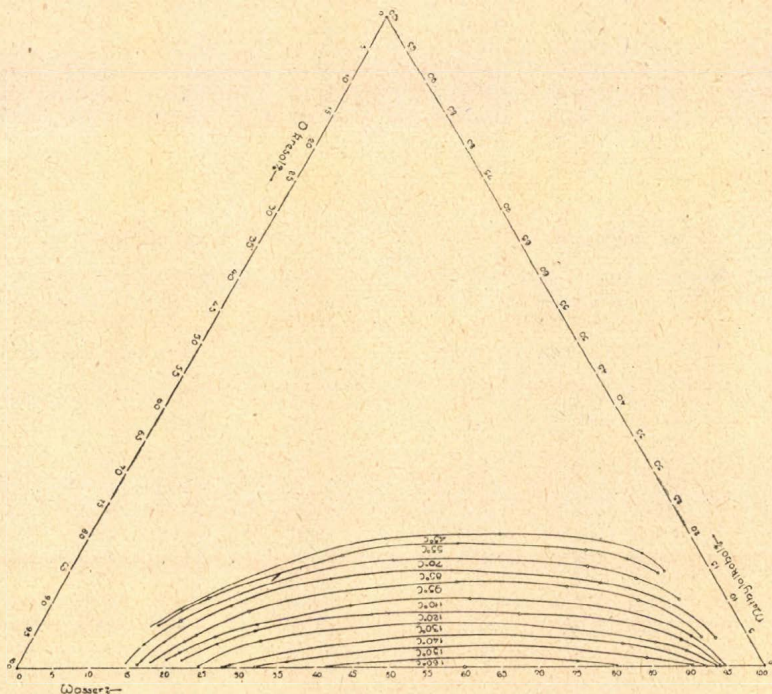
A binodal-görbék szerkesztése és ábrázolása a már ismert eljárás szerint úgy történik, hogy az egyensúlyban álló rendszereket egy egyenoldalú háromszögbe rajzoljuk be. Ha az 1. sz. táblázatban felrajzolt görbék metszéspontjait függőleges vonalak által meghatározzuk és a metszéspontoknak megfelelő rendszereket kiszámítjuk, kapjuk a 11. sz. táblázatban feltüntetett adatokat. Ezen táblázat alapján szerkesztettük meg a rendszer binodal-görbéit. A háromszög három oldalán van a három komponens, o-kresol, víz, methylalkohol. A görbék helyzete a már ismert módon volt meghatározva. (2. ábra.)

A 2. sz. ábra világosan mutatja, miként fogják át a magasabb hőmérsékű görbéket az alacsonyabb hőmérsékűek. Mivel a görbék



oldási hőfokokat tüntetnek fel, lássuk, miként csökkennek magasabb hőmérséken a területek, ahol még két fázis léphet fel. A görbék belső felületén még két fázis léphet fel, a görbén kívüli területen csak egy fázis létezhet, itt tehát teljes oldás áll be.

A görbék területe emelkedő hőmérsékkel mindig kisebbedik és végre ponttá zsugorodik össze.



2. ábra.

Ezen pont  $169^{\circ}\text{C}$ -nak felel meg és az ezen pontnak megfelelő elegy a következő: methylalkohol  $0\%$ , o-kresol  $39.5\%$ , víz  $60.5\%$ . Ezen pont tünteti fel az o-kresol és a víz kritikus összetételét és kritikus oldási hőfokát. Ezen hőfok felett víz és o-kresol nem képezhetnek két fázist, csakis ezen hőfok alatt.

### Az eredmények összefoglalása.

Megvizsgáltuk az o-kresol, methylalkohol, víz elegyek egymás-közi oldhatóságát és a kritikus oldási hőfokokat. Megállapítást nyert, hogy ezen elegyeknél csak felső, maximális kritikus oldási hőfokok léteznek. A tiszta o-kresol-víz keverékének kritikus oldási hőfoka  $169.7^{\circ}\text{C}$  s összetétele  $39.5\%$  o-kresol és  $60.5\%$  víz.

Putnoky László tanár úrnak hálás köszönetemet nyilvánítom a jóindulatú érdeklődésért, mellyel kísérleteim menetét kísérte.

Budapest, a Kir. műegyetem anorganikus kémiai intézete.

## 1. sz. táblázat.

0% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
2,30-ig	csak egy fázis	
4,90	106,5—106,3	106,4
7,70	142,0—141,5	141,75
10,93	155,5—155,2	155,35
19,81	164,7—164,5	164,6
29,65	168,8—169,0	168,9
35,51	170,0—168,6	169,25
48,68	169,3—169,0	169,15
60,33	165,0—164,7	164,85
67,70	152,4—152,2	152,3
75,45	130,5—130,	130,25

## 2. sz. táblázat.

1·25% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
7,56	113,5—113,3	113,4
12,61	138,3—138,	138,15
21,43	164,0—163,5	163,75
30,23	166,0—166,2	166,1
39,57	166,3—166,5	166,4
51,98	165,5—165,3	165,4
67,15	145,0—145,3	145,15
74,15	125,0—124,8	124,9
81,82	100,0—100,5	100,25

## 3. sz. táblázat.

2·5% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
1,91	20 C°-ig csak egy fázis	
4,38	111,5—111,7	111,6
9,46	131,3—131,5	131,4
13,36	141,0—140,8	140,9
20,10	151,5—151,7	151,6
26,51	156,1—155,8	155,9
39,98	156,0—156,5	156,25
45,94	155,5—155,7	155,6
55,63	154,5—154,8	154,65
59,91	152,5—152,2	152,35
68,98	142,8—142,5	142,65
75,88	121,5—121,3	121,4
82,53	92,5—92,3	92,4

## 4. sz. táblázat.

4·38% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
1,87	20 C°-ig csak egy fázis	
4,19	81,5—81,7	81,6
9,31	120,5—120,5	120,5
13,66	133,5—133,3	133,4
20,38	143,5—143,3	143,4
27,37	147,7—147,5	147,6
36,03	149,2—148,9	149,1
36,85	150,7—150,5	150,6
49,95	148,2—148,6	148,4
53,3	147,5—147,0	147,25
60,48	145,2—145,0	145,1
67,52	140,3—140,5	140,4
75,42	124,8—124,5	124,65
81,05	100,3—100,1	100,2
85,42	66,2—66,	66,1

## 5. sz. táblázat.

11·52% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
1,85	20 C°-ig csak egy fázis	
4,74	65,3—65,6	65,4
9,34	86,2—86,5	86,35
13,63	101,5—101,5	101,5
20,56	113,5—113,7	113,6
27,91	119,6—120,0	119,55
34,7	124,4—124,	124,2
37,89	127,5—127,5	127,35
38,94	128,5—128,1	128,3
45,80	131,4—131,5	131,45
49,92	132,7—132,5	132,6
55,10	133,5—133,3	133,4
60,57	132,6—132,5	132,55
64,37	128,2—127,9	128,05
77,22	109,5—109,2	109,35
83,3	89,5—89,7	89,6
85,1	71,5—72,	71,75

## 6. sz. táblázat.

15·3% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvasás közép hm.	
1,06	20 C°-ig csak egy fázis	
4,56	32,5—32,8	32,65
9,14	67,4—67,2	67,3
11,65	76,5—76,6	76,55
21,78	97,3—97,4	97,35
27,96	104,5—104,5	104,5
33,48	109,5—109,3	109,4
35,93	112,0—111,8	111,9
44,33	115,8—116,	115,9
46,02	118,7—118,5	118,6
48,62	120,5—120,2	120,35
55,24	124,0—123,5	123,75
60,49	122,3—122,5	122,4
68,51	115,6—115,4	115,5
72,22	105,8—105,4	105,6
78,20	84,1—83,9	84,—
81,93	67,3—67,0	67,15

7. sz. táblázat.

11·52% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvadás közép hm.	
5,7	41,3—41,2	41,25
10,80	58,5—58,7	58,6
20,59	79,6—79,5	79,55
21,90	81,4—81,3	81,35
30,22	90,7—90,7	90,7
34,28	96,4—96,6	96,5
38,98	100,3—100,0	100,15
42,15	103,3—103,5	103,4
46,28	106,8—106,5	106,65
47,34	107,3—107,5	107,4
48,50	108,7—108,5	108,6
51,60	111,5—111,4	111,45
60,05	112,4—112,8	112,6
66,53	107,0—107,2	107,1
71,93	96,5—96,2	96,35
74,10	93,6—93,5	93,55
82,54	65,5—65,4	65,45

8. sz. táblázat.

15·30% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvadás közép hm.	
6,44	4,8—4,5	4,65
14,25	26,5—26,5	26,5
19,16	35,3—35,3	35,3
23,56	42,5—42,7	42,6
30,54	53,4—53,5	53,6
33,88	59,1—59,4	59,25
39,10	66,8—67,1	66,85
40,92	70,3—70,5	70,4
48,50	82,3—82,3	82,3
53,91	87,6—87,5	87,55
60,21	89,0—88,8	88,9
65,35	86,8—86,9	86,85
69,59	80,2—80,5	80,35
74,81	68,0—67,6	68,80
78,67	43,3—43,1	43,2

9. sz. táblázat.

33·42% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvadás közép hm.	
5,94	20 C°-ig csak egy fázis	
20,4	13,1—13,3	13,2
28,35	24,0—24,5	24,25
32,62	31,5—31,6	31,55
37,07	40,8—40,7	40,75
42,01	47,4—47,3	47,35
49,80	58,8—58,6	58,7
51,4	60,0—59,9	59,95
57,05	62,0—62,2	62,1
62,98	62,5—62,5	62,5
70,96	51,6—51,4	51,5
75,48	40,1—39,8	39,95
77,22	27,0—27,2	27,1

10. sz. táblázat.

44·3% Methylalkohol (súly %)		
O-Kresol (súly %)	Oldási hőmérséklet C° leolvadás közép hm.	
22,27	20 C°-ig csak egy fázis	
29,43	11,5—11,0	11,25
35,65	5,5—5,3	5,4
37,91	+ 0,6— + 0,8	+ 0,7
44,42	10,1—9,8	10,95
48,50	15,5—15,3	15,4
52,26	18,3—18,4	18,35
61,72	21,7—21,4	21,65
64,78	18,8—18,6	18,7
70,58	10,5—10,8	10,65
75,13	1,5—1,7	1,7

11. sz. táblázat.

45 C°									
O-Kresol	Súly %	5,5	6,75	25	40,0	73,5	78,5		
Methylalk.	"	14,46	17,35	20	20,07	8,86	5,89		
Víz	"	80,04	76,90	55	39,93	17,64	15,61		
55 C°									
O-Kresol	Súly %	6,5	9,75	31,3	46,7	68,5	77,5		
Methylalk.	"	14,3	16,8	18,84	17,96	10,54	6,17		
Víz	"	79,2	73,45	49,86	35,34	20,96	16,33		
70 C°									
O-Kresol	Súly %	5,8	9,8	15,8	40,8	74,0	81,2	82,2	
Methylalk.	"	10,92	13,8	15,64	16,23	7,13	3,49	2,72	0,66
Víz	"	84,00	76,4	68,56	42,97	18,87	15,31	15,08	14,34

## 85 C°

O-Kresol	Súly %	4,00	8,9	15,00	25,00	51,00	66,2	77,2	78,0	82,5	83,5
Methylalk.	"	4,22	10,5	13,00	13,94	13,49	9,27	5,34	3,36	0,77	0,14
Víz	"	91,78	80,6	72,00	61,06	35,51	24,53	17,46	18,65	16,73	16,36

## 95 C°

O-Kresol	Súly %	5,00	11,5	20,0	34,2	73,3	75,02	84,5	81,6
Methylalk.	"	4,62	10,20	12,23	13,26	4,96	3,82	2,13	0,46
Víz	"	90,38	78,30	67,77	52,54	21,74	21,16	16,37	17,94

## 110 C°

O-Kresol	Súly %	5,0	7,0	17,8	34,2	64,2	70,8	76,4	79,0	50,20
Methylalk.	"	0,0	4,07	9,47	10,07	6,16	4,47	2,74	0,92	9,26
Víz	"	95,0	88,92	72,73	55,73	29,64	24,73	20,86	20,08	40,54

## 120 C°

O-Kresol	Súly %	5,5	8,9	28,2	48,0	65,0	71,0	76,8
Methylalk.	"	0,0	3,95	8,27	7,96	5,35	3,34	1,02
Víz	"	94,5	87,15	63,53	44,04	29,65	25,66	22,18

## 130 C°

O-Kresol	Súly %	6,1	9,0	12,6	42,6	68,0	75,5
Methylalk.	"	0,0	2,27	3,82	6,6	3,69	0,0
Víz	"	93,9	88,73	83,58	50,80	28,31	24,5

## 140 C°

O-Kresol	Súly %	7,3	13,0	17,0	68,0	69,0	72,0
Methylalk.	"	0,0	1,09	3,63	1,04	0,39	0,0
Víz	"	92,7	85,91	79,37	30,96	30,61	28,0

## 150 C°

O-Kresol	Súly %	9,35	15,3	18,70	63,0	65,0	68,5
Methylalk.	"	0,0	1,06	2,07	0,92	0,49	0,0
Víz	"	90,65	83,64	79,23	36,08	34,51	31,5

## 160 C°

O-Kresol	Súly %	19,5	24,5	54,0	58,5
Methylalk.	"	0,0	0,94	0,53	0,0
Víz	"	80,5	74,56	45,47	41,5

\*

**System : o-Kresol-Methylalkohol-Wasser.**

(Arbeit aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Königl. techn. Hochschule Budapest.)

Es wurden die gegenseitigen Löslichkeiten der o-Kresol, Methylalkohol und Wassergemische untersucht, und die kritischen Lösungstemperaturen bestimmt. Es wurde festgelegt, dass bei diesen Gemischen nur obere, maximale, kritische Lösungstemperaturen existieren. Die kritische Lösungstemperatur des reinen o-Kresol und Wasser Gemisches wurde bei 169,7 C° mit einer Zusammensetzung von 39,5-Gew % o-Kresol und 60,5 Gew % Wasser festgelegt.

Géza von Szelényi.

## A calcium és a strontium egymásmellett való meghatározása.<sup>1</sup>

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A calciumot és strontiumot egymástól elkülönítő legrégebb módszer azon alapszik, hogy vízmentes calciumnitrat abs. alkoholban bőségesen, strontiumnitrat pedig csak nyomokban oldódik. Ezt az eljárást *Fr. Stromeyer*<sup>2</sup> alkalmazta először 1813-ban. *H. Rose*<sup>3</sup> az elválasztásnál használt abs. alkoholt vele egyenlő térfogatú vízmentes aetherrel elegyítette. A módszer pontosságára vonatkozóan *R. Fresenius*<sup>4</sup> végzett kritikai vizsgálatokat. A sóelegyet nemcsak vízfürdön, hanem homokfürdön is jól kiszáritotta és a kioldást megismételte. *Ph. E. Browning*<sup>5</sup> abs. alkohol helyett amylalkoholt használ. Ő a sóelegyet kevés vízben oldja, azután amylalkohollal forrásig melegíti. Az oldatot aszbesztiszűrőn át megszűri, az eljárást megismétli, azután a strontiumnitratot amylalkohollal kimossa és 150°-on szárítja. A szüredéket szárazra párologtatja, a calciumnitratot sulfáttá alakítja és méri. A talált  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  súlyához 0.0020 g-t kell hozzáadni, a  $\text{CaSO}_4$  súlyából pedig 0.0035 g-t kell levonni.

A különböző szerzők, akik a calcium-strontium elválasztást abs. alkohollal végzik, külön megemlítik eminens fontosságát annak, hogy a sóknak teljesen szárazoknak kell lenniök. Ebből önként következik, hogy az alkoholnak is vízmentesnek kell lenni, különben az egész eljárás illuzórius.

Mindenek előtt *Winkler Lajos*<sup>6</sup> ismeretes fémcalciumos eljárása szerint teljesen vízmentes abs. alkoholt állítottam elő. *Winkler Lajos* szerint az abszolút alkohol fajsúlya 20.07 C°-on ugyanilyen hőmérsékletű vízére vonatkoztatva 0.79070. Az általam előállított abs. alkohol fajsúlyát 20.05 C°-on ugyanilyen hőmérsékletű vízére vonatkoztatva 0.79064-nek találtam. Méréseim szerint 1 s. r. strontiumnitrat oldására 6068 s. r. abs. alkohol, 1 s. r. baryumnitrat oldására pedig 7888 s. r. abs. alkohol szükséges.

*Winkler Lajos*<sup>7</sup> a lithiumchloridnak kalium- és natriumchlorid-tól való elkülönítésére pr. isobuthylalkoholt használ. Egyúttal megjegyzi értekezésében, hogy az isobuthylalkohol más hasonló esetben is előnyösen volna alkalmazható. Méréseim szerint 1 s. r. strontium-

<sup>1</sup> Részlet a szerző doktori értekezéséből, amely a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. chemiai intézetében *dr. Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár irányítása mellett készült.

<sup>2</sup> C. H. Pfaff, Handbuch der analytischen Chem., Bd. I., S. 412 (1821).

<sup>3</sup> Pogg. Ann. **110**, 296 (1860).

<sup>4</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. **32**, 189 (1893).

<sup>5</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. **32**, 468 (1893).

<sup>6</sup> Ber. d. d. ch. Ges. **38**, 3612 (1905) és Ztschrft. f. angew. chem. **29**, 18 (1916).

<sup>7</sup> Ztschrft. f. analyt. chem. **52**, 629 (1913).

nitrat oldására 10.346 s. r. vízmentes<sup>1</sup> isobuthylalkohol, 1 s. r. baryumnitrat oldására pedig 11.067 s. r. vízmentes isobuthylalkohol szükséges. Isobuthylalkoholt használva tehát az elválasztáshoz, a viszonyok sokkal kedvezőbbben alakulnak.

A calcium és strontium elválasztásához olyan calciumnitrat-törzsoldatot használtam, amelynek calcium-tartalmát elsősorban oxalat alakjában, azután sulfat alakjában határoztam meg. A törzsoldat 25.04 cm<sup>3</sup>-es részletei calciumtartalmát meghatározva 6—6 kísérlet eredményének középértékét véve 0.2075 g CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-t, amely 0.05692 g Ca<sup>++</sup>-mal egyenértékű, illetőleg 0.1935 g CaSO<sub>4</sub>-t, amely 0.05695 g Ca<sup>++</sup>-mal egyenértékű, találtam.

A calcium sulfat alakjában való mérése céljából a calciumsót tartalmazó oldatot 15—20 cm<sup>3</sup>-es porcellán tégelyben szárazra párologtatjuk. A tégelyt előzőleg kiizzítjuk és a lángtól való elvételtől számítva pontosan fél óra múlva mérjük. A beszárított sóelegyet azon melegen 1—2 csepp dest. vízben oldjuk, azután kb. ötszörös súlymennyiségű ammoniumsulfatot hintünk rá. Most 100°—110°-on egy fél óra hosszat szárítjuk a sötömeget és azután a tégelyt egy tágasabb porcellántégelybe állítjuk, aszbeszt-gyűrű alkalmazásával olyan módon beleillesztve, hogy a külső tégellyel sehol ne érintkezzenek. A tégelyt először kis lánggal kezdjük melegíteni, majd ha a sötömeg füstölni kezd, teljes Bunsen-lánggal. A hevítést a só füstölgésének megszűnte után is mintegy félóráig folytatjuk. Az elfüstölést nyitott tégellyel végezzük. Az ammoniumsulfatnak finom poralakúnak kell lennie, mert különben a kristályocskák pattogzása miatt anyagveszteségünk származhatik.

A kísérleteknél alkalmazott strontiumnitrat-oldat strontium-tartalmát egyrészt oxalat alakjában, másrészt nitrat alakjában határoztam meg. A törzsoldat 25.04 cm<sup>3</sup>-es részletei strontium-tartalmát meghatározva 6—6 kísérlet eredményének középértékét véve 0.2285 g SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-t (javítva), amely 0.1034 g Sr<sup>++</sup>-mal egyenértékű, illetőleg 0.2500 g Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-t, amely 0.1035 g Sr<sup>++</sup>-mal egyenértékű, találtam.

A strontium-nitrat alakjában való mérése céljából a strontium-nitratot tartalmazó oldatot 132°-on szárított, pontosan fél óra múlva mért súlyú kb. 30 cm<sup>3</sup> űrtartalmú mérőhengerbe juttatjuk. Az alacsony mérőhenger üvegdugójának oldalán kis csatorna legyen reszelve. Az oldatot szárazra párologtatjuk, azután fél óra tartamára a 132°-os szárítószekrénybe tesszük. A hengerre a födelet ferdén rátesszük, mert szárításkor a só pattogzik. Ezután az üvegszerű maradékot pár csepp abs. alkohollal porrá dörzsöljük és vissza tesszük a szárítóba 2 óra tartamára; a kivétel után pontosan fél óra múlva mérjük.

A sóelegy szárítására a szokásos 140° nem bizonyult elegendőnek. Alapos szárításhoz 180° szükséges, mindemellett, 135°—140° között előzetes szárítást kell alkalmaznunk, különben a só pattogzik.

<sup>1</sup> A kioldásra használt isobuthylalkohol megvizsgálására vízzel telített paraffin-olajat alkalmaztam. A legcélszerűbben úgy járunk el, ha a vizsgálandó isobuthylalkohol 2 cseppjét 5 cm<sup>3</sup> vízzel telített paraffin-olajjal rázunk össze. Ha az isobuthylalkohol 0.10% vizet tartalmaz, úgy még erős tejesezés, ha 0.01% vizet tartalmaz, úgy még észrevehető homályosodás támad. A lényeges az, hogy az alkoholtól többet kétszeresenél a vizsgálatához venni nem szabad, különben a reakció nem érzékeny.

A használatos olajfürdő piszkos és kellemetlen szagú, ezért a szárítást vaspléh formába öntött, kb. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> kg súlyú ólomtömbben végeztem. Ennek közepén levő mélyedés éppen alkalmas egy 50 cm<sup>3</sup>-es üvegesze befogadására. Az ólomtömb 1—2° ingadozással a kívánt hőmérsékleten tartható.

A calcium és strontiumnitrátot tartalmazó vizsgálandó oldatot 50 cm<sup>3</sup>-es üvegeszéében szárazra párologtatjuk, majd óraüveggel befödve félóra hosszat 140°-on, utóbb még félóra hosszat 180°-on szárítjuk. A 0·5 g-ot meg nem haladó mennyiségű sóelegyet likacsos chlorcalciumos exsiccatorban hagyjuk kihűlni. A kioldást 5 cm<sup>3</sup> abs. alkohollal, majd folytatólagosan 5 cm<sup>3</sup> isobuthylalkohollal végezzük. Kis üveg tölcserbe 1—2 cm<sup>3</sup> folyadékot befogadó, baryumsulfat szűréséhez használt papírból készült szűrőt helyezünk. Az üvegeszéében levő sót az abs. alkohol (5 cm<sup>3</sup>) felével üvegpistilus<sup>1</sup> segítségével finom daraszerű porrá dörzsöljük. A leülepedett sóról a folyadék tisztáját a szűrőre öntjük, ha nem szűrődne tisztán, úgy mégegyszer felöntjük. A műveletet így folytatjuk az abs. alkohol másik felével, majd az isobuthylalkohollal is. A szüredéket 20 cm<sup>3</sup>-es porcellántégelybe gyűjtjük, 100—110°-on beszárítjuk és a maradékot a leírt módon (lásd fent) sulfattá alakítjuk és mérjük. A szűrőn maradt strontiumnitrátot 25 cm<sup>3</sup> vízzel az üvegeszéébe visszaöblítjük, szárazra párologtatjuk és az egész eljárást megismételjük. A következő oldásokhoz abs. alkoholt nem, hanem 10—10 cm<sup>3</sup> isobuthylalkoholt használunk. Az eljárást harmadszor csak akkor ismételjük, ha a másodszor mért calciumsulfat súlya 5 mg-t meghalad. A visszamaradt strontiumnitrátot a már leírt módon (lásd fent) mérjük. Ha a strontiummennyisége a calciuméhoz képest 20% vagy ennél kevesebb, úgy a talált calciumsulfat súlyából 1 mg-t levonunk. Egyéb esetben a calciumsulfat súlyából annyiszor 0·2 mg-ot vonunk le, ahány kioldást végeztünk. A strontiumnitrát súlyához 0·2 mg-al többet adunk hozzá, mint amennyit a calciumsulfat súlyából összesen levontunk (veszteség).

Ha a kivont calcium mennyisége csak néhány milligrammnyi, úgy a calcium azonosságáról microhémiai úton győződünk meg. A strontium azonosságát pedig lángfestés és spektroszkópos vizsgálattal állapítjuk meg.

A kísérleteknél a calciumnitrát-törzsoldatból 0·60 cm<sup>3</sup>-es, a strontiumnitrát törzsoldatból pedig 50·08 cm<sup>3</sup>-es részleteket mértem le. A sómaradék Ca· tartalma 0·0014 g, Sr· tartalma 0·2069 g volt. A calcium aránya a strontiumhoz kb. 0·7:100. A kísérleteket az előbb leírt módon végeztem.

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,0046	0,0048	0,0002	—	0,0050	0,4998	0,4994
0,0046	0,0046	0,0004	—	0,0050	0,4998	0,4993
0,0046	0,0050	0,0002	—	0,0052	0,4998	0,4992
K. é. 0,0046	0,0048	0,0003	—	0,0051	0,4998	0,4993

<sup>1</sup> Ztschrift. f. analyt. chem. 52, 637 (1913).

Egy másik kísérlet sorozatban úgy a calciumnitrat, mint a strontiumnitrat-törzsoldatból  $25\cdot04\text{ cm}^3$ -es részleteket vettem. A sómaradék  $\text{Ca}\cdot\cdot$  tartalma  $0\cdot0569\text{ g}$ ,  $\text{Sr}\cdot\cdot$  tartalma  $0\cdot1035\text{ g}$  volt. A calcium aránya a strontiumhoz  $54:100$ .

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,1934	0,1824	0,0102	0,0014	0,1940	0,2499	0,2490
0,1934	0,1854	0,0074	0,0010	0,1938	0,2499	0,2494
0,1934	0,1764	0,0166	0,0012	0,1942	0,2499	0,2492
K. é. 0,1934	0,1814	0,0114	0,0012	0,1940	0,2499	0,2492

Egy harmadik kísérletsorozatban a calciumnitrat-törzsoldatból  $50\cdot07\text{ cm}^3$ , a strontiumnitrat-törzsoldatból pedig  $0\cdot50\text{ cm}^3$ -es részleteket mértem le. A sómaradék  $\text{Ca}\cdot\cdot$  tartalma  $0\cdot1138\text{ g}$ ,  $\text{Sr}\cdot\cdot$  tartalma  $0\cdot0021\text{ g}$  volt. A calcium aránya a strontiumhoz  $100:1\cdot8$ .

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,3868	0,3848	0,0037	—	0,3885	0,0050	0,0036
0,3868	0,3841	0,0029	—	0,3870	0,0050	0,0042
0,3868	0,3826	0,0056	—	0,3882	0,0050	0,0033
K. é. 0,3868	0,3838	0,0041	—	0,3879	0,0050	0,0037

A fennebb közölt javítószámokat ezen kísérletek alapján állapítottam meg.

\*

### Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Strontiums.

(Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, welche im I. chemischen Institut der Königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest] unter Leitung des Herrn Prof. Dr. L. W. Winkler verfertigt wurde.)

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, dass man das Gemenge des Calcium- und Strontiumnitrates bei  $180^\circ$  trocknet und das trockene Salzgemenge erst mit abs. Alkohol, nachher mit Isobuthylalkohol so lange wiederholt auslaugt, bis beim letzten Auszug nicht mehr als  $5\text{ mg}$  Salz ausgelöst wird. Die so erhaltene Calciumnitrat-lösung wird eingetrocknet, das Calciumnitrat mittels Ammonsulfat in Sulfat überführt und als solches gewogen. Das zurückgebliebene Strontiumnitrat wird bei  $140^\circ$  getrocknet und gewogen. Beim Analysenergebnis werden die Verbesserungswerte (jeder Auszug  $0\cdot2\text{ mg}$ ) in Rechnung gezogen.

L. Szabellédy.



# A calcium és baryum egymásmellett való meghatározása.<sup>1</sup>

Dr. Szabellédy László-tól.

A calcium és baryum elválasztásának problémája analog a calcium és strontium elválasztásának kérdésével. A calcium és strontium egymástól való elkülönítésére megállapított eljárás calcium és baryum elkülönítésére is alkalmas.

Kioldás előtt a sóelegynek 140<sup>o</sup>-on való előzetes szárítása ebben az esetben nem szükséges, mert a baryumnitrat a strontiumnitrattal ellentétben közvetlenül magasabb hőmérsékleten szárítva sem pattogzik, a baryumnitrat azonban beszárításakor a csésze falán néha felmászik, amit úgy lehet elkerülni, ha a csésze szélét vaselinnel gyengén bekenve, papírral ismét letöröljük.<sup>2</sup>

E helyütt említem meg, hogy a calcium- strontium- baryumnitratokat tartalmazó oldat beszárításakor jellemző rajzokat mutat. A calciumra körkörös rétegzettség, a strontiumra excentrikus pontból kiinduló legyezőszerű repedések, a baryumra egymást derékszögben metsző bordázat a jellemző, melyek a viszonylagos mennyiséghez képest különbözőképp egybefonódnak.

A kísérleteknél használt calciumnitrat-törzsoldat calciumtartalmát az ismertetett módon sulfattá alakítva határoztam meg. A törzsoldat 25.04 cm<sup>3</sup>-es részletei calciumtartalmát meghatározva 6 kísérlet eredményeinek középértékét véve 0.2237 g CaSO<sub>4</sub>-t, amely 0.0659 g Ca<sup>++</sup>-mal egyenértékű, találtam. A kísérleteknél alkalmazott baryumnitratoldat baryumtartalmát egyrészt chromat<sup>3</sup> alakjában, másrészt nitrat alakjában határoztam meg. A törzsoldat 25.04 cm<sup>3</sup>-es részletei baryumtartalmát meghatározva 6—6 kísérlet eredményeinek középértékét véve 0.2504 g BaCrO<sub>4</sub>-t (javítva), amely 0.1358 g Ba<sup>++</sup>-nak felel meg, illetőleg 0.2586 g (BaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-t, amely 0.1359 g Ba<sup>++</sup>-nal egyenértékű, találtam. A törzsoldat Ba<sup>++</sup>-tartalma tehát 0.1359 g Ba<sup>++</sup>, amelynek 0.2585 g Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> felel meg.

A kísérleteknél a calciumnitrat-törzsoldatból 0.55 cm<sup>3</sup>-es, a baryumnitrat törzsoldatból pedig 50.08 cm<sup>3</sup>-es részleteket mértem le. A sómaradék Ca<sup>++</sup> tartalma 0.0014 g, Ba<sup>++</sup> tartalma 0.2717 volt. A calcium aránya a baryumhoz kb. 0.5:100.

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,0049	0,0049	0,0005	—	0,0054	0,5170	0,5176
0,0049	0,0041	0,0010	—	0,0052	0,5170	0,5167
0,0049	0,0050	0,0002	—	0,0052	0,5170	0,5167
K. é. 0,0049	0,0047	0,0006	—	0,0053	0,5170	0,5170

<sup>1</sup> Részlet a szerző doktori értekezéséből, amely a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. chemiai intézetében dr. Winkler Lajos egyet. nyilv. r. tanár irányítása mellett készült.

<sup>2</sup> Ztschrft. analyt. Chem. 52, 636 (1913).

<sup>3</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 30, I. 301 (1917).

Egy másik kísérlet sorozatban úgy a calciumnitrat, mint a baryumnitrat-törzsoldatból  $25\cdot04\text{ cm}^3$ -es részleteket mértem le. A sómaradék  $\text{Ca}\cdot$  tartalma  $0\cdot0659\text{ g}$ ,  $\text{Ba}\cdot$  tartalma  $0\cdot1359\text{ g}$  volt. A calcium aránya a baryumhoz  $49:100$ .

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,2237	0,2058	0,0138	0,0046	0,2242	0,2585	0,2584
0,2237	0,2000	0,0206	0,0028	0,2234	0,2585	0,2581
0,2237	0,1872	0,0358	0,0014	0,2244	0,2585	0,2584
K. é. 0,2237	0,1977	0,0234	0,0029	0,2240	0,2585	0,2583

Egy harmadik kísérletsorozatban a calciumnitrat-törzsoldatból  $60\cdot08\text{ cm}^3$ , a baryumnitrat-törzsoldatból pedig  $0\cdot51\text{ cm}^3$ -es részleteket vettem. A calcium aránya a baryumhoz  $100:2$ .

CaSO <sub>4</sub> számított	CaSO <sub>4</sub> talált				Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> számított	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	összesen		
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,4474	0,4345	0,0140	—	0,4485	0,0049	0,0038
0,4474	0,4461	0,0033	—	0,4494	0,0049	0,0030
0,4474	0,4454	0,0020	—	0,4474	0,0049	0,0047
K. é. 0,4474	0,4420	0,0064	—	0,4484	0,0049	0,0038

A calciumsulfat azonosságáról microchemiai úton győződünk meg; a baryumnitratot spektroszkópos úton vizsgáljuk.

\*

### Über die Trennung und Bestimmung des Calciums und Baryums.

(Auszug aus der Inauguraldisertation des Verfassers, welche im I. chemischen Institut der Königl. ungar. Pázmány Péter Universität zu Budapest unter Leitung des Prof. Dr. L. W. Winkler verfertigt wurde.)

Zur Trennung des Calciums vom Baryum eignet sich dasselbe Verfahren, welches zur Trennung des Calciums vom Strontium empfohlen wurde.

L. Szabellédy.

### Helyesbítés.

A februári füzet 24. oldalán közölt I. táblázat utolsó oszlopában, az 1—4. sorban 10 helyett  $10^{-5}$ , az 5—8. sorban  $10^{-6}$  értendő. A II. táblázatban hasonlóképp 10 helyett  $10^{-6}$  értendő. A 25. oldal 4. sorában Leckmann helyett Lehmann olvasandó.

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 tüzelőanyagok 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.**

# **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.**

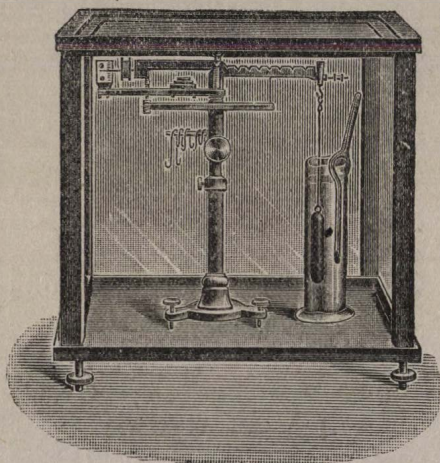
Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**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!

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

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. MÁJUS

XXXV. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1929

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Zemplén Géza</i> : Beköszöntő	65
<i>Dr. Erdey-Grúz Tibor</i> : A kémiai szerkezetről	66
<i>Dr. Szabellédy László</i> : A strontium és baryum egymásmellett való meghatározása	77
—	Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Baryums
Jelentés a szakosztály 235. üléséről	80
	80

## 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 kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönbön 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 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 meghívóki 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.

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.

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

---

XXXV. KÖTET.

1929. MÁJUS

5. FÜZET.

---

## Beköszöntő.

A Kir. Magy. Természettudományi Társulat chemiai szakosztálya április hó 30-án tartot ülésében *Ilosvay Lajost* tiszteleti elnökévé választotta meg. Elnökké választásom alkalmával első kötelességemnek tartom, hogy Öt, a magyar vegyészet szeretett Nestorát üdvözöljem. Kiemelni az Ö összes, hervadthatatlan érdemét, melyet nemcsak a szakosztály vezetésében, hanem az egész magyar kultúra alapköveinek letevésében szerzett, ahhoz különb toll kellene az enyémnél. De mint elnökutóda ígérhetem, hogy puritán önzetlenségét, minden jó és nemesért való lelkesedését, izzó hazaszeretetét mindig szem előtt tartva, fogom erőmhöz képest a szakosztály ügyeit intézni. Ígérhetem ezt annál bátrabban, mert biztos vagyok benne, hogy szeretett tiszteleti elnökünk jóindulatú tanácsaival a jövőben is készséggel el fog látni és gazdag tapasztalatainak kincsesházát megnyitja előttem.

*Zemplén Géza.*

## A kémiai szerkezetről.

Dr. Erdey-Grúz Tibor-tól.

Szerkezet szempontjából a kémiai vegyületekről a priori kétféle felfogás lehetséges: felvehetjük, hogy a vegyületek molekuláiban az atomok kölcsönös helyzetüket az időben minden lehető módon változtatják, hasonlóképpen mint a folyadék-elegyek molekulái, anélkül, hogy ez kémiai sajátságaikra befolyással bírna, tehát hogy a molekuláknak nincsen meghatározott szerkezetük; vagy felvehetjük, hogy az atomok egymáshoz képest meghatározott helyzetben rögzítve vannak. A *Liebig* és *Faraday*<sup>1</sup> által felismert isomeria jelensége az első felfogást kizárja, mert az isomer vegyületek különböző fizikai és kémiai sajátságai csak az atomoknak a molekulában való különböző elrendeződése által magyarázható meg, mely elrendeződés, vagyis a vegyület szerkezete megszabja a vegyületek fizikai és kémiai sajátságait. A kémiai vizsgálatoknak egyik főcélja tehát a vegyületek szerkezetének felderítése. E cél elérésére a vegyületek kémiai sajátságainak tanulmányozása vezet. A kémiai sajátságok ismerete alapján az atomok elrendeződéséről egy (síkbeli vagy térbeli) geometriai képet szerkesztünk. E kép a geometriai alak és a kémiai sajátságok összefüggésére vonatkozó bizonyos általános megállapodások után tehát tulajdonképpen a vegyület kémiai és esetleg fizikai sajátságainak rövid szemléletes kifejezője, melyből sok esetben újabb sajátságokra és más vegyületekkel való összefüggésekre lehet értékes következtetéseket vonni.

A kémiai szerkezettel elválaszthatatlan kapcsolatban van a vegyérték és az atomok kapcsolódását létrehozó erők mibenlétének kérdése. E kérdést elsőként *Berzelius* kísérelte megoldani 1810-ben, dualisztikus elektrokémiai elméletével, melynek alapján az elemek egymáshoz való affinitása azok pozitív, illetve negatív elektromos töltésétől ered, mely töltések vonzása tartja össze a molekulákat. Ez elméletnek az összes vegyületekre való kiterjesztése azonban nem volt lehetséges, mert nemcsak ellentétes, hanem hasonló jellemű, sőt azonos atomok ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ) is egyesülnek egymással sokszor igen állandó molekulákká, miért is a kutatók e felfogást csakhamar szinte teljesen elejtették s helyét az unitarius felfogás foglalta el, mely szerint az atomok között nincs polaris különbség, hanem a molekulákat „kémiai erők“ tartják össze. E felfogásnak a mult században hatalmas fejlődésnek induló organikus kémia nagy mértékben kedvezett, mert az organikus vegyületek sajátságai a dualisztikus felfogással nem hozhatók összhangba (pl. a szén egyenlő erősen köti magához a pozitív hidrogént és a negatív chlort). A mult század vége óta ellenben az elektrolytek tanulmányozása ismét előtérbe juttatta az elektromos erők szerepét a kémiában.

A kémiai szerkezetek tana, mely különösen az organikus kémiai kutatásnak volt hatalmas segédeszköze, a *Berzelius*-féle elmélettől eltekintve, a kémiai kötés mibenlétére konkrét megállapítást nem tett

<sup>1</sup> *Liebig* 1823-ban megállapította, hogy a durranósavas ezüst azonos összetételű a cyansavas ezüsttel. *Faraday* pedig 1825-ben az acetilén és benzol összetételének megegyező voltát mutatta ki.



s az atomok térbeli elhelyeződését tisztán spekulatív úton határozta meg, úgyhogy a vegyületek szerkezetéről segélyével alkotott felfogás tisztán formai. A struktúrkémia, az elért nagy eredmények ellenére még formálisan sem tudta az összes vegyületek szerkezetét kielégítően megmagyarázni (gondoljunk csak a benzol szerkezetére).

Alig több, mint egy évtizede, hogy a kémiai szerkezet kérdését más oldalról kezdték megvilágítani. Fölvetődött ugyanis az a kérdés, hogy az atomok szerkezetének ismeretéből miféle következtetést lehet vonni a molekulák szerkezetére. A magában álló atom problémája, mint ismeretes, *Bohr* alapvető munkái nyomán meginduló igen kiterjedt vizsgálatok során nagy mértékben tisztázódott, ha nem is mindenütt kvantitatív, de legalább kvalitatív szempontból: az atomfizika fejlődésének meglehetősen magas fokára ért.

A vegyész a magában álló atom csak kisebb mértékben érdekli, mert vele a természetben és a laboratóriumban csak elvétve találkozik. Annál inkább érdekli azonban a molekulákká, illetőleg az anyag véges mennyiségévé egyesült atomok tulajdonságai és viselkedése. Kézenfekvő, hogy az atomok egyesülése azok tulajdonságait többé-kevésbé megváltoztatja. Az „atomkémia“ feladata e változások vizsgálata. Ezzel kapcsolatban meg kell oldania a vegyérték problémáját, felvilágosítást kell adnia a kémiai kötés mibenlétére s ez alapon a vegyületeket atomfizikai alapon kell osztályoznia, továbbá a vegyületek kémiai és fizikai tulajdonságait az egyes atomok szerkezetéből kell megmagyaráznia.<sup>1</sup> Az atomkémia távol van attól, hogy mind e kérdéseket megoldotta volna. Bár rendkívüli nehézségek merülnek fel e téren, már eddig is jó néhány említésre méltó eredményt ért el.

### Az elemek *Bohr*-féle táblázata.

Az atomkémia, mivel a vegyületek tulajdonságait és képződését az atomok tulajdonságaira törekszik visszavezetni, az atomok szerkezetéről alkotott felfogáson alapszik. Mai ismereteink szerint, mint tudjuk, az atomok egy pozitív töltésű atommagból állnak, mely körül annyi negatív elektron kering, amennyi az atommag töltését éppen semlegesíti. Az atomfizikában az elektromos töltés egységül az elektron töltését illetőleg az ezzel egyenlő nagyságú pozitív töltést szokás elfogadni. Ily egységben kifejezve az atommag pozitív töltése egyenlő a rendszámmal, amely megmutatja, hogy az illető elem a periodusos rendszerben hányadik helyen áll. Tehát a periodusos rendszerben helyről-helyre egy egységgel nő az atommag töltése és természetesen egyvel nő a mag körül keringő elektronok száma is, mert ez utóbbi semleges atomnál mindig egyenlő a magtöltéssel.

Az atomfizika alapját képező *Bohr*-féle posztulátumok értelmében az elektronok nem keringhetnek tetszőleges pályán, hanem csak olyan kör- vagy ellipszoid alakú pályákon, melyeknek geometriai alakja az  $u$ . n. quantumfeltételek által van megszabva. Ha  $a$  az ellipszis

<sup>1</sup> Lásd erre vonatkozóan részletesebben *H. G. Grimm*: Atombau u. Chemie. (*Geiger-Scheel*: Handb. d. Physik, XXIV. kötet.) — *R. Müller*: Der Aufbau der chemischen Verbindungen (Stuttgart 1928).

főtengelyének,  $b$  a kistengelyének fele,  $a_1$  pedig egy állandó, akkor azok a pályák lehetségesek az atomban, melyekre

$$a = a_1 n^2, \quad b = a_1 n n_a \quad (n \geq n_a), \quad \begin{matrix} n = 1, 2, 3 \dots \\ n_a = 1, 2, 3 \dots \end{matrix}$$

$n$ -et főquantumszámmak,  $n_a$ -t pedig azimutális quantumszámmak nevezik. Az egyes pályákat a  $n_{na}$  szimbolummal szokás jellemezni. Ha  $n = n_{na}$  akkor az ellipszisből kör lesz, minél kisebb  $n_a$  mint  $n$ , annál excentrikusabb az ellipszis.

Legegyszerűbb a hidrogénatom szerkezete, melynek egyszeres pozitív töltésű magja körül egy elektron kering. A hidrogénatom problémája matematikai alapon tárgyalható s az elméleti úton nyert eredmények teljesen megegyeznek a kísérleti vizsgálatok eredményeivel. A többi elemek esetén ellenben, matematikai nehézségek miatt (többtest-probléma), csak kvalitatív atommodellek ismeretesek. Az egyes elemek atommodelljét első ízben *Bohr* állította fel, a periodusos rendszerrel kapcsolatban végzett megfontolások alapján.

A magasabb rendszámú elemek atommagja körül keringő elektronok nem egyenlő átlagos távolságban vannak a magtól, hanem az atommagtól különböző távolságban levő „héjakra“ („csészékre“) tagolódnak. Minden ilyen héjban meghatározott számú elektron foglalhat helyet, melyek nagyjából egyenlő átlagos távolságban vannak a magtól. Az elemek összes kémiai és legtöbb fizikai sajátságait az atom felületén (tehát a külső elektronhéjban) helyet foglaló elektronok száma és elrendeződése szabja meg. Tehát megfordítva az elemek kémiai és fizikai sajátságaiból következtethetünk a külső elektronhéj szerkezetére. Az az elektronhéj azonban, mely egy bizonyos elemnél külső héj volt, a magasabb rendszámú elemeknél, újabb elektronok hozzájárulása folytán, belső héjjá válik. Ha feltesszük, hogy az elektronhéj szerkezetében eközben lényeges változás nem áll elő, akkor így módon, kiindulva a legegyszerűbb atomból, képet alkothatunk magunknak a bonyolódottabb atomok szerkezetéről is.

Az atomok egyes elektronjait annak a pályának a quantumszámaival szokás jellemezni, amely pályán az elektron az atom normális állapotában kering. Az egy héjba tartozó elektronok azonos főquantumszámmal bírnak. A periodusos rendszer szabályszerűségeinek magyarázatára *Bohr* felvette, hogy annyi elektron keringhet azonos alakú pályán, amennyi az illető pálya főquantumszámának kétszerese. Ez azonos alakú pályák azonban nincsenek szükségképen egy síkban.

A különböző elemek atomjainak szerkezetét a mellékelt *Bohr*-féle táblázat foglalja össze.

A hidrogen után következő heliummal lezáródik az első elektronhéj. Mivel a vegyületek képződése mint látni fogjuk, mindig a külső elektronhéjban beálló változásokkal kapcsolatos, a helium kémiai jelleme (nemes gáz) arra mutat, hogy elektronhéja nagy stabilitással bír. E héjat nevezik K-héjnak.<sup>1</sup> A lithiumnál hozzájáruló új elektron lényegesen távolabb kering az atommagtól, mint a K-héj elektronjai

<sup>1</sup> Ez az elnevezés a röntgenspektroszkopiából származik.

Az elemek Bohr-féle táblázata.

A periódus száma	Az elem rendszáma és jele	K	L			M			N				O					P						Q	
		1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub>	3 <sub>2</sub>	3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub>	4 <sub>2</sub>	4 <sub>3</sub>	4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub>	5 <sub>2</sub>	5 <sub>3</sub>	5 <sub>4</sub>	5 <sub>5</sub>	6 <sub>1</sub>	6 <sub>2</sub>	6 <sub>3</sub>	6 <sub>4</sub>	6 <sub>5</sub>	6 <sub>6</sub>	7 <sub>1</sub>	7 <sub>3</sub>	
I.	1 H	1																							
	2 He	2																							
II.	3 Li	2	1																						
	4 Be	2	2																						
	5 B	2	2	1																					
	6 C	2	4																						
	7 N	2	4	1																					
	8 O	2	4	2																					
	9 F	2	4	3																					
	10 Ne	2	[4 4]																						
III.	11 Na	2	4	4	1																				
	12 Mg	2	4	4	2																				
	13 Al	2	4	4	2	1																			
	14 Si	2	4	4	4																				
	15 P	2	4	4	4	1																			
	16 S	2	4	4	4	2																			
	17 Cl	2	4	4	4	3																			
	18 A	2	4	4	[4 4]																				
IV.	19 K	2	4	4	4	4			1																
	20 Ca	2	4	4	4	4			2																
	21 Sc	2	4	4	4	4	1		2																
	22 Ti	2	4	4	4	4	2		2																
	29 Cu	2	4	4	[6 6 6]			1																	
	30 Zn	2	4	4	6 6 6			2																	
	31 Ga	2	4	4	6 6 6			2 1																	
	36 Kr	2	4	4	6 6 6			[4 4]																	
V.	37 Rb	2	4	4	6 6 6		4 4			1															
	38 Sr	2	4	4	6 6 6		4 4			2															
	39 Y	2	4	4	6 6 6		4 4 1			2															
	40 Zr	2	4	4	6 6 6		4 4 2			2															
	47 Ag	2	4	4	6 6 6		[6 6 6]			1															
	48 Cd	2	4	4	6 6 6		6 6 6			2															
	49 Sn	2	4	4	6 6 6		6 6 6			2 1															
	54 X	2	4	4	6 6 6		6 6 6			[4 4]															
VI.	55 Cs	2	4	4	6 6 6		6 6 6		4 4							1									
	56 Ba	2	4	4	6 6 6		6 6 6		4 4							2									
	57 La	2	4	4	6 6 6		6 6 6		4 4 1							2									
	58 Ce	2	4	4	6 6 6		6 6 6 1		4 4 1							2									
	59 Pr	2	4	4	6 6 6		6 6 6 2		4 4 1							2									
	71 Cp	2	4	4	6 6 6		[8 8 8 8]		4 4 1							2									
	72 Hf	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		4 4 2							2									
	79 Au	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		[6 6 6]							1									
VII.	80 Hg	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						2										
	81 Tl	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						2										
	86 Em	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						[4 4]										
	87 —	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						4 4									1	
	88 Ra	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						4 4									2	
	89 Ac	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						4 4 1									2	
	90 Th	2	4	4	6 6 6		8 8 8 8		6 6 6						4 4 2									2	

A [ ] azt jelenti, hogy az illető elemnél a kérdéses héj ideiglenesen vagy véglegesen lezáródik.

(aránylag nagy atomtérfogat, pozitív jellem). Ez elektronnal megkezdődik a következő, úgynevezett L-héj felépítése. A következő elemeknél az L-héj a táblázatban látható módon épül tovább<sup>1</sup> s a neonnál befejeződik. A neon külső héja négy köralakú ( $2_2$ ) és négy ellipszisalakú ( $2_1$ ) pályán keringő elektronnól áll, a pályák síkjai két, egymáshoz képest polárosan elhelyezett tetraéder lapjaival párhuzamosak. A neon kémiaiilag indifferens elem (nemes gáz), ami arra mutat, hogy ez az úgynevezett nemesgáz-konfiguráció nagymértékben stabilis. Erre mutat továbbá az a körülmény is, hogy a neon előtt illetőleg a neon után álló elemek könnyen vesznek fel, illetőleg adnak le annyi elektront, hogy külső héjuk neon-konfigurációra tegyen szert (negatív, illetőleg pozitív ionok képződése).

A natriumnál az M-héj felépítése kezdődik meg, mely az argonnál kétszer négy elektronos nemesgáz-konfigurációval ideiglenesen befejeződik s noha e héjban a *Bohr*-féle elv alapján még helyet foglalhatnak újabb elektronok, a kaliumnál az N-héj kezdődik meg. A scandiumtól kezdve azonban az újabb elektronok nem az N-héjba lépnek, hanem az M-héjat egészítik ki mindaddig, míg ennek mind a három pályája hat elektronnal tesz szert (ez okozza a negyedik periódusnak a második és harmadik periodustól való eltérését). A réztől kezdve ismét az N-héj épül tovább, mely a kryptonnál elért nemesgáz-konfigurációval ideiglenesen befejeződik. Anélkül, hogy a *Bohr*-féle táblázatot részleteiben tovább követnők, megemlíthetjük, hogy az összes nemesgázok külső elektrónhéjának konfigurációja azonos, fel kell tehát tenni, hogy a 4+4-elektronos elrendeződés valamely lényegében ismeretlen oknál fogva, minden esetben igen stabilis. Az ötödik periódus hasonló a negyedikhez, a hatodik periódus „anomaliája” pedig onnan származik, hogy a ritka földfémek csoportjában az elemről elemre hozzájáruló új elektron nem a külső (P) héjba lép, hanem a felülettől számított harmadik (N) héjba s ezáltal a külső héj szerkezetét alig befolyásolja, minek folytán a ritka földfémek rendkívüli mértékben hasonlóak egymáshoz.

A *Bohr*-féle táblázat, ha nem is magyarázza meg az elemek sajátságainak minden vonását, kielégítő képet nyújt az elemek kémiai és fizikai magatartásáról.

### A vegyületek osztályozása.

Atomkémiai szempontból a vegyületek osztályozása a bennük fellépő kötésfajta alapján történik és pedig lényegileg két csoportba:

*Heteropoláros vegyületek*, melyek önmagukban zárt pozitív, illetőleg negatív töltésű ionokból állnak: ide tartoznak a sók.

*Homöopoláros* (v. nem polaros) *vegyületek*, melyekben az atomokat olyan elektronok kötik össze, melyek egyidejűleg több atommaggal állnak kapcsolatban. Ide tartoznak a nem-fémek egymással alkotott vegyületei, tehát az organikus vegyületek legtöbbször, az u. n. gyémántszerű testek és valószínűleg a fémek.

<sup>1</sup> Az egyes oszlopok fölött álló számok a pálya típusát, a számok feletti betűk a héj nevét jelzik.

Az atomkémia körébe tartozik azoknak az erőknek a vizsgálata is, melyek egymástól elszigetelt semleges molekulák és atomok között (pl. kondenzált nemesgázok esetén) fellépnek.

Természetesen az egyes csoportok között nincsen éles határ, hanem közöttük különböző átmenetek lehetségesek.

### 1. Heteropoláros vegyületek.

Aránylag legegyszerűbbek a viszonyok az 1. csoport esetén. A heteropoláros vegyületek szilárd halmazállapotban a röntgen-spektroszkópia tanúsága szerint<sup>1</sup> ionrácsot képeznek, így pl. NaCl kristályban minden Na<sup>+</sup>-iont hat Cl<sup>-</sup>-ion vesz körül és megfordítva. Szilárd (és a vezetőképeség tanúsága szerint megolvasztott) állapotban a molekula fogalma itt elveszti jelentését, nem lehet ugyanis megmondani, hogy az ionrácsban egy kiválasztott Na<sup>+</sup>-ionnal az őt körülvevő Cl<sup>-</sup>-ionok közül melyik alkot „molekulát”. Legfeljebb az egész kristályt tekinthetjük óriás-molekulának. E vegyületek sajátosságai szorosan összefüggnek az ionok sajátosságaival.

A heteropoláros vegyületek elméletét egymástól függetlenül Kossel W. és Lewis N. G. alapozták meg 1916-ban.

*Az ionok szerkezete, vegyértéke és nagysága.* A pozitív ionok úgy jönnek létre, hogy a semleges atomból a legkülső héj elektronjai egészben vagy részben leválnak, a negatív ionok pedig úgy, hogy semleges atomok elektronokat vesznek fel. *Az elektronok e leadása és felvétele legtöbbször úgy történik, hogy a keletkezett ion külső elektronhéja nemesgáz-konfigurációval bírjon.* Ez is egyike ama jelenségeknek, melyek a nemesgáz-konfiguráció nagy stabilitására utalnak, mert e konfiguráció elérésére a többi atomok is törekszenek megfelelő számú elektron leadásával, illetve felvételével. A Cl pl., melynek külső héjában 7 elektron van, egy elektron felvételével argon-konfigurációra tesz szert és Cl<sup>-</sup>-iont képez. A Na egy, a Mg két elektron leadása által a neon-konfigurációjú Na<sup>+</sup> illetve Mg<sup>++</sup> iont képezi. Pozitív ionok vannak ezenkívül más típusúak is, különösen 18 (Cu<sup>+</sup>, Zn<sup>+</sup> stb.) illetve 18 + 2 (Sn<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>) külső elektronnal. Megjegyzendő, hogy szabad állapotban eddig csak legfeljebb négy pozitív vagy két negatív töltésű<sup>2</sup> iont lehetett kimutatni. Az ion természetesen annyi pozitív, illetve negatív töltéssel bír, ahány elektront az atom elvesztett, illetve felvett és a szabad töltések száma adja meg az ion vegyértékét. Valamely *n* vegyértékű pozitív, illetve negatív ionban az elektronok elrendeződése, eltekintve a töltésváltozás következtében előálló kis térfogat-változástól, olyan, mint a periodusos rendszerben tőle *n* hellyel balra illetve jobbra álló elemben.

A periodusos rendszer jobb felében levő elemek általában változó vegyértékűek s a maximális és minimális vegyértékük összege nyolc (Abegg féle szabály). Ennek oka, hogy ez elemek nemcsak *n* elektron felvételével, hanem 8-*n* elektron leadásával is nemesgáz-konfigurációra

<sup>1</sup> L. erre vonatkozóan Lányi Béla: Röntgensugarak és kristályszerkezet. Magy. Chem. Foly. 34. 89. (1928.)

<sup>2</sup> Az iontöltés egységül az elektron töltését tekintjük.

tehetnek szert, (pl. a Cl 7 elektron leadásával neon-konfigurációra: hétvegyértékű Chlor<sup>1</sup>). Természetesen az utóbbinak a valószínűsége kisebb, mint az előbbié. A fémek sohasem képeznek negatív ionokat, mert a következő nemesgáz konfigurációjának elérésére több elektront kellene felvenniök, melyek a hőmozgás és hőszugárzás hatására azonnal leválnának. Ez alól csak a hidrogén kivétel, mely már egy elektron felvételével helium-konfigurációra tesz szert: mint kimutatható volt a LiH-ben a H<sup>-</sup>-ion szerepel.

Míg a szilárd és folyékony halmazállapot esetén az elemi ionok egyenletes eloszlásban vannak jelen a sókban, addig gőzállapotban valóságos molekulákat képeznek. Molekulákká az ionok töltésszámuk arányában egyesülnek, vagyis a vegyérték a jelen esetben nem más, mint a szabad elektromos töltések száma. Tehát pl. a NaF vagy MgO molekula keletkezését úgy képzeljük, hogy a Na illetve Mg egy, illetve két elektront átad a F illetve O atomnak, miáltal mindkét résztvevő ion neon-konfigurációra tesz szert. Az így keletkezett ellen-tesztésű ionok vonzása tartja össze a molekulát.

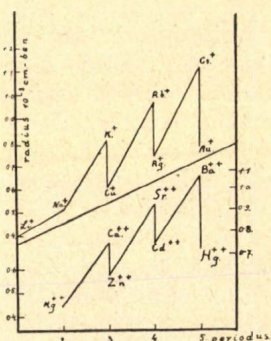
Az ionok nem egyesülnek azonban teljesen, hanem egymástól bizonyos távolságban maradnak, mert ha az atommagok távolsága egy bizonyos kritikus értéket elér, akkor a negatív elektronhéjak tasztítása egyensúlyt tart a vonzó erővel. Az ionokat összetartó erő *Born* és *Landé* szerint:

$$K = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r^{n+1}}$$

hol  $a$ ,  $b$ ,  $n$  állandók,  $r$  pedig az iontávolság. Az alkali-halogenidek kompressibilitási adataiból  $n \sim 9$ -nek adódik. Mivel a tasztító erő az ionok távolságának csökkentésével igen rohamosan nő, *Kossel* szerint az ionok mint  $r_1$  illetve  $r_2$  sugarú ( $r_1 + r_2 = r$ ) merev gömbök idealizálhatók, melyek egymást az érintkezésig vonzák, a vonzóerő pedig a *Coulomb*-féle törvényből adódik ( $a = e_1 \cdot e_2$ , ha  $e_1$  és  $e_2$  az ionok töltése). Ebből következik, hogy az ionokat kristályokká, illetve molekulákká összetartó erő, azaz a „kémiai kötés“ szilárdsága, annál nagyobb, minél kisebbek az ionok és minél nagyobb a töltésük.

Az ionok nagyságát ama gömb sugara méri, mely a magtól legtávolabb eső elektront is magába zárja. A periodusos rendszer oszlopjaiban az ionradius a rendszámmal nő, ha csak egyforma típusu ionokat veszünk tekintetbe (l. 1. ábrát), ellenben a mellékcsoport ionjainak radiusa (18 külső elektron) kisebb mint a megfelelő főcsoportbeli ionoké. Ugyanazon periodusban az ionradius a töltés növekedtével csökken. Tehát pl. a RbJ-ban az ionok vonzása kisebb, mint a NaF-ben, ez utóbbiban azonban jóval kisebb mint a MgO-ban.

Az ionok illetve (homöopoláris vegyületeknek) a molekulák között kondenzált álla-



1. ábra.

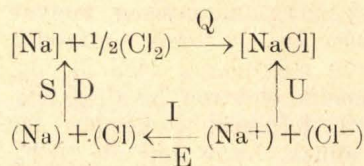
<sup>1</sup> L. azonban a homöopoláris vegyületekről mondottakat is.

potban fellépő erők qualitativ mértékének tekinthető az illékonyság. A forráspontnál ugyanis a hőmozgás szakítja el egymástól az ionokat illetve molekulákat és viszi át azokat gőzállapotba. Világos tehát, hogy minél nagyobb erők lépnek fel az ionok illetve molekulák között, annál magasabb lesz a forráspont. Miután az ionok között nagy elektromos erők lépnek fel, a heteropoláros vegyületek általában magas forrásponttal bírnak. Az ionkötés szilárdságára fentebb levont következtetéseket a forráspontok helyzete is támogatja (RbJ  $1305^{\circ}$  NaF  $1700^{\circ}$ , MgO  $> 2800^{\circ}$ ).

**Energetikai viszonyok.** Heteropoláros vegyületek energetikai viszonyainak jellemzésére Born egy új thermokémiai mennyiséget, a rácsenergiát, vezetett be. Rácsenergia (U) alatt azt az energia-mennyiséget értjük, amely felszabadul, ha egy grammatom gázalakú ion kristályá egyesül. Born szerint alkalihalogenidek esetén

$$U = \frac{N e_1 e_2 x}{8r} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

hol  $x$  a kristályrács-typustól függ,  $N$  az Avogadro-Loschmidt-féle szám,  $n$  pedig az erő kifejtésében a taszító rész exponense. A rácsenergia tehát fordítva arányos az ionok távolságával. Miután e képlet az ionok között fellépő erőfüggvényből van levezetve s így helyessége az erőfüggvény helyességét is jelenti, fontos volt e képlet kísérleti igazolása. Born, Haber és Fajans vizsgálatai alapján ez a következő körfolyamat útján lehetséges, melynek során két úton állítjuk elő a kérdéses vegyületet



A Born-féle körfolyamat.

pl. fémnátriumból és chlorgázból a nátriumchloridot:

Először az elemek közvetlen egyesülése útján, mikor is szabadabbá válik a képződés hő (Q).<sup>1</sup> Másodszer a következő kerülő úton:

a) A sublimációhő közlésével egy grammatom natriumot gőzzé alakítunk, a rendszer által leadott energia (–S).

β) A gázalakú nátriumatomtól J ionizációhő közlésével elszakítunk egy elektront.

γ) A chlormolekulát a diszociációhő (D) befektetésével atomjaira bontjuk s a chloratomot egy elektronnal egyesítjük, miközben E munkát nyerünk (E = elektronaffinitás).

δ) A gázalakú (Na<sup>+</sup>) és (Cl<sup>–</sup>) ionokat szilárd [NaCl] kristályá egyesítjük a rácsenergia (U) szabadbá válása közben. E körfolya-

1. táblázat. Rácsenergiák.

		Na	K	Rb
Cl	U talált	181	165	160
	U elm.	182	163	155
Br	U talált	168	154	150
	U elm.	172	155	149
J	U talált	156	143	139
	U elm.	158	145	139

<sup>1</sup> Az ábrán a nyíl iránya megadja, hogy melyik irányban folyik le a változás energialeadással. A [ ] zárójel szilárd, a ( ) zárójel gáz-halmazállapotot jelent

mat energia-egyenlege:  $Q_{\text{NaCl}} = -S_{\text{Na}} - J_{\text{Na}} - D_{\text{Cl}} + E_{\text{Cl}} + U_{\text{NaCl}}$ . Ez egyenletben a rácsenergián kívül még  $E_{\text{Cl}}$  is ismeretlen. Ez utóbbit haloidsavakon végzett ütközésiionizációs kísérletekkel sikerült meg lehetős közelítéssel meghatározni, melyek alapján  $E_{\text{Cl}} \sim 88 \text{ Cal}$  (tehát a  $\text{Cl} + \ominus = \text{Cl}^-$  folyamat exotermás). A mellékelt táblázat mutatja a számított és a körfolyamat segítségével kísérletileg talált rácsenergiák egyezését.

*Az ionok vegyértéke energetikai szempontból.* Kossel és Bohr felfogása szerint mint láttuk pozitív elemek általában annyi vegyértékűek, ahány maximális quantumszámú elektronjuk van a legkülső héjban, melyek az ionképződésnél leválnak. Vannak azonban esetek, amidőn a leváltott elektronok száma nem követi e szabályt. Így pl. a  $\text{Cu}^{++}$  ion esetén a második elektron a stabilis 18-as héjból származik, a  $\text{Ce}^{4+}$  ionnál pedig egy elektron sem a legkülső P héjból vált le, hanem egy az N és három az O héjból. Más esetekben viszont nem az összes, a stabilis héjon kívül levő elektronok válnak le ( $\text{Ti}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ). Ebből következik, hogy annak az eldöntésére, hogy kémiai reakciónál mely elektronok válnak le, nem elég csak a geometriai viszonyokat tekintetbe venni.

Annak, hogy valamely elektron mily könnyen válik le az atomról, az ionizációhő a mértéke, vagyis az az energiamennyiség, melyet az atommal közölni kell, hogy egymásután az első, második stb. elektront leválasszuk. Ha a 2. táblázatot megnézzük, (hol  $J_1$ ,  $J_2$ , illetőleg  $J_3$  az első, második illetőleg harmadik elektron leválasztásához szükséges energiamennyiséget jelenti), felmerül a kérdés, mi az oka annak, hogy míg pl.  $\text{Al F}_3$  könnyen előállítható,  $\text{Ne F}$ -et nem sikerült előállítani, noha egy elektronnak a neonból való leválasztására sokkal kevesebb munka kell, mint az  $\text{Al}^{+++}$  ion képződésére. Másszóval miért képesek a kémiai erők az Al-nál elvégezni azt a munkát, amit a neonnal nem képesek, továbbá mi az összefüggés az elektronnak az atomból való

2. táblázat. Ionizációhők.

Cal/grat.

	Ne	Na	Mg	Al
$J_1$	496	118	174	136
$J_2$			344	(440)
$J_3$				650

könnyebb vagy nehezebb leválása és a megfelelő kémiai kötés szilárd-sága között.

A kémiai erők mértékéül a szabad energiának ama változását kell tekintenünk, mely az illető reakciót kíséri. Egyszerű poláros szerkezetű vegyületeknél ehelyett első megközelítésben a képződéshőt vehetjük.<sup>1</sup> *Herzfeld* és *Grimm* felveszik, hogy a 15 Cal-nál nagyobb képződéshőjű vegyületek állandóak, a 15 Cal-nál kisebb képződéshőjűek pedig nem életképesek. A közbeeső intervallumba eső vegyületekről pontos számítás nélkül nem mondhatunk semmit. Feltételezett vegyületek ( $\text{NeF}$ ,  $\text{NaF}_2$  stb.) képződéshőit a Born-féle körfolyamatból (l. fent) kiszámíthatjuk:

$$Q_{\text{NeF}} = -S_{\text{Ne}} - J_{\text{Ne}} + E_{\text{F}} - D_{\text{F}} + U_{\text{NeF}}$$



ha jobboldalhoz hozzáadjuk a NaF esetére érvényes kifejezést:

$$O = Q_{\text{NaF}} + S_{\text{Na}} + J_{\text{Na}} - E_{\text{F}} + D_{\text{F}} - U_{\text{NaF}} \text{ ekkor}$$

$$Q_{\text{NeF}} = Q_{\text{NaF}} + S_{\text{Na}} - S_{\text{Ne}} + J_{\text{Na}} - J_{\text{Ne}} + U_{\text{NeF}} - U_{\text{NaF}} = < -216 \text{ Cal}$$

Ez egyetlenben csak  $U_{\text{NeF}}$  ismeretlen, de mivel a  $\text{Ne}^+$  a  $\text{Na}^+$ -hoz nagymértékben hasonló, csak magtöltése kisebb és térfogata valamivel nagyobb, felvehető hogy  $U_{\text{NeF}}$  valamivel kisebb min  $U_{\text{NaF}}$ . Látjuk tehát, hogy a NeF rendkívül endotermás, labilis vegyület, amely csak nagy energiafelvétel közben képződhet. Hasonló számítással kimutatható, hogy az eddig előállítani nem sikerült sók valamennyi-ének nagy negatív képződéshője van. A 2. ábra mutatja néhány klorid képződéshőjét. Látjuk ebből, hogy a nemesgázok után következő fémek azért oly határozottan egy, két, illetve három vegyértékűek, mert vegyületeik képződéshője ennél a vegyérték-fokozatnál éles maximumot mutat. A kis, de pozitív képződéshőjű CaCl és BaCl mint labilis színes testek előállíthatók.

A hipotetikus NeF,  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_3$  stb. azért endotermás vegyületek, mert a kémiai erők (lényegében véve a rácsenergia és az elektronaffinitás, amennyiben az pozitív) nem képesek a stabilis héjból elektront leválasztani. Más esetekben (pl.  $\text{Cu}^{++}$  stb.) azonban erre képesek lehetnek.

Az  $\text{AlF}_3$ -nál könnyen elvégezhetik az erők a nagy ionizációs-munkát, mert egy háromszoros töltésű kation egyesül három anionnal, a Ne F-nál azonban a rácsenergia nem képes erre, mert itt csak két, egyszeres töltésű ionról van szó.

Némileg mások a viszonyok az anionoknál. Számuk lényegesen kisebb a kationokénál, oldatban és kristályrácsban csak  $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,

3. táblázat. Ionok keletkezésekor szabaddá váló energia.

Cal/mol.

$\text{F}^-$	+94	$\text{Na}^+$	-118
$\text{Cl}^-$	+88	$\text{K}^+$	-99
$\text{Br}^-$	+80	$\text{Cs}^+$	-89
$\text{J}^-$	+71	$\text{Mg}^{++}$	-500
$\text{O}^{--}$	0	$\text{Ca}^{++}$	-413
$\text{N}^{---}$	$\ll$ 0	$\text{Ba}^{++}$	-350
$\text{C}^{4-}$	$\ll$ 0	$\text{Al}^{+++}$	-1227

$\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{O}^{--}$ ,  $\text{S}^{--}$ ,  $\text{Se}^{--}$ ,  $\text{Te}^{--}$ ,  $\text{Po}^{--}$  ismeretes, melyek valamennyien nyolcas elektronháljjal bírnak és csak egyféle vegyértékűek lehetnek. A kationoktól lényegesen eltérnek abban, hogy elektronaffinitásuk jóval nagyobb (algebrai értelemben) a kationok ionizációs-hőjénél, mint a mellékelt táblázat mutatja. Először *Born*, *Haber* és *Fajans* mutatták ki a *Born*-féle körfolyamattal, elméleti úton nyert rácsenergia értékek behelyettesítésével, hogy a halogén-elemek

elektron affinitása pozitív, vagyis az elemek valóban „törekednek” nemesgáz-konfigurációra.

Felmerülhet az a kérdés, hogy magasabb töltésű anionok miért nem ismeretesek. Igaz ugyan, hogy ezek képződése energiafogyasztással járna (a dolgot úgy lehet elképzelni, hogy a tulajdonképeni elektronaffinitás az atom szabad pályáinak elektronok által való

<sup>1</sup> *Nernst* hőtételéből kimutatható, hogy ezáltal csak mérsékelt hibát követünk el.

elfoglalásakor válik szabaddá, de a második, illetve harmadik elektron hozzájárulásakor ellőbb az első illetve második elektron elektromos tere ellenében kell munkát végezni), de ugyanez az eset még nagyobb mértékben valamennyi kationnál és mégis négy pozitív töltésű kationok ( $Ce^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ) is ismeretesek. A kérdésre könnyű a felelet. Éppen az anionok pozitív elektronaffinitása teszi letetségessé a többszörös töltésű kationok keletkezését. Ez utóbbiak képződéséhez szükséges energia ugyanis lényegében két forrásból eredhet: a rácsenergiából és a pozitív elektronaffinitásból. Ha azonban az elektronaffinitás negatív, a rácsenergia magában nem képes az ionok képződéséhez szükséges munkát szolgáltatni. A  $CeF_4$  könnyen képződik, mert a négy F ion képződése jelentős energia termeléssel jár, de pl. a  $Cs_4C$ -nél mindkét ion képződéséhez energia volna szükséges, amit a rácsenergia nem győz szolgáltatni.

*Az ionok deformációja.* Az eddigiekben az ionok elektronburkát teljesen merevnek tekintettük, melyek a molekulákká, illetve ion-rácsokká való egyesüléskor semmiféle alakváltozást nem szenvednek. A valóságban azonban ez nem így van. Semleges atomban az elektronok szimmetrikus eloszlása folytán a pozitív és negatív elektromos töltés súlypontja összeesik a magban. Ha ellenben az atomot egy kondenzátor fegyverzetei közé helyezzük, akkor a megosztó hatás folytán polarizáció áll elő. Az atom deformálódik, a pozitív és negatív töltések súlypontja szétválik: egy dipol keletkezik. Ionok esetén a viszonyok teljes analogok. Az atom, illetve ion deformálása különben egyenlő körülmények között annál nagyobb, minél lazábban vannak a külső elektronok kötve, vagyis minél nagyobb az ion és minél kisebb a magtöltés. Könnyen belátható, hogy a kationok deformálhatósága az iontöltés növekedésével csökken az anionoké pedig nő.

Magában álló atom vagy ion polárizálhatóságának mértéke a molekula-refrakció. Az elektromágneses fényelmélet alapján ugyanis *Lorentz H. A.* kimutatta, hogy az egységnyi erősségű homogén elektromos térben létrehozott elektromos momentum arányos a mol-refrakcióval:

$$\alpha = \frac{el}{E} = \frac{3}{4\pi N} R \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V$$

hol  $E$  az elektromos térerősség,  $e$  az általa létrehozott dipol töltése  $l$  a pólusok távolsága,  $n$  a törésmutató  $V$  a mólterfogot,  $N$  az Avogadro-Loschmidt-féle szám. Ez  $\alpha$  mennyiséget *Debye*, *Born* és *Heisenberg* alkalmazták először molekulák közötti erők illetve deformációs hatások jellemzésére.

Lényegesen bonyolódottabbak a viszonyok, ha az ion deformálódását nem homogen elektromos térben, hanem egy másik ion inhomogen térben vizsgáljuk. Ez esetben az egyes elektronok pályája helyzetének és ionizációhőjének (szilárdságának) megfelelő mértékben deformálódik. Ily körülmények között a refrakció csak közelítő kvalitativ mértéke az elektronhéj „merevségének“. Kristályrácsokban is előáll az ionok deformációja, bár a többé kevésbé szimmetrikus eloszlás miatt kisebb mértékben. A deformáció közben szabaddá váló deformációs energia a kémiai sajátságokat lényegesen befolyásolhatja.

A refrakció tanúsága szerint az ionok polározhatósága megváltozik, ha azok egyesülnek. Magában álló ionok refrakcióját *Fajans, Born* és mások nemesgázok, valamint oldott sók molrefrakciójából határozták meg. A szilárd só molrefrakciója általában nem tevődik össze additív módon az ionrefrakciókból pl.

$$\begin{array}{r} R_{\text{Na}^+} + R_{\text{j}^-} = 0.50 + 19.24 = 19.74 \\ \hline R_{[\text{NaJ}]} = 17.07 \\ \hline R_{\text{szabad ionok}} - R_{\text{szilárd só}} = 2.67 \end{array}$$

NaJ esetén tehát a szilárd sóban az ionok átlag kevésbé polározhatók mint szabad állapotban. Előállhat azonban az az eset is, hogy a szilárd só refrakciója nagyobb az ionrefrakciók összegénél (l. 3. ábra). A refrakció változása ugyanis két hatás eredője: egyrészt a kationoknál általában nagyobb anionok elektronburka a kation vonzása következtében megszilárdul (merevebb lesz) ami a refrakciót csökkenti, másrészt a kation elektronburkát az anion taszítja, miáltal az lazább lesz, a refrakció nő. Ez az oka annak, hogy a lazább eletronburkú elég nagy  $\text{K}^+$  illetőleg  $\text{Rb}^+$  ionból és a kis merev  $\text{F}^-$  ionból álló  $\text{KF}$  és  $\text{RbF}$  esetén a refrakció nő. Általában minél kisebb valamely ion és minél nagyobb a töltése, annál erősebb a deformáló hatása. Ha az igen kis dimensiójú elektron nélküli  $\text{H}^+$ -ion csatlakozik valamely más pl. halogen-ionhoz, a refrakció nagymértékben csökken ( $R_{\text{Cl}^-} = 9.0$ ,  $R_{\text{HCl}} = 6.67$ ), ami arra mutat, hogy a  $\text{H}^+$  ion, mely valószínűleg behatol a másik ion elektronhéjába, azt nagymértékben megmerevíti (bár nem oly mértékben, mintha az atommaggal egyesülne, mikor is a fenti példában hipotetikus argon-isotop keletkezne:  $R_{\text{A}} = 4.2$ ).

(Folytatjuk.)

## A strontium és a baryum egymásmellett való meghatározása.<sup>1</sup>

A strontium és a baryum chromat alakjában való elválasztása.

*Dr. Szébellédy László-tól.*

*H. Rose*<sup>2</sup> a strontium és baryum elválasztására módszert dolgozott ki azon az alapon, hogy ammoniumcarbonatos oldatban strontiumsulfat carbonattá alakul, baryumsulfat pedig változatlan marad. Az eljárást *P. Schweitzer*<sup>3</sup> és *R. Fresenius*<sup>4</sup> használhatatlannak találták. A baryumnak fluorosilicat alakjában való mérését *P. Schweitzer*<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Részlet a szerző doktori értekezéséből, amely a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. kémiai intézetében dr. *Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár irányítása mellett készült.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 95, 286, 299, 427 (1855).

<sup>3</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 20, 111 (1881).

<sup>4</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 29, 20 (1890).

<sup>5</sup> l. c.

ismertette, az elkülönítés részleteit pedig *R. Fresenius*<sup>6</sup> tanulmányozta. Számos szerző, a legbehatóbban *R. Fresenius*<sup>7</sup> foglalkozott a strontiumnak és baryumnak chromatós módszerrel való elkülönítésével. Ezen a téren dolgozott még, különböző utakat követve, *S. G. Rawson*,<sup>8</sup> *L. Knobloch*<sup>9</sup>, *L. Robin*<sup>10</sup>, *A. Skrabal és L. Neustadt*<sup>11</sup>, *H. S. Lukens és E. F. Smith*<sup>12</sup>, *L. Kahan*<sup>13</sup>, *L. Moser és L. Machiedo*<sup>14</sup>, *R. Leo*<sup>15</sup> stb.

Előkísérleteim szerint a baryumchromat csapadék annál kevesebb strontiumot ragad magával, minél savanyúbb az oldat és egyben minél több ammoniumchlorid van jelen. A sav és ammoniumchlorid mennyiség fokozásának azonban határt szab az, hogy ezek a baryumchromat oldhatóságát is fokozzák. A legalkalmasabb kísérleti körülmények megállapítására a baryumnitratot tartalmazó, 100 cm<sup>3</sup>-nyi folyadékhoz változó mennyiségű ecetsavat és ammoniumchloridot adtam; azután a forrásban tartott folyadékhoz cseppenként 10 cm<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/o-os kaliumchromat-oldatot elegyítettem. Másnap a csapadékot vattaszűrőre gyűjtve és 50 cm<sup>3</sup> hideg vízzel kimosva 132<sup>0</sup>-on való szárítás után mértem.

A kísérletekhez alkalmazott 100 cm<sup>3</sup>-nyi folyadék részletek az első kísérletsorozatban 0.0326 g baryumchromatnak megfelelő mennyiségű baryumat tartalmaztak 0.2973 g strontiumoxalat-monohydratnak megfelelő mennyiségű strontium mellett. A második kísérletsorozatban a 100 cm<sup>3</sup>-nyi folyadék-részletek 0.3258 g baryumchromatnak megfelelő mennyiségű baryumat tartalmaztak 0.0297 g strontiumoxalat-monohydratnak megfelelő mennyiségű strontium mellett. A folyadék-részletek mindkét kísérletsorozatban 10 cm<sup>3</sup> n. ecetsavat tartalmaztak. A talált baryumchromat mennyisége 2 kísérlet középértékét véve a következő volt:

10 g ammoniumchloridot alkalmazni célszerűtlennek bizonyult; ebben az esetben ugyanis a csapadék a hengerpohár fenekéhez erősen odatapad. A legalkalmasabb 5 g ammoniumchloridot alkalmaznunk.

Ammoniumchlorid	I. sorozat	II. sorozat
0 g	0,0392 g	0,3294 g
1 „	0,0375 „	0,3282 „
3 „	0,0373 „	0,3268 „
5 „	0,0358 „	0,3267 „
10 „	0,0333 „	0,3263 „

<sup>6</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 29, 143 (1890).

<sup>7</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 29, 413 (1890).

<sup>8</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 46, 178 (1907).

<sup>9</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 37, 733 (1898).

<sup>10</sup> Compt. rend. 137, 258 (1903).

<sup>11</sup> Ztschrft. f. analyt. Chem. 44, 742 (1905).

<sup>12</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1455 (1907).

<sup>13</sup> Analyst 33, 12 (1908).

<sup>14</sup> Chem.-Ztg. 35, 337 (1911).

<sup>15</sup> Monath. f. Chem. 48, 567 (1922).

A következő kísérletekkel a n. ecetsavnak azt a szükséges mennyiségét állapítottam meg, amelynek alkalmazása 5 g ammoniumchlorid mellett a legelőnyösebb.

n. ecetsav	I. sorozat	II. sorozat
10 ccm	0,0358 g	0,3267 g
15 „	0,0335 „	0,3265 „
20 „	0,0320 „	0,3260 „

A n. ecetsavból 20 cm<sup>3</sup>-t alkalmazni tehát célszerűtlennek bizonyult. A végső kísérletekben ezért 15 cm<sup>3</sup> n. ecetsavat és 5 g ammoniumchloridot alkalmaztam.

Az előkísérletek alapján a baryum és strontium elválasztását a következő módon végezni találtam ajánlatosnak: a 100 cm<sup>3</sup>-nyi, kb. 30 cg sót tartalmazó oldatban 5 g ammoniumchloridot oldunk és 15 cm<sup>3</sup> n. ecetsavat teszünk hozzá; lökdösés megakadályozására darabka nikkellemezt teszünk a folyadékba, forrásig melegítjük, azután csep-penként 10 cm<sup>3</sup> 10%-os kaliumchromat-oldatot teszünk hozzá, majd pár percnyi forralás után magára hagyjuk. Másnap a csapadékot kehelytölcsérbe gyűjtjük, 50 cm<sup>3</sup> hideg vízzel kimossuk és 132°-on való 2 órai szárítás után mérjük. A szüredéket a mosóvízzel egyesítve, 10 cm<sup>3</sup> n. ammoniát teszünk hozzá és vízfürdőn 100 cm<sup>3</sup>-re bepároljuk. A 100 cm<sup>3</sup>-re bepárolt folyadékban a strontiumot Winkler Lajos professor ismeretes módszerével<sup>16</sup> határozzuk meg. A lecsapást forró oldatban, 10 cm<sup>3</sup> 10%-os kaliumoxalat oldattal végezzük. A lökdösés megakadályozására ismét nikkellemezt teszünk hozzá. Pár percnyi forralás után a csapadékot magára hagyjuk másnapig és csak akkor szűrjük le. A csapadékot kehelytölcsérre visszük, 50 cm<sup>3</sup> telített vizes strontiumoxalat oldattal mossuk. 100°-on szárítjuk 2–3 óra hosszáig. Néha a csapadéknak alig észrevehető sárgás árnyalata van a chromatos oldattól.

A talált baryumchromat súlyából 0,5 mg-t levonásba hozunk, a talált strontiumoxalat súlyához 4 mg-t hozzáadunk.

Ezen eljárással voltak a következő elválasztások végezve, amelyek alapján a fennebbi correctiós értékeket állapítottam meg.

Az első kísérletsorozatban a BaCrO<sub>4</sub> számított mennyisége 0,0301 g és a SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O számított mennyisége 0,2973 g volt.

Talált BaCrO <sub>4</sub> .	Talált SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O.
0,0310 g	0,2936 g
0,0306 „	0,2938 „
0,0310 „	0,2937 „
0,0310 „	0,2944 „
0,0309 „	0,2913 „
0,0312 „	0,2948 „
<hr/>	<hr/>
k. é. 0,0310 g	k. é. 0,2936 g

<sup>16</sup> Ztschrift. f. angew. Chem. 31, 80 (1918).

Egy másik kísérletsorozatban a  $\text{BaCrO}_4$  számított mennyisége 0·1502 g és a  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  számított mennyisége 0·1487 g volt.

Talált $\text{BaCrO}_4$ .	Talált $\text{SrO}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
0·1499 g	0·1452 g
0·1506 „	0·1449 „
0·1504 „	0·1448 „
0·1503 „	0·1445 „
0·1504 „	0·1442 „
0·1510 „	0·1450 „
k. é. 0·1504 g	k. é. 0·1448 g

A harmadik kísérletsorozatban a  $\text{BaCrO}_4$  számított mennyisége 0·3003 g és a  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  számított mennyisége 0·0297 g volt.

Talált $\text{BaCrO}_4$ .	Talált $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
0·3008 g	0·0254 g
0·3010 „	0·0266 „
0·3008 „	0·0247 „
0·3011 „	0·0254 „
0·3009 „	0·0256 „
0·3015 „	0·0247 „
k. é. 0·3010 g	k. é. 0·0254 g

A számított és talált csapadék mennyiségek közötti eltérések nagysága nem haladja meg azokat, amelyeket a különböző szerzők a chromatós módszernél kétszeri elválasztást alkalmazva, eredményül kapnak. Ennélfogva a kísérleteimben alkalmazott feltételek megtartásával egyszeri elválasztás útján is kielégítő eredményt kapunk.

\*

### Über die Trennung und Bestimmung des Strontiums und Baryums.

#### Trennung des Strontiums und Baryums als Chromat.

(Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, welche im I. chemischen Institut der Königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest unter Leitung des Herrn Prof. Dr. L. W. Winkler gefertigt wurde.)

Es wurden die Versuchsbedingungen festgestellt, unter denen die einmalige Fällung des Baryums als Chromat zur Trennung des Strontiums vom Baryum befriedigende Ergebnisse gibt.

L. Szabellédy

### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1929. évi április hó 30-án tartott 235. ülése.

*Ilosvay Lajos* elnök üdvözli a nagyszámban megjelent tagokat és bejelenti, hogy a tiszttakar hároméves mandátuma lejárt. A választás eredményeként az új tiszttakar következő:

Tiszteleti elnök: *Ilosvay Lajos*.

Elnök: *Zemplén Géza*.

Alelnök: *Gróh Gyula*.

Jegyző-szerkesztő: *Plank Jenő*.

Szerkesztőbizottság: *Buchböck Gusztáv, Bugarszky István, Karlovcszky Geyza, Szarvasy Imre, Varga József, Sigmond Elek*.

Ezen ülésen tartottak előadást: *Földi Zoltán* „Alifás kettőskötések egy újabb reakciója” címmel, *Szabellédy László* „A ferrosas jodometriás meghatározásáról” és *Zombory László* „A baryum egy új meghatározási módjáról”.

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 SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA**

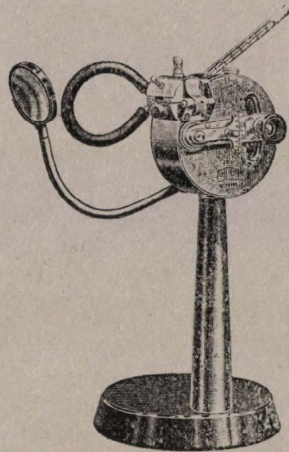
**BUDAPEST,**

**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 típus forgatható,  
kettős prizma-kompensátorral.

Mindenféle cukorszirup, oldat, cefre, melasz stb., valamint a legkülönbözőbb növényi és ásványi kenőolajok, benzin, benzol, terpentin, paraffin, vaselin, spiritusz és só-s-oldatok stb. **pontos és gyors vizsgálatához.**

Kimerítő, illusztrált katalogust, árajánlatot mindenféle műszerről, laboratóriumi felszerelésről bérmentve küld

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképiselete:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, VI.**

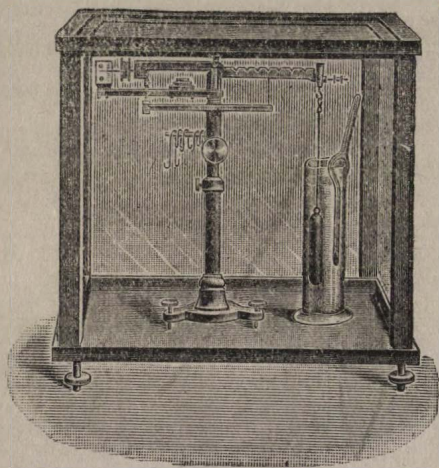
**Andrássy-út 28. fdszt.**

**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!



409  
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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. JÚNIUS

XXXV. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1929

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Erdey-Grúz Tibor</i> : A kémiai szerkezetről ... ..	81
<i>Zombory László</i> : A baryum új térfogat meghatározása ... ..	90
— Über die titrimetrische Bestimmung des Baryums ... ..	94
<i>Arany Sándor</i> : A szikes talajok javításának chemiai mechanizmusa ... ..	94
Jelentés a szakosztály 236. üléséről ... ..	96

## 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 kefelevonatokat 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, nemkülönbén 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 a 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.** 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.

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.

SCHMITZ 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.

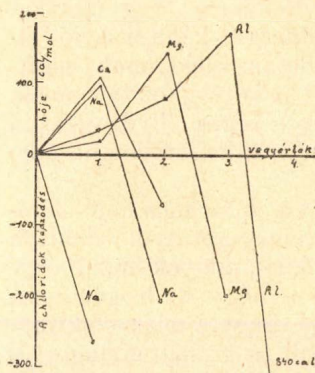
WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

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

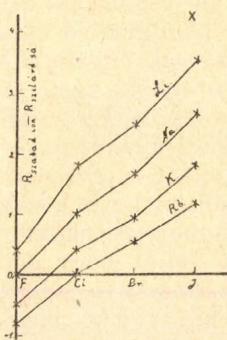
## A kémiai szerkezetről.\*

Dr. Erdey-Grúz Tibor-tól.

### II. Homöopoláros vegyületek.



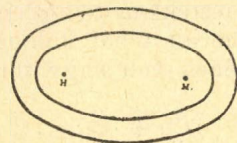
2. ábra.



3. ábra.

is vonatkozásban állnak. Ide tartoznak az önmagukban zárt nem-fém-atomokból álló molekulák, tehát a legtöbb szerves vegyület, a tetraéderkötésű gyémántszerű testek és a fémek. Míg heteropoláros vegyületeknél a vegyérték az ionok töltésétől származó minden irányban egyenletesen ható erő, addig a homöopoláros vegyületeknél, a vegyérték struktur-kémiai vegyérték-vonalnak megfelelően, irányított erőt jelent.

*A nem-fém vegyületek.* A legegyszerűbb homöopoláros vegyület a  $H_2$ . Azonban míg a hidrogénatomról matematikai alapon nyugvó részletes és quantitativ képet sikerült felállítani, addig a hidrogénmolekuláról, mely matematikai szempontból a négytest problémáját jelenti, csak qualitativ modellel rendelkezünk. A régebbi, tapasztalattal nem egyező modelleket nem tekintve, az újabb modellek szerzői (*Pauli, Niessen, Nernst*) felveszik, hogy a két elektron mindkét magot megkerüli (l. 4. ábra). Ez ábrát, valamint a következőket egészen sematikusán kell felfogni, ezek csak annyit mondanak, hogy az elektronok a kérdéses atommagokat valamiféle pályákon megkerülik. Jellemző e modellre, hogy a két pozitív töltésű atommagot nem állandóan ható elektrosztatikus erők tartják össze, hanem az elektronok keringése által



4. ábra.

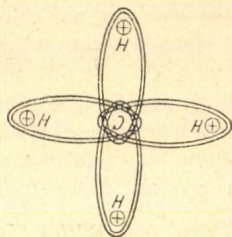
\* Lásd e folyóirat 5. füzetét is.

<sup>1</sup> A következőkben nemcsak a különmemű, hanem az egynemű alkatrészekből álló testeket ( $Cl_2$ ,  $N_2$  stb.) is „vegyületek”-nek fogjuk nevezni.

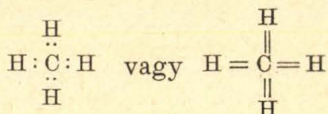
időnként előálló elektrosztatikus lökések. Lesznek az elektronoknak olyan helyzetei, mikor az atommagok távolodni törekszenek. A magok azonban csak igen kis mértékben fognak a valóságban távolodni egymástól, mert az elektronok kis tömegüknél fogva nagy sebességgel bírván, csakhamar oly helyzetbe kerülnek, mikor megint közelíteni igyekeznek a két atommagot. Ez utóbbiak tehát kis kilengésű rezgéseket végeznek, amely rezgések a null-pont energia szempontjából fontosak. *Nernst* a hidrogénmolekulát egy juhnyájhoz hasonlítja: a gyorslábú juhászcutya képes a nyáját összetartani, bár az természeténél fogva szétszóródni törekszik. Ép így a gyors elektronok is az elektrosztatikai taszítás és a hőmozgás következtében eltávolodni igyekvő atommagokat összetartják.

A hidrogénmolekula eme modellje megfelel *Lewis*, *Langmuir* és *Knorr* felfogásának, mely szerint homöopoláros vegyületeket alkotó atomoknál is megvan tendencia a nemesgáz-konfiguráció elérésére. A jelen esetben e konfiguráció csak olyan elektronok segítségével közelíthető meg, melyek egyszerre két atommaghoz tartoznak. Így a H-atom egy elektronjával igen reakcióképes (hydrogen in statu nascendi), de a H<sub>2</sub>-molekula, két elektronjával heliumhoz hasonló konfigurációval bírván, sokkal állandóbb.

A hidrogén vegyületeiben is igyekszik „kételektronos héj“ elérésére. A metánban (5. ábra) ez alapon a szénatommagot nyolc elektron kerüli meg (neonkonfiguráció), melyek közül négy a C-atomból, négy pedig a négy hidrogénatomból származik és pedig úgy, hogy a négy elektron-pár mindegyike megkerüli a szénatommagot és egy hidrogénatommagot, a hidrogénmagok tehát az elektron héjba behatolnak. Képletben ezt így írhatjuk:



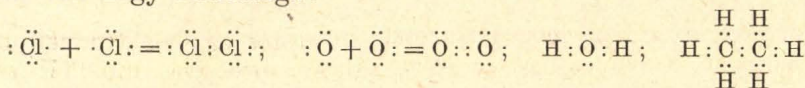
5. ábra



ahol minden pont, illetve vonás egy elektront jelent (*Lewis*).

Mivel itt épen úgy mint a többi organikus vegyületekben a hidrogénmagot tulajdonképpen kételektronos heliumhéj veszi körül, a hydrogen mint negatív elem szerepel (hasonlóan mint a fémhidridekben) és a szénatom ugyanúgy köti meg a hydrogent, mint a negatív chlort. Ezáltal érthetővé válik, hogy miért helyettesítheti organikus vegyületekben a chlor oly könnyen a hydrogént.

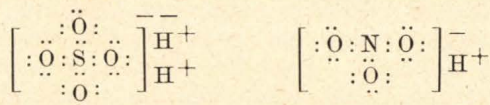
A többi homöopoláros vegyületek hasonlóan keletkeznek. Általában minden kémiai kötés legalább két elektron által jön létre, a páratlan számú elektronnal bíró atomok és atomcsoportok nagymértékben telítetlenek, pl. NO (11 külső elektron) NO<sub>2</sub> (17) *Lewis* szerint tehát különösen az elektronnégyes és „oktettes“ keletkezésének van nagy fontossága:



Ily módon a nagyobb molekulák is egységes és stabilis elektronnégyes-jel rendelkező, kifelé semleges rendszereket alkotnak, melyek épen

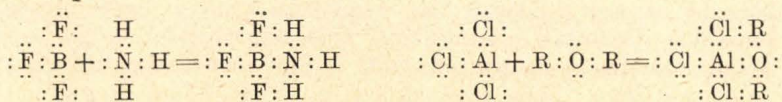
úgy, mint a nemesgázok, egymásra csak kis, úgynevezett *van der Waals*-féle erőt<sup>1</sup> gyakorolnak.

Az elektronpároknak, illetve oktetteknek ez elméletével savak szerkezetét is megmagyarázhatjuk. A kénsavban pl. *Lewis* szerint



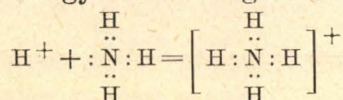
mind a kén-, mind az oxygenatommagot nyole elektron kerüli meg, az ehhez szükséges 32 elektron közül kettőt két hydrogenatomtól kénytelen a sulfatgyök kölcsön venni, miáltal negatív töltésűvé válik és két  $\text{H}^+$ -iont képes megkötni, (l. azonban az alább mondottakat is). Hasonló az eset a salétromsavnál is.

Vannak esetek, midőn a központi atom nem áll nyole elektronnal kapcsolatban (pl.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) az ily molekulák azonban addícióképesek: pl.

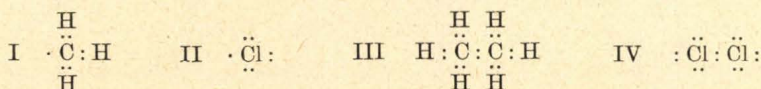


s ezúton igyekeznek elektronoktetre szert tenni. Addícióra olyan vegyületek alkalmasak, melyek szabad (csak egy atommal kapcsolatban levő) elektropárral bírnak (ammonia, aether).

Az ammonium ion képződése is arra mutat, hogy szabad elektronpárok más atomokat igyekeznek megkötni:



A hydrogenvegyületeknek igen nagy szerepe van az organikus kémiában. Főleg *Knorr* és *Müller E.* foglalkoztak e vegyületek szerkezetének az elektron-konfigurációk útján való megvilágításával. A legegyszerűbb organikus vegyület, a methán szerkezetét már láttuk. Ha a methánból egy hydrogen elhagyunk, a methyl-gyököt kapjuk (I.)



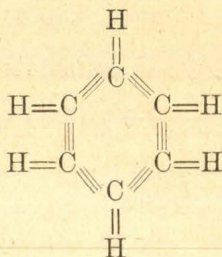
E gyök és a chloratom (II.) között nagy hasonlóság áll fenn, mindkettőnek hét külső elektronja van (a hydrogenmagok ugyanis a szénatom elektronburkába behatolnak), a páratlan elektronszám folytán mindkettő igen reakcióképes. A két methylgyök egyesülése által keletkezett aethan (III.) viszont igen hasonló a chlormolekulához (IV.) ami jól megegyezik azzal, hogy a két gáz számos fizikai sajátsága hasonló (pl. molrefrakció  $R_{(\text{CH}_3)_2} = 11.24$ ,  $R_{\text{Cl}_2} = 11.24$ , disszociációhő:  $\text{C} - \text{CH}_3$  kötés  $70 \text{ Cal/mol}$ ,  $\text{C} - \text{Cl}$  kötés  $71 \text{ Cal/mol}$ ).

Míg a szénatomok közötti egyszerű kötés egy elektronpár útján jön létre, mely nagyon excentrikus pályán mozogva, mindkét szén-

<sup>1</sup> Ez erőtől származik ugyanis a *van der Waals* féle egyenlet nyomás-korrektója.

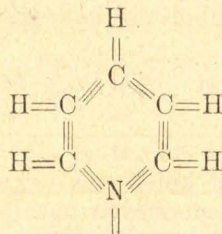
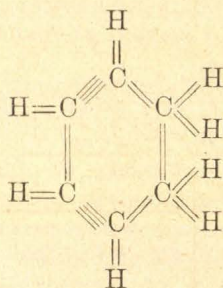
atommagot megkerüli, addig a kettős kötést két elektronpár hozza létre. Hogy ez létrejöheszen, a szén külső elektronjai által leírt pályáknak (melyeknek síkjai párhuzamosak egy tetraéder lapjaival) helyzetüket meg kell változtatni. Az elektronok kölcsönös taszítása azonban igyekszik a pályákat az eredeti irányba visszafordítani, vagyis a kettős kötés nagyobb energiataralommal (azaz kisebb képződéshővel) bír, mint két egyszerű kötés. A *Bohr*-féle elmélet értelmében azonban nagyobb energiataralmú elektronok nagyobb quantumszámú, vagyis távolabb eső pályán keringenek. Ezzel megegyezésben van, hogy a telítetlen vegyületek molterfogata nagyobb, mint volna akkor, ha additív módon tevődnek össze alkatrészeiből. Hasonlóképen a molrefrakció is nagyobb az additivitás alapján számítottnál, mert a távolabbi pályán keringő (lazábban kötött) elektronokat tartalmazó molekulák nagyobb mértékben deformálhatók.

A többszörös kötést tartalmazó vegyületek közül szerkezet szempontjából az organikus kémia egyik legnehezebb problémája a benzol. Az egyszerű Kekulé-féle képlettől kezdve egész sorozatát a képleteknek ajánlották a különböző kutatók, anélkül, hogy egy is ezek közül általános elismerésre tett volna szert. Az itt tárgyalt felfogás értelmében igen egyszerűen és kielégítően megoldható e probléma. Felvesszük, hogy a benzol két szomszédos szénatomja



között három elektron hozza létre a kötést, ami megfelel annak, hogy a benzolkötés középphelyet foglal el az egyszerű és kettős kötés között. E képletben az összes szénatomok egyformán vannak megkötve, ami teljesen megfelel a benzol kémiai sajátosságainak. E képletből következik továbbá, hogy a benzol redukációjakor keletkezett termékek telítetlenebb sajátossággal bírnak, mert ezekben már valóságos kettőskötések

lépnek fel. Hasonlóan fogalmazható a pyridin képlete is:



A tárgyaltakon kívül az organikus kémiának egész sereg tapasztalati ténye igen jól magyarázható az elektron-konfigurációs képletekkel.

*Eltolódási szabályok.* Említettük, hogy a hidrogenvegyületekben a hidrogenmag a vegyületekben szereplő másik elem (C, N, O, stb.) elektronburkába behatol. Ennek folytán olyan atomcsoportok (pseudoatomok) keletkeznek, melyek valamely más atomhoz hasonlítanak. Hasonlóság alatt itt azt értjük, hogy a közelükben levő más

atomokra hasonló hatást gyakorolnak, ami arra vezethető vissza, hogy a külső elektronok száma ugyanaz, az elektronburokban levő hidrogénmagok hatása pedig kifelé alig érvényesül. *Grimm* mutatott rá, hogy a pseudoatomokra egy eltolódási szabály állítható fel, mely szerint a nemesgázok előtt álló atomok kémiai sajátosságukat a hidrogénatom felvételével oly módon változtatják meg, hogy a keletkező atomkomplexumok „pseudoatomok“ a periodusos rendszerben tőlük *a* oszloppal jobbra álló elemekhez lesznek hasonlóak. E hidrid-eltolódási szabályt a mellékelt táblázat szemlélteti az első periódus példáján.

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	I. oszlop	
H atomok száma	0 C	N	O	F	Ne	Na	
1		CH	NH	OH	FH		radius
2			CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub>		
3				CH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>3</sub>	
4					CH <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	
	-4	-3	-2	-1	0	+1 vegyérték	
		← radius					

A nyilak mutatják az atomok, illetve pseudoatomok sugarának növekedését. Az egymás alá eső atomok illetve pseudoatomok számos fizikai és kémiai sajátosságai igen közel állanak. Különösen nagy lesz a hasonlóság, ha a pseudoatomokat nem az elsősorban felírt atomhoz hasonlítjuk, hanem ennek azon homologjához, melynek sugara közel áll a pseudoatoméhoz: így pl. ismeretes az NH<sub>4</sub> vegyületek nagy hasonlósága az Rb vegyületekhez. A mellékelt táblázat mutatja pl. a nemesgázok és néhány hidridmolekula fizikai állandóit (*R* = molrefrakció, *b* van der Waals-féle állandó *σ* a molekula átmérője:

	Ne	Ar	Kr	FH	OH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
<i>R</i>	1.00	4.20	6.37	(1.9)	3.76	5.61	6.55
10 <sup>6</sup> · <i>b</i>	763	1436	1776		1362	1655	1910
10 <sup>8</sup> · <i>σ</i>	2.3	2.87	3.10		2.50	2.65	3.14
<i>F</i> · p. abs	27 <sup>0</sup>	87 <sup>0</sup>	127 <sup>0</sup>	293 <sup>0</sup>	373 <sup>0</sup>	240 <sup>0</sup>	112 <sup>0</sup>

A táblázatból látjuk, hogy a methannak fizikai állandói hasonlóak a kryptonéhoz.

Hasonló eltolódási szabály azonban nemcsak a hidridekre, hanem más atomcsoportokra is érvényes. *Grimm* szerint, ha a nemesgázok előtt legfeljebb négy hellyel álló atomok egy *a* vegyértékű másik ugyanitt álló atommal egyesülnek, akkor a keletkező atomcsoportok sajátosságai hasonlóak lesznek az eredeti atomtól *a* egységgel jobbra álló atomokhoz. E szabály szerint a halogénekhez nemcsak a CN hanem az NO OCl is hasonló és valóban organikus J és NO származékok között fennállnak morphotrop összefüggések. E hasonlóság

IV.	V.	VI.	VII.	VIII. oszlop
C	N	O	Cl	Ar
	Cl	NCI	OCI	CICI
		CO	NO	OO
			CN	NN
4	3	2	1	0 vegyérték

azáltal jön létre, hogy az atommagokat közös elektronburok veszi körül, mely elektronburok hasonlósága okozza a sajátságok hasonlóságát.

A homöopoláros vegyületek szilárd állapotban molekula-rácsot alkotnak, vagyis e vegyületeknél a molekula fogalmának szilárd állapotban is megvan az értelme. Miután e vegyületek szilárd és folyékony állapotban is önmagukban zárt molekulát képeznek s e molekulák egymásra csak igen kis vonzó hatást gyakorolnak, érthető e vegyületek nagy illékonysága. A molekulák között fellépő ez erők *Debye* szerint két forrásból származnak: egyrészt a molekulák elektronburokai egymást polározzák s az így keletkezett dipolok vonzzák egymást, másrészt a molekulákban már kezdettől fogva lehetnek kész dipolok, melyek kölcsönhatásuk folytán úgy helyezkednek el, hogy vonzzák egymást.

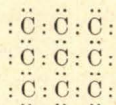
A homöopoláros vegyületek csoportjába tartoznak a gyémánt-szerű testek tetraéder kötéssel is. Ide tartoznak a

[C], [Si], [CSi], [Sn], [BN], [AlN], [ZnS], [AgJ], [BeO], stb.

Ezek többnyire nehezenolvadó kemény testek, melyek atomrácsot képeznek. E testek kristályrácsa hasonló a gyémántéhoz: vagyis az atomok tetraéderek csúspontjaiban vannak oly módon, hogy minden atom egyúttal egy másik tetraéder központja. *Sommerfeld* és *Grimm* szerint nemcsak az atomok elhelyezkedése, hanem az atomok között fellépő erők, a „kötés“ is ugyanaz mint a gyémántnál.

Ez anyagok magas olvadáspontja arra mutat, hogy a kristályrácspontokban levő atomok között jelentékeny erők lépnek fel, ellenében a nemesgázokkal, melyek szintén atomrácsot alkotnak, de nagy illékonyságuk tanúsága szerint az atomok között csak kis erők működnek. Hogy a röntgenspektroszkópia és az energetikai vizsgálatok eredményeivel összhangban maradjunk, fel kell venni, hogy a gyémánt esetén az összes atomok egyenletesen vannak megkötve, vagyis minden gyémántkristály egy óriásmolekulát képez. Az atomok közötti kapcsolat a homöopoláros vegyületekhez hasonlóan azáltal jön létre, hogy

minden szénatom négy külső elektronja egy-egy második szénatomot is megkerül oly módon, hogy a szénatomokat szomszédáikkal egy elektronpár köti össze. Ily módon minden szénatomot nyolc elektronpálya vesz körül, tehát bizonyos értelemben a nemesgáz-konfiguráció létesül. Ugyanily módon kapcsolódnak a Si, Ge, Sn, SiC stb. atomjai.





A nem egyenlő számú külső elektronnal rendelkező elemekből álló gyémántszerű testek (BN, AlN) atomjainak kapcsolódását a következőképen gondolhatjuk: az Al atom pl. az N atomtól átvesz egy elektront, ezáltal mindkettőnek négy külső elektronja marad, a keletkezett  $Al^-$  és  $N^+$  ionok azután épen úgy kapcsolódnak, mint a szénatomok. A kész kristályban nincsenek elszigetelt ionok jelen, azonban az atomok bizonyos értelemben mégis különböző töltéssel bírnak, mert az azokat összekötő elektronok a különböző megtöltésű atomok közelében különböző hosszú ideig fognak időzni.

A tetraédes kötésű testeknél tehát általában minden atom nyolc elektronnal és négy szomszédos atommal van kapcsolatban, úgy hogy minden atomra átlag négy elektron esik.

A gyémántszerű testeknél a kristályrács-pontokban levő atomokat tehát ugyanazok a kémiai erők kötik össze mint a vegyületek alkotórészeit. Ez megmagyarázza a magas forráspontot is: míg a többi homöopolaros vegyületeknél a molekulában levő atomokat tartják össze kémiai erők s a rácspontokban levő molekulák csak kis, úgynevezett maradék elektromos erőteréből származó erőket fejtenek ki egymásra, addig a gyémántszerű testek rácspontjait kémiai erők kapcsolják össze. Hogy ez így van, az a szén esetén közvetlenül is igazolható volt. *Fajans* ugyanis kimutatta, hogy az alifás vegyületek C—C kötése energetikai szempontból azonos a gyémánt C—C kötésével. Meggondolása a következő volt: ha a gyémántban minden szénatom négy más szénatomhoz van kémiailag kötve, akkor egy szénatomnak a kristályból való eltávolításakor négy kémiai kötést kell megoldani, melyek mindegyike két C atomot kapcsol össze. Ha tehát egy grammatom gyémántot gőzzé alakítunk,  $2N$ , C-C kötést ( $N$  az *Avogadro-Loschmidt* féle szám) kell megoldanunk, az erre szükséges  $2y'$ -cal egyenlő a gyémánt sublimatio hőjével ( $Sc$ ) feltéve, hogy a gőz egyatomos ( $S_c = 2y'$ ). Ha  $Z$  a gázalakú szén égéshője,  $Q_D$  pedig a gyémánt ismert égéshője, akkor

$$Q_D = Z - 2y' = 94.4 \text{ Cal} \dots\dots\dots 1.$$

Az alifás vegyületek C-C kötésének megoldására szükséges munkát *Thomsen* eljárása szerint határozhatjuk meg: ha  $x$  és  $y$  a C-H, ill. alifás C-C kötés megoldására szükséges munka és  $v$  egy grammatom hydrogenatom égéshője, akkor két tetszőleges szénhydrogen égéshője:

$$C_6H_6: \quad Q_1 = -y - 6x + 2Z + 6v = 370 \text{ Cal}$$

$$C_3H_8: \quad Q_2 = -2y - 8x + 3Z + 8v = 527$$

$$x\text{-et és } v\text{-t kiküszöbölve } Z - 2y = 3Q_2 - 4Q_1 = 101 + 8 \text{ Cal}$$

ez utóbbit 1-el összevetve:  $y' - y = 4 + 4 \text{ Cal}$ , azaz praktice  $y = y'$ : a gyémántkötés azonos az alifás kötéssel.

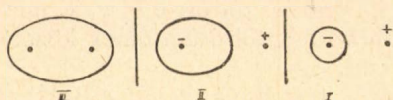
*Steiger* analog meggondolással kimutatta, hogy a grafitban, melyben minden szénatomot három más szénatom vesz körül egyenlő

<sup>1</sup> Egy szénatomnak a kristályrácsból való eltávolításakor 4 C-C kötést kell megoldani, de egy N atomból álló kristály gőzzé alakításakor csak  $2N$  (és nem  $4N$ ) kötést bontunk szét, mert minden kötés két atomnál szerepel.

távolságban, míg a negyedik aránylag messze fekszik, minden C-C kötés egyenértékű egy aromás C-C kötéssel.

*Átmenet a heteropoláros és homöopoláros vegyületek között.*

A heteropoláros és homöopoláros kötés közötti átmenet vizsgálatánál az elektronburok deformálódásának van nagy szerepe. Minél nagyobb az ion, annál inkább deformálódik: a 6. ábra I. nem deformálódott,

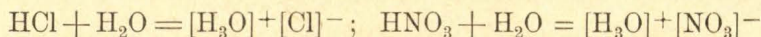


6. ábra.

II. deformálódott anion vegyületét mutatja egy kisméretű kationnal (a kör ill. ellipszis az anion elektronburokát jelzi). Ha az elektronburok eltorzulása még nagyobb mérvet ölt, az anion elektronjai körülveszik

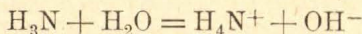
a kationt (III.) azaz heteropoláros kötés jön létre. Bár éles határt vonni a két kötésfajta között nem lehet, a vegyületek sajátosságainak tanulmányozása útján legtöbb esetben felvilágosítást nyerhetünk a kötés milyenségére. Az illékonyaságon és a molrefrakción kívül a megolvasztott vegyület vezetőképessége is fontos támpontul szolgál: heteropoláros vegyületek megolvasztott állapotban nagy vezetőképességgel bírnak, mert azokban az ionok többé-kevésbé szabadon mozoghatnak, homöopoláros szerkezetű folyadékok vezetőképessége elenyésző kicsi.

*A savak.* A szerkezeti kémiának egyik fontos és sokat vitatott kérdése a savak szerkezete. Míg az anorganikus bázisok (fémhydroxydok) tipikus heteropoláros vegyületek, addig a savaknál sokkal bonyolodottabbak a viszonyok. Bár vizes oldataik sajátosságai (vezetőképesség stb.) alapján ezek is heteropoláros vegyületeknek látszanak, a homögen (vízmentes) savak a homöopoláros vegyületek sajátosságaival bírnak. Így a folyékony savak az elektromos áramot praktice nem vezetik, illékonyaságuk és molrefrakciójuk is arra mutat, hogy bennük a hydrogen homöopolárosan van megkötve. Következésképpen e savak vízben való oldódása nem egyszerű fizikai folyamat, hanem mint arra különösen *Kossel*, *Fajans* és *Hantzsch* rámutattak, az oldódás alkalmával meglehetősen bonyolódott kémiai változások állnak elő, melyek eredményeképpen a nem elektrolyt savból anionok és kationok keletkeznek. A savak kationja nem maga a hydrogenion, mert e kis dimenziójú ion azonnal csatlakozik a vízhez, hydroxonium-ion képződése közben:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ . Eszerint az oldáskor az ammonium-sókhoz hasonló „hydroxonium“-sók keletkeznek:



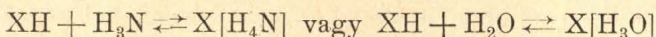
melyek azután egy anionra és hydroxonium kationra disszociálnak. A hydroxonium kation létezését *Volmer* bizonyította be, kimutatván, hogy a perchlorsav monohydrat ( $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) kristályrácsában  $\text{H}_3\text{O}^+$  és  $\text{ClO}_4^-$  ionok vannak.

Ha a  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$  stb. vegyületeket nézzük, felmerül a kérdés: miért bázis az  $\text{H}_3\text{N}$  és miért savak a többiek, vagyis hogy miért folyik le az egyik esetben a reakció  $\text{H}_3\text{O}^+$  képződése közben (l. fentebb), a másik esetben pedig:

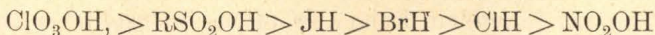


hydroxyl képződéssel. A valóságban természetesen az a reakció fog lefolyni, amely a szabadenergia csökkenésével jár. Hogy a  $\text{OH}^-$  vagy  $\text{H}_3\text{O}^+$  képződés jár-e munkatermeléssel, azt *Kossel* és *Fajans* szerint főleg az elektrosztatikus kölcsönhatások (rácsenergia) és a hidratációhők viszonya szabja meg. A „gázalakú ionok hidratációhője“ alatt *Fajans* azt a (közvetlenül nem mérhető) energiát érti, amely egy gr-atom gázalakú ion oldásakor szabaddá válik. Ez energia, mely egy, a *Born*-féléhez hasonló körfolyamatból kiszámítható, az ionok vízre gyakorolt hatásának mértéke, mely hatás abban áll, hogy az ionok a vízmolekulákat, melyekben a pozitív és negatív elektromosság súlypontja nem esik egybe, tehát dipolokat alkotnak, a környezetükben oly módon rendezik, hogy a vízdipoloknak az ionnal ellentétes pólusait maguk felé fordítják.

A savak disszociációja tehát nem pusztán fizikai, hanem főleg kémiai folyamat, mely analog a sóképzéshez. A savak erősségét nem az *Ostwald*-féle disszociációállandó szabja meg, hanem különböző erős tendenciájuk sóképzésre. E sóképzési hajlam, mint arra *Hantzsch* rámutatott (miután a fémekkel való legegyszerűbb sóképzés heterogen rendszerben folyik le), legegyszerűbben a



(X = egy halogenelem) egyensúly tanulmányozásával mérhető. Ez alapon sikerült az erős savak aciditási fokát meghatározni. A következő sorozatban néhány sav csökkenő aciditás sorrendjében van feltüntetve:



Látjuk, hogy e sorozat nem egyezik a disszociációs-állandók sorrendjével.

A *fémek kötése*. Legkevesbé tisztázott kérdés eddig a fémeknél és fémvegyületeknél fellépő kötés mibenléte. A fémek fizikai sajátosságai alapján (jó elektromos- és hővezetőképesség) fel kell venni, hogy bennük többé-kevésbé szabad elektronok vannak jelen. *Frenkel* szerint a fémek kristályrácsában az elektronok egy-egy atomot csak egyszer vagy egynéhányszor kerülnek meg, azután tovább haladva egy másik atom elektronfelhőjébe hatolnak be, tehát a fématomok legkülső elektronjai állandó kicserélődésben vannak egymással. E felfogással a fémek számos sajátága megmagyarázható.

Az elmondottak alapján láthatjuk, hogy a *Bohr*-féle atomelmélet megtalálta az utját a kémiához is. Az atomokról alkotott kép alapján a kémiai szerkezetről olyan felfogás van kialakulóban, mely lényeges haladást jelent a régi, tisztán formális szerkezeti kémiával szemben. Ez új felfogás távol van még attól, hogy minden kérdésre választ tudjon adni. Eredményei az esetek legnagyobb részében csak kvalitatív jellegűek. Mindamellet nagy jelentőséggel bír, mert megmutatja az utat, melyen tovább haladva közelebb lehet jutni a célhoz: az atomok ismert szerkezetéből és tulajdonságairól levezetni a belőlük alkotott vegyületek tulajdonságait.

## A baryum új térfogatós meghatározási módja.\*

*Zombory László-tól.*

A baryum titrimetriás meghatározására számos módszer ismeretes. Így az alkalimetriás,<sup>1</sup> jodometriás,<sup>2</sup> oxidimetriás,<sup>3</sup> továbbá arzénsav segélyével<sup>4</sup> történő meghatározási módok. Ezekon kívül a baryumnak alkalichromatokkal szemben való viselkedésén alapuló különböző módszerek.<sup>5</sup> Alcock nátriumsulfáttal titrál, baryumchloridot és a képződött nátriumchlorid mennyiségét határozza meg.<sup>6</sup>

A legutóbbi években közölte Fajans az ú. n. adszorpciós titrálási módszerére vonatkozó adatokat,<sup>7</sup> melyek lényegét röviden a következőkben foglalhatom össze.<sup>8</sup>

Ismeretes, hogy nehéz fémkationok, bizonyos szerves festékanionokkal egy, az eredeti festékszintől eltérő színű csapadékot képeznek. (Pl. Ag + fluorescein.) Ez a jelenség iondeformációra vezethető vissza. Ha egy oldathoz, amelyben fenti, egymással reagáló ionok jelen vannak, olyan aniont adunk, amely a nehéz fémkationokkal finoman elosztott csapadékot képez, utóbbi az oldatban lévő ionokat adszorbeálja a felületén és így a reakciókra kedvező lehetőségeket teremt. Aszerint, hogy az illető fémkation jelen van-e még az oldatban, vagy már oldhatatlan csapadék alakjában kivált, változik az indikátorul használt festék színe, amely változás, ha elég intenzív, kvantitatív meghatározás alapjául szolgálhat.

Az eljárás feltételeit Fajans és utána Burnstein<sup>9</sup> a következőkben adják meg:

1. A meghatározandó kation és a csapadék képzésére használt anion nehezen oldható csapadékot adjanak; 2. A meghatározandó kation s a használt festék anionja, az eredeti festékszintől eltérő színű csapadékot képezzenek. 3. Az első esetben keletkezett csapadék kevésbé oldható legyen, mint az utóbbi esetben előálló festék-csapadék.

A baryumchlorid és alkálisulfát egymásra hatásakor keletkező baryumsulfát a legnehezebben oldható csapadékok egyike, e célra jól

\* Dolgozat a bécsi Technische Hochschule analytikai-vegytani intézetéből. Igazgató: Prof. Dr. L. Moser. — Előadva a Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1929. április 30-dikán tartott ülésén.

<sup>1</sup> Mejneke: *Lehrb. d. Chem. Anal. I. Bd. S. 389*; Lindet u. Brasart: *C. B. 1910. II. 175*; Knöffler: *Annal. 230 (1885) 345*; Hundeshagen: *Chem. Ztg. 18 (1894) 445*; Witali: *J. Pharm. Chem. 29 (1894) 191*.

<sup>2</sup> Hill u. Zink: *Z. anal. Chem. 48 (1900) 448*; Rupp u. Kraus: *Arch. Pharm. 241 (1903) Rupp u. Bergdolt: Arch. Pharm. 242 (1904) 450*; Waddel: *Analyst 43 (1918) 287*.

<sup>3</sup> Peters: *Z. f. anorg. Chem. 29 (1902) 145*.

<sup>4</sup> Valentin: *Z. f. anal. Chem. 54 (1915) 81*.

<sup>5</sup> Soltzien: *Pharm. Zeitung 35 (1890) 372*; Knobloch: *Pharm. Ztg. 39 (1893) 558*; Sutton: *Massanalyse, London, (1904)*; Jellinek u. Czerwenski: *Z. f. anal. Chem. 130 (1923) 253*.

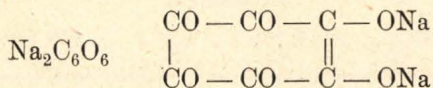
<sup>6</sup> Alcock: *Pharm. J. 19 (1904) 173*.

<sup>7</sup> K. Fajans u. O. Hassel: *Zschrift f. Elektrochemie 29 (1923) 495*; K. Fajans u. H. Wolff: *Ztschrift f. anorg. Chemie 137 (1924) 221*.

<sup>8</sup> L. v. Zombory: *Acta Univ. Hung. Franciscus Josephinae (1928) Szeged*.

<sup>9</sup> R. Burnstein: *Z. f. anorg. Chemie, 164 (1927) 219*; u. o. 168 (1928) 325.

megfelelt, csak egy alkalmas indikátorra volt szükség. Mikro-analytikai tanulmányaim folyamán találtam egy festéket, amely a baryum kimutatására alkalmas, ez a natrium-rhodizonát.<sup>10</sup>



E festékekkel először bővebben Nietzki<sup>11</sup> és az ő közleményei alapján Henle foglalkozott.<sup>12</sup>

A rhodizonsav alkáli és ammoniumsói vízben sárgaszínnel oldódnak, baryumionok hozzáadására lilás-vörös csapadék keletkezik, amely vízben és híg savakban is meglehetősen oldhatatlan, azonban kevésbé, mint a baryumsulfát.

Ha oldható baryumsó oldatát natrium-rhodizonát jelenlétében alkálsulfát oldattal titrálom — mindaddig, amíg baryumionok vannak jelen — a kiváló szulfát-csapadék vörös lesz, az adszorbeált baryum-rhodizonát miatt, az egyenérték pontnál pedig, a Fajans-féle elmélet alapján, a vörösszínnek át kell csapni a sárgába.

Kísérleteim eredményei igazolták a fenti feltevés helyességét. Meghatározásaimat töményebb oldatokkal kezdtem és azután az alkalmazhatóság határait megállapítandó fokozatosan hígítottam a használt oldatokat.

Kísérletezésem folyamán a következő oldatokkal dolgoztam:

1. 0,5 n. BaCl<sub>2</sub> oldat. Vegytiszta anyagból hitelesített mérőlabikba való beméréssel készítve és a töménysége gravimetriásan ellenőrizve.

2. 0,2 n. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldat, ugyancsak fenti módon vegytiszta sóból beméréssel készítve és ellenőrizve.

3. Indikátorul natrium-rhodizonát oldatot használtam, amely kb. 0,25%-os volt. Az indikátor-oldatot mindig *frissen* kell készíteni, mert kb. 2 óra múlva már lényegesen veszít érzékenységéből. Kb. 10—15 mg-t 5 cm<sup>3</sup> vízben melegítve feloldottam, lehűtöttem és ebből az oldatból 5 cseppet használtam egy titráláshoz. A meghatározások hideg oldatban végzendők, mert melegen az indikátor nem eléggé érzékeny.

Az összes titrálásaimat nappali fénynél hajtottam végre a következő módon:

Bürettából lemértem a baryumchlorid oldatot, 5 csepp indikátort és 1—2 cm<sup>3</sup> alkoholt adtam hozzá. Előkísérleteim azt mutatták, hogy az alsó határ, amelynél e módszer a fenti indikátor-koncentráció mellett még eredményesen használható, kb. 0,06 g Ba. Alkoholt azért adtam az oldathoz, mert a Na-rhodizonát alkoholos oldatban kevésbé oldódik és így a színátmenet élesebb lett. A titráló folyadékul szolgáló 0,2 n. ammonsulfatoldattal folytonos rázogatózás közben végeztem a titrálást. A csapadék színe lilás-vörös, az átmeneti pont közelében kissé sárgás árnyalatot mutat, az egyenérték pontnál azután a szín hirtelen sárgába megy át.

<sup>10</sup> Feigl: Mikrochemie, II. (1924) 187.

<sup>11</sup> Nietzki: Ber. d. D. Chem. G. 18 (1885).

<sup>12</sup> Henle: Liebig's Annalen 350 (1906) 330.

Fenti kísérletsorozatomban adatai az I. táblázatban vannak összefoglalva.

### I. Táblázat.

$$C_{\text{Ba}^{++}} = 0,5 \text{ n.}; C_{\text{SO}_4^{--}} = 0,2 \text{ n.}$$

Ba Cl <sub>2</sub> oldat cm <sup>3</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oldat cm <sup>3</sup>	Számított Ba g	Talált Ba g	Különbség g
2,0	5,00	0,0687	0,0687	+ 0,0000
2,0	5,05	0,0687	0,0694	+ 0,0007
3,0	7,55	0,1031	0,1037	+ 0,0006
4,5	11,30	0,1546	0,1552	+ 0,0006
5,0	12,52	0,1718	0,1720	+ 0,0002
5,0	12,58	0,1718	0,1728	+ 0,0010
7,0	17,51	0,2405	0,2406	+ 0,0001
10,0	25,05	0,3435	0,3442	+ 0,0007

Számított: 56,22% Ba. Talált (k. é.): 56,44% Ba.

Henle és Feigl adataiból, továbbá a saját előkísérleteimből is megállapítható volt, hogy míg a baryum-rhodizonát híg savakban nem oldódik, addig a nátrium-rhodizonátot a híg sav is elbontja a szintelen rhodizonsav képződése közben. Fenti tapasztalatok alapján valószínűnek látszott, hogy a titrálásra szolgáló ammoniumsulfát oldat megsavanyításával az egyenértékpontra a szín nem lilából sárgába megy át, hanem a festék elszintelenedése folytán, a csapadék fehér lesz és így a színváltozás még élesebb lesz, lilából fehérbe.

Savanyításra sósavat használtam. A H-koncentráció az ammoniumsulfátoldatban kb. 0,3 n. volt, de mint erre adataim vannak, az esetleg erősebb savkoncentráció sem befolyásolja hátrányosan a meghatározást.

A savanyított ammoniumsulfátoldattal végzett kísérleteim eredményei a II. táblázatban vannak összefoglalva.

### II. Táblázat.

$$C_{\text{Ba}^{++}} = 0,5 \text{ n.}; C_{\text{SO}_4^{--}} = 0,2 \text{ n.}; C_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ n.}$$

Ba Cl <sub>2</sub> oldat cm <sup>3</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oldat cm <sub>3</sub>	Számított Ba g	Talált Ba g	Különbség g
2,0	5,05	0,0687	0,0694	+ 0,0007
3,0	7,57	0,1031	0,1039	+ 0,0008
5,0	12,55	0,1718	0,1724	+ 0,0006
7,0	17,57	0,2405	0,2414	+ 0,0009
10,0	25,06	0,3435	0,3443	+ 0,0008

Számított: 56,22% Ba. Talált (k. é.): 56,54% Ba.

Utóbbi eredményeim alapján azt következtettem, hogy a baryum meghatározható nátrium-rhodizonát jelenlétében híg kénsavval való titrálás útján is. Ezen meghatározásaimhoz pontosan beállított 0,2 n.  $H_2SO_4$ -at használtam. A lemért baryumchlorid-oldathoz 5 csepp indikátort adtam, majd folytonos rázogatózás közben a vörösszín eltünéséig titráltam. (Alkohol hozzáadása felesleges). A titrálás, mikor a vörösszín kissé világosodni kezd, folytonos rázogatózás közben óvatosan végzendő, mert a használt híg sav esetén még néhány pillanatig eltart a festék elbomlása s így könnyen túltrálhatunk.

Ide vonatkozó eredményeim a III. táblázatban vannak feltüntetve.

### III. Táblázat.

$$C_{Ba^{++}} = 0,5 \text{ n.}; C_{H_2SO_4} = 0,2 \text{ n.}$$

Ba $Cl_2$ oldat cm <sup>3</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oldat cm <sup>3</sup>	Számított Ba g	Talált Ba g	Különbég g
2,0	4,98	0,0687	0,0684	— 0,0003
3,0	7,46	0,1031	0,1027	— 0,0004
5,0	12,55	0,1718	0,1724	+ 0,0006
7,0	17,46	0,2405	0,2399	— 0,0006
10,0	25,07	0,3435	0,3445	+ 0,0010

Számított: 56·22% Ba. Talált (k. é.): 56·13% Ba.

Amint a táblázatokból látható, e módszer a baryum meghatározására jól használható.

A kísérleteket 0,2 n.  $Na_2SO_4$  oldattal is elvégeztem és ugyancsak jó eredményeket kaptam.

Fentieket összefoglalva, a baryum térfogatós meghatározása vizes oldatban a következő módon végezhető: Lemérünk legalább 0,06 g baryumot tartalmazó oldható baryumsót, kevés vízben oldjuk, 1—2 cm<sup>3</sup> alkoholt adunk hozzá és 5 csepp 0,25%-os nátrium-rhodizonát-oldat mint indikátor jelenlétében 0,2 n. neutrális, vagy sósavval gyengén savanyított ( $C_{HCl} = 0,3 \text{ n.}$ ) alkáli, vagy ammoniumszulfátoldattal, vagy pedig 0,2 n.  $H_2SO_4$ -val titráljuk, amíg a lilás-vörösszín sárgába (neutrális-oldat esetén) vagy fehérbe (savanyított oldat vagy kénsav használata esetén) megy át.

Az eljárás megfordítottja a szulfát-meghatározás az új indikátor és beállított baryumchlorid-oldat segélyével. Ez irányú kísérleteim folyamatban vannak. Hasonlóan folyamatban vannak a kísérletek a nátrium-rhodizonátnak, mint indikátornak egyéb meghatározásokra való felhasználására is.

\*

Dolgozatomat a bécsi Technische Hochschule analytikai-vegyszerintézetében készítettem, mint a bécsi Collegium Hungaricum állami ösztöndíjas tagja, amely kedvezményért a m. kir. vallás- és közoktatásügyi miniszter úr Ónagyméltóságának, valamint a nt. Ösztöndíjtanácsnak itt is a leghálásabb köszönetemet fejezem ki.

Ugyancsak köszönettel emlékezem meg Dr. Strebinger Róbert, egyet. m. tanár úrról, a fenti intézet I. asszisztenséről, aki szíves érdeklődésével és tanácsaival nagyban hozzájárult jelen munkám sikeres elvégzéséhez.

### Über die titrimetrische Bestimmung des Baryums.

Die oben beschriebene massanalytische Ba-Bestimmung kann als einfache und schnelle Methode empfohlen werden, wenn wie folgt, gearbeitet wird: Das mindestens 0.06 gr Ba enthaltende Ba-Salz wird, in einigen ccm Wasser gelöst, dann werden 5 Tropfen einer 0.250/o-igen Na-rhodizonat Lösung, als Indikator, und 1—2 ccm abs. Alkohol zugegeben. (Die Indikatorlösung muss vorher immer frisch bereitet werden.) Nun lässt man aus einer Bürette 0.2 n. neutrale oder mit HCl schwach angesäuerte Ammonsulfat- oder Alkalisulfat-Lösung, oder 0.2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung unter häufigem Schütteln zutropfen, bis die Farbe von kirschrot nach gelb (im Falle der neutralen Messflüssigkeit) oder von kirschrot nach farblos (bei saurerer Messflüssigkeit) umschlägt.

L. v. Zombory.

## A szíkes talajok javításának chemiai mechanizmusa.\*

Arany Sándor-tól.

Előző dolgozataimban rámutattam arra, hogy a szíkes talajrendszer részben vízben oldható, részben pedig sóoldatok hatására oldatba menő alkáli vegyületekben rendkívül gazdag.<sup>1</sup> Az, hogy az összes savban oldható alkáliák csaknem teljes mennyisége könnyen oldható (sóoldatok hatására oldatba menő) alakban van jelen, szintén ismeretes.<sup>2</sup>

Hazai<sup>3</sup> és külföldi<sup>4,5</sup> tapasztalatok ugyancsak azt bizonyítják, hogy a szíkesedés folyamata, chemiai értelemben véve, nem egyéb, mint a talajrendszernek alkáli fémióknban való meggazdagodása.

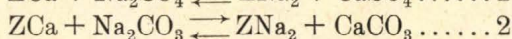
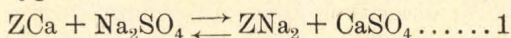
A szíkesítő talajoldat aszerint, amint semleges vagy lúgos kémhatású alkáli sók vannak túlsúlyban, a talaj oldható vagy normális viszonyok között könnyen oldódó mészhagyületeit többé-kevésbbé oldhatatlan állapotba helyezi s ha a viszonyok olyanok, hogy a nátrium-iónok a talajoldatban megfelelő koncentrációt érhetnek el, a kolloidális részecskék és az ú. n. humusz-zeolit komplexum által kötött calcium-iónokat kiszorítják s helyüket elfoglalják.

A komplexumból kilépett calcium abban az esetben, ha a talajoldat alkáli sói túlnyomólag vagy kizárólag semleges kémhatásúak, bizonyos mértékig szerepelhetnek a talajoldatban. A semleges alkáli-sók ugyanis oldják a calciumvegyületeket s a talajoldat nátrium-iónkoncentrációja csökken, ugyanekkor a calciumé emelkedik, minek következtében a reakció az egyensúlyi helyzetet elérve, megáll, feltevé, hogy a calcium-iónoknak a talajban való jelenlétére az alkalom továbbra is kedvező marad. Ha pedig a szíkesítő talajoldat lúgos kémhatású sókat tartalmaz, akkor a kilépett calcium-iónok rosszul vagy egyáltalán nem oldható vegyületek alakjában kiválnak. Ez utóbbi esetben a szíkesedés folyamata sokkal tökéletesebb, mint az előbbiben.

\* Szerző előadta a Kir. Magyar Természettudományi Társulatnak a Magyar Talajtani Bizottság közreműködésével 1928. október 18-án tartott egyetemes szakülésén.



A talajok elszíkesezése alkalmával lejátszódó temérdek folyamat közül — mint typust — az alábbi kettőt emelem ki:



Látható, hogy a szíkesezés folyamata mindkét esetben az adsorpciós komplexumot vagy — mivel az utóbbi a talajélet szabályozója — magát a talajt teszi hatékony mészevegyületekben szegényebbé, illetve a mészevegyületeknek a talajéletre kiható szabályozását csökkenti, vagy teljesen meg is akadályozza.

A szíkesezés felléptével a talajszerkezet közismerten erősen leromlik, a talajrendszer erősen peptizált állapotba kerül. Az aránylag nagy mennyiségben jelenlevő nátrium-ionok, mérgező hatásuknál fogva, a növényzet fejlődését hátráltatják, vagy lehetetlenné is teszik. A normális talajokban levő baktériumflóra kifejlődésére, életműködésére nincs meg a kedvező közeg.<sup>6</sup> A talaj átszellőzése, rendes vízkörforgalma szünetel s így érthető, hogy az ilyen talajokon a tápanyagfelvétél is eltér a rendestől, melynek hatása a termelendő gazdasági növény fejlődésében erősen meglátszik.

A szíkesezés — a talaj elsavanyúsodásához hasonlóan — relatív fogalom és igen sok tényezőtől függ, melyek között első helyen a talaj typusa áll.

Jelen tudásunk szerint a kicserélhető bázisokat a talajok kolloidális alkatrészei és a humusz-zeolit komplexum tartalmazzák. Nyilvánvaló tehát, hogy egy és ugyanazon mennyiségű calcium kilépés, vagy jelen esetben a vele egyenértékű nátrium belépés sokkal komolyabb bajt jelenthet egy kolloidális talajalkatrészekben szegény, laza szerkezetű homoktalajon, mint egy kötöttebb vályogon, vagy agyagon.

Igy érthető lesz, hogy a szíkesezés előrehaladtának, vagy talán helyesebben a talajok szíkés állapotának az elbírálásában sohasem a kicserélhetőnek vett alkáli kationok abszolút mennyisége, hanem ezeknek a többi kicserélhető alakban jelenlevő bázisokhoz való viszonya a döntő. 'Sigmond és saját vizsgálataim alapján ezen elv szerint történt az ú. n. szíkesezési hányados (*Q*) bevezetése, mely a talajtypustól függetlenül a szíkesezés mértékét számszerűleg fejezi ki.

A szíkés talajok általában bázistúltengésben szenvednek s e bázisok igen tekintélyes része alkáli fémekből áll, melyek jelenléte nyomja rá a talajra azt a jelleget, melyet „szíkés“-nek nevezünk. Ezek szerint érthető, hogy a szíkés talajjavítással tulajdonképpen a talajrendszert kell az alkáli fém-ionoktól mentesítenünk s ezek szerepét túlnyomórésztben a calciumra átruháznunk. Az oldható alkáli sók koncentrációjának csökkentése (pl. öntözéssel), vagy anión részüknek oldhatatlan alakba való átvitele sok esetben részleges sikert hoz ugyan, de legtöbbször ez még nem elég. A nátriumot tartalmazó adsorpciós komplexum az alkáli kationok további forrásává lesz. Világos tehát, hogy csak azáltal érhetünk célt, ha úgy a talajoldat, mint a komplexum nátrium ionjait eltávolítjuk.

E célra különböző eljárásokat, különböző anyagokat alkalmaznak, melyek chemiai behatására jön létre a változás, ami viszont a talaj sajátságainak a megváltozását vonja maga után.

Látható, hogy úgy a szíkésedés, mint a javítás folyamata első-sorban chemiai folyamatok, melyek felismerése következtében a javítások megválasztása önként adódik. A fentebb közölt reakcióegyenletekre visszatérve, láthatjuk, hogy az olyan esetekben, mikor az uralkodó talaj és klimatológiai viszonyok között a szíkésedés alkalmával kiválott mészevegyületek a talaj felső rétegében megmaradtak, sok esetben az alkáli fém-ion koncentrációsökkentéssel, a talaj atmoszférájával elérhető a calciumvisszacserélés. Az esetek túlnyomórészében azonban a hydroxyl-ionok semlegesítése és ezzel a talaj peptizált állapotának megszüntetése, vagy legalább is csökkentése is szükséges. Az ilyen szíkés talajok  $\text{CaCO}_3$ -ban rendszerint gazdagok szoktak lenni, amiért is a talaj mészevegyületeit használhatjuk fel leggazdaságosabban a javítás céljaira.

A szíkés állapot lényegének és a javítás alkalmával lefolyó reakciók ismeretével könnyen érthető, hogy az olyan szíkés talajok, melyek a talajban uralkodó kedvezőtlen oldhatósági viszonyok következtében lúgos kémhatású mészevegyületeket ( $\text{CaCO}_3$ ) tartalmaznak, újabb lúgos mészsó adagolással nem javíthatók meg. Az eddigi vizsgálatok szerint ugyanis a karbonátos jellegű szíkés talajokban a  $\text{CaCO}_3$  szolgáltatja a szódaképződéshez szükséges carbonat-ionokat, a nátrium-ionok pedig részben a talajoldat alkáli sóiból, részben pedig az abszorpciós komplexumból származnak. A talajoldat hydroxil- és carbonat-ionjai a mészevegyületek oldhatóságát s ezzel ionizációját visszaszorítják, tehát az ilyen szíkés talajon történő lúgos mészsó-adagolással nem csökken a talaj peptizált állapota, hanem mintegy konzerválódik. A mészkarbonátban gazdag szíkés talajok csakis a carbonat-ionok eltávolítása, illetve lekötése által javíthatók meg. Ezt, valamint ellenkezőjének sikertelen voltát úgy a hazai, valamint külföldi laboratóriumi és szabadföldi kísérletek igazolják.

A mészkarbonáttal való szíkés talajjavítás csakis abban az esetben hozhat kedvező eredményt, ha a termelésre rendeltetett szintben a mészevegyületek mennyisége megfogyott s különösen ha a szíkésedés mellett — mint tiszamenti kötött agyagszíkésünk igen nagy részén — a bázishiány jelei is mutatkoznak.

Az itt említett kétféle elv szerint végrehajtott szíkés talajjavítási eljárást neveztem fentebb idézett dolgozatomban közvetett, illetve közvetlen talajjavító eljárásnak.

(Folytatjuk.)

---

#### A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemiai-ásványtani szakosztályának 1929. évi május hó 28-án tartott 236. ülése.

Zemplén Géza elnök az ülést megnyitotta és felkérésére Csűrös Zoltán megtartotta „A nitrozyl-halogenidek hatása aminosavakra” c. előadását. Utána Endrédi Endre: „A foszforsav meghatározása ammoniumfoszformolybdenat alakjában” című munkáját ismertette.

---

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.**

# 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 ő m é r ő k**  
**B a r o m é t e r e k**

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

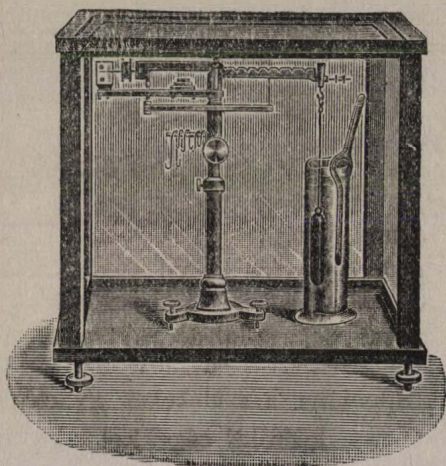
Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**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!

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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. JÚLIUS

XXXV. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Arany Sándor</i> : A szikes talajok javításának chemiai mechanizmusa ...	97
<i>Szebellédy László</i> : A strontium és baryum egymásmellett való meghatározása ...	100
— Über die Trennung des Strontiums und Baryums	105
<i>Pap Lajos</i> : Búzáliszt melegkezelésének tanulmányozása ...	106

### 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 kefélyomatokat 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 küldendőek (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. 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-**

**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.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. JÚLIUS

7. FÜZET.

## A szíkes talajok javításának kémiai mechanizmusa.\*

*Arany Sándor-tól.*

A szíkes talajjavítás tehát, bármelyik módszert alkalmazzuk is, nem egyéb, mint talajmeszezés. Bármilyen típusú szíkes talajról legyen is szó, a javítások megindítása előtt a kémiai vizsgálat elengedhetetlen. Utóbbinak gyakorlati szempontból ki kell terjeszkednie:

- a) a talaj vizes szuszpenzióban mért (elektromos úton meghatározott  $p^H$  értékére,
- b) a desztillált vízzel készített (1:5) kivonat teljes vizsgálatára,
- c) a talaj összes carbonattartalmára,
- d) a sóoldattal (n.  $NH_4Cl$ , vagy n.  $NaCl$ ) nyert kivonat teljes vizsgálatára.

Ezek csupán a talaj mészkiegyenlítéséhez szükséges vizsgálatok, melyeket további részletes vizsgálatokkal (tápanyagszükséglet megállapítása, a mikroflóra vizsgálata stb.) kell kiegészíteni. Amennyiben kilúgozott szíkes talajjal lenne dolgunk, a telítettségi állapotnak konduktometriás titrálással való meghatározása szintén szükséges.

A vizes szuszpenzióban mért  $p^H$  érték a szíkes talajok vizsgálatában bár fontos, de azért nem minden esetben szolgáltat döntő adatot. Az igaz, hogy előzetesen tájékoztat arról, lúgos vagy kilúgozott szíkes talajjal van-e dolgunk, de a többi szükséges adat nélkül a talajjavítást erre az egy adatra építeni nem lehet. A szíkes talajok vizsgálatában a n.  $KCl$ -os szuszpenzióban mért  $p^H$  érték meghatározása nem szükséges s általában nem sokat mond. Mint fentebb említettem, a szíkes talajjavítás alkalmával a talaj mészállapotát kell rendeznünk s a rendszerint követő trágyázással nem áll fent annak a veszélye, hogy az alkalmazott műtrágya hatására a talaj „rejtett savanyúsága“ jelentkezne. Erősen lúgos szíkes talajok esetében a „rejtett savanyúságról“ szó sem lehet s mindennek ellenére a n.  $KCl$  szuszpenzióban mért  $p^H$  érték csaknem minden esetben erősen csökken. Ugyanezen jelenség észlelhető a nem szíkes calciumcarbonat tartalmú talajok igen nagy részén. A valószínű magyarázat az, hogy a  $KCl$  a talajoldatban részint ionizál, részint pedig hidrolizál. A hidrolízis közben keletkező káliumhydroxid az erős adsorpciós energiával bíró talajkolloidok

\* Lásd e folyóirat 6. füzetét is.

(és hasonló talajalkatrészek) által lekötetik, a sósav hidrogén-iónja pedig a talajoldat lúgosságát okozó hydroxil-iónokkal egyesül, míg a chlor-iónok a talajoldatban levő fém-iónokkal, melyek előbb a hydroxil-iónokkal voltak kapcsolatban, lépnek reakcióba. Így természetesen a talajoldat lúgosságának csökkennie kell anélkül, hogy a kicserélési aciditásnak csak nyoma is lenne. E nézet különben *Kappen* professzorét teljesen fedi.

A szíkes talajok vizsgálatában a desztillált vízzel készített vizeskivonat teljes analízise legtöbb esetben elengedhetetlen. Ezirányú vizsgálataim azt mutatják, hogy kötött agyagszíkeseink igen nagy részén a carbonat, hydrocarbonat és sulfát mellett sok esetben a chlor, nitrát és nitrit anionok jelentékeny szerepet visznek. Utóbbi jelenléte valószínűleg a talaj kedvezőtlen légjárhatósága következtében beálló denitrifikációra vezethető vissza. Megfigyeléseim szerint a nitrát és nitrit sokkal gyakrabban fordul elő gyengébb minőségű, rendszerint karbonátos, kötött agyag szíkes talajokon, mint a jobb minőségűeken. A vizeskivonat teljes vizsgálata nyújt megközelítő képet a talajoldatban résztvevő sókról és az ott lejátszódó, vagy javítás alkalmával lejátszódható reakciókról.

A talaj összes carbonat-ión tartalma, melyet helytelenül igen sok esetben calciumcarbonatra számítanak, felvilágosítást nyújt a talajban levő könnyen megbontható, karbonátos sók teljes mennyiségéről és egyben irányt is ad, hogy a fentebb említett eljárások közül melyiket alkalmazzuk.

Ezeknek az adatoknak az ismerete azonban még nem elég. Ismernünk kell ugyanis, hogy mennyi azon bázisos mennyisége, melyek a víznél erősebb, de a savaknál gyengébb oldóhatásra (tehát aránylag enyhe oldásra) oldatba kerülhetnek. E célra a kicserélhető bázisok meghatározására szolgáló eljárások alkalmával nyert sókivonatokat használjuk fel. Fentebb említett dolgozataim egyikében kimutattam, hogy a savban oldható alkáliáknak csaknem teljes mennyisége már a sóoldatok hatására oldatba megy, tehát rendkívül könnyen oldható alakban van jelen. Mivel pedig a szíkes talajjavítás célja a talajrendszernek az alkáli fémióntól való mentesítése, nyilvánvaló, hogy a sóoldattal nyert kivonatban talált alkáli kationok mennyisége fogja a talaj megjavításához szükséges mértékű, illetve egyéb nyersanyag elméleti mennyiségének a kiszámításához az alapot szolgáltatni. Ugyanez felvilágosítást nyújt arról is, hogy a javítás céljaira áll-e megfelelő mennyiségű, viszonylag könnyen oldatba vihető mérszós rendelkezésre.

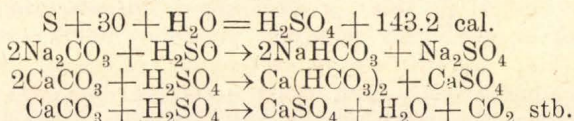
Ezen adatok ismeretével és a talajviszonyok, továbbá a feltétlen gazdaságosság figyelembe való vételével állapítjuk meg, hogy milyen és mennyi anyagot alkalmazzunk az illető területre.

A kifejtett elvek alapján a szíkes terület megjavítására alkalmazott anyagok: az elemi kén, kénsav, timsó, ferrosulfát, elemi kén + istállótrágya, gipsz. Az utolsó kivételével egytől-egyig savas természetűek, vagy olyanok, melyek chemiai változás következtében savanyúan hatnak. A keletkező sav minden esetben a kénsav, melynek hidrogén-iónjai a talajoldat hydroxil-iónjait semlegesítik, a karbonátokat megbontva, a talaj sói kevésbé lúgos kémhatású vegyületekké



alakulnak. Lúgos állapot csökkenésével a talaj peptizált állapota is csökken s az új viszonyok következtében az oldatba ment calcium-ionok elvégezhetik a nátrium visszacsérését.

A legegyszerűbb esetet, az elemi kén oxidációját véve alapul, a lefolyó reakciók közül csupán a főbbeket emelem ki:



A többi anyag több-kevesebb intenzitással hasonló módon hat. A keletkezett hatóanyag minden esetben oldható calciumsó, szulfát és változó mennyiségű hydrocarbonát, melyek kation része végzi el az előbb említett reakcióegyenleteknek az alsó nyíl irányában való eltolását.

A közvetlenül adagolt gipsz hasonlóképen hat. A talajoldat lúgosságát csökkenti ugyan azáltal, hogy az oldható carbonat-ionokat nehezebben oldódó alakba viszi át s a lúgos alkáli sókat semlegesekké alakítja, de ez a reakció nem tökéletes. A kiváltképpen calciumcarbonat semleges alkáli sók oldatában oldódik s így — hacsak a nátrium-ionok eltávolításáról a talaj erős alamosásával nem gondoskodunk — a talajoldat több-kevesebb natriumcarbonatot továbbra is tartalmazni fog. Ezt a kaliforniai klimatológiai viszonyok között végrehajtott kísérletek igazolták. Hazai viszonyaink között valószínűleg annyiban fog módosulni, hogy itt az évi csapadék mennyisége elegendő ahhoz, hogy a vízáteresztővé tett talajból a káros alkáli sókat, közöttük a karbonátokat is kimossa. A folyamat nagyon hasonló ahhoz, amelyik a kilúgozott típusú szikeseknek mészsizappal (vagy egyéb mészsóval) történő javításánál lejátszódik. Itt is több-kevesebb oldható karbonát keletkezik, mely a koagulált és így áteresztővé lett talajszelvényen keresztül a természetes kilúgozás folyamán eltávozik.

Az eddigi tapasztalatok szerint a szikes talajok megjavítása csak abban az esetben mondható eredményesnek, ha a talajoldatban levő és az adsorpció útján kötött alkáli fémiókok nagyrésze eltávozik. Arra nézve, hogy mennyi az a visszamaradt rész, mely a növényzet fejlődését már nem veszélyezteti és a baktériumflóra működését károsan nem befolyásolja, még sem nálunk, sem pedig külföldön nem állanak adatok rendelkezésre. A chemiai változással kell, hogy a talaj fizikai szerkezete is ugyancsak megváltozzék. A fentebb említett anyagok elektrolyt-koncentrációja elegendő volt ahhoz, hogy az erősen kolloid állapotban levő talajrészecskék defloculációját előidézze.

Ha a javításra használt anyag segítségével a talaj peptizált állapotát nem tudjuk megszüntetni, a chemiai változás csaknem teljesen végbe mehet ugyan, de a talaj fizikai szerkezete éppen olyan rossz maradhat, mint azelőtt volt. Az Imperial Valleyben egy  $CaCO_3$ -ban gazdag, könnyű szerkezetű, szikes talajt egyszerű öntözéssel kísérletek megjavítani. Hosszú idő folytán a calcium-ionok a nátriumot a talajrendszerből csaknem teljesen kiszorították, de a talaj fizikai szerkezete ugyanolyan rossz maradt, mint előbb volt. A jelenség a fentebb mondottak alapján érthető. Hasonló jelenségről tesznek emlí-

tést *Burgess* és *Breazeale* Arizonából.<sup>7</sup> Ilyen esetekben kisebb mennyiségű oldható mészsó utólagos adagolása nagyon jótékonyan hat.

A szikesedéssel és a javítással járó kémiai folyamatok a bázis kicserélési elméletnek mai felfogásunk szerinti helyes voltát igazolták. A kezelés alá vett területeken a kémiai reakció minden esetben úgy toldott el, hogy a talaj reakcióképes mésztartalma növekedett. (Ugyanekkor az eredetileg jelenvolt mészevegyületek abszolút mennyisége változatlan maradt, illetve esetenként csökkent és a gipszesített parcellákon emelkedett.) Azt, hogy e tisztán kémiai szerekkel előidézett változással a talaj egyéb tulajdonságai is megváltoztak, az előbb még csaknem teljesen kopár kísérleti terület növényzetének fejlődése világosan mutatja.

### Irodalom.

1. *Arany S.*: A cukorgyári mészsizap talajjavító hatása. Kisérl. Közlöny XXIX. (1926) 2. 2. U. o. 11. old. — A fresnói fekete alkáli által tarkított területek javítása. Kisérl. Közl. XXXI. (1928) 1—2. — Kiegészítő adatok szikeseink közelebből való megismeréséhez. Kisérl. Közl. XXXI. (1928) 1—2.
3. *Signmond E.*: A talaj absorpciós jelenségeinek gyakorlati jelentősége. A M. M. és E. E. Havi füzetek III. évf. (1926) 1—3. — A talajismeret szempontjából fontos mesterséges zeolitok előállítása. Math. és Termtud. Ért. XXXIV. köt. 1—3. sz. — A hazai szikések és megjavítási módjaik.
4. *Hissink D. J.*: Beitrag zur Kenntniss der Absorptionsvorgänge im Boden. Int. Mitt. f. Bkünde. 1922 H. 3—6.
5. *Gedroiz K. K.*: Soil absorbing Complex and the absorbed soil cations as a bases of genetic soil classification. — Peopl. Comm. of Agric. Nossow Agric. Exp. Sta., Agrochem. Div. Paper No 38. Leníngrad, 1925.
6. *Bokor R.*: A szikes talajok mikroflórája, tekintettel azok megjavítására. Erd. Kis. XXX. 1928.
7. *P. S. Burgess* and *T. F. Breazeale*: Methods for determining the replaceable bases of soils, either in the presence or absence of alkali salts. Univ. of Ariz. Publ. Techn. Bull. No 9. April 1. 1926.
8. — — Yearbook of Agribulture 1926. pp. 76.

## A strontium és a baryum egymásmellett való meghatározása.<sup>1</sup>

### A strontium és a baryum elválasztása bromid alakjában.

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A strontium és baryum elválasztására ajánlott chromatós módszer aránylag kis mennyiségű strontiumnak vagy baryumnak a meghatározására nem alkalmas. A *lecsapásos* gravimetriás módszereknél ugyanis a csapadék nem válik ki tökéletesen, hanem milligrammnyi mennyisége, esetleg még több is, oldatban marad. Ebből a szempontból a *kioldásos* gravimetriás módszerek, mint pl. az előző részben tárgyalt calcium és strontium elválasztás, összehasonlíthatatlanul tökéletesebbek. Pótolhatatlanságuk különösen ott szembeszökő, ahol aránylag az a gyakoribb eset, hogy a meghatározandó egyik alkotó-

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

rész relativ koncentrációja nagyon csekély ilyen; pl. a legtöbb strontium és baryum ásvány összetétele.

A strontium és baryum elkülönítésére kioldásos módszert ajánl *Ph. E. Browning*,<sup>1</sup> aki a *Gooch*-féle módszer alapján a bromidok elválasztására amylalkoholt használ, továbbá *F. A. Gooch* és *M. A. Sodermann*<sup>2</sup>, akik e fémek kloridjait aetheres sósavval választják el egymástól.

A következő vizsgálatok célja volt *Winkler Lajos* professzornak a lithium és natrium, kalium elkülönítésére használt módszere<sup>3</sup> alapján az isobutylalkoholos strontium és baryum elválasztás kidolgozása.

Oldhatósági viszonyaikat tekintetbe véve, legcélszerűbbnek látszott a strontium és baryumsók közül a bromidokat alkalmazni az elválasztáshoz. 1 s. r.  $\text{SrBr}_2$  ugyanis 17 C<sup>0</sup>-on 12·4 s. r. vízmentes isobutylalkoholban, 1 s. r.  $\text{BaBr}_2$  pedig ugyanazon a hőmérsékleten 10·800 s. r. vízmentes isobutylalkoholban oldódik.

A kioldási eljárást alkalmazva, úgy ahogyan a strontium és baryum elválasztása történik, 10 cm<sup>3</sup> vízmentes isobutylalkohol old. 0·0010 g  $\text{BaBr}_2$ -ot, 10 cm<sup>3</sup> vízmentes isobutylalkohol és propylalkohol egyenlő térfogatának elegye (1:1) old. 0·0056 g  $\text{BaBr}_2$ -ot 10 cm<sup>3</sup> vízmentes isobutylalkohol és abs. alkohol elegye (1:1) old. 0·0061 g  $\text{BaBr}_2$ -ot, 10 cm<sup>3</sup> vízmentes isobutylalkohol és abs. alkohol elegye (2:1) old. 0·0034 g  $\text{BaBr}_2$ -ot. Eszerint a kioldáshoz abs. alkoholt, ill. propylalkoholt még isobutylalkohollal elegyítve sem lehet a kioldáshoz használni, mert a  $\text{BaBr}_2$ -ból észrevehető mennyiséget oldanak. Amylalkoholt venni a kioldáshoz szintén nem célszerű, mert *Ph. E. Browning* kísérletei szerint a strontiumbromidot is rosszul oldja (10 cm<sup>3</sup> amylalkohol old. 0·20 g  $\text{SrBr}_2$ -t). A strontium és baryumbromid elkülönítésére egyedül az isobutylalkohol alkalmas.

A strontium és baryum bromid elválasztásának feladata analognak látszott a kalcium és strontiumnitrat elkülönítése kidolgozásával. Mivel ez utóbbi esetben lényeges volt a sóelegyet magas hőmérsékleten a kivonás előtt megszáritani, a következő kísérletek alkalmával a sóelegy szintén 180<sup>0</sup>-on volt egy óra hosszat szárítva, azután 10 cm<sup>3</sup> isobutylalkohollal kivonva. A kivonás megismétlése ugyanilyen körülmények között történt. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·0070	0·0017	0·0018	—	—	0·0035	0·4594	—
0·0070	0·0022	0·0022	—	—	0·0044	0·4594	—
0·0070	0·0030	0·0011	—	—	0·0041	0·4594	—
K.é. 0·0070	0·0023	0·0017	—	—	0·0040	0·4594	—

A fennebbi előkísérletekből látható, hogy a jól oldódó  $\text{SrBr}_2$ -t a  $\text{BaBr}_2$ -kivonás alkalmával makacsul visszatartja.

<sup>1</sup> Sil. [3] 44. 459.

<sup>2</sup> Americ. Journ. Science 46, 538 (1918).

<sup>3</sup> Ztschrift. f. analyt. Chem. 52, 628 (1913).

Egy következő kísérletsorozat szolgált annak a megállapítására, vajjon a sóelegy alacsonyabb, 120 C<sup>0</sup>-on való szárítása következtében a kioldás sikeresebb-e. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub>					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·1742	0·1143	0·0508	0·0061	0·0021	0·1733	0·2297	0·2295
0·1742	0·0968	0·0624	0·0106	0·0022	0·1720	0·2297	0·2307
0·1743	0·0871	0·0642	0·0169	0·0026	0·1708	0·2297	0·2325
K.é. 0·1742	0·0994	0·0591	0·0112	0·0023	0·1720	0·2297	0·2309

Az alacsonyabb hőfokon való szárítás biztató eredményeket adott, éppen azért a következő kísérletsorozatban a sóelegy csak 100 C<sup>0</sup>-on volt egy óra hosszat szárítva. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·1742	0·1310	0·0324	0·0070	0·0034	0·1738	0·2297	0·2297
0·1742	0·1117	0·0419	0·0141	0·0060	0·1737	0·2297	0·2304
0·1742	0·1198	0·0342	0·0134	0·0029	0·1703	0·2297	0·2328
K.é. 0·1742	0·1208	0·0362	0·0115	0·0041	0·1726	0·2297	0·2310

A sóelegy szárítását 120 C<sup>0</sup> helyett 100 C<sup>0</sup>-on végezve, a kivonás tehát még előnyösebben alakul. A következő kísérletsorozatban a sóelegy sok strontiumot és kevés baryumot tartalmazott, a kísérleti körülmények azonosak voltak. A kísérletek azt mutatták, hogy ilyen esetben a teljes elkülönítéshez legalább 5 kioldás volna szükséges, ami hosszadalmassága miatt a gyakorlatban az eljárást alkalmazhatatlanná teszi. A kioldások számát oly módon csökkenteni, hogy oldószerből 10 cm<sup>3</sup>-es részletek helyett 20 cm<sup>3</sup>-t veszünk, nem lehetett, mert a második 10 cm<sup>3</sup> isobutylalkohol már csak elenyésző csekély sót oldott ki.

Forró isobutylalkoholban a strontiumbromid nagyobb mértékben oldódik, az oldat lehűtve tútelítődik és csak másnapra válik ki a só feleslege. 10 cm<sup>3</sup> forró isobutylalkol 0·0012 g BaBr<sub>2</sub>-t old, hidegen pedig 0·0010 g-t, tehát jelentős mérvű különbség nincs. Így kilátás volt arra, hogy a kioldáshoz forró isobutylalkoholt előnyösen lehet alkalmazni.

A következő kísérletekben az egy óra hosszat 100 C<sup>0</sup>-on szárított sóelegy kioldása 10 cm<sup>3</sup> forró isobutylalkohollal történt. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·3260	0·2951	0·0288	0·0038	—	0·3277	0·0091	0·0080
0·3260	0·2932	0·0292	0·0048	—	0·3272	0·0091	0·0074
0·3260	0·2939	0·0282	0·0041	—	0·3262	0·0091	0·0079
K.é. 0·3260	0·2941	0·0287	0·0042	—	0·3270	0·0091	0·0078

A forró isobutylalkohol használatával a sok strontium és kevés baryum elválasztásának a kérdése megoldást nyert. A következő kísérletsorozatban a sóelegynek kb. a fele volt strontium és fele volt baryum só. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·1630	0·1382	0·0178	0·0038	0·0040	0·1638	—	—
0·1630	0·1396	0·0162	0·0040	0·0037	0·1635	—	—
0·1630	0·1352	0·0191	0·0052	0·0037	0·1632	—	—
0·1630	0·1377	0·0177	0·0043	0·0038	0·1635	—	—

A fennebbi táblázatban a III. és IV. kioldás eredményeiből az látható, hogy a sóegyben a strontiumbromid utolsó pár milligrammja még forró isobutylalkohol használata mellett is makacsul visszamarad.

A következő kísérletek alkalmával a sóelegy oldatának vízfürdőn való beszáritása előtt a kb. fél grammnyi sóelegyhez 3 cm<sup>3</sup> 33%-os hydrogenbromid volt téve. A hydrogenbromid alkalmazása lényegesen kedvezőbbé tette a kivonás egész menetét, amint az alább következő táblázatokból látható.

A kísérletekhez használt strontiumbromid-törzsoldat strontium-tartalma sulfat alakjában volt meghatározva. Az oldat 25·04 cm<sup>3</sup>-es részletei 3 kísérlet eredményének középértékében 0·1630 g strontium-sulfatot adtak, amely 0·0777 g Sr-nak felel meg. A baryumbromid-törzsoldat baryum tartalma bromid alakjában volt meghatározva. Az oldat 25·04 cm<sup>3</sup>-es részlete 3 kísérlet eredményének középértékében 0·2297 g BaBr<sub>2</sub>-ot tartalmazott, amely 0·1062 g Ba-nak felel meg.

A strontiumbromid oldatból a következő kísérletekhez 1 cm<sup>3</sup>-es, a baryumbromid oldatból kétszer 25·04 cm<sup>3</sup>-es részletek voltak lemérve. A sóelegy Sr-tartalma 0·0031 g, Ba-tartalma 0·2124 g volt. A strontium és baryum tehát 1:69 arányban volt jelen. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	összesen		
0·0065	0·0056	0·0022	—	—	0·0078	0·4594	0·4586
0·0065	0·0058	0·0020	—	—	0·0078	0·4594	0·4570
0·0065	0·0059	0·0014	—	—	0·0073	0·4594	0·4582
K.é. 0·0065	0·0058	0·0019	—	—	0·0076	0·4594	0·4579

Egy másik kísérletsorozatban a strontiumbromid oldatból 25·04 cm<sup>3</sup>-es, a baryumbromid oldatból szintén 25·04 cm<sup>3</sup>-es részletek voltak lemérve. A sóelegy Sr-tartalma 0·0777 g, Ba-tartalma 0·1062 g volt. A strontium és a baryum tehát 1:1·4 arányban volt jelen. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					összesen	BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	I.V.	—			
0·1630	0·1327	0·0266	0·0046	—	—	0·1639	0·2297	0·2284
0·1630	0·1359	0·0242	0·0042	—	—	0·1643	0·2297	0·2282
0·1630	0·1335	0·0272	0·0051	—	—	0·1658	0·2297	0·2284
K.é. 0·1630	0·1340	0·0260	0·0046	—	—	0·1647	0·2297	0·2283

A harmadik kísérletsorozathoz használt új strontiumbromid törzsoldat strontium tartalmát meghatározva, az oldat 25·04 cm<sup>3</sup>-es részletei 3 kísérletsorozat eredményének középértékében 0·1682 g strontiumsulfatot adtak, amely 0·0802 g Sr-nak felel meg. Az új baryumbromid törzsoldat 25·04 cm<sup>3</sup>-es részletei 3 kísérlet eredményének középértékében 0·2271 g baryumbromidot tartalmazott, amely 0·1050 g Ba-nak felel meg. A strontiumbromid oldatból kétszer 25·04 cm<sup>3</sup>-es, a baryumbromid oldatból 1 cm<sup>3</sup>-es részletek voltak lemérve. A sóelegy Sr-tartalma 0·1604 g, Ba-tartalma 0·0042 g volt. A strontium és baryum tehát 38:1 arányban volt jelen. A kísérletek eredményei a következők:

SrSO <sub>4</sub> számított	SrSO <sub>4</sub> talált					összesen	BaBr <sub>2</sub> számított	BaBr <sub>2</sub> talált
	I.	II.	III.	IV.	—			
0·3364	0·2904	0·0450	—	—	—	0·3354	0·0091	0·0088
0·3364	0·3133	0·0251	—	—	—	0·3384	0·0091	0·0088
0·3364	0·3066	0·0292	—	—	—	0·3358	0·0091	0·0086
K.é. 0·3364	0·3034	0·0331	—	—	—	0·3365	0·0091	0·0088

A három utolsó kísérletsorozat eredményeinek tanúsága szerint a strontium és baryum elválasztására a következő eljárás célszerű:

A kb. 0·50 g-nyi strontium és baryumnitrat sóelegyet 50 cm<sup>3</sup>-es, alkalmas kiöntővel ellátott üveg kristályosító csészében többször bepárologatjuk sulfat-mentes bromhydrogen savval és így bromiddá alakítjuk. A vízfürdőn szárazra párolgatott sóelegyet egy óra hosszat még 100 C<sup>0</sup>-on szárítjuk, majd a sóelegyre 2—3 cm<sup>3</sup> isobutylalkoholt öntve, üveg pistillus segítségével a sötét finom porrá dörzsöljük, majd a dörzsölést tovább folytatva apránként összesen 12 cm<sup>3</sup> öntünk az üvegcsészében levő sóelegyre. Ezen közben a kalcium és strontium elválasztásáról szóló dolgozatban leírt ólomtömböt 110 C<sup>0</sup>-ra melegítjük, a lángot alatta eloltjuk és az üvegcsészét az ólomtömbbe helyezük. A csészét 10 percig hagyjuk az ólomtömbben, a tartalmát közben fel-fel kevergetve. Tíz perc múlva az üvegcsészét az ólomtömbből kivesszük, várunk, míg a sómaradék leülepedik, majd a folyadék tisztáját isobutylalkohollal átöblítjük, baryumsulfat szűrésére használatos kis papírszűrőre öntjük. Az első részletét a lecsepegő folyadéknak igen kicsi kristályosító csészében fogjuk fel és amennyiben fényes fekete papírosra téve homályosnak látszana, úgy a szűrőre még egyszer felöntjük.

A szüredéket 25 cm<sup>3</sup>-es, megmért súlyú porcellán tégelyben fogjuk fel, 100—110 C<sup>o</sup>-on szárazra párologtatjuk és azon forrón néhány csepp vízben folddjuk, majd kb. ötszörannyi finom porrá dörzsölt ammoniumsulfatot hintünk rá, amely a csekélyke oldatot felissza. Ezután a porcellán tégelyt egy félóráig 100 C<sup>o</sup>-on szárítjuk, majd aszbeszt-gyűrűvel ellátott tágasabb porcellántégelybe téve, először kis lánggal, később pedig, ha a só füstölni kezd, erős lánggal hevítjük. A hevítést a só füstölgésének megszűnte után is mintegy husz percig folytatjuk. Az így strontiumsulfattá alakított sót, a tégelynek a láng-ról való elvétele után fél óra múlva, megmérjük.

A szűrőn maradt baryumbromidot 25 cm<sup>3</sup> meleg vízzel a kristályosító csészébe visszamoszuk. A mosóvíz első részletét a szűrőn néhány percig állni hagyjuk, hogy az isobutylalkoholos szűrőn jól átívódjék és csak azután öntjük fel a víz hátra levő részét. A kristályosító csészében levő oldatot vízfürdőn bepárologtatjuk és a már tömény oldathoz annyi hydrogenbromid-oldatot adunk, amely kb. 1 g HBr-nek felel meg és a sóelegyet szárazra párologtatjuk. Ezután a kivonást megismételjük a leírt módon annyiszor, amíg az utolsó kivonásnál már csak 5 mg vagy ennél kevesebb strontiumsulfatnak megfelelő só oldódik ki.

Az üvegcészében visszamaradt baryumbromidot vízben oldva, kb. 50 cm<sup>3</sup> irtartalmú, megmért súlyú, lehetőleg alacsony és széles, beköszörült üvegdugóval ellátott edénybe öntjük, vízzel utána öblítjük, vízfürdőn szárazra párologtatjuk, majd 180 C<sup>o</sup>-on egy fél óráig szárítjuk. Azután laposra nyomott végű üvegpálcika segítségével néhány csepp isobutylalkohollal a sót porrá dörzsöljük, az üvegbotot pár csepp isobutylalkohollal leöblítjük és a sót még egy fél óráig 180 C<sup>o</sup>-on szárítjuk. Az így kiszáritott baryumbromid súlyát az edénynek a szárítószekrényből való kivétele után pontosan fél óra múlva megmérjük.

Ahány kivonást végeztünk, a strontiumsulfat súlyából annyiszor 0·5 mg-ot vonunk le, a baryumbromid súlyához pedig annyiszor 0·5 mg-ot adunk hozzá.

Ha a kivont strontium vagy visszamaradt baryumsó nagyon kis mennyiségű, úgy azonosságáról spekroszkópos úton győződünk meg.

\*

Köszönetet mondok *Schick Károly* bölcsészettan hallgató úrnak, aki a fenti vizsgálatok kísérleti részét végezni szíves volt.

### Über die Trennung des Strontiums und Baryums.

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Königl. Ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.

Verfasser empfiehlt die Trennung des Sr und Ba folgenderweise auszuführen:

Das Salzgemenge der Nitrate von Strontium und Baryum (etwa 0·5 g) wird in Bromid übergeführt, bei 100<sup>o</sup> getrocknet und unter Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> heissem Isobutylalkohol fein zerrieben. Der Isobutylalkohol wird dann abfiltriert, verdunstet, das zurückgebliebene Strontiumbromid mittels Ammoniumsulphat abgeraucht und das Strontiumsulphat gewogen. Der Rest des Salzgemenges wird in Wasser gelöst, 1 g HBr entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure hinzugefügt, verdunstet und das Ausziehen in ähnlicher Weise so oft wiederholt, bis

zulezt nicht mehr als 5 mg  $\text{SrSO}_4$  zur Wägung gelangt (2 bis 3 mal). Das zurückgebliebene, bei  $180^\circ$  getrocknete Baryumbromid wird als solches gewogen. Das Gewicht des gefundenen  $\text{SrSO}_4$  wird so oft um 0.5 mg verkleinert, als Auslaugungen ausgeführt wurden, zu dem Gewichte des  $\text{BaBr}_2$  aber wird ebensoviel zugezählt.

L. Szebellédy.

## Búzaliszt melegkezelésének tanulmányozása.\*

Pap Lajos-tól.

A lisztnek „kémiai anyagokkal“ való kezelése ellen egészségügyi és egyéb szempontokból sok kifogás hangzott el, ezért kísérletek történtek arra, hogy a kémiai eljárások mellőzésével fizikai úton tegyék lehetővé a liszt javítását. A lisztnek fizikai úton — melegítéssel — való kezelését *Kent-Jones* ajánlja, aki szabadalmazott eljárásait könyvében<sup>1</sup> és számos közleményében igyekszik széles körben ismertté tenni és elterjeszteni; törekvése nem maradt sikertelen, mert a szerző adatai szerint már első évben közel két millió métermázsa liszt javítására<sup>2</sup> használták föl az általa forgalomba hozott, melegítéssel előállított „*K-J*“ lisztet. Az eljárás elsősorban azokban az országokban számíthat figyelemre, ahol, mint nálunk is, a kémiai lisztjavító anyagok használata tilos, ezért szükségesnek látszott megállapítani, hogy *mily mértékben alkalmazhatók Kent-Jones eredményei a magyar lisztekre.*

*Kent-Jones* szerint három úton lehet a liszt melegítésével előnyös hatást elérni:

1. A lisztet zárt készülékben  $55-60^\circ$  körül bizonyos hőfokon meghatározott időtartamig melegítjük.

2. A liszt melegítését az optimális értéken túl folytatjuk és az így keletkezett terméket mintegy 15%-ban adagolva lisztjavításra használjuk.

3. Lisztnek  $180^\circ \text{F}$  ( $82.2^\circ \text{C}$ -on) 20—12 óráig tartó melegítésével lisztjavító anyagot állítunk elő, mely 0.7%-os mennyiségben alkalmazva előnyösen befolyásolja a kenyértészta fizikai tulajdonságait.

Az első eljárás, a lisztnek alacsony ( $45-55-60^\circ \text{C}$ ) hőfokon való melegítése megfelel a búza meleg kondicionálásának és bizonyára az itt tapasztalható sütőképesség javulást igyekszik a liszt melegítésével elérni. *Neumann*<sup>3</sup> szerint oly nedves búzát, melynek beérése az esős időjárás miatt nem volt tökéletes,  $40-50^\circ \text{C}$  közötti lassú szárítással sikerül minőségileg javítani és a természetes érési folyamat hiányát pótolni.

*Kent-Jones* könyvében grafikont ad meg, melyből leolvashatjuk a liszt melegítésénél használható összetartozó idő és hőfok értékeket:

20 óra	$54.4^\circ \text{C}$
10 „	$57.5^\circ \text{C}$
5 „	$61.2^\circ \text{C}$
2 „	$65.9^\circ \text{C}$

\* A Kir. József Műegyetem Élelmiszerkémiai Intézetében a Széchenyi Tudományos Társaság támogatásával készült dolgozat.



Kent-Jones adatai szerint a liszt kondicionálására alkalmas értékek meglehetősen szűk határok között mozognak, így az a veszély fenyeget, hogy túlkezelés folytán csökken a sütőképesség ez a túlmelegített liszt azonban alkalmas más lisztek javítására.

Nagymalomból származó, azonkívül olyan eltérő tulajdonságú lisztekkel végeztünk kísérleteket, melyeket a bánkúti 1201, ilocsikai 75 és 439, hatvani 2197 búzákból a Műegyetem Mechanikai Technológiai Intézetében őrltünk. A liszteket 5 cm átmérőjű zárt hengerben termosztátban melegítettük, (alapul a termosztát hőfokát vettük, a melegítés végén a liszt belsejében 1—2 C<sup>0</sup>-kal maradt a hőmérséklet a termosztát hőfoka alatt). Az eredmények azt mutatják, hogy Kent-Jones hőfok értékei a vizsgálati lisztekénél — 12·9—13·5% nedvesség mellett — igen magasak; minden esetben a kenyértérfogot csökkentését (4—8<sup>0</sup>%) és a kelési idő növekedését (8—12<sup>0</sup>%) figyeltük meg.

A liszteket exsiccatorban szárítottuk és alacsonyabb víztartalom mellett végeztünk velük kísérleteket s ekkor azt tapasztaltuk, hogy a felsorolt hőfok és időtartam esetén lisztjeinknél 11·5—11·9% az a nedvesség érték, amelynél nem tapasztalható káros hatás. A túlkezelt liszteket 15<sup>0</sup>%-ban saját lisztjükhöz adva a változás a kísérleti hibákon belül maradt, határozott javulást vagy romlást nem figyelhattunk meg. Ugyanígy nem sikerült oly hőfok és idő értékeket találnunk, melyeknél a nyert kenyér minősége javult volna.

A melegítés hatása a lisztekénél elsősorban abban mutatkozik, hogy az egészen laza vagy szilárdabb tömeggé áll össze. Ha egyáltalán nem figyelhetjük meg a lisztszemek összetapadását, akkor a sütőképességben sem áll be káros változás, ellenkező esetben a lisztrögök szilárdságából következtethetünk a kenyér minőség csökkenésének mértékére. A különböző búzafajtákból őrlt lisztek egyenlő nedvesség mellett is eltérő szilárdságú rögöket adnak.

A melegnek lisztre való hatásánál nemcsak a hőfok, és az idő, hanem a nedvesség is egyenrangú faktor, ezért *Kent-Jones értékei csupán szigorúan meghatározott víztartalomnál lehetnek érvényesek.* A melegítés hatását minden esetben ellenőriznünk kell, mert a különböző fajtájú búzák melegítése nem történhet azonos értékek mellett. Az említett nehézségek és azon körülmény miatt, hogy a liszt egész tömegét például 6 óráig 60 C<sup>0</sup>-on kell tartani, a liszt kondicionálását aligha tekinthetjük célszerűnek és gazdaságosnak.

A búzának mérsékelt hőfokon való melegítése kifejezetten a természetes utóérést, elsősorban a sikerminőség kialakulását igyekszik siettetni, illetve pótolni. Kísérleteinkben a *magyar búzákból őrlt lisztek sütőképességét melegkezeléssel nem sikerült emelnünk*<sup>1</sup> ezt azzal magyarázhatjuk, hogy éghajlati viszonyaink, főleg a mult nyáron uralkodó száraz, meleg időjárás oly búzasikért hozott létre, amelynek mesterséges érlelése fölösleges és nem is lehetséges. Kent-Jones újabb közleményében kifejti,<sup>2</sup> hogy száraz, meleg éghajlatú országokban (Perzsia, India) termelt búzáknál a melegkezelés nem használható, azonban ezek gyöngye lisztek (búzák) javítására alkalmasak, hatásuk hasonló, de kisebb mértékű, mint a K-J lisztté, szóval búzáinkat, legalább a mult évben termelt legkülönbözőbb tulajdonságú

búzáinkat ebbe a csoportba kell osztanunk. Ehhez járul, hogy a liszt az őrlésnél jelentékeny, sötét liszteknel gyakran  $70^{\circ}\text{C}$  körüli, hőhatásnak van kitéve, újabb melegítés már nem okoz a lisztben kívánatos változást. Így normális beérésű, vagy épen száraz, meleg nyár esetén a Kent-Jones-féle eljárásokat nem tekinthetjük lisztjeink javítására alkalmas módnak.

Kent-Jones által a lisztek melegkezelésére ajánlott hőfokértékek a magyar liszteknel igen magasak, amelyek alkalmazása a sütőképesség romlását vonja maga után. Ezt a jelenséget a következőképpen magyarázhatjuk: A vizsgált búzák nedvesség tartalma az érés idején uralkodó szárazság miatt szokatlanul alacsony ( $9.4-10.4\%$ ), a lisztek víztartalma raktározás közben az eredeti  $12-13.5\%$ -ról  $9.6-10.4\%$ -ra csökkent. Más esztendőkből a búza víztartalma rendszeren  $12\%$  fölött volt és a lisztek az előzőhöz hasonló raktározás alatt mintegy  $11.6-12\%$ -ig száradtak ki, szóval  $2\%$ -kal magasabb volt a légszáraz állapotnak megfelelő víztartalmuk. (Kent-Jones által vizsgált angol, Yeoman és Manitoba búza nedvessége  $16.9$ ,  $15.7$ , illetve  $11.3\%$  volt, így tényleges légszáraz nedvességük ezen érték közelében van). A kísérletek összetevése alapján kimondhatjuk, hogy *a meleg hatásánál a víztartalomnak nem az abszolút értéket kell figyelembe vennünk, hanem azt a víztöbbletet, amely a légszáraz nedvességet fölülmúlja.* Kétségtelenül hasonlók a viszonyok a búza meleg kondicionálásánál és az őrlés előtt történő nedvesítésnél is. Szóval az őrlésnél az eredetileg száraz búza víztartalmát nem emelhetjük oly értékre, mint nedves időjárás folytán nedvesebb búzánál. Ezért az idej feltűnően száraz búzáknál nem szabad az őrlésre kerülő búza nedvességét a szokott  $15.5-16\%$ -ban megszabni, mert ebben az esetben az őrlőhengerek között föllépő hőhatás folytán ugyanazon következmények mutatkoznak, mint a liszt túlmelegítésénél: a tészta rugalmassága csökken, a kelési idő nő, a kenyértérfogat kisebb lesz. A búza és darák túlságos nedvesítése főleg a sötét liszteknel idézhet elő káros hatást, mivel ezek vannak leginkább ismételt és fokozott hőhatásnak kitéve.

## II.

Gyakorlat szempontjából az előző eljárásnál nagyobb érdeklődésre számíthat a „*K-J*“ lisztek, vagyis  $82^{\circ}\text{C}$ -on melegített lisztek a használata. Kent-Jones szerint ezt az anyagot  $0.7\%$ -ban adagolva emelhetjük a lisztek sütőipari értékét; a javulás nem annyira a kenyértérfogat növekedésében, hanem a tészta fizikai állapotának megváltozásában jut kifejezésre. A tészta könnyebben dolgozható meg, alakját a sütésnél megtartja, így magas és domború kenyeret állíthatunk elő belőle. Az előnyös hatás a laboratóriumban szokásos sütéspróbáknál nem észlelhető jól, de a pékiparban nyert tapasztalatok az eljárás használhatóságát igazolják.

A Kent-Jones-féle eljárásokat vizsgálat tárgyává tette E. Berliner és R. Rüter<sup>4</sup> a frankfurti gabonakísérleti intézetben, munkájuk alapján a lisztben a melegítés hatására létrejövő kémiai változásokról részletes képet nyerünk, de megfigyeléseik gyakorlati részéről csak általánosságban nyilatkoznak: „talán valamivel jobb a kenyértészta

tartása, azonban a tésztánál és a kenyérnél mutatkozó minőség különbségek oly kicsik, hogy többnyire nem figyelhetők meg határozottan és nem adhatók meg számszerűen.

Kísérleteinkben nagymalmi és ismert búzafajtákból őrölt lisztek-ből állítottunk elő K-J lisztet, az anyagot zárt hengerben 12·8—13·4% nedvesség tartalom mellett 82·2 C<sup>0</sup>-on 12 óráig melegítettük. Ezt 0·7%-ban adagolva sütéspróbákat végeztünk nagymalmi és különböző típusú búzafajtákból őrölt lisztekkel, amelyek sütőipari tulajdonságait korábbi vizsgálatokból ismertük.<sup>5</sup> Bánkúti 1201 és somogyi fehér a sikérdús és jó sikerminőségű búzák képviselője, tésztájuk rugalmas, kelésnél keményedik, a sütőlapon megtartja alakját, nagy és domború kenyeret ad. Ilocai 439 tésztája a kelésnél lágyul, a sütőlapon szétterül, viszonylag kis kenyeret szolgáltat. Hatvani 2197 tésztája rugalmatlan, agyagszerű, kelésnél nagymértékben puhul, kenyeret sütésnél szétterül, az szokatlanul kicsi és lapos.

Először szabadon álló kenyeret készítettünk abban a reményben, hogy a K-J lisztnak a kenyértészta tartására kifejtett hatása a kenyér alakjában és magasságában kifejezésre jut. A zsemlye készítési módjához hasonlóan kis cipókat süttünk, de ezen a módon nem tudunk a kezelt és kezeletlen lisztek között határozott különbségeket találni; az eljárásnak nagyobb a hibahatára, semhogy az előálló csekély változást megfigyelhettük volna, bár a sütőminta nélkül készített kenyeret révén jól fölismerhetjük azokat a lisztek, melyek jó tartású tésztát, magas és domború kenyeret adnak. Például a bankúti 1211 vagy somogyi fehér búzákból süttött kenyeret alakja oly gömbnek felel meg, melyet háromnegyed részében metszettünk át, míg a hatvani 2197 kenyérének alakja az előbbi gömbszelet kiegészítőjének felel meg, a héj hegyes szőget zár be az alappal. Ezt a kísérletet körültekintéssel kell végeznünk, mivel a K-J liszt hatására nő a kelési idő, így egyenlő kelési idő esetén a kezelt lisztből szilárdabb, jobb tartású tésztát és domborúbb kenyeret kapunk, de a javulás csak látszólagos, mert a kenyértérfogat kisebb. Egyenlő térfogatú kenyereknél nem tudunk határozott változást észlelni.

Szabadon álló, (nem formában süttött) kenyereknél jobban megismételhető eredményeket ad a sütőmintában való sütés. Ennél az eljárásnál hasonló minőségű lisztek esetén egy számadattal, a kenyértérfogattal kifejezhetjük a relatív sütőképességet. A kenyértérfogat a maximális értéket adja meg, amelynél még megfelelő bél és héj minőséget tudunk elérni. Ha a kelésben, a héj és bél minőségében eltérések vannak, akkor természetesen a liszt értékelése több megfontolást igényel.

A kenyér nagyságát két körülmény szabhatja meg, jó minőségű (rendesen jó sikerminőségű és sikérdús) liszteknel a tészta a kelesztésnél bizonyos mértékben keményedik, így jó tartással bír. A tészta kelesztését és a kenyértérfogat növelését csupán az korlátozza, hogy bizonyos határon túl a belet igen nagy likacsok alkotják. Ezeknél a liszteknel (bánkúti 1211, somogyi fehér) a tészta tartásának mesterseges növelése fölösleges és aligha lehetséges. Sőt hazai lisztjeinknél a tészta szilárdsága a kelésnél bekövetkező keményedés folytán oly nagy mértékű lehet, hogy a túlságosan kemény tészta és a szilárd

háj akadályozhatja a tészta kelését; ezt a körülményt burgonya adagolásával küszöbölik ki.

Ezzel szemben a gyenge, kelésnél lágyuló tésztákból előállítható kenyér nagyságát a tésztaanyag szilárdsága határozza meg. Ezeknél már csekély túlkelesztés esetén a kenyér ellapul, a sütésnél a kenyértészta nem tudja visszatartani a gázokat, a kenyér héja beesik. A kelésnél bekövetkező lágyulás oly nagy mértékű lehet (hatvani 2197), hogy a kelesztést korán kell befejeznünk, így kicsi, tömött, apró pórúsú kenyeret kapunk. Ily liszteknél minden oly eljárás, a sütőképesség emelkedését vonja maga után, mely alkalmas a tészta szilárdságának, tartásának növelésére.

A próbasütéseknél (100 g liszt, 1,5 g só, 2—4 g élesztő, kelesztés 33 C°-on, sütés 260 C°-on 25 percig) azonos kelési idő mellett a kezelt liszt kisebb kenyereket adott, kivételt csak a leggyengébb sütőképességű lisztek képeztek. Az igen jó sütőképességű bánkúti 1211 és a jó-jóközepes minőségű nagymalmi lisztek minden esetben kisebb kenyeret adtak 0,7% K-J liszt alkalmazása esetén, a csökkenés csekély 6—10 cm<sup>3</sup> (1,2—2,0%) között változik, ezt a csökkenést is a 75—90 perces kelési idő, mintegy 2 perces meghosszabbításával kiküszöbölhetjük. A kenyér héjának és belének változása, legalább is előnyös változása nem figyelhető meg.

Ezektől eltérően viselkedtek a kissé gyenge sütőképességű ilocsikai 439 és az igen gyenge hatvani 2197 búza lisztjei. Az elsónél azonos kelési idő esetén nem kaptunk térfogat csökkenést, sőt a kezelt kenyér alakja többnyire jobb volt. A hatvani 2197 kenyerei K-J liszt hatására hátrózott, ha csekély mértékű 8—12 cm<sup>3</sup>-es növekedést mutatnak, ez az érték a kelesztés meghosszabbításával mintegy 50% kal (12—18 cm<sup>3</sup>-re) emelhető. A térfogat növekedésén kívül a kenyér pórusainak nagyobbodását figyeltük meg.

0,7% K-J liszt hatására egyenlő kelési idő mellett 4-es lisztekben előálló változás:

Bánkúti 1211	eredeti	512 cm <sup>3</sup>	0,7% K-J liszttel	508 cm <sup>3</sup>
Somogyi fehér		498		488
Nagymalmi I.		492		482
Nagymalmi II.		478		472
Ilocskai 439		431		433
Hatvani 2197		398		410

Az eltérések nullás és kettős liszteknél ehhez hasonlóak.

A K-J lisztet tökéletesen el kell kevernünk a liszttel, különben a kenyérbélben nagy egyenetlenségek, egyenetlen pórusok támadnak. A jó elkeverésnek nagyobb a fontossága, mint poralakú kémiai javító anyagoknál, mivel ezek vízben oldódnak és a tésztakészítésnél egyenetlenül elosznak. A K-J liszt mennyiségét mintegy 1,2—1,5%-ig emelhetjük, a kelési idő kismértékű emelkedésén kívül a sütőképesség nem változik. 2%, méginkább 4% K-J liszt adagolása mellett a kenyértérfogat csökken, a kenyérbél finomsága romlik, ezt nagyobb pórusok alkotják.

Bizonyos búzáknak<sup>5</sup> a tulajdonsággal bírnak, amelyet a liszt melegkezelésétől vártunk, t. i. már kis mennyiségben (2—5%) ada-

golva növeli a kenyértészta tartását. Így várható volt, hogy az ezekből (bánkúti 1201-hez hasonló típusú búzákból) készített K-J lisztek nagyobb mértékben képesek a tészta tulajdonságait befolyásolni, mint a lágyuló tésztát adó lisztekből előállított K-J lisztek. Azonban azt tapasztaltuk, hogy a különböző K-J lisztek hatásuk tekintetében függetlenek eredeti tulajdonságaiktól, ellenben különbözőek lehetnek eltérő nedvesség, melegítési fok és idő szerint. Bánkúti 1201 lisztjéből K-J lisztet készítettünk 13·4 és 11·2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nedvesség mellett, 82 és 95 C<sup>0</sup>-on. A lisztet 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ban kevertük kereskedelmi liszttei, egyenlő kelési idő esetén következő volt a kenyértérfogat:

Nagymalmi 4-es kezeletlen	492 cm
4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> K-J liszt (82·2 C <sup>0</sup> -on)	474
4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 95 C <sup>0</sup> -on melegített liszt	469
4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> K-J liszt (11·2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> nedvesség)	484

### III.

*K-J liszt a tészta tulajdonságait hivatott megjavítani*, ezért ebben az irányban folytattuk vizsgálatainkat. K-J lisztet 0·7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ban adagolva a tésztában előidézett változás oly csekély, hogy azt a tésztavizsgálati módszerek pontatlansága miatt nem figyelhetjük meg. Ezért 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K-J liszt hozzáadásával végeztük méréseinket.

Kent-Jones szerint a K-J liszt viszkozitása állás közben nagy mértékben emelkedik, 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os suspensionak viszkozitása egy nap alatt az eredeti értéknek majdnem háromszorosát éri el és éppen ez az utókeményedés magyarázza meg a K-J lisztnek a kenyér tartására kifejtett hatását. Kísérleteinkben előállítottunk olyan K-J lisztek, melyek viszkozitása 50—60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-kal emelkedett, de p. ú. egy vidéki malom lisztje minden kezelés nélkül elérte ugyanezt az értéket, míg a lisztek viszkozitása általában csökkent állás közben. A K-J lisztből készített tészta nem mutat keményedést, csupán az eredeti liszthez képest igen lassú a lágyulása, ez a különbség kisebb mértékben konzerváló anyag használata mellett is föllép. Azonban ez a közvetlen szilárdító hatás 0·7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K-J liszt használatánál elenyésző, „az egymástól távol eső, nem összefüggő K-J lisztszemek ily irányú hatása nem érvényesülhet“ (Berliner és Rüter), mivel különböző szilárdságú részekből álló rendszer szilárdságát a legkevésbé szilárd rész szabja meg.

A Maurizio<sup>6</sup> féle kelesztési próba (50 g liszt, 0·5 g élesztő, 33 C<sup>0</sup>) 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> K-J liszt hatására az eredeti tészta térfogatnak (230—260 cm<sup>3</sup>) 10—20 cm<sup>3</sup>-es csökkenését mutatja, tehát jól megfelel a sütéspróba eredményeinek.

(Folytatjuk.)

## **Nemzetközi pályázat** **az yperit (sárga keresztes gáz) kimutatására.**

A Nemzetközi Vörös-Kereszt Bizottság (Genf, Promenade du Pin 1.) az általa Brüsszelbe összehívott szakértői bizottság javaslatára ezennel nemzetközi pályázatot hirdet egy reagens előállítására, mely által a dichlor-sulphuräthyl (yperit, mustárgáz, sárgakeresztes gáz) felismerhető.

### **I. Műszaki feltételek.**

**Az yperit kimutatása.** A reagensnek minden kétely lehetőségének kizárásával ki kell mutatnia az yperitnek a levegőben való jelenlétét. Az yperit jelenlétének felismerését célzó reakciónak erre az anyagra nézve jellegzetesnek kell lennie és a feltalálónak pontosan meg kell jelölnie, vajjon a reakció befolyásolható-e valamely más vegyi anyag által, amely esetleg a harci eszközökben az yperittel kevertetik.

**A reagens tulajdonságai.** A reagensnek és az ahhoz tartozó készüléknek iparilag, nagy mennyiségben, könnyen előállíthatónak és olcsónak kell lennie. Pontosán megjelölendő, hogy az anyag mily módon és mennyi ideig konzerválható.

**A reagens érzékenysége.** A reagens érzékenysége a pályázatok elbírálásánál különösen figyelembe fog vétetni. A határsűrűség, amelyet a reagensnek ki kell mutatnia: 0.07 milligramm 1 lit. levegőben.

### **II. Pályázati szabályok.**

A Nemzetközi Vörös-Kereszt Bizottság a jelen pályázatra 10.000 svájci frank pályadíjat ír ki. A döntőbírósg ezt az összeget, a benyújtandó dolgozatok értékéhez képest, egy vagy több díj alakjában fogja odaitélni.

A pályázat 1929. év július hó 1-ével nyílik meg és 1930. év december hó 31-ével zárul.

A pályázaton részt venni óhajtó vegyészek javaslataikat a Nemzetközi Vörös-Kereszt Bizottság titkárságához 1930. december 31-ike előtt a következő alakban küldjék be:

a) Lepecsételt borítékban a feltaláló neve és címe.

A borítékon egy jelige és annak becsületszóra való kijelentése, hogy a reagens a feltaláló személyes munkájának eredménye.

b) Külön borítékban, amely a fenti jeligével el van látva, a részletes javaslat. Használható nyelvek: francia, angol, német, olasz.

A Nemzetközi Vörös-Kereszt Bizottság 1931. január hó 31-én a borítékokat felbontja és a javaslatokat franciára lefordíttatja. Az egyes javaslatok jeligéikkel, nem pedig szerzőik nevével fognak megjelölni.

A döntőbírósggal összejövele alkalmával közölni fognak az eredeti dolgozatok és azok fordításai; a bíróság ezeket meg fogja vizsgálni anélkül, hogy szerzőik nevét ismerné.

A pályázat befejeztekor, amidőn a javaslatok osztályozása megtörtént, a pályázók neveit tartalmazó borítékok felnyittatnak és a pályázat eredménye közhírré tétetik.

A díjazott reagens, illetve készülék a feltaláló nevét viselik és a Nemzetközi Vörös-Kereszt tulajdonát képezik.

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.

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

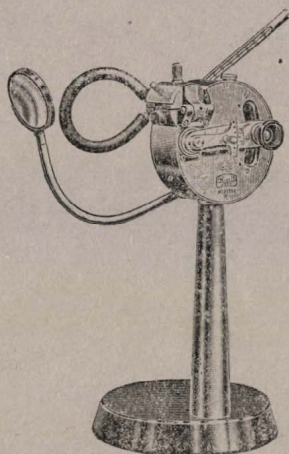
VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

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.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai kémiai vizsgálati módszerek.* Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

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, benzin, benzol, terpentín, 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.

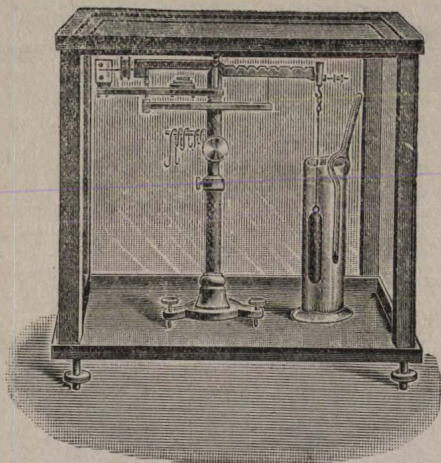
Andrássy-út 28. fdszt.

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!



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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. AUGUSZTUS

XXXV. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Csürös Zoltán</i> : Nitrozilbromid hatása aminosavakra . . . . .	113
— Einwirkung von Nitrozilbromid auf Aminosäuren	119
<i>Pap Lajos</i> : Búzaliszt melegkezelésének tanulmányozása . . . . .	119
— Wärmebehandlung der Mehle . . . . .	121
<i>Szebellédy László</i> : A ferrosavas jodometriás meghatározása . . . . .	122

### 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 kefele nyomatokat 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 kefele nyomatok, 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 rendszeres 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.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. AUGUSZTUS

8. FÜZET.

## Nitrozilbromid hatása aminosavakra.\*

Csűrös Zoltán-tól.

Egy hosszabb lánccú telítetlen sav előállítására szükségem lett volna egy  $\omega$ -helyzetben halogénezett savra. Ezt az amidocsoportot brómmal kicserélve, a megfelelő aminosavból akartam előállítani. A reakciót általános érvényűnek gondoltam, mert a különböző szerves kémiai kézikönyvekben sehol nincs felemlítve, hogy csak speciális esetekre érvényes. Az  $\varepsilon$ -aminocaprónsav azonban ismételt nitrozilbromidos behatás után is változatlan maradt. A savat a reakciókeverékből benzoil-származéka alakjában majdnem quantitativ vissza tudtam kapni. Ennek kapcsán az a gondolatom támadt, hogy a reakció nem általános érvényű. Ennek eldöntésére különböző helyzetű ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  stb.) aminosavakkal végeztem kísérleteket.

Irodalmi adatok szerint — főleg a *Walden*-jelenség miatt — eddig csak az  $\alpha$ -aminosavakkal végeztek ily irányú kísérleteket. Erre példa az  $\alpha$ -alanin átalakítása  $\alpha$ -brómpropionsavvá.<sup>1</sup> A  $\beta$ -helyzetű amidocsoport viselkedésének tanulmányozására a  $\beta$ -alaninból indultam ki. Az  $\alpha$ -alanin mintájára, jeges vizes hűtéssel, csak igen kevés brómtermék keletkezett. Szobahőmérsékleten azonban sikerült kb. olyan termelést elérni, mint az  $\alpha$ -alaninnál jeges hűtéssel. A  $\gamma$ -helyzet kitanulmányozására a  $\gamma$ -amido-n-vajsavat használtam fel. Ez szobahőmérsékleten sem adott brómterméket. A reakciókeverékből benzoilezéssel sikerült jó termeléssel benzoil- $\gamma$ -aminovajsavat kinyernem. A  $\delta$ -aminovaleriánsav-,  $\varepsilon$ -amino-caprónsav- és  $\zeta$ -amino-heptilsavnál ugyancsak nem ment a brómozás.

Az  $\zeta$ -aminoheptilsavat, amit már *Wallach*<sup>2</sup> és *Manasse*<sup>3</sup> is előállítottak, *J. v. Braun*<sup>4</sup> módszere szerint állítottam elő, N-benzoil- $\varepsilon$ -jódamilamin- és maloneszterből. Ezt a reakciót kísérleteim közben *Takamoto*<sup>5</sup> is megismételte. Míg azonban a két utóbbi kutató a kapott észtert közvetlenül szappanosította el, nekem sikerült két közbeeső

\* A kir. József-műegyetem szerves kémiai intézetéből.

<sup>1</sup> *E. Fischer*: *Berichte* **40**, 489. (1907).

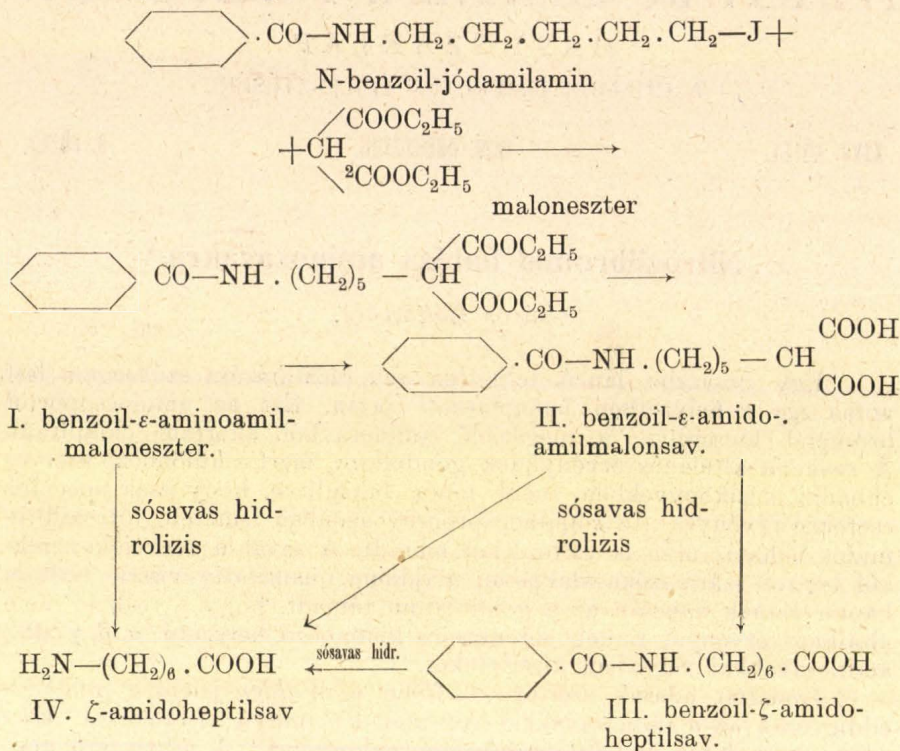
<sup>2</sup> *O. Wallach*: *Annalen der Chemie* **312**, 205. (1900).

<sup>3</sup> *A. Manasse*: *Berichte* **35**, 1369. (1902).

<sup>4</sup> *J. v. Braun*: *Ber.* **40**, 1840. (1907); *Chem. Centralbl.* **1907**, II. 39.

<sup>5</sup> *R. Takamoto*: *Journ. Pharmac. Soc. Japan* **48**, Nr. 9, 108; *Chem. Centralblatt* **1928**, II. 2549.

terméket, a benzoil- $\epsilon$ -amidoamilmalonsavat és ebből szénsavlehasítással a benzoil- $\gamma$ -aminoheptilsavat elkülönítenem.



A kísérletek alapján megállapítható, hogy a nitrozilbromidos reakcióban az átalakulás bromiddá az eddig ismeretes  $\alpha$ -helyzeten kívül a  $\beta$ -helyzetű savnál is végbemegy, a  $\gamma$ ,  $\delta$ , stb. tagok azonban változatlanok maradnak.

### Kísérleti rész.

#### $\beta$ -Alanin és nitrozilbromid.

5 g alanint 15 cm<sup>3</sup> víz és 5·5 g kénsav elegyében oldok és 7·5 g porrá tört káliumbromidot teszek hozzá. Az edényt szobahőmérsékletű vízbe helyezve 12 g brómot öntök hozzá és erős áramban 3 óra hosszat nitrogénoxidot vezetek bele. További 4 g brómot adok hozzá és a bevezetést ismétlem (2 óra). A feleslegben levő bróm legnagyobb részét levegő árammal elűzöm. Az oldatot pár csepp kéndioxidos vízzel elszíntelenítem és kiétezem. Az éteres oldatot megszáritva bepárolom. Maradék 6·1 g. Termelés 72<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. 60<sup>o</sup>-on olvadó szintelen kristályok. Sok petroléterből átkristályosítva 60–61<sup>o</sup>-on olvadnak.

0·1286 g anyag: 8·40 cm<sup>3</sup> n/10 AgNO<sub>3</sub>; 0·2052 g: 13·47 cm<sup>3</sup> n/10 AgNO<sub>3</sub>

$\beta$ -Brómpropionsav: C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br: 152·96. Számított Br: 52·23<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Talált Br: 52·20; 52·46<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

**$\gamma$ -Aminovajsav és nitrozilbromid.**

2 g  $\gamma$ -aminovajsavat, fenti leírás szerint, szobahőmérsékleten, ismételtén nitrozilbromid hatásának tettem ki. A reakcióterméket feldolgozva az éteresoldat bepárlása után nem kaptam maradékot, bár az esetleg keletkező  $\gamma$ -brómvajsav — irodalmi adatok szerint — éterben oldódik.<sup>1</sup>

**Benzoil- $\gamma$ -aminovajsav.**

A nitrozilbromidos kezelésnél változatlanul megmaradt aminovajsavat, az oldat semlegesítése után, *Schotten* és *Baumann* szerint benzoileztem. Sósavval kongóra megsavanyítva fehér, pelyhes termék válik ki. Párszor éterrel átrázva oldom, az éteroldatot savmentesre mosom és szárítás után bepárolom. Maradék 4·8 g fehér termék. 75 cm<sup>3</sup> forró vízben oldva lehűlésnél 1·5 g benzooesav kristályosodik ki. A vizes oldatot kiétezem. Az éteroldat maradéka 1·1 g. Benzolból átkristályosítva 79—80°-on olvad. Újbóli átkristályosításra az olvadáspont nem változik. A kiéteezett vizes oldatot csökkentett nyomáson bepárolva a maradékot alkoholban oldom és újra bepárolom. Maradék 1·6 g. Sok benzolból kristályosítva 78—79°-on olvad, fentivel azonos. Termelés összesen 2·7 g, 68°/o.

A benzolból átkristályosított tiszta terméket oldja alkohol, metilalkohol, kloroform és forró benzol jól; meleg éter, forró benzol és forró víz nehezen; nem oldja éter, benzol és hideg víz.

4·150 mg: 9·640 mg CO<sub>2</sub>, 2·420 mg H<sub>2</sub>O; 4·754 mg: 2·26 cm<sup>3</sup> n/100 HCl; 5·314 mg: 2·56 cm<sup>3</sup> n/100 HCl.

Benzoil- $\gamma$ -aminovajsav: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N: 207·11. Számított C: 63·73, H: 6·32, N: 6·76%. Talált C: 63·35, H: 6·52, N: 6·66, 6·75%.

*Lúgfogyasztás* fenoltfaleinnel. (1 cm<sup>3</sup> n/10 lúg = 0·020711 g).

0·1474 g: 7·05 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH (számított mennyiség = 7·12 cm<sup>3</sup>),  
0·2612 g: 12·75 " " " " " " 12·61 "

A megtitrált oldat formalin hozzáadására már nem fogyaszt több lúgot, jelöl annak, hogy szabad amidocsoport már nincsen benne.

 **$\delta$ -Aminovaleriánsav és nitrozilbromid.**

3·4 g sósavas  $\delta$ -aminovaleriánsavat 100 cm<sup>3</sup> vízben oldva ezüstszulfáttal rázatok, míg szüredékében halogén már nincsen. Az oldatot csökkentett nyomáson 15 cm<sup>3</sup>-re párolom be és fenti körülmények közt nitrozilbromid hatásának teszem ki. Az oldatot kiétevezve az éteres részt vízzel savmentesre mosom, szárítom és bepárolom. Maradék nincsen. A  $\delta$ -bróm-n-valeriánsav, melynek esetleges reakció folyamán keletkeznie kellett volna, vízben nehezen oldódó anyagként kivált volna.

 **$\epsilon$ -Amino-n-capronsav és nitrozilbromid.**

A savat *J. v. Braun* és *A. Steindorff*, illetőleg *J. v. Braun*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *L. Henry*: Bull. Soc. Chim. de France 46, 65. (1886).

<sup>2</sup> *J. v. Braun* és *A. Steindorff*: Ber. 38, 174. 176. (1905); *J. v. Braun*: Ber. 40, 1839. (1907).



színtelen. Vízrel savmentesre mosva szárítom. Bepárolva 1·5 g fehér kristályos anyag a maradéka. A 3 g elszappanosodott eszterből számítás szerint 2·5 g keletkezne. Termelés 60<sup>0</sup>o. 1 g-ot 3 cm<sup>3</sup> acetonban oldok s melegen 10 cm<sup>3</sup> kloroformot adok hozzá. Lehűlve 0·8 g válik ki apró, kemény kristályokban. A termék 112<sup>0</sup>on zsugorodik és 115<sup>0</sup>on olvad. Tovább hevítve 145<sup>0</sup>on buborékol, széndioxid fejlődés mellett. Oldja alkohol, ecetéter és aceton jól; éter nehezen; nem oldja víz, kloroform, benzol, benzín.

4·180 mg:9·400 mg CO<sub>2</sub>, 2·495 mg H<sub>2</sub>O; 8·556 mg:2·88 cm<sup>3</sup> n/100 HCl; 8·362 mg:2·78 cm<sup>3</sup> n/100 HCl.

Benzoil-ε-aminoamilmalonsav: C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N: 293·16. Számított C: 61·39, H: 6·53, N: 4·78. Talált C: 61·33, H: 6·68, N: 4·72, 4·66<sup>o</sup>o.

*Lúgfogyasztás:* 1 cm<sup>3</sup> n/10 lúg = 0·014648 g.

0·1978 g:13·42 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH (számított mennyiség = 13·49 cm<sup>3</sup>),  
0·1328 g: 9·12 " " " " " " = 9·06 "

Formaldehid hozzáadására a már megtrált oldat nem fogyaszt több lúgot.

II. 12 g benzoil-ε-amino-amilmaloneszter, 5 g káliumhidroxid. Az esztert 50 cm<sup>3</sup> alkoholban oldva hozzáöntöm az 5 cm<sup>3</sup> vízben oldott káliclórát és 6 óra hosszat forralom. Ezután az alkoholt elfőzve vízzel hígítom és az el nem szappanosodott olajat (5 g) kiétezem. A megsavanyított oldatból kiváló vöröses olajat éterrel, majd ecetéterrel rázom ki. Az egyesített éter- és ecetéteres oldatokat vízzel savmentesre mosva nátriumszulfáttal szárítom és csontszénnel derítve csökkentett nyomáson bepárolom. A maradékot aceton + kloroformból kristályosítom át. Olvadáspontja 108–109<sup>0</sup>. Termelés 3 g. Újból átkristályosítva 115<sup>0</sup>on olvad.

III. 65 g esztert 75 cm<sup>3</sup> alkoholban oldok és 75 cm<sup>3</sup> 33<sup>0</sup>o-os nátronlúggal 4 óra hosszat forralom vízfürdőn. Sárgás anyag válik ki. További 4 órai forralás alatt egyre válik ki. Egy éjszakai állás után leszívva alkohollal mosom lúgmentesre és alacsony hőmérsékleten szárítom. Súlya 17 g. Az anyalúgból további melegítésre már nem válik ki anyag. Kevés vízben oldva és alkohollal kicsapva szintelen por.

0·3570 g:0·1730 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5·736 mg:0·1392 cm<sup>3</sup> N, 753 mm, 21<sup>0</sup>. Benzoil-ε-aminoamilmalonsavas Na: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>NNa<sub>2</sub>: 337·15. Számított Na: 13·64, N: 4·15. Talált Na: 15·7, N: 2·8<sup>0</sup>o.

Az alacsony nitrogén és magas nátrium érték arra vall, hogy a túl hosszú hidrolízis folytán benzoésav is képződött és ennek nátrium-sója szennyezi a terméket.

14 g nátriumsót 100 cm<sup>3</sup> vízben feloldva hidegen megsavanyítom sósavval. Fehér pelyhekben válik ki a sav, leszívva savmentesre mosom. Súlya megszártva 10 g. A benzoésavat éterrel oldom ki. Marad 7 g. Olvadáspontja 112<sup>0</sup>.

A nátriumsóról leszűrt anyalúgot a II. leírás szerint dolgozom fel. Az éter-ecetéteres oldatot bepárolva 22 g sárgás-vöröses olaj marad. Lassan kristályosodik. Aceton + kloroformból átkristályosítva 109<sup>0</sup>on olvad. Színe sárgás. 10 g eszter nem szappanosodott el.

Az elszappanosodott 52 g-ra számított sav 43 g. Kaptam 31 g-t. Termelés 72%.

A szappanosításra legjobb az I. leírás szerinti mód. A termék igen tiszta. Éter-acetéteres oldásnál már szennyezettebb a kapott sav és színe az átkristályosításokkal sem világosodik lényegesen.

### Benzoil- $\zeta$ -amino-heptilsav (III.).

I. 2 g benzoil- $\epsilon$ -amino-amilmalonsavat olajfürdőben megömlesztek. 145–150° között élénken bűborékol, széndioxid fejlődik. A bűborékolás kb.  $\frac{1}{2}$  óra alatt befejeződik. A lehűlt termék éterrel eldolgozva porrá esik szét. Az étert leöntve friss éterrel, majd benzinnel dolgozom át és leszívatom. Súlya 1·6 g. Kevés kloroformban oldva apránként benzollal adok hozzá. Közben kristályosan válik ki. Leszívattva benzollal mosom és vákuumexsikkátorban szárítom paraffin, foszforpentoxid és égetett mész felett. Súlya 1·3 g. 80–81°-on olvad. 1 g-ot újból átkristályosítva 0·9 g válik ki, olvadáspontja 81–82°. Oldja alkohol, aceton, kloroform jól; meleg benzol kissé; nem oldja éter, benzol és víz.

II. 22 g-ot fenti leírás szerint átalakítva 17 g olajat kapok. Állva kristályosodik, éterrel eldolgozva és leszívattva súlya 9 g, olvadáspontja 80–81°. Az anyalúgból napok múlva még 5 g kristályosodik ki. Termelés összesen 14 g, vagyis 75%.

4·210 mg : 10·385 mg CO<sub>2</sub>, 2·995 mg H<sub>2</sub>O; 7·278 mg : 2·87 cm<sup>3</sup> n/100 HCl; 7·155 mg : 2·83 cm<sup>3</sup> n/100 HCl.

Benzoil- $\zeta$ -aminoheptilsav: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N : 249·16. Számított C : 67·41, H : 7·68, N : 5·62%. Talált C : 67·30, H : 7·96, N : 5·52, 5·54%.

Lúgfogyasztás: 1 cm<sup>3</sup> n/10 lúg = 0·024916 g.

0·3188 g : 12·85 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH (számított mennyiség = 12·79 cm<sup>3</sup>),

0·2418 g : 9·62 " " " " " " = 9·70 "

A megtitrált oldat formalin hozzáadására több lúgot már nem fogyaszt.

### $\zeta$ -Aminoheptilsav (IV.).

#### I. Benzoil- $\zeta$ -aminoheptilsavból.

7 g-ot 100 cm<sup>3</sup> füstölgő sósavban oldva 12 óra hosszat forralom. Másnap a kivált benzoésavat leszívatom és a szüredéket kiétezem. Az étert elűzve az oldatot, csontszenes derítés után, csökkentett nyomáson bepárolom. Maradék 5 g kristályos sósavas só, a számított mennyiség 78%. A sósavas sóból a savat ezüstsulfát-, sósav-, baritvív- és kénsavval felszabadítva az utolsó szüredéket csontszénnel derítve, a szintelen szüredéket csökkentett nyomáson szárazra párolom. A kristályos maradékot 5 cm<sup>3</sup> vízben oldom, 25 cm<sup>3</sup> forró alkoholt öntök hozzá és szűröm. Hűlés közben 3·1 g válik ki apró kristályokban. Termelés 80%. Olvadáspontja 186°. (Takamoto: 186–187°).

5·152 mg : 3·58 cm<sup>3</sup> n/100 HCl; 4·797 mg : 3·33 cm<sup>3</sup> n/100 HCl.

$\zeta$ -amidoheptilsav: C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N : 145·13. Számított N : 9·65%.

Talált 9·55, 9·72%.





a viszonylag nagy mennyiségben használt élesztőt, illetve a kelési időt csak kevésbé befolyásolja, míg a sikér és a tészta lágyulását létrehozó baktériumok szaporodását és hatását korlátozza. Így párhuzamot vonhatunk a K-J liszt és a lisztjavító anyagok azon, leginkább elterjedt csoportja (gologáz, klór, perszulfátok stb.) között, melyek a lisztre fertőtlenítő hatást is fejtenek ki.

A fenti magyarázatot — a K-J liszt hatása a liszt baktériumaira kifejtett hatásában nyilvánul meg — még a következőkkel támogathatjuk:

Tésztát magára hagyva élesztő nélkül is kelésnek indul; 20 g lisztből kiindulva 3 nap múlva 52, 43, 38 cm<sup>3</sup> térfogatot kaptunk, 0, 5, 10% K-J liszt adagolása mellett. A savfok rendben 24·2, 20·9 és 19·3.

Fölvetődhet az a kérdés, hogy a K-J liszt nem befolyásolhatja-e a liszt enzimeinek működését, így közvetlenül a tészta lágyulását. Azonban az enzimek kevésbé érzékenyek, mint az élőszervezetek, így az ez irányban végzett vizsgálataink negatív eredményt adtak. 2—5% K-J lisztet tartalmazó keveréket — Neumann<sup>6</sup> szerint — vízzel összehozva, gyakran fölrázva, az extrakt mennyisége és összetétele 2—5 órai állás után is megfelelt a keverék alkatrészeiből számított értéknek. Amennyiben nem korlátozzuk toluollal a baktériumok műhatását, a kezeletlen liszt valamivel (3—4%) magasabb savfokot mutat.

K-J liszttel azoknál a liszteknel sikerült némi hatást elérni, melyek nagyobb mértékben kedveznek mikroorganizmusok szaporodásának. Például rövidebb a kelési idő, vagy a lisztet vízzel összegyúrva rövid idő alatt megszűnik a sikér kimoshatósága. Bánkúti 1201 tésztájából kétnapi állás után 36% sikért moshatunk, míg a hatvani 2197-nél már nem áll össze a sikér. Ennél a folyamatnál baktériumok működésének fontos szerep jut, mert konzerváló anyag jelenlétében sokkal lassúbb a változás.

A háborús években ajánlották az őrlmények magas hőfokon való sterilizálását,<sup>9</sup> hogy így a liszt korlátlanul eltartható legyen. Ezért megemlítjük, hogy 20—40% K-J liszt hozzáadása esetén is élvezhető kenyeret kapunk, de a kelési idő hosszú, (a K-J lisztben az enzimtevékenység mintegy 95%-kal csökken), a kenyérminőség gyöngye, ezzel szemben a kenyérkihasználás nő, mivel a K-J lisztnek 15—20 cm<sup>3</sup>-rel nagyobb a vízkötőképessége, mint volt a melegítés előtt.

A dolgozat a Kir. József Műegyetem Élelmiszerkémiai Intézetében a *Széchenyi Tudományos Társaság* támogatásával készült. Az intézet vezetőjének, *dr. Vuk Mihály* műegy. ny. r. tanár úrnak ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki, hogy állandó útbaigazításaival lehetővé tette a munka elvégzését.

### Összefoglalás.

I. Kent-Jones által a liszt kondicionálására ajánlott hőfok- és időtartam-értékek a magyar lisztekre túlságosan magasak, alkalmazásuk a sütőképesség romlását idézi elő, (a liszt összetapad, sikér veszít rugalmasságából és nyújthatóságából, kelési idő nő, kenyértérfogat csökken). Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a liszt, illetve búza, meleg kondicionálásánál nem az abszolút nedvességet kell számításba ven-

nünk, hanem azt a víztöbbletet, mely a tényleges légszáraz nedveséget fölülmulja. Tehát az angol búzáknál (nedvesség 15% fölött) a kondicionálás és az őrlés nagyobb víztartalom mellett történhetik, mint a mult évi — 9·4—10·4% vizet tartalmazó — búzáinknál.

Lisztjeinknél nem sikerült oly melegítési hőfokot és időtartamot találnunk, melynél a kenyér minőségének javulását megfigyelhettük volna. A liszt melegkezelése a nedves időjárás miatt hiányos beérést hivatott kiegészíteni, míg hazánkban az érés idején rendszeren száraz, meleg időjárás uralkodik, mely fölöslegessé és eredménytelenné teszi a sikerminőség és sütőképesség utólagos hőhatás útján való javítását.

II. Kent-Jones 82 C<sup>o</sup>-on melegített lisztet (K-J liszt) hozott forgalomba, hogy azzal a kémiai lisztjavító anyagokat fölöslegessé tegye. „K-J liszt 0·7%-ban adagolva a kenyértészta tulajdonságait, a kenyér alakját és bél minőségét előnyösen befolyásolja.“

Hazai búzáink nagy részénél a kenyértészta tartása megfelelő, így ezeknél ily irányú javítás fölösleges. A vizsgált jó sütőképességű búzák lisztjei és a nagymalmi lisztek K-J liszt hozzáadására nem mutattak semmi előnyös változást, ellenben a kelési idő, ha kis mértékben is, meghosszabbodott.

Gyenge, ellapuló tésztát adó lisztek kis mértékű javulást mutatnak. Ezt a hatást arra vezettük vissza, hogy a K-J liszt a tészta lágyulását siettető baktériumok szaporodását és működését némileg visszaszorítja.

A melegkezelés és a K-J liszt használata normális beérésű búzáinkból őrlt lisztjeinknél fölöslegesnek mondható, azonkívül egyes (bánkúti 1201-hez hasonló) búzafajtáinkban oly természetes eszköz áll rendelkezésünkre, amely segélyével a melegítéssel célzott javulást teljes mértékben elérhetjük. Általában megfelelő búzafajták kiválasztásával sokkal nagyobb mértékben emelhetjük lisztjeink minőségét, mint azt bármely lisztjavító eljárástól várhatnánk.

### Irodalom.

1. D. W. Kent-Jones: Modern Cereal Chemistry 1927. p. 259—295. —
2. D. W. Kent Jones: Cereal Chemistry 1928. p. 236—241. —
3. M. P. Neumann: Brotgetreide und Brot. 1923. p. 152—156. —
4. E. Berliner és R. Rüter: Z. f. gesammte Mühlenwesen. 1928. p. 209—216. —
5. Pap L.: Magyar Mérnök és Ép. Egylet Közlönye. —
6. Maurizio: Nahrungsmittel aus Getreide. 1917. p. 137—447. —
7. Spanyol Pál: Magy. Mérnök és Ép. Egylet Közlönye. 1927. 25—27. —
8. M. P. Neumann: Brotgetreide und Brot. 1927. p. 312—215. —
9. J. Stoklasa: Das Brot der Zukunft. 1917. p. 71—72.

### Wärmebehandlung der Mehle.

I. Für ungarische Mehle ist die von Kent-Jones zur Mehlkonditionierung empfohlene Temperatur und Zeitdauer zu hoch und würde die Backfähigkeit vermindern (Elastizität und Dehnbarkeit des Klebers sowie Brotvolumen werden geringer, die Gärzeit jedoch wird verlängert). Nicht der absolute Wassergehalt, sondern nur jener Überschuss an Feuchtigkeit ist massgebend, der den lufttrockenen Wassergehalt übersteigt; englische Weizen (Wasser über 15%) können also bei höherem Wassergehalt konditioniert und gemahlen werden als unsere vorjährigen Weizen (mit Wassergehalt 9·4—10·4%).

Das Erwärmen der Mehle dürfte eine Ergänzung des infolge feuchten Wetters unvollständigen Reifens bezwecken; wir haben zur Erntezeit trockenere und warmes Wetter, das eine nachträgliche Verbesserung der Backfähigkeit durch künstliches Erwärmen des Mehles überflüssig, ja sogar resultatlos macht.

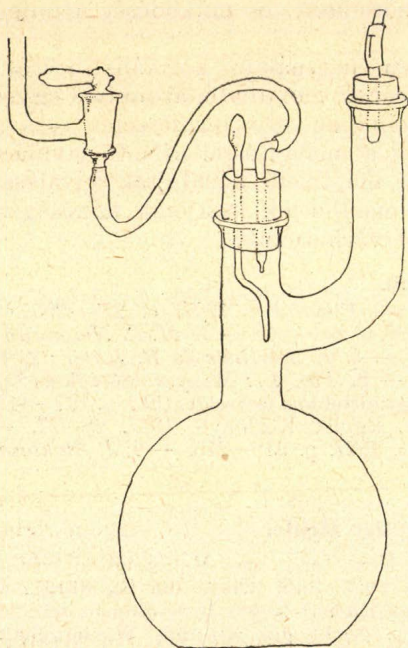
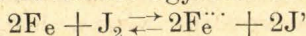
II. Kent-Jones empfiehlt einen Zusatz von 0.7% des auf 82 C° erwärmten Mehles; die zu unseren Versuchen verwendeten ungarischen Mehle ergaben jedoch (nach erwähntem Zusatz von 0.7%) keinerlei Besserung, hingegen wurde die Gärdauer, wenn auch nur im geringem Masse, verlängert. Schwache, flachen Teig gebende Mehle zeigten eine kleine Besserung, wahrscheinlich weil das K-J Mehl die Tätigkeit der teigerweichenden Bakterien einigermaßen hemmt. Die künstliche Erwärmung und die Anwendung von K-J Mehlen kann für unsere, aus normal gereiften Weizen gemalenen Mehle als überflüssig erklärt werden. L. Pap.

## A ferrovas jodometriás meghatározása.<sup>1</sup>

Szebellédy László-tól.

A ferrovas meghatározására leggyakrabban a *Marguerite*-féle kaliumpermanganattal való titrálást, vagy annak *Zimmermann* és *Reinhardt* módosított változatát, esetleg a *Penny* és *Schobus*-féle kaliumbichromatos módszert, illetőleg annak *J. Knop* szerint módosított alakját szokták használni.

Vannak azonban olyan esetek, amelyeknél ezeket a módszereket alkalmazni nem lehet, így főleg szerves anyagok jelenlétében. Ebben az esetben gyengébb oxydáló anyagot, jódoldatot célszerű a ferrovas mérésére alkalmazni, a következő egyenlet értelmében:



Azokban a reakció csak akkor zajlik le a felső nyíl irányában, ha a képződő ferrivasat komplex vegyület alakjában megkötjük. Erre a célra *Topf*<sup>2</sup> natriumacetatot, *Rupp*<sup>3</sup> Seignette-sót, *Romyn*<sup>4</sup> a sokkal erősebb komplexképző natriumpyrophosphatot alkalmazza. *Kolthoff*<sup>5</sup> szerint a ferrovas jodometriás mérésének az a hibája, hogy a ferrikomplexképző sót tartalmazó oldatokban a ferrovas nagyon érzékeny a levegő oxygenjével szemben, éppen ezért az oldott oxygennek natriumbicarbonattal való eltávolítását ajánlja.

A következő vizsgálatoknál a ferrovas jodometriás meghatározására olyan berendezést használtam, amely a levegő zavaró hatását kiküszöböli. Komplexképző anyagul fluorid só, fluorid és oxalatsók elegye, valamint

<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> Ztschrift. f. analyt. Chem. 26, 300 (1887).

<sup>3</sup> Ber. Deutsch chem. Ges. 36, 164 (1903).

<sup>4</sup> Pharm. Weekbl. 48, 996 (1911).

<sup>5</sup> Ztschrift. f. analyt. Chem. 60, 453 (1921).

pyrophosphat és oxalatsók elegye szolgált. A ferrovas titrálása a jóddal nem visszaméréssel, hanem direkt történt.

A titrálásoknál a levegő teljes távoltartására a következő berendezést használtam (1. ábra). A titrálendő folyadékot kétnyakú jénai lombikba öntöttem. A lombik egyenes nyakát kétfuratú parafadugó zárta el. Az egyik furatban egy kihúzott végű, a dugó felett meghajlított üvegcső volt, amelyet vékony gummicső kötött össze a büretta csapjával. Hogy a gummicsővön való keresztül haladtában a  $n/10$  jóddal esetleg változást ne szenvedjen, a gummicsővet úgy készítettem elő, hogy paraffin kenőcsöt aetherben oldottam, majd a gummicsővön az oldatot néhányszor keresztül szivattam, azután levegő átszivtatásával a csövet megszáritottam. Ezáltal a cső belső falát nagyon vékony réteg paraffin fedte be, amely a gummicsőnek a jóddal szemben való ellenálló képességét fokozta. Minden titrálás előtt a bürettából a gummicsővön keresztül néhány köbcentiméter jóddat át bocsátva, a mérőoldat meniscusát úgy állítottam be  $0 \text{ cm}^3$ -re, hogy a büretta csapjához erősített gummicsőben és az ennek folytatását képező, a parafadugón keresztül haladó üvegcsőben egész a hegyéig mérőoldat legyen. A jénai lombik egyenes nyakát elzáró, előbb említett parafadugó másik furatában egy üvegbot volt, amely a dugó alatt meg volt görbítve és a lefelé hajló vége laposra nyomva. Az üvegbot elforgatásával a lombik oldalsó, görbe nyakának a lombik egyenes nyakába vezető nyílását el lehetett zárni úgy, hogy a beleejtett tabletták csak akkor hullottak az edénybe, ha az üvegbotot ismét elforgattam. A görbe nyakat elzáró parafadugó *Bunsen* ventilllel volt ellátva.

A titrálást a következőképpen végeztem: A kétnyakú lombikba mért  $n/10$  ferrosulfat-oldat térfogatát vízzel  $100 \text{ cm}^3$ -re kiegészítettem, majd  $4 \text{ cm}^3$  füstölő sósavval megsavanyítottam. Azután  $5 \text{ g}$  kaliumhydrocarbonatot szórtam a folyadékba és a lombik egyenes nyakát a titráló csövecskét keresztül bocsátó parafadugóval elzártam. A dugóban levő üvegbot úgy volt fordítva, hogy a lombik oldalsó, görbe nyaka alsó nyílását elzárja. Rögtön ezután a görbe nyakba  $5 \text{ drb}$   $1 \text{ g}$ -os ammoniumfluorid tablettát<sup>1</sup> ejtettem és *Bunsen*-ventiles dugóval elzártam. A széndioxid gáz heves fejlődésének csökkenésekor az üvegbot elforgatásával a tablettákat a folyadékba ejtettem és rázogattással feloldottam. A  $n/10$  jóddal való titrálást megkezdve, a folyadék eleinte gyorsan fogyasztja a jódot és átlátszó marad. Később a folyadék megtörik, majd fehér csapadék válik ki belőle. A titrálás vége felé pedig, különösen ha a mérőoldatból sok ( $20 \text{ cm}^3$ -en felül) fogy, a reakció lassul. Ekkor a folyadékot  $30$ – $40^\circ$ -ra melegítettem és a jóddat apránként addig csepegtettem a folyadékba, amíg az  $3$  perc múltán is élénk sárga színű maradt.

A következő kísérleteknél használt közelítőleg  $n/10$  ferrosulfat-oldat úgy készült, hogy  $27.8 \text{ g}$  ferrosulfatheptahydrathoz  $50 \text{ cm}^3$

<sup>1</sup> Az ammoniumfluorid tablettákat házilag készítettem. A kristályos ammoniumfluoridot porcellán-mozsárban porrá dörzsölve,  $1 \text{ g}$ -os részleteit vastag üveglapra (lapos exsiccator-fedél) állított,  $1 \text{ cm}$  belső átmérőjű,  $6 \text{ cm}$  hosszú üvegcsőbe szórtam, majd a csőbe pontosan illeszkedő fahengerre mért kalapácsütésekkel összesajtoltam.

10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os kénsavat adtam konzerválás céljából és vízzel 1 l-re kiegészítettem. Az oldatot *Winkler*<sup>1</sup> féle tartályos bürettában tartottam el, amely egy ugyancsak általa szerkesztett széndioxyd gázfejlesztő készülékkel volt összekötöttesben. A frissen készült oldatot a kísérletekhez alkalmazni nem bizonyult célszerűnek, hanem egy-két napig várni kellett, amíg az oldat készítéséhez használt vízben oldott oxgyen felemésződött és így az oldat titere állandó lett.

A ferros-oxidat titrálására szükséges n/10 jóddat 12·7 g jódnak és 20 g kaliumjodidnak 50 cm<sup>3</sup> vízben való oldása és 1 l-re való kiegészítése útján készült. A szokásos 25 g helyett azért használtam az oldáshoz csak 20 g kaliumjodidot, mert a titrálás alapját egy megfordítható reakcióegyenlet képezi, amely szerint a reakció folyamán jodid termelődik, tehát célszerűtlen azt a reakciós elegybe fölöslegesen belevinni. A n/10 jóddatot szintén *Winkler*-féle tartályos bürettában tartottam el.

A kísérletek eredményei a következők:

kb. n/10 ferrosulfatoldat	10 cm <sup>3</sup>	20 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
kb. n/10 jóddat	9·90 cm <sup>3</sup>	19·69 cm <sup>3</sup>	29·50 cm <sup>3</sup>
	9·91 "	19·70 "	29·46 "
	9·90 "	19·68 "	29·47 "
	9·90 "	19·65 "	29·40 "
	9·91 "	19·66 "	29·44 "
	9·91 "	19·63 "	29·40 "
	K. é. 9·91 cm <sup>3</sup>	K. é. 19·67 cm <sup>3</sup>	K. é. 29·45 cm <sup>3</sup>

A kapott értékek összehasonlítása végett 20 cm<sup>3</sup> n/10 jóddat fogyasztását alapul véve:

ha 20 cm <sup>3</sup> n/10 jóddat helyett fogy 20·00 cm <sup>3</sup>	
akkor 10 "	10·08 "
30 "	29·95 "
ebből számítva a különbség 10 cm <sup>3</sup> mérőoldat fogyasztásánál	+ 0·08 cm <sup>3</sup>
20 "	+ 0·00 "
30 "	- 0·05 "

A következő kísérletekben az ammoniumfluorid, füstölő sósav és kaliumhydrocarbonatnak az előírásban közölt mennyiségeit megváltoztattam.

5 g Ammonium fluorid		6 g Ammoniumfluorid	
n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jóddat	n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jóddat
15 cm <sup>3</sup>	14·85 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>	14·76 cm <sup>3</sup>
	14·74 "		14·73 "
	14·78 "		14·76 "
	K. é. 14·79 cm <sup>3</sup>		K. é. 14·76 cm <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ztschrift. f. Unters. Nahrungs und Genussm. 49, 279.

4 cm <sup>3</sup> füstölgő sósav		5 cm <sup>3</sup> füstölgő sósav	
n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jódoldat	n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jódoldat
15 cm <sup>3</sup>	14·80 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>	14·75 cm <sup>3</sup>
	14·76 "		14·77 "
	14·78 "		14·79 "
	<hr/>		<hr/>
	K. é. 14·78 cm <sup>3</sup>		K. é. 14·77 cm <sup>3</sup>

5 g Kaliumhydrocarbonat		6 g Kaliumhydrocarbonat	
n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jódoldat	n/10 ferrosulfatoldat	n/10 jódoldat
15 cm <sup>3</sup>	14·80 cm <sup>3</sup>	15 cm <sup>3</sup>	14·78 cm <sup>3</sup>
	14·76 "		14·73 "
	14·77 "		14·75 "
	<hr/>		<hr/>
	K. é. 14·78 cm <sup>3</sup>		K. é. 14·75 cm.

A kísérletek tanúsága szerint a kísérleti körülmények 20%-nyi megváltoztatása az eredményre nincs befolyással, csupán több sav jelenléte esetében a titrálás végén a reakció jobban lassul.

A következő kísérletekben a n/10 ferrosulfatoldathoz e titrálás előtt natriumoxalatot, natriumlactatot, végül nádcukrot adtam:

n/10 ferrosulfatoldat 15 cm <sup>3</sup> , hozzáadva 0 g	1 g natriumoxalat	1 g natriumlactat	1 g nádcukor
fogyaszt n/10 jódoldatot	14·75 cm <sup>3</sup>	14·74 cm <sup>3</sup>	14·72 cm <sup>3</sup>
	14·72 "	14·69 "	14·73 "
	14·70 "	14·72 "	14·70 "
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	14·73 cm <sup>3</sup>	14·72 cm <sup>3</sup>	14·72 cm <sup>3</sup>
			14·68 cm <sup>3</sup>

A kísérletek tanúsága szerint ezen organikus anyagok jelenléte nem zavar, tehát ilyen módon a ferrumoxalicum, a ferrumlacticum és a ferrumcarbonicum saccharatum titrálása lehetséges.

A következő kísérletekkel meghatároztam néhány minta ferrovas tartalmát:

Ferrooxalat dihydrat	n/10 jódoldat	% ferrooxalat
0·3550 g	19·20 cm <sup>3</sup>	100·2
0·3560 "	19·15 "	99·7
0·3560 "	19·19 "	99·9
		<hr/>

K. é. 99·93

Ferrolactat trihydrat	n/10 jódoldat	% ferrolactat
0·5763 g	17·90 cm <sup>3</sup>	91·7
0·5752 "	17·90 "	92·3
0·5734 "	17·82 "	99·2
		<hr/>

K. é. 92·06

Ferrum carb. sach.	n/10 jódoldat	% ferrovas
0·7461 g	8·40 cm <sup>3</sup>	6·5
0·7456 "	8·42 "	6·6
0·7468 "	8·50 "	6·6
		<hr/>

K. é. 6·56

A készítmények titrálására használt jódoldat titere Mohr-sóra beállítva: 1.0394.

A készítmények oldását a következő módon végezzük:

A lombikba előre beleteszünk 1 cm<sup>3</sup> 10%-os kénsavat, azután a lemért anyagot a lombikba hintjük, 25 cm<sup>3</sup> vízzel bemossuk, 4 cm<sup>3</sup> füstölő sósavval megsavanyítjuk; oldunk benne 1 g kaliumhydrocarbonatot, a pezsgés megszűnte után enyhén melegítjük, míg tökéletesen oldódik (a ferrum carb. sach. zavaros marad), végül 100 cm<sup>3</sup>-re kiegészítve, 4 g káliumhydrocarbonatot dobunk a folyadékba és az előírás szerint megtitráljuk.

A közölt eljárás hátránya, hogy titrálás közben a folyadék erősen csapadékos lesz, másrészt pedig a titrálás végén a reakció lassul és emiatt a folyadékot a titrálás végén melegíteni kell. Ezen zavaró körülményeket kiküszöbölhetjük, ha a titrálás megkezdése előtt az 5 drb 1 g-os ammoniumfluorid tablettán kívül még 1 drb 1 g-os kaliumoxalat tablettát<sup>1</sup> oldunk a folyadékban. Egyébként az előbbi előírást követjük. A kaliumoxalat tablettá oldódása után a folyadék arany-sárga színű lesz, majd a titrálás előre haladtával a folyadék elszíntelenedik. Csapadék a folyadékból nem válik ki, a titrálás vége felé a folyadékot melegíteni nem kell. A titrálás befejeztével a jódoldat egy csepp feleslegétől a folyadék maradandóan élénk citrom-sárga színt ölt.

A következő kísérleteket ezen eljárással végeztem:

kb. n/10 ferrosulfatoldat	10 cm <sup>3</sup>	20 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
kb. n/10 jódoldat	9.78 cm <sup>3</sup>	19.49 cm <sup>3</sup>	29.22 cm <sup>3</sup>
	9.79 "	19.51 "	29.25 "
	9.78 "	19.50 "	29.22 "
	9.78 "	19.52 "	29.17 "
	9.77 "	19.51 "	29.25 "
	9.78 "	19.49 "	29.24 "
	K. é. 9.78 cm <sup>3</sup>	K. é. 19.50 cm <sup>3</sup>	K. é. 29.23 cm <sup>3</sup>

A kapott értékek összehasonlítása végett 20 cm<sup>3</sup> n/10 jódoldat fogását alapul véve:

	ha 20 cm <sup>3</sup> n/10 jódoldat helyett fogy 20.00 cm <sup>3</sup>
akkor 10 "	" " " " 10.03 "
39 "	" " " " 29.98 "
ebből számítva a különbség	10 cm <sup>3</sup> mérőoldat fogyásánál + 0.03 cm <sup>3</sup>
	20 " " " " ± 0.00 "
	30 " " " " - 0.02 "

Amint látható, ezen eljárás azért is előnyösebb az előbbinél, mert javítószámokat sem kell alkalmaznunk.

A ferrosavas jodometriás titrálására alkalmas még az a mód is, hogy komplexképző anyagul 5 g ammoniumfluorid és 1 g kalium-

<sup>1</sup> A kaliumoxalat tabletták készítéséhez a kristályos kaliumoxalatot 20% kaliumhydrocarbonattal keverjük, porítjuk, 50%-os szeszszel átnedvesítjük és 1.2 g-os tablettákat készítünk belőle.



oxalat helyett 5 g natriumpyrophosphatot<sup>1</sup> és 1 g kaliumoxalatot alkalmazunk, egyébként a meghatározást az előbb leírt eljárásához teljesen hasonló módon végezzük. A natriumpyrophosphat és a kaliumoxalat oldódása után a folyadékból bőséges fehér csapadék válik ki, a folyadék pedig sárga színű lesz. A titrálás folyamán a csapadék oldódik, a folyadék pedig elszíntelenedik, végül a n/10 jódoldat feleslegének első cseppjétől élénk citromsárga színt ölt. Natriumpyrophosphaton kívül azért kell még komplexképző anyagul kaliumoxalatot is alkalmazni, mert különben a reakció, ha a mérőoldatból 20 cm<sup>3</sup>-en felül fogy, nagyon lassú.

A következő kísérleteket ezen eljárás szerint végeztem:

kb. n/10 ferrosulfatoldat	10 cm <sup>3</sup>	20 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
kb. n/10 jódoldat	9·98 cm <sup>3</sup>	19·91 cm <sup>3</sup>	29·88 cm <sup>3</sup>
	10·02 "	19·91 "	29·83 "
	9·98 "	19·91 "	29·84 "
	9·99 "	19·84 "	29·88 "
	9·99 "	19·92 "	29·83 "
K. é.	9·99 cm <sup>3</sup>	19·90 cm <sup>3</sup>	29·85 cm <sup>3</sup>

A kapott értékek összehasonlítása végett 20 cm<sup>3</sup> n/10 jódoldat fogyását alapul véve:

ha 20 cm <sup>3</sup> n/10 jódoldat helyett fogy	20·00 cm <sup>3</sup>
akkor 10 "	10·04 "
30 "	30·00 "
ebből számítva a különbség	10 cm <sup>3</sup> mérőoldat fogyásánál
	+ 0·04 cm <sup>3</sup>
	20 " "
	+ 0·00 "
	30 " "
	+ 0·00 "

Amint látható, ezen módszer szerint éppen olyan jó eredményeket kapunk, mint fluorid és oxalat alkalmazása mellett. Azonban ez az eljárás a titrálás kezdetén jelentkező csapadék képződés miatt csak másodsorban ajánlható.

A titráláshoz alkalmazott n/10 jódoldat titerét Mohr-sóra célszerű beállítani, mert a jelen esetben elvileg a leghelyesebb. Azonban nem mindig vagyunk kifogástalan Mohr-sónak a birtokában és a jódoldat titerét n/10 thiosulfatoldattal is meghatározhatjuk. Ebben az esetben azonban tekintetbe kell vennünk, hogy a ferrovas titrálásánál a mérőoldatban jelenlevő oldott oxygen is részt vesz a ferrovas oxydálásában. Ezen körülménynek a titrálás eredményére gyakorolt befolyásának nagyságát a következő kísérletekkel állapítottam meg:

20 cm <sup>3</sup> kb n/10 ferrosulfat oldat fogyaszt		
jodometria	Ammoniumfluorid + kaloxalat	oxydimetria
Ammoniumfluorid		
19·46 cm <sup>3</sup>	19·50 cm <sup>3</sup>	19·58 cm <sup>3</sup>
19·48 "	19·52 "	19·57 "
19·48 "	19·50 "	19·58 "
K. é.	19·50 cm <sup>3</sup> n/10 jódoldat	19·58 cm <sup>3</sup> n/10 kaliumpermanganat

<sup>1</sup> Készítésük azonos a kaliumoxalat tablettákéval.

19·50 cm <sup>3</sup> n/10 jódoldat fogyaszt	19·58 cm <sup>3</sup> n/10 KMnO <sub>4</sub> -től kiválasztott jód fogyaszt
20·58 cm <sup>3</sup>	20·84 cm <sup>3</sup>
20·60    "	20·83    "
20·60    "	20·85    "
<hr/> K. é. 20·59 cm <sup>3</sup>	<hr/> 20·84 cm <sup>3</sup> n/10 natriumthiosulfatot.

A kísérletekből a következő eredmények adódnak: 20 cm<sup>3</sup> n/10 ferrosulfatoldat aequivalens 19·50 cm<sup>3</sup> n/10 jódoldattal, illetőleg 19·58 cm<sup>3</sup> n/10 kaliumpermanganat oldattal. Ugyanezen n/10 jódoldat 19·50 cm<sup>3</sup> pedig aequivalens 20·59 cm<sup>3</sup> n/10 natriumthiosulfatoldattal, viszont ugyanezen n/10 kaliumpermanganatoldat 19·58 cm<sup>3</sup>-e aequivalens 20·84 cm<sup>3</sup> n/10 natriumthiosulfatoldattal. Az oxydimetriás és a jodometriás eljárásnál, tehát 20·84—20·59=0·25 cm<sup>3</sup> n/10 mérőoldat a különbség 20 cm<sup>3</sup> mérőoldat fogyása esetében.

A titrálásokat 18 C<sup>0</sup>-on végeztem. Ezen hőmérsékleten egy liter víz old *Winkler*<sup>1</sup> mérései szerint 9·45 mg oxygennek megfelelő levegőt. Feltételezhető, hogy a n/10 jódoldat, mint hígoldat, ugyanennyi oxygent old. Eszerint 20 cm<sup>3</sup> n/10 jódoldatban 18 C<sup>0</sup>-on 0·189 mg oxygen van oldva. Mivel 1 cm<sup>3</sup> n/10 natriumthiosulfatoldat 0·8 mg oxygennek felel meg, ennél fogva 0·189 mg oxygen 0·24 cm<sup>3</sup> n/10 natriumthiosulfatoldattal aequivalens. A kísérletileg talált 0·25 cm<sup>3</sup> és a számított 0·24 cm<sup>3</sup> azonos mennyiségeknek tekinthetők. Ebből az következik, hogy a ferrovas jodometriás meghatározása céljából a n/10 jódoldat titerét n/10 natriumthiosulfat oldatra is beállíthatjuk, azonban a n/10 jódoldatnak még külön az oldott oxygenre vonatkozó faktorát is számításba kell vennünk. Ez a faktor a kísérletek és a számítás egybehangzó eredményeként 18 C<sup>0</sup>-on 1·012, amelyet a laboratoriumi szokásos hőmérséklet mellett mindig használhatunk, ugyanis 5 C<sup>0</sup> hőmérséklet változás a n/10 jódoldat oxygen tartalmát csak oly mértékben változtatja meg, amely az eredményre 0·13% befolyással van.

### Összefoglalás.

Organikus anyagok jelenlétében a ferrovasat n/10 jódoldattal célszerű meghatározni. A reakció síma és gyors lefolyásának biztosítására a képződő ferrivasat fluorid és oxalat, esetleg pyrophosphat és oxalat komplex alakjában célszerű megkötni. Ezen komplexképző anyagok jelenlétében a ferrovas a levegő oxygenjével szemben fokozottan érzékeny lévén, a titrálást a leírt készülék alkalmazásával végezzük, amely a levegőt a titrálás alkalmával távol tartja. A n/10 jódoldat titerét n/10 natriumthiosulfatoldatra állítjuk be, azonban arra való tekintettel, hogy a ferrovas titrálásánál a n/10 jódoldatban oldott oxygen is számít, a n/10 jódoldat titerét 1·012-vel, az oldott oxygen faktorának alkalmazásával helyesbítjük.

<sup>1</sup> Lunge-Berl: Chem. techn. Unters. Meth. Bd. I. 5. 822 (1904).

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.

**SCHWEITZ 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.

**KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT:** *Technikai chemiai vizsgálati módszerek.* Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2—81.

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: Lá. 19—09.



Bármilyen **üvegtechnikai** munka  
elkészítése.

**Posvay-, 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.**

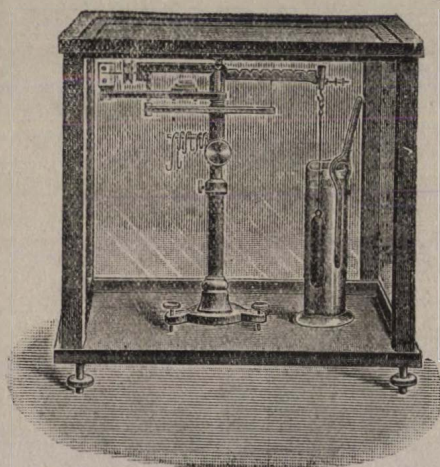
Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

**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!

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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. SZEPTEMBER

XXXV. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Lányi Béla és Theisz Emil</i> : Fényelektromos vizsgálatok fém- és fénoxid elektrodokon . . . . .	129
<i>Kiss Árpád</i> : Ionreakciók chemiai kinetikája . . . . .	139
— Grundlinien der Brönsted'schen Theorie . . . . .	144

### 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 kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

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

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

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

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szüenidő 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.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

## Fényelektromos vizsgálatok fém- és fénoxid elektródokon.\*

Lányi Béla és Theisz Emil-től.

### I. Bevezetés.

Becquerell<sup>1</sup> észlelte elsőnek, hogy elektrolitba mártott azonos anyagú fémelempár az egyik elektród megvilágításakor áramot termelő galvan elemmé válik. Azóta számos kutató<sup>2</sup> foglalkozott e problémával, azonban megfigyeléseik nagyon különbözőek. Jellemző, hogy vegyületekkel borított fémelektródok (Ag|AgCl, Cu|CuO) fény hatására néhány tizedvoltnyi elektródpotenciál változást mutatnak, míg tiszta fémelektródok esetében a változás aránylag kicsiny, sokszor alig állapítható meg. A kutatók által végzett munkából az látszik, hogy saját sóoldatukba mártott, fémes felületű elektródoknál a megvilágított elektród potenciálja általában negatívabb lesz, míg vegyületekkel borított elektródoknál épen ellenkezőleg a változás legtöbbször pozitív irányú. Fémeknél a változás nagyságrendje 0—1—10 MV, oxidált elektródoknál 100—200 MV. Ugyanazon elektródnál általában nagyobb változást idéz elő a nagyobb sugárzó energiájú fényforrás. Gyakori jelenség az elektródok kifáradása, a szolarizáció.

Eddigi kísérletek alapján a Becquerell-effektus problémája még nem tekinthető megoldottnak. Munkánkban a szerteágazó kísérleti lehetőségek közül chemiai és fizikai szempontból legegyszerűbb rendszereket akartuk tanulmányozni, bár ilyen körülmények között végzett kísérletek előreláthatóan nagyon kényesnek mutatkoztak. Használtunk ezüst, réz, ezüst- és rézoxid elektródokat, deszt. víz, vagy híg sóoldat elektrolitot (AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> 0·1, 0·01, 0·001 n koncentrációban), evakuált térben és gázöblítéssel.

\* A Tudományos Akadémia III. osztályának betérjesztve 1929. június 3-án.

<sup>1</sup> E. Becquerell: Ann. d. Chim. et d. Phys. [3] 32. 176. (1851.)

<sup>2</sup> Bő irodalom összefoglalása: Wiedemann: Die Lehre von der Elektrizität, II Bd. (1894.) 883. lap. — H. Kochan: Jahrbuch d. Rad. u. Elektronik, 2. (1905.) 86. lap. — Chr. Riess: Das Licht in seinen elektrischen u. magn. Wirkungen. (Ambrosius Barth. Leipzig, 1909.) — Egyes forrásmunkák közül említjük: J. Lifschitz u. L. B. Hoghoudt: Zts. f. phys. Chemie 87. 128. (1927.) — E. Baur: Zts. f. Elektrochemie 25. 102. (1919.) — W. J. D. van Dyck: Zts. f. phys. Chemie 127. 289. (1927.) Rabel: Zts. f. wiss. Photogr. 19. 69. (1919—1920.) — Goldmann u. Brodsky: Ann. d. Phys. 44. 849. — Wildermann: Zts. f. phys. Chemie 59. 703. (1907.) — Ezekben a munkákban szintén bőséges irodalmi utalás található az előbb említett összefoglaló munkák megjelenése óta közölt dolgozatokról.

Munkánk folytatását képezi azoknak a kísérleteknek, melyeket *Szarvasy*<sup>3</sup> tanár úr a fémek fényérzékenységre vonatkozólag végzett, megállapítva a gázokkal érintkező fémfelületek katalitikus oxidációját, mint a fényérzékenység okát.

## II. Az elektródok, elektrolit tartó edények készítése. Előkísérletek.

Célunk volt úgy kémiai, mint fizikai szempontból lehetőleg azonos elektród párok készítése, melyek saját sóoldatukba vagy desztillált vízbe merítve egymás között potenciál különbséget ne mutassanak.

Tiszta ezüst- vagy rézlemezekre vékony réteget elektrolitosan választottunk le, ezeket cianidos, vagy híg  $\text{AgNO}_3$  fürdőben percenként 30—40-szer kommutált egyenárammal formáltuk, max. 0.001 A/cm<sup>2</sup> áramsűrűséggel. Ezt a műveletet későbbiekben egalizálásnak nevezzük.

Ezeket kívül használtunk katód porlasztással üvegen előállított fémrétegeket.

Oxidált lemezek előállítására ezüstenél mind az elektrolitosan, mind a porlasztással készült rétegeket ózonnal oxidáltuk, az elektrolitos rézrétegeket pedig kemencében 300°-on oxigén áramban alakítottuk ki. Porlasztott rézréteget külön nem oxidáltunk.

Az elektrolit és elektród tartására alkalmas edényeket az 1. és 2. ábrák mutatják. Ezek lehetővé tették, hogy a jelenségeket gázmentes, vagy különféle öblítő gázokkal telített folyadékban figyelhessük.

Az 1. ábra  $U$  alakú kb. 15 mm átmérőjű üvegedény, melynek két végébe ( $d-d$  jelnél) köszörült, belül üreges üvegdugó illik; a dugó alsó végén levő csőnek pereme van ( $p$ ). Az elektródot — mely kerekre vágott fémlemez, hátsó lapjához forrasztott kivezető dróttal — erre a peremre piceinnel ragasztjuk fel és 0.5 cm<sup>2</sup> felületet szabadon hagyva a fölös fémfelületet és a piceint az elektrolittól paraffinnal lezárjuk. A  $g_1$  és  $g_2$  gázbevezető cső az elektródok alá nyúlik be ( $b$ -nél), az  $a$  csövön keresztül pedig az edényt evakuálhatjuk, ha előbb  $g_1$  és  $g_2$  csöveket felül leforrasztottuk és az üvegdugók felett kiszélesített  $U$  edény karimáját paraffinnal kitöltöttük. Evakuálás közben az egész készüléket 30—35°-os vízfürdőben tartjuk, hogy az elektrolitot jól kiforralhassuk.  $j$ -nél a készülék evakuálás alatt leforrasztható.

Katódporlasztással készített rétegeket az 1. ábra III. rajzán látható formájú üvegtáskára porlasztottuk, vezető összeköttetésre beforrasztott platin szálát ( $Pt$ ) és higant használtunk. A két becsiszolt dugó beleillik az  $U$  edény két végébe.

Segédelektrodos mérésekre a 2. ábrán látható üvegedény szolgált. Az elektród-pár felvételére  $a$ -val jelölt, csőben folytatódó üvegtáskához  $f$ -nél  $h$  üvegharang van forrasztva;  $i_1$  és  $i_2$  csövek az elektród kivezetésére valók. Az üvegharang csiszolt szélével beleillik az elektrolittartó edény nyílásába, mely felül karimává szélesedik.  $g$  gázbevezető cső. A segédelektrod elhelyezésére  $s$  üvegcső végébe forrasztott  $Pt$  drótot alkalmazunk, a hozzátartozó elektrolit és depolarizátor  $c$  csőbe kerül, melyet felső végén az  $s$ -sel összeillő köszörület zár el. A segédelektrodos és a fényérzékeny elektródpárt tartó edényeket alul  $d$  csap, felül  $e$  jelölésű részek kötik össze. Előbbin keresztül összekötjük az elektrolitokat,  $e$  pedig lehetővé teszi a készülék evakuálását, anélkül, hogy a fotocella elektrolitjával a segédelektrod körül levő elektrolit keveredhetné. Evakuálásakor  $g$  cső végét  $l$ -nél, evakuálás után pedig a cellát  $j$ -nél leforrasztjuk.

Az elektród lemezeket itt is, mint előbb, piceinnel erősítettük meg az  $a$  táskák két oldalára, katódporlasztással készített rétegek pedig az  $a$  táskák két lapos felületén voltak, kivezetésre a táskák üvegjébe forrasztott  $Pt$  drótot használtunk.

<sup>3</sup> *Szarvasy Imre*: Fémek fényérzékenységről. Magyar Chemiai Folyóirat. 1927. 97.

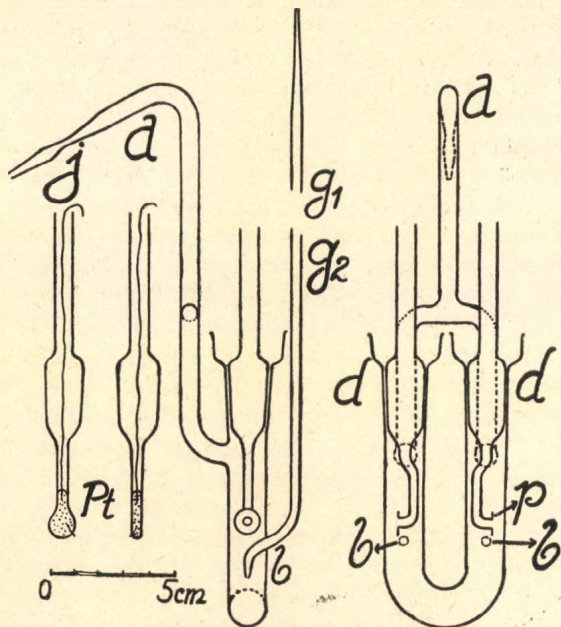


Előkísérleteink azt mutatták, hogy segédelektrodnak ezüst és ezüstoxid elektrodoknál  $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , réz és rézoxid elektrodoknál  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  kombináció a legmegfelelőbb. Az *s* csőből (2. ábra) kiálló platina-drótot a szükséges fémmel galvanikusan bevontuk, *d* csapfuratát szűrőpapírral töltöttük meg, *c* csőbe üvegyapot közé ezüstszulfát vagy rézszulfát kristályait téve készítettük a segédelektrod elektrolitját. Elektrolitos vezetés fenntartására elegendő volt az elzárt csapot körülvevő folyadékréteg. Az elektrolitok határan fellépő diffúziópotenciál nem zavart, mert esetről-esetre hozzámértük a segédelektrod potenciáljához.

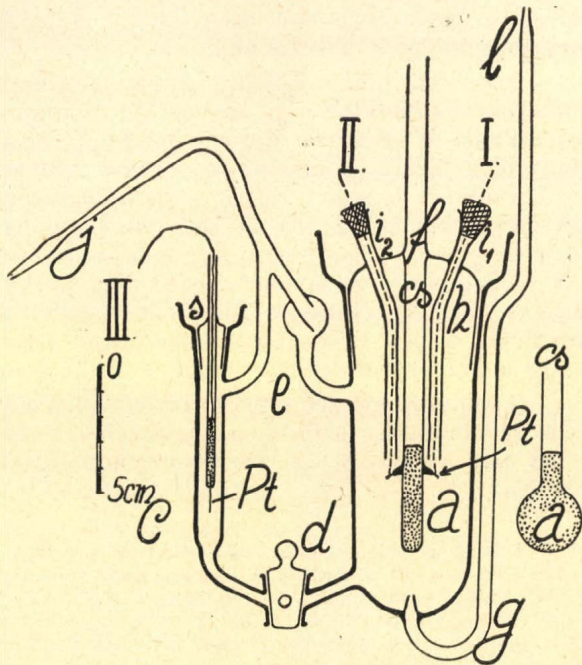
### III. Elektrod-potenciálváltozások mérése.

#### 1. A mérőberendezés és használata.

Potenciométerünk 20 egyenlő darabból álló 158 ohmos összellenállású műszer, melynél a mérendő cella egyik sarkát forgató karral lehetett a kellő helyre kapcsolni. Elforgatásnál réz rézen csúszott, így thermoáramok nem zavarták



1. ábra.



2. ábra.

a mérést. A potenciométer áramkörében az áram irányát kommutátorral, a sarkaira eső feszültséget előtétellenállással tudtuk megváltoztatni. A kompenzált áramkörben a fotocella két elektródja 1,386.000  $\Omega$ -nyi állandó ellenállás, tükrös galvanométer (2750  $\Omega$  ellenállású lengő tekerccsel, érzékenysége  $0.47 \cdot 10^{-10}$  Amp  $\frac{m}{m}$  skréz [1 méterről]) sőtellenállás az érzékenység csökkentésére és egy, közvetlenül a galvanométer sarkai elé kapcsolt kommutátor voltak.

A potenciométer sarokfeszültségét alkalmasan elhelyezett kapcsolókkal egy másik precíziós ellenállásorozatról leágaztatott tetszés szerinti feszültséggel mindig ellenőrizhettük vagy a szükséghez képest más értékre gyorsan beállíthattuk.

Az összes műszereket, kapcsolókat jól földelt Faraday-kalitikával borítottuk. A vezetőkeket paraffinnal kiöntött üvegsövekben vezettük, melyeket földelt fémburkolat vett körül. A fotocellán az edények karimájába öntött paraffin adott jó szigetelést.

Továbbiakban I-el jelöljük a megvilágított, II-vel a sötétben tartott, III-al a segédelektrodát, tehát I és II között a fotocella *eme-jét*<sup>4</sup>, I—III és II—III között az I és II elektródok potenciálját mértük a III-ra vonatkoztatva. Alkalmas helyre tett kapcsolókkal a szükséges összekötéseket gyorsan elő lehetett állítani. Mérésnél állandóan figyelni kellett a változások nagyságán kívül azok irányát, azaz a fotocella polaritásának változását, valamint a segédelektrodra vonatkoztatott elektródpotenciálok előjelét.

A galvanométer mérés alatt rendszeren kitérített helyzetben volt, mert a forgatókarral csak egész számú millivoltokat tudunk kompenzálni, úgyhogy a mért *eme* értéket a potenciométer gombjaira eső feszültségből és a galvanométer kitéréséből számítottuk.

Az elektródok előjelének gyors megállapításához, a mérőberendezés összeállításakor a potenciométerre ismert polaritású feszültséget kapcsolunk és annyira kikompenzálunk, hogy a forgatókart egyik gombról a másik szomszédosra tolva a galvanométer kitérése ellenkező irányúvá legyen. Ekkor a galvanométer előtt álló kommutátort egyszersmindenkorra úgy állítjuk be, hogy ha a mérendő feszültség nagyobb, mint a kompenzátor gombján leolvasott, akkor a kitérések a + jelű osztályrészek felé essenek. Ugyanekkor a kompenzátor áramkörében levő kommutátor állását is + jellel jelöljük, mert a segéd-feszültség pozitív sarkát a kompenzátor kezdetéhez, negatív sarkát pedig a galvanométeren keresztül a forgatókarhoz kötöttük.

A potenciométert tápláló áramkörben levő kommutátor állásából és a galvanométer kitérésének irányából a mérendő cella polaritását és az *eme* nagyságát a leolvasott adatok alapján mindig biztosan ismerjük.

<sup>4</sup> Mint segédelektrodos méréseink bizonyítják (l. 137. old.), rézelektrodok kivételével a sötétben tartott (II) elektródnak potenciálja — jól egalizált felületéknél áramot nem szolgáltató cellában — 0.5 MV-on belül mindig állandó marad, tehát ilyen esetekben mondhatjuk, hogy az I elektródnak a II-re vonatkoztatott elektródpotenciálját mérjük. Ennek változásait ábrázolják a 3., 4., 7., 8., 10. ábrákon látható görbék.

## 2. A megvilágító berendezés.

Megvilágításra 3000 gyertyafényű egyenárammal táplált wolfram-izzólámpát használtunk, a feszültséget és intenzitást folyton ellenőrizve. Többször meghatároztuk az izzószál hőmérséklete, a feszültség és áramintenzitás közötti összefüggést, melyek egész kísérlet alatt a leolvasási hibahatárokon belül állandók voltak.

Fényforrás és a megvilágítandó elektród közötti távolság 85 cm. Lencsével összetartó sugárnyalábot állítottunk elő s így a fotoelektrodon 2 cm átmérőben közel egyenlő erősségű megvilágítást kaptunk. Hősugarakat 36 cm hosszú telített timsó-oldattal töltött üveggáddal fogtuk vissza. A fotocella 15 l ürtartalmú vízzel töltött thermosztátban állott.

## 3. Elektrolitos ezüst rétegen végzett kísérletek gázmentesen és gázöblítéssel.

Megvilágításkor az I. elektród potenciálja a II.-hoz képest *mindig* negatívabb lett. A változás nagysága függ a réteg készítményétől, *de jól egalizált rétegek — melyek sötétben 0—1—2 MV-nál nagyobb potenciál különbséget nem mutatnak — akár deszt. vízbe, akár 0,001, 0,01, 0,1 n. AgNO<sub>3</sub> oldatba merítettük őket, evakuált elektródedényt használva, mindig 10 MV nagyságrendű változást adtak.*

H<sup>-</sup>, N<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, durranógázzal, vagy levegővel öblített cella *eme*-je sötétben változik (2—3 MV-ot mérhetünk, mint potenciál különbséget), de megvilágítás hatására függetlenül az öblítőgáz minőségétől az *eme* változás mindig negatív irányú és megmarad 10 MV. nagyságrendűnek.

Kénhidrogénnel, vagy ozonnal nyomokban szennyezett öblítőgázt használva, megvilágításkor az elektród pozitívabb lett, mint a meg nem világított, ilyenkor azonban mindkét elektród elveszítette fémes fehér színét, barnás bevonatot találunk rajtuk.

Az elektródpotenciálok változásának menetét 3. ábrán látható grafikon mutatja.

A 3. ábrán a feljegyzések adataiból számított *eme*, illetőleg a 132. lap lábjegyzetében mondottak alapján az I. elektród potenciál változásai láthatóak. Minden jól egalizált elektrolitos ezüstrétegpárból álló cella fényhatására a grafikonhoz hasonló járású, sőt az *a*-val jelölt kezdődarab csak egészen kicsiny alig mérhető emelkedést, vagy süllyedést szokott mutatni, ha az egalizálás és utána a kimosás sokáig tartott és a két lemezt az elektródtartó edényben éjszakán át rövidzárlatban hagyjuk. Sötétben tehát az I. és II. elektródok közötti különbség csak igen lassan változik, mely 2 MV-fölé azonban nem emelkedik. A cellát megvilágítva I. elektród negatívabb lesz, mint II., ez a különbség 7 perc alatt gyakorlatilag állandóvá válik. Ilyenkor a cellát elsötétítve, ellenkező irányú változás indul meg és a kiindulási állapot 15 percen belül közelítően visszaszáll. A kísérletet folytatlagosan ugyanazzal az elektróddal 30—40-szer ismételtük, ha a cella folyadékja felett légritkított tér van, anélkül, hogy a 3. ábrán közölt típustól eltérést találnánk. Elektrolit deszt. víz, 0,001—0,1n AgNO<sub>3</sub> oldat lehet, a változás nagyságrendje ugyanaz marad.

4. ábra első része — bal oldal — nem eléggé egalizált elektródokra jellemző görbét mutat. Ebben az esetben az I. elektródnak a II.-re vonatkoztatott elektród-

potenciálja, már sötétben gyorsan emelkedett<sup>5</sup> (10 perc alatt 5 MV-ot); 10. percen megvilágítva, a sötétben felfelé haladó görbe hirtelen megtörik, negatív értelmű elektródpotenciál változás áll be — de mint előbbinek is a rendűsége ugyancsak 10 MV. marad — mely a fény behatása alatt állandó értéket vesz fel. Elsötétítéskor pozitív irányba gyors emelkedést tapasztalunk, mely vagy lassan tovább nő, vagy ha hosszabb ideig elsötétítünk változatlanba megy át. Újbóli megvilágítással a jelenséget előbbihez hasonló nagyságrendben ismét sokszori egymásutánban észlelhetjük.

Ritkított térben ugyanazon az elektródon egymásután végzett kísérleteket mindig gázöblítés követett, változó sorrendben bevezetve H-t, N-t, O-t, durranógázt, levegőt.

A gázok bevezetése akár deszt. vízbe, akár híg sóoldatba merültek az elektródok (melyek lehettek jól egalizáltak, vagy nyers elektrolízis termékei) a 4. ábrán jobboldali részben látható igen kis változást hoztak létre a cella *eme*-jében, gázöblítés alatt pedig teljesen az előbbiekhöz hasonló volt a görbék lefolyása, azaz: fény hatására a változás itt is mindig negatív, öblítőgázok a változás nagyságrendjét nem befolyásolják.

Az öblítő gáz kicserélését legtöbbször alig észlelhető elektródpotenciálváltozás követte, utána végzett megvilágítási kísérletekben, az eredmény előbbiekkal azonos volt akkor is, ha csak az egyik elektródot öblítettük.

3. és 4. ábra alapján eredményül azt foglalhatjuk össze, hogy az észlelhető változás úgy a megvilágításnál, mint az elsötétítéskor több percig tart, egyensúlyi állapot felé törekszik, a változás nagyságának félideje kisebb a megvilágításnál, mint elsötétítéskor: (l. 3. ábrán *v* és *s* területeket). (Az ábrákon egyoldalt határolt vonalkázott területek a sötétben és megvilágításban végzett mérések határát jelölik).

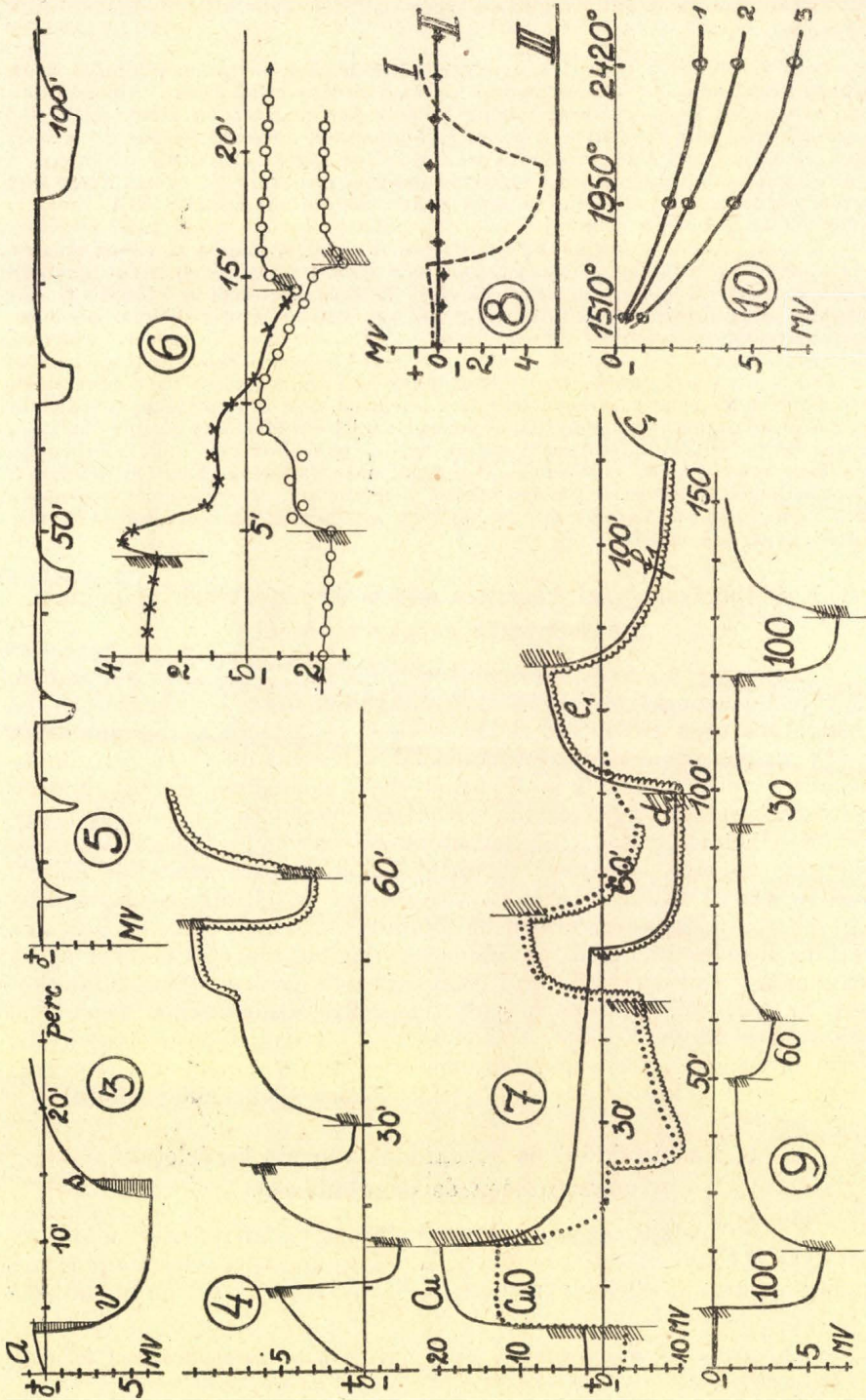
Az 5. ábra egalizált ezüstlemezen (ritkított tér, deszt. víz az elektrolit) állandóan növekvő megvilágítási időknél azt a hatását mutatja, hogy elsötétítés után az eredeti állapot annál hosszabb idő alatt áll be, minél hosszabb ideig hatott a fény. Az I. elektród, míg a megvilágítás tartott soha sem hagyta el felvett potenciáljának szélső értékét, tehát az elfáradás jelenségét sem tapasztaltuk addig, amíg felületén szemmel látható bemarkódások meg nem jelentek. 40—50 egymásra következő megvilágítást 2—3 napon át mindegyik elektród jól elbírt.

#### 4. Elektrolitos rézrétegen végzett kísérletek gázmentesen és gázöblítéssel.

Ezekben a kísérletekben azt észleltük, hogy csak egészen friss elektródok mutatnak az ezüsthöz hasonló negatív effektust; 10—15 percnél tovább tartva az elektródokat ritkított térben (deszt. vízben, vagy 0·001—0·1n  $\text{CuSO}_4$  oldatban) észlelhető, hogy kezdetben fény hatására határozatlanul viselkednek, azaz a cella polaritása ingadozik, majd többszöri elsötétítés és megvilágítás után lassan mindig határozottabb magatartást látunk abban az értelemben, hogy a megvilágított elektród pozitívabb lesz, mint a sötétben tartott.

A negatív effektus észlelése 5—10 MV. rendűségben csak gyors dolgozásnál sikerül, úgy, hogy ilyenkor az előkészületekhez szükséges

<sup>5</sup> A kísérlet megkezdése előtt a fotocellát legtöbbször 1—2 órán át rövidre zárjuk; a grafikonon látható 0 percben átkapcsolunk a potenciométerre, ekkor a cella *eme*-je 0 MV., mely ezután az ábrán látható módon változik.



időtartam miatt a cellán gázöblítéses kísérleteket még nem tudtunk végezni.

A 6. ábra rézelektrodokon végzett kísérleteket mutat, helykimelés miatt azonban csak az 5. és 6. megvilágítási szakasz látható rajta. Deszt. víz, elektrolitban evakuálva, 1—4. kísérletig mindig határozottan negatív effektust találtunk,<sup>6</sup> a görbék lefolyása hasonlít a 3. ábrán lévőhöz. Az 5. megvilágításnál mint a 6. ábra mutatja már 3MV nagyságú az elektrodok közötti feszültség különbség, a megvilágítás pillanatában pedig bizonytalanságot tapasztaltunk, a majdnem egy percig tartó pozitív értelmű változás miatt, mely a-nál lassan áthajlik negatív irányba; 14. percben a cellát elsötétítettük. Sötétben tovább figyelve, az elektrod-potenciálok járását a karikákkal jelzett vonal mutatja, majd a 6. kísérletképpen ismét megvilágítottuk az elektrodot, amikor a rézelektrodokra jellemző, tipikusan ingadozó menetű görbét találtuk. További megvilágításoknál az effektus pozitív jellege mindinkább előtérbe lép, míg néhány nap alatt már tipikus, állandóan pozitív irányú változásokat kapunk. Most a cella gázbevezető csöveit felnyitva, öblítéses vizsgálatokat végzünk, melyeknek grafikonját a 7. ábra mutatja, ahonnan az látszik, hogy oxigénnek, vagy nitrogénnek az evakuált térbe való bevezetésekor a fotocella negatív sarkává lesz az I. elektrod. Gáz bevezetésekor a kialakult potenciál különbség csaknem állandó marad, ( $d_1$  jelzésű rész) megvilágítás hatására a már ismert pozitív effektus következik be, ( $e_1$  jelzésű darab) akkora nagyságrendben, mint azt az előző megvilágításnál már észleltük. Sötétben lefolyik a visszaalakulás ( $f_1$  jelzés), a gáz bevezetését megszüntetve a  $c_1$  darabok végpontján lévő azon értékhez közeledik az *eme*, melyet sötétben a gázbevezetés előtt már közel állandónak találtunk.

#### 6. Katódporlasztással készített ezüst- és rézrétegek vizsgálata gázmentesen és gázöblítéssel.

Az argonban vagy hidrogénben készített rétegek akár vákumban, akár pedig azonnal öblítőgázokkal vizsgáltuk őket — ellentétben az elektrolitos úton előállított elektrodokkal — kezdetben alig mutattak 1 MV nagyságrend alatti fotopotenciál változást, de előjében mindig negatív értékeket mértünk. Ezüstnél ezek a negatív irányú kicsiny változások sokszor egymásután következő méréseknél is *mindig* biztosan észlelhetőek voltak. Rézelektrodoknál csak az első megvilágításnál kaptunk negatív effektust, azonban elsötétítésnél a visszafelé haladó pozitív irányú változást már csak kevésszer észleltünk, tehát a cella legtöbbször megmaradt abban az állapotában, amelybe fény hatására került. Rézelektrodoknál az első megvilágítás után 30 perccel újabb fényhatásra már 3—4 MV-nyi nagyságrendű pozitív hatás mutatkozott az elektrolitos úton készült lemezeken észleletekhez hasonlóan. 10—15 óra múlva a deszt. vízben tartott rézréteg fényét elveszítette, tompán világos-barna színű lett, mérésre azonban már nem használhattuk, mert a kivezetéssel való fémes összeköttetés megszakadt.

#### 5. Ezüstoxiddal és rézoxiddal végzett kísérletek gázmentesen és gázöblítéssel.

Kivétel nélkül nagyon jól meghatározott pozitív hatást mutattak 20—200 MV-nyi nagyságrendben. Frissen készített elektrodpárokon kimért adatok görbéinek menete hasonló volt a 7. ábrán látható

<sup>6</sup> Ebben a folytonos figyelés alatt álló cellában az elektrodokat sohasem zártuk rövidre.

pontozott vonalhoz. Jellemző a rézoxidra, hogy hosszú megvilágítási idők alatt a kialakult potenciálkülönbség nem maradt meg szélső értékénél, hanem lassú csökkenéssel negatív irányú lett.

Hosszú ideig megvilágított rézoxid elektródokon kivétel nélkül szabad szemmel észlelhető felületi elváltozásokat láttunk, fényérzékenységük pedig erősen lecsökkent. A bársonyos kékesbarna szín jól látható rézszerűvé változott. Mikroszkóp alatt pedig sűrűn egymás mellé rakott berágódások mutatkoztak, amiből erőteljes redukációs folyamatokra lehet következtetni.

Különféle öblítő gázok a nagy 200 MV-os fényérzékenység mellett aránylag nagyon kis mértékben kimutatható (4–5 MV-nyi) elektród potenciál változásokat okoztak, de semmi hatással nem voltak sem a fényérzékenység nagyságrendjére sem előjelére vonatkozólag.

### 6. Segédelektrodos mérési módszerek az I. és II. elektródok potenciáljának külön-külön való megfigyelésére, gázmentesen és gázöblítéssel.

Az eddig felsorolt mérési módszerrel az I. elektródnak a II-re vonatkoztatott elektródpotenciálját mértük, anélkül, hogy a fény hatásának kitett cella *eme*-változából megtudtuk volna, mennyi esik a megvilágított és mennyi a sötétben tartott elektródra.

*A segédelektrodos megfigyelések gázmentes cellában — a réz kivételével — azt mutatják, hogy a sötétben tartott elektród potenciálja változatlan marad 40–50 egymásután végzett megvilágítási kísérletben is, akár ezüst-, akár ezüst- vagy rézoxid párt használtunk a fotocellában.* Réznél a III. 4. pontban említett viselkedés miatt mindkét elektród változásnak van alávetve. Az első megvilágítási kísérletnél azonban, mikor az elektródok még teljesen frissek, a sötétben tartott II. elektród potenciálja eléggé állandó ahhoz, hogy teljes biztonsággal tudjuk észlelni az I. elektród negatív értelmű változását. Hosszabb ideji állás után (deszt. vízben vagy 0.01n  $\text{CuSO}_4$  oldatban) úgy az I., mint a II. elektród potenciálja a segédelektrodra vonatkozólag ismét közelítőleg állandó volt és ekkor I–II. között észlelt pozitív effektusban megint csak a megvilágított (I. elektród) vett részt.

Oxidpárokkal végzett segédelektrodos kísérletekhez meg kell jegyeznünk, hogy a 2. ábrán látható készülékkel sohasem kaptuk azt az eredményt, hogy a meg nem világított elektród potenciálja a III-ra vonatkozólag teljesen állandó lett volna. Ennek a jelenségnek okát az oxidált elektródok nagy fényérzékenységében találtuk meg. Az a visszavert fény mennyiség, mely az edény belsejében megkerüli az elektródokat tartó üvegtáskát, elegendő, hogy az ú. n. sötétben tartott (II.) elektród potenciálját megváltoztassa. A kísérleteket normál elem üvegedényéhez hasonló cellában végezve — ahol az I. és II. elektród gázmentesen elválasztható egymástól — ahhoz az eredményhez jutottunk, hogy a II. elektród potenciálja a megvilágítási és elsötítési idők alatt a mérési hibahatárokon belül állandó maradt. Ezekben a H-formájú edényekben végzett kísérleteknél az elektrolit levegővel

érintkezett, tehát itt az is bebizonyosodott, hogy a ritkított térben lévő elektrolitra vonatkozó tapasztalataink levegő jelenlétében is azonosak maradnak.

2. ábrán látható cellában az I. és II. elektródokat gázöblítéssel vizsgálva, azt találtuk, hogy a gázbevezetésének pillanatában mindkét elektród potenciálja megváltozik, de a megvilágítás hatására I—II. között észlelt *eme* változásban ismét csak az I. elektród vesz részt éppen úgy, mint azt a gázmentes segédelektroddal való méréseknél találtuk.

8. ábrában az I. elektród potenciáljának változását és a II. elektród állandóságát látjuk, a segédelektrodra vonatkoztatva. Utóbbit önkényesen nullának véve, értéke az abszcissa tengelyen fekszik.

### 7. Összefüggések a fényérzékeny elektród potenciálváltozása és a hőmérséklet, valamint a fényforrás sugárzó energiája között.

Méréseinket thermostátban végezve azt találtuk, hogy szobahőfoktól 10—15 C<sup>0</sup>-al különböző magasabb hőmérséklet a mérési hibahatárokon kívül eső változást nem hozott létre, akár deszt. víz, akár pedig híg sóoldatokat használtunk. A thermostát vizét lebecsájtva 30 percig tartó megvilágításnál (a fotocella ilyenkor benne maradt a thermostát edényében) a cella elektrolitján fél foknál nagyobb hőmérséklet emelkedést nem tudtunk megállapítani; ebből egyrészt az következik, hogy a telített timsóoldat és a 4—5 cm-nyi közbenlévő üvegyag, a sugárzott hőt jól elnyelték, másrészt, hogy a fotocella aránylag nagyon kevés hőszugárzást fogad be.

A fényemisszió és az elektródpotenciál változás tanulmányozására következő kísérleteket végeztük:

Megmértük az izzószál hőmérsékletét Kurlbaum—Siemens-féle pirométerrel 100, 60 és 30 voltnyi kapcsolófeszültség mellett, amikor a következő nem korrigált hőfok értékeket olvastuk le:

100	voltnál	az	izzószál	leolvasott	hőfoka	2420	C <sup>0</sup>
60	"	"	"	"	"	1900	C <sup>0</sup>
30	"	"	"	"	"	1510	C <sup>0</sup>

A normális változás típusát mutató elektródokat a 9. ábra grafikonjából kivehető időközökben egymásután különböző kapocs feszültségű lámpával világítottuk meg, amikor az izzószál csökkenő hőmérsékletének megfelelően, szintén csökkenő elektród potenciál változásokat kaptunk. Ismét 100 Volt kapcsolófeszültségű lámpával világítva a kezdetihez hasonló nagyságú negatív értékeket mértük, 10. ábra néhány kísérlet adatát mutatja, feltüntetve az elektródpotenciálok változását, mint a fényforrás hőmérsékletének függvényét. Egy-egy görbe adatait egymásután végzett kísérletekből rajzoltuk meg.

Megvilágításoknál változtatva a kapcsolófeszültség nagyságának sorrendjét, az előbbiekkal teljesen azonos eredményeket kapunk.

Ultraviola sugárzást adó fényforrást egyelőre nem használtunk, monochromatikus fényvel sem dolgoztunk, de elért eredményeink egységes chemiai magyarázat alapjául így is elegendők.



#### IV. A fotoáram mérése.

*Van Dyck*<sup>1</sup> mérései alapján azt következteti, hogy a megvilágításkor fellépő fotoelektromos áram nem követi Ohm törvényét. Kísérleteink azt igazolják, hogy ez a nézet helytelen, mert alkalmas mérőberendezéssel Ohm törvényét bizonyos külső ellenállás határértékének átlépésénél érvényesnek találjuk akár deszt. víz, akár híg sóoldat az elektrolit.

Példa legyen elektrolitos ezüstelektrodokkal végzett kísérletünk 0'01n AgNO<sub>3</sub> oldatban, mikor az elektrolit felett levegő van.

Az áramkör ellenállását 3000 Ohmról 1.390.000 Ohmra emelve — ami 463-szoros nagyobbitást jelent — fotoáram erőssége csak felére csökken. A külső áramkör ellenállásában elérve 17.80000 Ohmnyi értéket a fotoáram 2'0.10<sup>-10</sup> A. Ezt az ellenállást 2'2-szeresére emelve (29.325.000 Ohm) a fotoáram intenzitása 2'0.10<sup>-10</sup> Amp-ről 1'10<sup>-10</sup>Amp-re csökkent le. Valószínű, hogy nagyobb elektrodfelülettel és napfényvel, a küszöb ellenállást hamarabb elérhettük volna.

A fotoelektromos áramra vonatkozólag kísérleteink azt mutatják, hogy intenzitása arányos a megvilágított elektrod felületének nagyságával és az abszorbeált energia mennyiségével. Quantitativ összefüggések keresése ez idő szerint még csak az előkísérletek stádiumában van.

<sup>1</sup> *Van Dyck* loc. cit.

(Folytatjuk.)

### Ionreakciók chemiai kinetikája.

#### I. A Brönsted-féle reakciósebességi elmélet alapvonalai.

*Kiss Árpád*-tól.

##### 1. Bevezetés.

A híg vizes oldatokban végzett reakciósebességi mérések azt mutatták, hogy amíg semleges molekulák, vagy semleges molekulák és ionok között végbemenő chemiai változásokra a reakciósebességi törvény szigorúan érvényes, addig ionreakcióknál oly irányú rendellenességek lépnek fel, hogy sem a reakció rendjét, sem annak mechanizmusát a szokásos eljárásokkal pontosan megállapítani nem lehet. Mivel ez a jelenség erős elektrolytok esetén mutatkozik, valószínű, hogy a rendellenesség okai ugyanazok, mint a tömeghatás törvényétől való eltérés esetén.

A teljes elektrolytos disszociációnak *N. Bjerrum*<sup>1</sup> és *R. S. Millner*<sup>2</sup> féle elmélete alapján az aktivitás fogalmának a bevezetésével<sup>3</sup> sikerült a tömeghatás törvényét erős elektrolytokra is alkalmazni. Így várható, hogy hasonló megfontolások a reakciósebességi törvény-nél is célra vezetnek. Ily irányú kísérlet a *J. N. Brönsted*<sup>4</sup> féle reakciósebességi elmélet, amellyel nemcsak az ionreakcióknál mutat-

<sup>1</sup> Elektrochem 24, 321, 1912.

<sup>2</sup> Phil. Mag. 23, 551, 1912. 25, 647, 1913. 35, 214, 352, 1918.

<sup>3</sup> G. N. Lewis: Proc amer. Akad. 43 259, 1907.

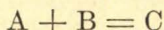
<sup>4</sup> Z. physik. Chem: 102, 169. 1922. 115, 337, 1925.

kozó rendellenességeket, hanem a neutrális sóhatásnak nagyon változatos jelenségesoportját is sikerült egységes szempontból megmagyarázni. Ezenkívül lehetségessé vált a neutrális sóhatás és katalyzis egymástól való elválasztása is.

Bármennyire használhatónak bizonyult is a *Brönsted*-féle elmélet a kísérleti anyag értelmezésénél, mivel a szerző az új sebességi egyenlet levezetésénél több tekintetben kifogásolható feltevésből indul ki, azért *N. Bjerrum*<sup>1</sup> és *J. A. Christiansen*<sup>2</sup> igyekeztek annak jobban megindokolható levezetését adni. Ebből kifolyólag a levezetési módok helyessége és a nyert képletek érvényessége felett élénk vita indult meg a nevezett buvárok között. Bár e közben több kissé homályos fogalom élesebb megvilágítást nyert, *Brönsted*<sup>3</sup> maga is jobban körvonalozta reakciósebességi elméletét; a vitás pontokban mégsem jutottak a szerzők egy véleményre. A vita oly kérdések körül folyik, amelyek bár elméleti szempontból nagy jelentőséggel bírnak, kísérleti ellenőrzés alá azonban legalább egyelőre aligha vonhatók. Így ennek tárgyalásától annyival inkább is eltekinthetnek, mivel bármelyik álláspontot fogadjuk is el, a nyert képlet a kísérleti anyag tárgyalásánál ugyanarra az eredményre vezet. Még csak azt óhajtom megemlíteni, hogy úgy *Bjerrum*nak, mint *Christiansen*nek sikerült a *Brönsted*-féle egyenletet kinetikai megfontolások alapján is levezetni. Mivel a *Bjerrum*-féle képlet megokoltabbnak látszik és a chemikus gondolkozásmódjához is közelebb áll, azért mi is ezt a levezetésmódot fogjuk használni anélkül, hogy ez e kérdésben való állásfoglalásunkat is jelentené. Az ionreakciók elméletének kritikája egy későbbi dolgozat tárgyát fogja képezni.

## 2. A reakciósebességi egyenlet levezetése.

A *Brönsted*-féle reakciósebességi képlet levezetése céljából vegyük figyelembe az *A* és *B* ionok között végbemenő:



bimolekuláris chemiai változást. Tegyük fel, hogy ez minden zavaró hatástól mentes és minden kimutatható közti termék nélkül végbemenő egyirányú reakció. Azáltal, hogy a reakció rendjét és a sebességi állandó értékét megállapítjuk, még nem ismerjük annak finomabb mechanizmusát. Hogy az *A* és *B* ionokból a *C* vegyület keletkezhesék, föltétlenül szükséges, hogy azok egy bizonyos időpillanatban a tér egy pontjában találkozzanak, azaz összeütközzenek. Az ütközés eredménye egy *AB* ütközési komplex, amely vagy tovább alakul át a *C* vegyületté, vagy egy bizonyos idő múlva szétesik az *A* és *B* ionokra. Mivel tapasztalatai tény, hogy minden véges sebességgel lefolyó chemiai változásnál az ütközéseknek csak egy igen kis tört része vezet reakcióra, azért *Bjerrum* szerint az ütközéskor keletkező *AB* ütközési komplex koncentrációja független az átalakulás sebességétől. Egy ilyen ütközési komplexnek, bármilyen rövid legyen is az élettartama,

<sup>1</sup> Z. physik. Chem.: 108, 82, 1923.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. 113, 35, 1924.

<sup>3</sup> *Brönsted*: Z. physik. Chem.: 115, 337, 1925. *Bjerrum*: u. o. 118, 215, 1925.

beszélhetünk a koncentrációjáról és az aktivitásáról, amennyiben thermodinamikai egyensúlyban van a környezetével. Mivel az  $AB$  komplexnek csak egy bizonyos tört része fog az idő egységében átalakulni, azért a reakció sebességét a:

$$\frac{dc}{dt} = k'_0 c_{AB} \dots \dots \dots 1$$

egyenlet adja meg. Az  $AB$  ütközési komplex koncentrációját pedig a

$$K = \frac{a_A a_B}{a_{AB}} = \frac{c_{ACB} \cdot f_A f_B}{c_{AB} \cdot f_{AB}} \dots \dots \dots 2.$$

egyenletből kapjuk meg, (ahol is  $c_A$  és  $c_B$  a kiindulási anyagok  $c_{AB}$  az ütközési komplex koncentrációját, míg  $a_A$  és  $a_B$  ill.  $a_{AB}$  azok aktivitási tényezőjét jelenti), ha az egyensúlyi állandó kiszámításánál, miután ionreakcióról van szó a koncentrációk helyett az aktivitásokat használjuk.<sup>1</sup>  $c_{AB}$  értékét az 1. sz. egyenletbe helyettesítve, ha  $k'_0 K$  helyett  $k_0$  írunk

$$dc/dt = k_0 c_A c_B f_A f_B / f_{AB} \dots \dots \dots 3.$$

Ez a képlet a kémiai kinetika régi egyenletétől

$$dc/dt = k c_{ACB} \dots \dots \dots 4.$$

annyanban tér el, hogy szerepel a hatóionoknak és az ütközési komplexnek az aktivitási tényezője. Az  $f_A f_B / f_{AB} = F$  tényezőt *Brönsted* kinetikai aktivitási tényezőnek nevezi. Így a kémiai kinetika régi egyenlete kibővül a kinetikai aktivitási tényezővel. Amennyiben az  $f_{AB}$  mennyiség nem szerepelne a nevezőben, az esetben az új képlet azt jelentené, hogy a hatóionok koncentrációja helyett azok aktivitását vittük be a reakciósebességi egyenletbe. Ez azonban nincs így amennyiben az új egyenletben is a hatóionok koncentrációja szerepel, az aktivitási tényezők pedig azáltal kerülnek bele az egyenletbe, hogy a reakció mechanizmusának az értelmezése során ionok között lejátszódó kémiai egyensúlyt is figyelembe kellett vennünk. Már pedig ionegyensúlyok esetén a koncentrációk helyett az aktivitások szerepelnek a tömeghatás törvényében. Ennek a megemlítése már csak azért is kívánatos, mivel *Brönsted* és *Bjerrum* között élénk vita folyt afelett, hogy helyes és lehet-e a reakciósebességi egyenletekbe a koncentrációk helyett az aktivitásokat bevinni.<sup>2</sup> Amint az elmon-

<sup>1</sup> Anélkül, hogy az aktivitás fogalmának részletesebb ismertetésébe kezdenék, megemlítjük, hogy a koncentráció és aktivitás közötti összefüggést a  $a = fc$  kifejezés adja meg, ahol  $a$  az ion vagy molekula aktivitása,  $c$  annak a koncentrációja, míg  $f$  az aktivitási tényező. Az aktivitás fogalma úgy van meghatározva, hogy végtelen hígítás esetén az aktivitás egyenlő a koncentrációval, míg töményebb oldatokban az aktivitás és koncentráció értékei eltérnek egymástól. Ionok aktivitásának az ionkoncentrációval való változása olyan irányú, hogy kezdetben az aktivitás a koncentrációnál kisebb, körülbelül 0,02—0,05 norm. oldatban eléri minimális értékét töményebb oldatokban, kb. 0,5 norm. oldattól kezdődően nagyobb a koncentrációnál. Minden ion aktivitását elsősorban a vele ellentétes töltésű ion befolyásolja, míg az azonos töltésű ion hatása ehhez képest elenyészően csekély. Azonos koncentráció viszonyok mellett annál erősebben változik meg az ionok aktivitása, mennél nagyobb a kérdéses ion és az oldatban lévő, hatástkifejtő ionok töltéseinek a száma. Az azonos töltésszámú, de különböző ionok hatása közelítőleg megegyezik.

<sup>2</sup> Z. physik. chem. 102, 169, 1922. 108, 85, 1923. 115, 339, 1925. 118, 251, 1925.

dottakból kiderül az a vita egyenlőre tárgyaltan, amennyiben az új egyenletben is csak a koncentrációk szerepelnek. Arra a kérdésre pedig, hogy mért van szükség az ütközési komplexre egy későbbi dolgozatban kapjuk meg a feleletet.

### 3. A reakciók osztályozása az F-tényező alapján.

Mivel a *Brönsted*-féle képlet a lényegét tekintve a kémiai kinetika régi egyenletétől csak az *F*-tényezőben tér el, úgy a következőkben az lesz a feladatunk, hogy az említett tényező alakját a különböző reakciótipusok esetére megállapítsuk. Egyszerűség kedvéért csak a bimolekuláris változásokra leszünk tekintettel.

Az *F*-tényező számlálójában a hatóionok aktivitási tényezőinek a szorzata, a nevezőben pedig egy olyan ion aktivitási tényezője szerepel, amelynek töltése a hatóionok töltéseinek az algebrai összege. Az a közelítőleg érvényes feltevés esetén, hogy az aktivitási tényező értéke azonos ionkoncentráció esetén csak az iontípustól függ, elegendő az ionok töltéseinek a számát és előjelét ismerni, hogy az *F*-tényező alakját minden esetre megadhassuk. Ha az egy-két, illetve három töltésű ionok aktivitási tényezőit  $f_1$ - $f_2$ , illetve  $f_3$  jelzi, míg a semleges molekuláét  $f_0$ -val jelöljük, úgy a kinetikai aktivitási tényező lehetséges alakjai:

$$f_1 f_1 / f_2; f_1 f_2 / f_3; f_1 f_3 / f_4; f_2 f_3 / f_5; f_1 f_1 / f_0; f_2; f_1 f_3 / f_2; f_2 f_2 / f_0; f_2 f_3 / f_1$$

A közölt típusokhoz jönnének még azok az esetek, amikor a hatóionok töltése háromnál is nagyobb. Ha ionok és semleges molekulák között játszódik le a reakció, az esetben az aktivitási tényező alakja minden esetben ugyanaz:

$$F = f_0 f_1 / f_1 = f_0 f_2 / f_2 = f_0 f_3 / f_3 = f_0$$

### 4. A kinetikai aktivitási tényező értékének a kiszámítása.

Hogy e kinetikai aktivitási tényező értékét az egyes reakciótipusoknál kiszámíthassuk, ismernünk kell a különböző töltésű ionok aktivitási tényezőjének értékét különböző töménységű elektrolyt oldatban. E célból *Brönsted* és iskolája<sup>1</sup> meghatározták az egyes ionok aktivitási tényezőjének értékét különböző elektrolytok változó töménységű oldataiban. Az eredményeket az 1. sz. tábla tartalmazza:

1. sz. Táblázat.

c	$f_0$	$f_1$	$f_2(1)$	$f_2(2)$	$f_3(1)$	$f_3(2)$
0,01	1,00	0,85	0,81	0,63	—	—
0,02	1,01	0,81	0,72	0,53	0,30	0,17
0,05	1,02	0,76	0,57	0,39	0,19	0,08
0,10	1,04	0,70	0,43	0,29	0,11	0,04

Ahol is *c* annak a neutrális sónak a koncentrációja, amelynek vizes oldatában a kérdéses ion aktivitási tényezőjét meghatároztuk,  $f_0, f_1$  a semleges molekula, illetve az egyvegyértékű ion aktivitási tényezője

<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 761, 1920. 43, 2265, 1921.

a feltüntetett töménységű neutrális sóoldatban, míg  $f_2(1), f_2(2)$ , illetve  $f_3(1), f_3(2)$  a két, illetve három töltésű ion aktivitási tényezőjének értéke egy, illetve két vegyértékű ionok jelenlétében. Mivel, mint említettük az ionok aktivitását elsősorban az ellentétes töltésű ionok befolyásolják, úgy a közölt táblázatban  $f_2(1)$ , illetve  $f_2(2)$  pl. jelenti a  $Mg$ -ion aktivitási tényezőjét  $KCl$ , illetve  $K_2SO_4$  oldatban, vagy az  $SO_4$  ion aktivitási tényezőjét pl.  $KCl$ , illetve  $MgCl_2$  oldatban. A közölt adatokból látható, hogy egy tetszőleges ion aktivitási tényezőjének értéke vegyértékén kívül elsősorban az oldószerül szolgáló sóoldat aequivalens koncentrációjától függ. Híg sóoldatokban csökken az aktivitási tényező értéke és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb a kérdéses ion töltéseinek száma és az oldószerül használt só ionjainak vegyértéke. Ezenkívül az ion és oldószer egyéni tulajdonságai is szerepet játszanak úgyannyira, hogy az összefüggés csak közelítőleg érvényes. Ezzel a kérdéssel, a specifikus ionhatással egy későbbi dolgozatban fogunk foglalkozni.

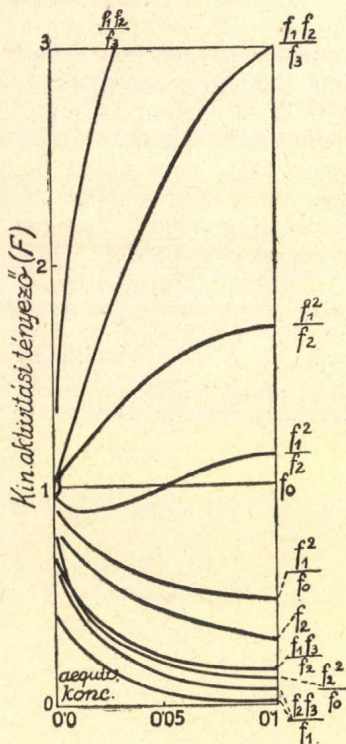
Ha az aktivitási tényezőknek az 1. sz. táblázatban megadott értékeivel kiszámítjuk az egyes reakciótipusok esetén az  $F$ -tényező értékeit és az eredményeket grafikusán ábrázoljuk (lásd az 1. sz. rajzot), úgy a kapott görbék alakjából a következőket olvashatjuk ki.

Amikor a reakcióban azonos töltésű ionok vesznek részt az ionkoncentrációval nő, míg ha ellentétes töltésű ionok szerepelnek a reakcióban az ionkoncentráció növekedésével csökken a kinetikai aktivitási tényező értéke. Ez az értékváltozás a különböző típusú reakcióknál nagyon különböző.

### 5. A neutrális sóhatás osztályozása.

Mivel a Brönsted-féle képletben szereplő és a kémiai kinetika régi állandója közötti összefüggést a  $k = k_0 F$  kifejezés adja meg, úgy a régi (4. sz.) egyenlettel számított állandó a kinetikai aktivitási tényezőt tartalmazza. Mivel  $F$  az ionkoncentrációval változó mennyiség, amennyiben a régi egyenletet használjuk a sebességi állandó értékeinek a kiszámítására, csak az esetben kapunk a különböző kísérleteknél megegyező értéket  $k$ -ra nézve, ha az ionkoncentráció változatlan. Viszont  $F$  változása  $k$  értékét is befolyásolja. Az  $F$ -tényezőnek az ionkoncentrációval való fentebb ismertett változása felvilágosítást nyújt a különböző típusú reakciók esetén a neutrális sóhatásra nézve is.

Így várható, hogy az ionok és neutrális molekulák, vagy csak neutrális



1. ábra.

molekulák között lejátszódó reakciónál ( $f_0$ -típusú reakció) híg oldatokban a neutrális sóhatás elenyészően csekély. Olyan esetekben, amikor csak azonos töltésű ionok vesznek részt a reakcióban, a sóhatás pozitív, azaz a reakciósebesség nő az ionkoncentrációval. A gyorsítás nagysága függ a reakció típusától és az oldószerül szolgáló só ionjainak vegyértékétől, amennyiben a többvegyértékű ionok azonos koncentráció esetén nagyobb hatást fejtenek ki. A pozitív sóhatás esetén elsősorban a neutrális sóknak a reagáló ionokkal ellentétes töltésű ionjai szabják meg a sóhatás nagyságát, míg a neutrális sóknak azok az ionjai, amelyeknek ugyanolyan előjelű töltésük van, mint a reakcióban szereplő ionoknak, alig vannak hatással a reakció sebességére.

Ha a reakcióban ellentétes töltésű ionok vesznek részt, a sóhatás negatív, azaz a sókoncentráció növelésével a reakció meglassul. A lassítás foka a reakcióban szereplő és az oldószerül szolgáló só ionjainak a töltésszáma szerint nagyon különböző.

Természetesen minden esetben, amikor neutrális sóhatásról van szó, eleve kizárjuk mindazokat a változásokat, amelyeket a neutrális sók a hatóanyagok koncentrációjában kémiai reakciók révén okoznak. Az ebből származó sebességváltozást előbb figyelembe kell vennünk és csak az esetben beszélhetünk a neutrális sóhatásról. Úgyszintén ki kell zárunk a katalysis jelenségeit is.

Amint az elmondottakból látható a *Brönsted*-féle reakciósebességi elmélet értelmében a különböző típusú reakciónál ugyanaz a neutrális só nagyon különböző hatást vált ki. Ez a körülmény az elmélet következményeinek kísérleti ellenőrzését módfelett megkönnyíti és egybehangzó eredmények esetén az elmélet széleskörű alkalmazhatósága mellett tanuskodik. Az eddigi rendkívül gazdag kísérleti anyag nagy vonásokban igazolja a *Brönsted*-féle elmélet helyességét, úgy, hogy segítségével a neutrális sóhatásnak rendkívül változatos jelenségcsoportját egységes szempontból tudjuk értelmezni. Ezzel a kérdéssel egy későbbi alkalommal szeretnék foglalkozni.

Szeged, Ferenc József Tud. Egyet. 2. sz. Vegytani Int.

\*

#### Grundlinien der Brönsted'schen Theorie.

Verfasser gibt eine kurze Zusammenfassung der Brönsted'schen Theorie und deren Anwendbarkeit.

A. Kiss.

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 kémiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

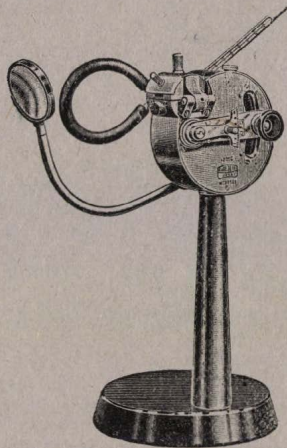
VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

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.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai kémiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

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, spiritusz 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, VI.

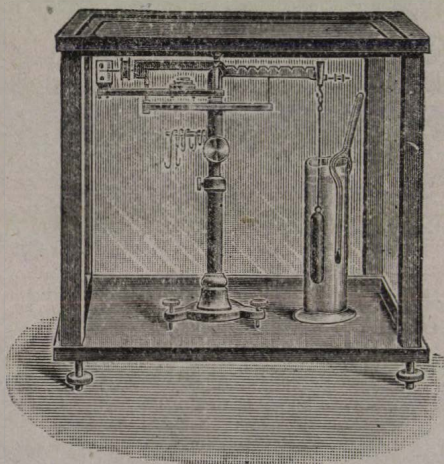
Andrássy-út 28. fszdt.

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!



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

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. OKTÓBER

XXXV. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1929

# TARTALOM.

	Oldal
<i>Lányi Béla és Theisz Emil</i> : Fényelektromos vizsgálatok fém- és fémoxid elektrodokon . . . . .	145
— Lichtelektrische Studien an Metall-, Metall- oxyd Elektroden in dest. Wasser und verdünnten Lösungen . . . . .	150
<i>Lakner Antal</i> : Chloracetylezett phenolok és phenolalkoholok újabb származékai . . . . .	151
<i>Veress Zoltán</i> : Új laboratóriumi gázmosó-készülék . . . . .	155
— Neuer Reinigungsapparat für Gase . . . . .	157
<i>Földi Zoltán</i> : Több értékű aminokról és kéntartalmú diaminokról . . . . .	157

## 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 kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés 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, 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 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-**

**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 rövideggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

## Fényelektromos vizsgálatok fém- és fénoxid elektródokon.\*

Lányi Béla és Theisz Emil-től.

### V. A jelenségek magyarázata.

#### 1. Kísérleteinkből összefoglalható tapasztalatok.

A) Ritkított térben és gázöblítéssel végzett kísérletek, deszt. víz és hig sóoldat elektrolittal, segédelektrod nélkül.

Felületileg oxidált ezüst- és rézlemezek igen fényérzékenyek; a sötétben tartott elektródra vonatkoztatva a két elektród kiinduláskor azonos anyagú, tehát azonos elektródpotenciálu volt, azaz ennek a kombinációnak nem volt elektromótoros ereje ( $eme = 0$ ), megvilágítás hatására 70—80—100—200 MV-os elektródpotenciál emelkedést mutatnak pozitívabbak lesznek, mint a sötétben tartott elektród, elsötétítés után legtöbbször szabálytalanul halad a cella EME-je visszafelé eléri a 0 értékét, sőt a polaritás is megváltozhatik (7. ábra).

Tiszta fémek (réz és ezüst) magatartása attól függ, hogy milyen az előállítási módjuk.

*Elektrolitikusan előállított rétegekből álló elektródok:* (Ag lemezre Ag, Cu lemezre Cu leválasztva) világítás hatására negatívabbak lesznek, mint a sötétben tartott elektród, elsötétítéskor a cella eme-je közelítőleg visszamegy a kiindulási értékre. A kísérlet ugyanazzal az ezüst elektród párral napokon át sokszor ismételhető (3., 4. ábra) rézelektrod-párral nem (6. ábra). *Katódikusan porlasztott (nem átlátszó) Ag és Cu elektródok:* alig mutatnak világítás hatására 0·1—0·5 MV-os negatív irányú potenciál változást, ezután a réteg lassú lazulásával az elektrolitos úton előállított elektródokhoz hasonló viselkedést tanúsítanak, majd a rétegnek szabad szemmel is jól látható korróziója után további megfigyelésre kontaktus hibák miatt már nem alkalmasak.

Gázok bevezetése mindig az elektromótoros erőnek néhány millivoltos értékű lassú megváltozását eredményezi, de kezdetben sem a fényérzékenységet, sem megvilágítás hatására bekövetkező eme változás nagyságrendjét nem befolyásolja. Néhány nap múlva az elektródon szabad szemmel is látható korrózió az effektusoknak az ábrákon látható jellemző lefolyását megszünteti.

\* Lásd e folyóirat 9. számát is.

### B) Kísérletek segédelektóddal.

Előbb leírt kísérletsorozatokat segédelektódos cellában ismételtük, amikor azt tapasztaltuk, hogy a sötétben tartott elektrod potenciálja addig nem változik, amíg a cella elektrodjai között keletkezett *eme*-t áramtermelésre nem használjuk (potenciométeres mérés csak legfeljebb  $1.10^{-9}$ — $1.10^{-10}$  Amp.-es áramot fogyasztott), tehát összes előbbi méréseink abból a szempontból is helyesek voltak, hogy nyugodtan használhattuk vonatkozási elektrodnak a meg nem világítottat, mert a fotocella elektrodjain mért *eme* vákuum kísérletekben egyúttal a megvilágított elektrodnak elektrolitos potenciál változásával volt egyenlő. Gázöblítésnél a cella két elektrodja már sötétben 0—5—7 MV-al változott, de a fényhatás normális lefolyású, azaz a sötétben levő elektrod potenciálja az új értéken, melyet gázbevezetés alatt felvett konstans maradt.

### 2. Következtetések a végzett kísérletek alapján.

1. Fény és elsötétítés hatására a megvilágított elektrodon és *csakis azon* a kísérleti körülményektől függő elektrodpotenciálváltozás indul meg. A fotocellára jellemző, hogy a sötétben tartott elektrod változatlanúsága pontosan megállapítható, ha áramot nem termelünk.

2. Öblítő gázok (H, N, O) jelenléte az effektust lényegesen nem befolyásolják.

3. Az effektus nagysága ugyanazon elektrodnál arányos a megvilágító lámpa által leadott sugárzó energiával.

### 3. A fotocellában lejátszódó folyamatok

méréseink alapján a következő két csoportban tárgyalhatók: egyrészt fejtegetések a megvilágított elektrod potenciálváltozásának okáról, addig, míg a cella áramot nem szolgáltat, másrészt külső zárlatban termelt áram lefolyásának elemzése.

Egyszerűség kedvéért ezt a két csoportot is csak akkor vizsgáljuk, amikor a frissen összeállított fotocella két sarka között *eme* nem észlelhető (azonos anyagi minőségű jól egalizált elektrodok).

### Az elektrodpotenciálok megváltozásáról.

A cellában fényhatás nélkül egyensúlyi állapot uralkodik, akár tiszta fémek, akár fénoxidok alkotják az elektrodokat. Deszt. víz elektrolitban (kation koncentráció csak a hidrogéné), az elektrodok az oldathoz képest, ha fémekről van szó, negatív, ha fénoxidokról van szó, pozitív töltést mutatnak úgy, ahogyan azt a kettős réteg kialakulása megkívánja. (Nernst elmélete.)

*Az elektrodópár által mutatott egyensúlyi állapotot (eme = 0) bármilyen, csak az egyik elektrodra jutó energiahatás (hő, fény stb.) megzavarja.* A hatás megszűnésével mindig elő kellene állania a kiinduláskor észlelt egyensúlyi állapotnak, ha a folyamat közben (megvilágítás) az elektrodokon vagy az elektrolitban maradandó változás nem történik.

*Tiszta fémeken* (Cu, Ag) végzett kísérleteinkből az látható, hogy sorozatos megvilágítás és elsötétítés után az elektródoknak fényes felülete korróziót mutat, ugyanekkor romlik az effektus normál lefolyása is.

*Fémoxidoknál* az előbbiekhöz hasonló kísérleteket végezve, az oxidrétegek lassú eltűnését találjuk. Vékony réteget használva néhány megvilágítás után már előcsillan a fémes réz vagy a fémes ezüst, azután a cella magára hagyva az elektródon lefolyó lokális akció hatása alatt fémmé alakul. Fémoxid fényhatására mindig pozitív töltést mutat a sötétben levő elektródpárjához képest, szemben a tiszta fémekkel, melyeken az effektus negatív.

*Ezekből az következtethető, hogy fény behatására, a megvilágított elektród potenciáljának megváltozása által kimutatható kémiai változás áll elő, mely elszigetelten marad, mert a sötét elektród ezalatt nem változik.* Sötétben a rendszer közelítőleg visszamegy a kiindulási állapotba.

Változás magyarázatául a következő megfontolás szolgáljon:

1. A kiindulási állapot egyensúlyban lévő galván elem, *eme*-je = 0 volt

2. Egyik elektródot megvilágítva rajta olyan kémiai reakció indul meg, melyet a fényforrásból nyert energia hajt előre; a változás előhaladásának mértékét az abszorbeált energia szabja meg, (lásd kísérletek különböző hőfokú lámpával 10. ábrán) a reakció pedig a megvilágított elektródon egyensúlyi állapotba kerül, a cella *eme*-je nem egyenlő 0-val, de konstans értéket mutat.

3. Elsötétítésre az előzőleg fényhatásának kitett elektródon *ha közben egyéb önként végbemenő változás nem zavar* a kémiai reakció visszafelé halad, igyekszik elérni az előbbi 1. pontban említett a kiinduláskor meglevő egyensúlyi állapotot (amikor a cella *eme*-je nulla volt).

4. Desztillált vízben és vákuumban a lehetséges kémiai változások a fémeknél, fém-, hidrogén-, hidroxilionok és nem disszociált vízmolekulák között képzelhető el, ha nem számítjuk azokat a szennyezéseket, melyek az  $1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  vezetőképességű desztillált vízben még benne vannak (CO<sub>2</sub> nyomokban, alkáliák, oldott szilikát) és az elkészítés közben kevésbé oxidálódott fémfelületről jövő disszociáltan oldott fémoxidokat.

Fémoxid elektródnál ugyancsak hasonlóan gondolhatunk reakcióra.

5. Fény hatására a megvilágított elektródon meginduló reakció csak olyan lehet, mely külső energia felhasználásával jár, visszafelé pedig a megváltozott viszonyok miatt önként végbemelegy.

6. A reakciónak a kettős rétegen kell lefolynia, sebességét meghatározzák a hasznosan abszorbeált energia mennyisége, a reakcióhoz szükséges alkatrészek diffúziósebessége, mellyel a reakciótér felé haladni tudnak és a visszafelé tartó reakció sebessége, mely a fény hatására beálló folyamatot gátolni igyekszik.

7. Az elektród potenciáljának változása logaritmikus görbe (4–10 ábrákon), melynek emelkedése függ az abszorbeált energia

mennyiségétől, egyébként ugyanarra a cellára vonatkoztatva kifejezi a 6. pontban említett reakciót irányító hatások valamennyiét.

Elsötétítés után ugyancsak logaritmikus görbe mentén történik a visszaalakulás reakciója, melyet még jól vezető elektrolitoknál is (0·001—0·1n  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) a cella rövidre zárásával csak kevésbé siettetetünk.

8. Előbbiek alapján végbemenő változásokat következőkben vázolhatjuk. (Egyenlőre a magyarázatok ne túl hosszú ideig folytatott kísérletekre vonatkozzanak, azaz egyéb — a réteg korrózióját és más kémiai elváltozását okozó — tényezők hatása még ne legyen számbevehető a tiszta fényreakció mellett. Ez a határ elektrolitikus, egalizált ezüst lemezeknél 30—50 megvilágítás (két napi kísérlet) rézelektrodnál egy, kedvező esetben két megvilágítási kísérlet, (10—30 percig); oxidált felületű lemezeknél 10—20 megvilágítás (egy kísérleti nap) porlasztott ezüst elektródoknál 4—5, réznél 1 megvilágítás.)

### Fémelektrodok megváltozása.

Sötétben kialakul a Nernst-féle kettős réteg; minthogy az elektrolitban az elektród anyagával azonos fémion koncentrációja igen kicsiny (az elektrolit deszt. víz) az elektród negatív töltést vesz fel.

1. Fény hatására a kettős réteg külső felében lévő fémionok és a víz ionjai között olyan reakció megy végbe, hogy az elektródon egymás mellett fémionok, fémhidroxid, vagy fénoxid és hidrogénionok lesznek. A reakció alatt sztatikusan kötött hidrogén ionok koncentrációjától függ majd (ami egyúttal a keletkezett fénoxid-hidroxid koncentrációját is megszabja), hogy az elektród mekkora MV nagyságú potenciál változást mutat. Az összes reakciótermékek koncentrációját megszabja a megvilágított elektród által befogadott sugárzó energia, mely elsősorban az anyag fizikai állapotától (porlasztott és egalizált rétegek) másodsorban a fényforrás sugárzó energiájától függ.

2. Elsötétítés után a keletkezett fénoxid-hidroxid egy része igen lassan oldódik, növeli az oldatban lévő fémion koncentrációját, a másik része az elektród fémje és a jelenlévő hidrogénionokkal lokális galvánelem formájában, víz keletkezése közben visszaalakul fémiónná és fémmé. Az elektród tehát lassan megszabadul a rajta lévő hidrogén ionoktól, ennek megfelelően a sötétben tartott elektródra vonatkoztatott negatív értékű potenciálja visszafelé megy. Az elektródról leoldódott (fénoxid-hidroxid)-dal equivalens hidrogén ion ott marad az elektródon és csak lassú diffúzióval tűnik el.

### Oxid elektródok megváltozása

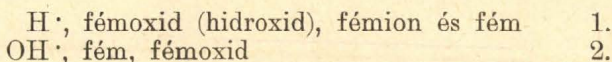
bonyolultabb folyamat, mert ezek állandóan lassan oldódnak, de emellett hidroxil ionokat termelve sztatikus kettős réteg is kialakul rajtuk. Az elektródpotenciál értéke kb. 0·3 Volton belül azonban jórészt a felület minőségétől függ. Ez a helyzet teljesen friss sötétben tartott oxidelektrodon.

Megvilágítás hatására a kettős rétegben lévő fémionok elvesztik pozitív töltésüket, melyet az elektród vesz át, fémmé alakulnak, a sztatikusan kötött hidroxilionok koncentrációja pedig megnövekszik. Ez a folyamat, vagy direkt történhetik, vagy disszociált vízmolekula közvetítésével.

Elsötítés után a töltését veszített fém oldatba akar menni, ionizációjához felhasználja az elektródnak megvilágításakor átadott pozitív töltését és a sztatikusan töltött hidroxilionokkal ismét disszociált fémhidroxil molekulát alkot. A visszafelé haladó folyamat sebességét csökkenti az a lokális galván elem, mely az oxid elektród és a fény hatására keletkezett fém között létesült, melynek az a törekvése, hogy az egész elektódot fémmé alakítsa.

### A fotocella áramszolgáltatás közben.

Két, kezdetben azonos anyagú elektródpárból álló rendszerben — mint a kísérletek alapján nyert következtetések mutatták — a besugárzott elektródon egyensúlyi állapot áll elő:



1. jelzésű formában a fémelektródoknál, 2. jelzésű formában a fénoxid elektródokon. Ennek az egyensúlyi állapotnak a következménye, hogy fény hatására a cella nullától eltérő elektromotoros erőt mutat. Az 1. és 2.-vel jelzett változások határozzák meg a besugárzott elektród polaritását is.

A jelzett változás következtében a cella áramot tud szolgáltatni, miközben a besugárzott energiát hasznosítható elektromos munkává alakítja.

Tartós áram szolgáltatása egyrészt annyi ideig tart, míg az oldat koncentrációja (a mi kísérleteinknél a deszt. víz) annyira el nem változik, hogy az oldott ion tartalom szaporodása miatt növekedő ozmosis nyomás, külön-külön úgy a sötétben lévő, mint a megvilágított elektród potenciálját már mérhetően tudja befolyásolni, másrészt, amíg az elektródokon már a megvilágítás alatt jelentkező lokális akciók az elektród felületét el nem roncsolják (szolarizáció és az elektród kifáradása).

A szolgáltatott áram anélkül, hogy a fény hatására létrejövő *eme* lényeges depolarizációt ne szenvedjen  $1.10^{-6}$ — $1.10^{-7}$  Amp/cm<sup>2</sup> áramsűrűség fölé nem emelhető még abban az esetben sem, ha elektrolitnak deszt. víz helyett jölvezető sóoldatokat választunk. A másodpercenként kinyerhető összes elektromos energia tekintve a 10—100 MV-os *eme*-t és az előbb említett áramsűrűséget, igen kicsiny, általában  $1.10^{-7}$ — $1.10^{-8}$  Volt coul/sec-ra tehető az elektródok cm<sup>2</sup>-ként, ami  $0.24^{-7}$ — $0.24^{-8}$  cal/sec átalakított energiának felel meg.

Oxid elektródokkal termelhető kb. tízszeresen nagyobb *eme* a felületnek jó fényenergiát abszorbeáló tulajdonságának, valamint a reakcióra alkalmas porózus felület nagyságának tudható be. Ezt igazolják az általunk használt porlasztott fémelektródok, melyek fényérzékenysége kezdetben kicsiny és csak többszöri „formálás” által (meg-

világítás, elsötétítés) fokozható. Ezzel szemben ozonnal oxidált porlasztott réteg igen fényérzékeny, de (ez már nem tartozik szorosan véve a kísérlet lényegéhez) kis tömege miatt két-három kísérlet elteltével tönkre megy és nem ad a kivezetéssel kontaktust.

Az elektrolitban lefolyó jelenségek kutatására kísérleti berendezésünket még ki kell egészítenünk olyan irányban, hogy az ionos vezetésnek, vagy a diffúziós áramoknak a jelenlétét egymástól függetlenül ki lehessen mutatni.

## VI. Összefoglalás.

1. Egyszerű felépítésű fényérzékeny galván elemeket készítettünk: (fém | dest. víz | fém, fémoxid | dest. víz | fémoxid):
2. Kimutattuk, hogy a tiszta fémek éppen úgy fényérzékenyek mint a fémoxidok.
3. A fényérzékenység függ a felület készítése módja által meghatározott fizikai állapotától (porlasztott és elektrolitikusan előállított rétegek) de független hidrogén, nitrogén, oxigén, durranógáz és levegőnek az elektroliton való átbuborékoltatásától.
4. A fény okozta változás csak a megvilágított elektródon játszódik le (segédelektrodos mérő módszer) és addig, míg a cella áramot nem termel, a sötétben tartott elektród változatlan marad.
5. A fény okozta változás kémiai természetű.
6. Némely fémnél a fény hatására keletkező hidroxidok, vagy oxidok oldhatósági viszonyai miatt elméletileg sem lehet megfordítható folyamat. (Fémoxid elektródok már természetüknél fogva a sötétben is oldódnak, ezért az elektrolitban a kation koncentráció elég hosszú kísérletezésnél az oldhatóság határáig növekedhetik.)
7. A fotoáramra Ohm törvénye érvényes.

\*

Munkánk a kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában a Természettudományi Kutató Alap támogatásával, *Szarvasy* tanár úr vezetése alatt készült, akinek ez úton óhajtunk hálás köszönetet mondani értékes tanácsaiért, melyekkel az itt közölt vizsgálatok végzésénél bennünket előre segített.

### Lichtelektrische Studien an Metall-, Metalloxyd Elektroden in dest. Wasser und verdünnten Lösungen.

In geeignet konstruierten Photozellen (Abb. 1. u. 2.) wurde das photoelektrische Verhalten von Silber-, Kupfer-, Silberoxyd- und Kupferoxyd Elektroden studiert. Als Elektrolyt verwendeten wir destilliertes Wasser und verdünnte Lösungen. Der Elektrolyt wurde entweder unter Vakuum gehalten (gesättigte Wasserdampf-atmosphäre) oder mit verschiedenen Gasen durchströmt.

Bei äusserst reinen Metallen, die genügend kompakt sind, (durch Katodenzerstäubung hergestellte Elektrode) ist die Lichtempfindlichkeit 0.1—1 Millivolt, bei übrigen Metallelektroden liegt sie in der Grössenordnung 10 MV; Elektroden, mit oxydierter Oberfläche, zeigen Empfindlichkeit zwischen 20—200 MV, ohne Rücksicht darauf, ob wir als Elektrolyt dest. Wasser oder stark verdünnte Lösungen benützen.

Die durchgeleiteten Gase: H-, N-, O-, stören den Photoeffekt nicht.



*Wir haben festgestellt, das in der Photozelle, (ohne Stromentnahme betrachtet, also statischer Zustand) sich die Veränderung nur auf die belichtete Elektrode und auf deren Umgebung isoliert, die unbelichtete Elektrode bleibt unverändert.*

Der Vorgang auf der belichteten Elektrode ist eine durch das Licht hervorgerufene chemische Veränderung, die zwischen der belichteten Elektrode, und Elektrolyt vorgeht. Sie ist nicht reversibel, weil durch die Lichtwirkung entstehenden Produkte zum Teile im Elektrolyt löslich sind.

Im Dunkeln nähert sich das veränderte Elektrodenpotential ihrem Ausgangswerte, da die durch die Lichtwirkung gebildeten und auf das Elektrodenmaterial haftenden Produkte den Prozess als Lokalelemente in entgegengesetzte Richtung führen.

Wenn die Photozelle durch Stromabgabe belastet ist, leiden die Verhältnisse manche Veränderungen die noch weiter studiert werden sollen. Bei genügend gross gewähltem äusseren Widerstand ist die Proportionalität zwischen denen und der zugehörigen Stromstärke im Sinne des Ohm-schen Gesetzes festgestellt. (Elektrolyt: sehr stark verdünnte Lösung.)

## Chloracetylezett phenolok és phenolalkoholok újabb származékai.

Lakner Antal-tól.

A kétértékű phenolok aminosav-estereinek előállításánál *Abderhalden* és tanítványai azt tapasztalták, hogy a chloracetyl származékból alkoholos ammoniával nem kapták meg a megfelelő glycolcol estert. Minden kísérlet meddő maradt, mert az ammonia még a absolut alkoholos közegben is elszappanosítólag hatott a kiindulási vegyületre és a végtermék a tiszta phenol mellett chloracetamid volt.<sup>1</sup> Ezen előre nem várt eredmény bekövetkezésének okát abban láthatjuk, hogy a kétértékű phenolok ester kötése sokkal lazább, mint azon halogéné, amely a megfelelő savgyökbe van elhelyezve. Az *Abderhalden*-féle kísérletek megismétlésénél kitűnt, hogy a phenolok chloracetylestere és az alkoholos ammonia elegyítése, ha azt egyszerre adjuk hozzá, akár főlöslégekben akár pedig stöchiometriai arányban mindig tetemes hőtermeléssel jár az elszappanosodás rögtön megkezdődik és 3—5 perc alatt teljesen befejeződik. Részletekben való összeöntéskor és alacsonyabb hőmérsékleten alig vehető észre változás az alkoholos ammonia teljes mennyiségének a hozzáadása után azonban a melegedés folyton fokozódik, majd amikor a 37—40 C°-nyi hőmérsékletet eléri, az elszappanosodás azonnal lefolyik. A részletekben való hozzáadagolás ezek szerint eredményre nem vezet még akkor sem ha alacsonyabb hőmérsékleten dolgozunk. Miután a halogénezett zsírsavak halogénjei közül a jód a legmozgékonyabb, feltételezhető volt, hogy azon esetben ha ennek a kötése lazább, mint az ester kötés sikerülni fog a jódot az amidcsoporttal kicserélni. A kísérlet tárgyát képező kétértékű phenolok jódacetyl-estere eddig nem volt előállítva. Egyszerűség kedvéért az előállításnál először a kétértékű phenol chloracetylestereét használtam fel oly módon, hogy acetonos közegben nátriumjodiddal forralva, a

<sup>1</sup> Zbl. 1910, 1357. Zeitschr. phis. 69, 69, 77.

chlort jóddal kicseréltem. A cserebomlás majdnem quantitativ folyik le. A jódacetylésternek az alkoholos ammoniával való kezelése azonban ismét eredménytelen maradt és a várt kicserélődés helyett a reakció ismét olyan értelemben folyt le, mint a chloracetyléster esetében.

Az ester-kötés labilis voltára jellemző, hogy az ezen helyen történő felszakadás bekövetkezik más gyökkel való kicserélés esetén is. Ha a chlor vagy jódacetylszármazékot ezüstnitrittel hozzuk reakcióba, eltekintve attól a körülménytől, hogy a nitroecetsav estere így úgysem volna előállítható, akkor 96 C°-on igen heves reakció közben a megfelelő dinitro származék és a halogenecetsav ezüstója keletkezik, ha szabad általánosítani a kísérletképen végzett hydrochinonchloracetyléster adta eredményből. Ugyan így folyik le a reakció az esetben is, ha az ezüstnitrítet pyridinben oldva csepegtetjük a halogén-acetyl származékához. Ha a hőmérséklet alatta van a kritikus 95—96 C°-nak, akkor még hosszabb ideig rázva sem észlelhető reakció, noha várható, hogy az ezüstnitrítnek reakcióba lépése hamarabb bekövetkezik mivel pyridin jelenléte a halogént mozgékonyabbá teszi. Ehhez hasonló viselkedést tapasztalhatunk az ezüstcyaniddal való reakciónál is, azonban a keletkező végtermékek ez időszert még identifikálatlanok.

További kísérletek során kitűnt, hogy ezen labilis kötés lazaságának mégis van határa amennyiben harmadrendű amionokkal a megfelelő addíciós vegyület állítható elő az ester-kötés megbolygatása nélkül. Teljesen abszolút közegben, a nedvesség minden nyomának gondos kizárása mellett a chloracetylhydrochinon dimethylanilinnal a dimethylanilinchloracetylhydrochinon kettősvegyületet  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$   $[\text{ClCH}_2\text{CO-O-}]_2\text{C}_6\text{H}_4]$  adja igen jó kitermeléssel. Valószínű, hogy másodrendű amionokkal szintén elvégezhető a fenti reakció.

Talán sokkal fontosabb és gyakorlatilag is értékesebb tagokhoz jutunk az aromás alkoholoknak a fentiek szerinti esterifikálása által. A benzylalkohol esterét már régebben előállították bizonyosságául annak, hogy az előállításnak nem voltak különösebb akadályai. Az ezen vegyület csoportoknál erősen kifejezésre jutó alkoholkarakter következményének tulajdoníthatjuk ezen körülményt. A nyert termékek is sokban hasonlítanak az alifás, de magasabb szénatomú alkoholok estereihez és csak igen kevés tulajdonságaikból vehető ki a bennök lévő aromás mag jelenléte. Gyakorlatilag is fontos tagot kapunk a phenylaethylalkohol és phenylpropylalkohol glycolcol-esterében. Mind a kettő igen kellemes enyhe rozsa illatú vegyület. Illatát azonban valószínűleg a nedvesség behatására beálló gyenge hydrolysisnek köszönheti, mert frissen és egész tiszta állapotban igen gyenge illatú s inkább szagtalannak volna minősíthető. Ellentmond a fentebbi feltevésnek az, hogy illata nem egészen azonos a kiindulási aromás alkohol szagával. A chloracetylésternek alkoholos ammoniával való cserebomlása, szoba hőmérsékleten már lefolyik. Magasabb hőmérséklet erre nem alkalmas, mert már a reakcióhő kiküszöbölése esetén is bomlás lép fel, szabad alkohol és a glycolcol ammoniumsójának keletkezése mellett. Magasabb ammonia koncentrációnál abszolút közegben a szabadabbá váló aromás alkohol ammoniával való reakciója is fellép, mint mellékreakció.

Az itt előforduló praeparatumok nyers anyagainak adatai noha már ismeretesek voltak — értve ezek alatt a chloracetylesterek adatait az irodalomban megadott adatokkal elég hiányos ismeretet nyújtottak a további feldolgozásukat illetőleg. Tanácsosnak látszott tehát az előállításnál az eddigi módszertől eltérni. A három kétértékű phenol, a pyrocatechin, resorcin és hydrochinon chloracetylésterét *Abderhalden* és tanítványai állították elő a fenti három phenol nátriumsóján keresztül. Hogy a keletkező estereknek eddig nem ismert tulajdonságait is felderítsem a választott phenolok megolvasztásával és a chloracetylchlorid hozzácsepegtetésével állítottam elő igen egyszerűnek mondható módon a megfelelő estert.

A jódacetyléster a már kész chloracetylésterből nátriumjoddal acetons közegben igen könnyen volt előállítható (Knoll u. Co. DRP. 230172). Az így kapott vegyületek az irodalomban teljesen ismeretlenek. A legegyszerűbb kétértékű phenol chloracetylésterének újabb állandóit a következőknek találtam:

Chloracetyléster	Nyomás Hg m/m	Forrpont	Olv. pont
Pyrocatechin	10 m/m	185—186 C	56 C
Resorcin	5 „	191—192 „	76 C
Hidrochinon	— —	— —	126 C

### Kísérleti rész.

#### Pyrocatechinjódacetyléster. 1—2, $C_6H_4-(O-CO-CH_2J)_2$

2.6 g chloracetylpyrocatechint és 3 g nátriumjodidot  $25\text{ cm}^3$  acetonban oldunk és egy félóráig vízfürdőn visszafolyó hűtővel forraljuk. Kihülés után hideg vízzel felhígítjuk. A keletkezett nátriumchlorid feloldódik és a jódacetylvegyület olajos cseppekben kiválik. Jól kimosva szárítjuk és alkoholból kikristályosítjuk. Olv. p.  $48-49\text{ C}^\circ$ . 0.2226 g anyag adott 0.2328 g ezüstjodidot =  $56.53\%$  Jód.

#### Resorcinjódacetyléster. 1, 3, $C_6H_4-(O-CO-CH_2J)_2$

2.6 g chloracetylresorcint és 3 g nátriumjodidot  $25\text{ cm}^3$  acetonban feloldunk és mint előbb, ugyanúgy kezeljük. A kiszárított nyers terméket célszerűbb methylalkoholból kikristályosítani. Színtelen tüket kapunk, melyek később lassan megvörösznek. Olv. p.  $59-60\text{ C}^\circ$ . 0.2367 g anyag adott 0.2469 g ezüstjodidot =  $56.38\%$  Jód.

#### Hidrochinonjódacetyléster. 1, 4, $C_6H_4-(O-CO-CH_2J)_2$

2.6 g chloracetylhydrochinont és 3 g nátriumjodidot  $25\text{ cm}^3$  acetonban oldunk és forralunk mint fent. A nyers jódvegyület víz hozzáadását után azonnal megdermed. Leszívva és kimosva megszáritjuk és methylalkoholból kikristályosítjuk. Olv. p.  $112-113\text{ C}^\circ$ . 0.1436 g anyag adott 0.1502 g ezüstjodidot =  $56.54\%$  Jód.

### Reakció alkoholos ammoniával.

10 g chloracetylestert üveg dugós hengerüvegbe lemérve fölösleges mennyiségű szárított ammoniagázzal telített absolut alkoholban oldunk. Az ester rövid rázogatas után feloldódik, miközben megbarnul és erősen felmelegszik. Félórai állás után, nedvesség kizárása mellett az alkoholt ledesztilláljuk és a visszamaradó olajat vákuumban beszárítjuk. A nyert kristályos anyag szűrkeszínű, vízben és alkoholban jól oldódik. Oldata meglúgosítva, majd salétromsavval megsavanyítva, ezüstnitráttal igen gyengén opalizál, csapadékot azonban nem ad. Vaschloriddal barnás színeződést kapunk, mely szabad hydrochinonra mutat. A kristályok szűrőn aetherrel kimosva, vízben oldva és kristályosítva 115—117 C°-on olvadnak. Kálilúggal melegítve erős ammoniaszag észlelhető. 0.1466 g anyag adott 0.2248 g AgCl-ot. 0.1648 g anyag adott 0.2524 g AgCl-ot. Ez megfglel 37.93, illetve 37.88% Cl-nak, tehát a kapott termék chloracetamid.

A leszűrt aetheres oldatot bepárolva, a maradékot aetherben oldjuk, csontszélen megszűrve kristályosítjuk. A nyert kristályok olvadáspontja 168—169 C°. A nyert vegyület hydrochinon.

Ha az ammoniával telített absolut alkoholból annyit adunk hozzá, hogy ammoniatartalma aequivalens legyen a vegyület chlortartalmával és alacsony hőmérsékleten állani hagyjuk, az eredmény ugyanaz. Ez azt bizonyítja, hogy a vegyület ammonia hatására alacsony hőmérsékleten is elszappanosodik még a kísérleti körülmények változtatásával is. Kicsinyben végezve natriumamiddal ugyanúgy reagál, jeléül annak, hogy az ester kötés sokkal gyengébb, mint bármelyik halogéné.

### Reakció ezüstnitrittel.

26 g chloracetylhydrochinonestert 30 g AgNO<sub>3</sub>-el eldörzsölünk és lombikban vízfürdőre helyezzük. Amint a keverék a 96 C°-ot eléri, igen heves reakció lép fel, kevés nitrozus gőz keletkezésével. A reakcióterméket benzollal extrahálva és besűrítve sárgás tűk válnak ki. Leszűrve és újra oldva, kevés csontszélen szűrve újra kristályosítjuk, amikor szintelen tűket kapunk. Oladási pontja 171 C°.

0.1244 g anyag 732.7 m/m nyomás alatt 21 C°-on adott 18.7 cm<sup>3</sup> N = 16.40% N. Számított érték dinitrohydrochinonban: 16.73% N.

A benzollal kiextrahált reakciókeveréket ezután desztillált vízben gyenge melegítéssel oldjuk és szűrjük. A vizes oldatot bepárolgatjuk és kristályosítjuk. A vizes oldat hosszabb állás után opalizál. Sósavval megsavanyítva bőséges ezüstchlorid válik le.

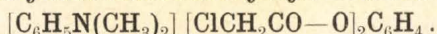
0.2246 g anyag ad 0.1594 g AgCl-ot = 53.41% Ag.

A leszűrt oldat kálilúggal meglúgosítva és melegítve HNO<sub>3</sub>-al való megsavanyítás után ezüstnitráttal még ad csapadékot. A nyert vegyület tehát az első esetben p-dinitrobenzol és monochloreetsavas ezüst.

Ugyanilyen eredményt érünk el jódacetylhydrochinonnal, noha a jód sokkal mozgékonyabb a chlornál. Evégből 4—4 g jódacetylhydrochinont absolut acetonban oldunk és azután 1.6 g finom

porrátört ezüstnitrítel elegyítjük. 4—6 cm<sup>3</sup> pyridin hozzáadása után vízfürdön egy órahosszáig élénken forraljuk. Leszűrve, a szűrletnek vízzel való felhígítása után tejszerű csapadék keletkezik, melyből lassan, különösen hűtőkeverékben fehér kristályos csapadék ülepedik le. Leszűrve és szárítva szintelen tűkből álló termék ismét 171 C<sup>0</sup> olvadáspontú p-dinitrobenzol

### Dimethylanilinchloracetylhydrochinonester.



1 mol hydrochinonestert és 2 mol dimethylanilint acetóban oldunk. Hosszabb állás után kelvirágszerű kristályok válnak ki. Ugyancsak így képződik a chloracetylésterből és dimethylanilinből oldószer nélkül is. A fölösleges dimethylanilint alkohollal eltávolítjuk és a kristályokat forró alkoholból kikristályosítjuk. Olvadási pontja 152—153 C<sup>0</sup>. 156—157 C<sup>0</sup>-on bomlik és dimethylanilin távozik el.

### Phenylaethylalkoholglycocolester C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

20 g chloracetylphenylaethylalkoholt feloldunk hűtés mellett ammoniával telített abs. alkoholban és ezután hűvös helyre állítjuk, 4—5 óra múlva gyöngyházfényű kristályok keletkeznek. Egy éjjelen át állani hagyjuk, ezután a kristályokat leszivatjuk és 0<sup>0</sup>-ú alkohollal jól kimossuk. Utána mégegyszer jeges vízzel kimosva a kristályokat megszáritjuk. A kristályok olvadáspontja 115 C<sup>0</sup>. Kitermelés 85—96%. 0.266 g anyag 733 mm nyomás alatt 20 C<sup>0</sup>-on adott 8.92 cm<sup>3</sup> nitrogént.

Talált érték: 7.71% N. Számított érték: 7.73% N.

### Phenylpropylalkoholglycocolester. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

Az előállításnál ugyanúgy járunk el, mint a phenylaethylalkoholglycocolesternél. A nyert termék szintén lemezes kristályokból áll. Olvadási pontja 105 C<sup>0</sup>. Kitermelés 95—96%.

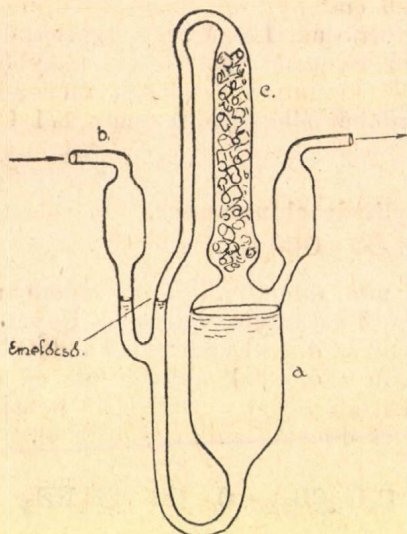
0.1463 g anyag 735 mm nyomás alatt 24 C<sup>0</sup>-on adott 9.71 cm<sup>3</sup> nitrogént.

Talált érték: 7.15% N. Számított érték: 7.17% N.

## Új laboratóriumi gázmosó-készülék.

*Veress Zoltán-tól.*

Hosszabb ideig tartó laboratóriumi kísérleteknél gyakran nehéz feladat az áramló gázokat abszorbeáló folyadékokkal megtisztítani. Ha mosópalackot használunk és sok folyadékot helyezünk bele, csökkentjük a gáz sebességét, illetve növeljük a nyomást; ha pedig kevés folyadékot gyöngyöztetjük át a gázt, elégtelen mosóhatást érünk el és a folyadék kicserélése is szükségessé válik rövid idő múlva. Mosótornyoknál a folyadékot üveggyöngyön vagy üveggyapoton osztjuk



toronyban önműködően változtatjuk a folyadékot és ezért a készülék felügyeletet nem igényel.

A mosandó gázt *b*-nél vezetjük be a készülékbe. Az *y* alakú emelőcsőben levő folyadékmennyiséget a gáz maga előtt tolja és az üvegyapottal vagy üvegyönggyel töltött *c* mosótoronyba cseppenti. Ugyanekkor újabb folyadékmennyiség megy át *a*-ból az emelőcsőbe és a folyamat megismétlődik. A *c*-be cseppenő folyadék az üvegyapoton vagy üvegyönggyön eloszlik és lassan viaszszívárog az *a* edénybe.

A folyadék tehát már akkor mosóhatást fejt ki, amikor az emelőcsőben mozgatható dugó módjára halad a gázárammal és a cső felületét megnedvesítve, a gázt mintegy előtisztítja. A végleges tisztítást a *c* mosótoronyban érjük el, amelyen a készülék egész folyadékmennyisége önműködőleg halad át.

Ha a gázáram sebessége igen nagy, a mosóhatás megszűnik. Erre akként leszünk figyelmesek, hogy az *a* edényből nem jut folyadék az emelőcsőbe s ezáltal a mosófolyadék ütemes körforgása megszűnik. Normális készüléknél a legnagyobb gázsebesség 30—35 liter óránként. Ha nagyobb sebességgel áramló gázt akarunk mosni, olyan készüléket kell alkalmaznunk, amelynél két vagy több emelőcsővön át vezetjük a gázt. Az emelőcső átmérője növelésének a mosófolyadék cseppképző tulajdonsága szab határt.

Nagyon kényelmes és megbízható munkát biztosít az új gázmosó-készülék pl. a katalitikus gázreakciónál, amelyeknél több napon át kell tiszta gázáramot valamely készüléken át bocsájtanunk. Hasonlóan jól alkalmazható az új készülék analitikai égetésnél és a redukciós műveleteknél, amelyeknél hosszú időn át van szükségünk tisztított oxigénre vagy hidrogénre.

<sup>1</sup> A készüléket Huber Sándor üvegtechnikus (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.) gyártja.

el és ezáltal nagy érintkezési felületet érünk el anélkül, hogy a gázáram sebességét csökkentenők, illetve nyomását növelnők. Utóbbi esetben viszont az a nehézség, hogy a mosófolyadék csepegését szabályoznunk kell s ezért a készüléket hosszabb ideig nem hagyhatjuk felügyelet nélkül.

Az ábra szerint készített új gázmosó készüléknél<sup>1</sup> a felsorolt hátrányok nincsenek meg. A készülék egyik előnye, hogy az *a* edény nagyságának megválasztása szerint tetszésszerűen folyadékmennyiséggel érintkeztethetjük az áramló gázt, anélkül, hogy néhány centiméter vizoszlop-ellenállásnál nagyobb helyezzünk a gázáram útjába. Másik előnye pedig az, hogy a mosó-

### Neuer Reinigungsapparat für Gase.

Der in der Figur abgebildete kleine Apparat vereinigt die guten Eigenschaften der Waschflasche und des Absorptionsturmes. Das strömende Gas nimmt aus dem Behälter *a* immer frische Flüssigkeit durch das Steigrohr in den Turm *c*, wodurch die Reinigung sehr effektiv ist und automatisch vor sich geht.

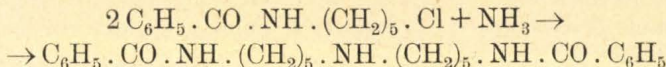
## Több értékű aminokról és kéntartalmú diaminokról.\*

Földi Zoltán-tól.

A  $H_2N.R.NH.R'.NH_2$  és  $H_2N.R.NH.R'.NH.R''.NH_2$  képletekkel kifejezett tri- és tetraminok közül alig egynéhány ismeretes, holott láncszerű szerkezetük folytán figyelmet érdemelnének. Ezen aminoknál alkylenek és bázikus nitrogénatomok váltakozva láncolódhatnak egymáshoz és így szerkezetük bizonyos tekintetben a polypeptidekéhez hasonlít. Az  $.R.NH.$  építőelem sokszorozódásából felépült molekuláktól kémiai vonatkozásban, de főleg physiológiai hatás szempontjából figyelemreméltó tulajdonságok várhatók. Valóban eme polyaminok, különösen a nagyobb molekulájúak, erős physiológiai hatással rendelkeznek, amely hasonlónak teszi őket az alkaloidákhoz s minthogy emellett az alkaloidák kémiai tulajdonságait is mutatják, ezen polyaminok tisztán alifatikus elemekből felépített alkaloidáknak tekinthetők.

A láncszerű triaminok csoportját eddig csak a régen ismert di-aethylen-triamin,<sup>1</sup>  $H_2N.(CH_2)_2.NH.(CH_2)_2.NH_2$  és a néhány éve szintetizált spermidin,<sup>2</sup>  $H_2N.(CH_2)_3.NH.(CH_2)_4.NH_2$  képviselte az irodalomban, míg a di-pentamethylen-triamin,  $H_2N.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5.NH_2$  ez ideig csak methylált származékaiban<sup>3</sup> volt ismeretes. A tetraminok közül a tri-aethylen-tetramin,<sup>1</sup>  $H_3N.(CH_2)_2.NH.(CH_2)_2.NH.(CH_2)_2.NH_2$  és a spermin,<sup>4</sup>  $H_2N.(CH_2)_3.NH.(CH_2)_4.NH.(CH_2)_3.NH_2$  ismeretesek.

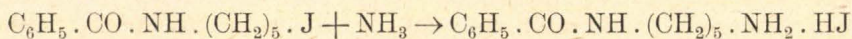
A di-pentamethylen-triamin előállítását J. v. Braun kerekén két évtizeddel ezelőtt már megkísérelte és bár három különböző szintézissel<sup>3</sup> is megpróbálkozott, mindhárom eredménytelen maradt. Pedig éppen az egyik szintézis volt az, melynek segítségével a szóbanforgó triamint — minden nehézség nélkül — előállítanom sikerült. Míg Braun az  $\omega$ -jódamylbenzamid és alkoholos ammonia egymásra hatásánál csak kellemetlen tulajdonságú, nem kristályosodó termékeket nyer, addig  $\omega$ -chloramyl-benzamidből alkoholos ammoniával kielégítő termeléssel képződik a triamin di-benzoyl származéka, amely a reakciókeverékből, mint nehezen oldható chlorhydrat, kikristályosodik:



Maga a szabad di-benzyl bázis jól kristályosodó anyag, melyben a középső imido-csoport bázikus jellege erősen le van tompítva, bár eme imido-csoport benzoylálható, a nyert tribenzoyl-vegyület nem kristályosodik. A dibenzoyl-bázis pikrátja is hasonlóképen olajos.

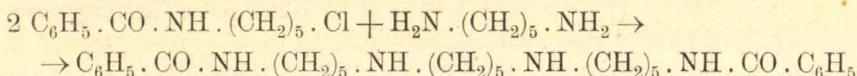
\* Szerző előadta a kémiai szakosztály 1929. évi február hó 26-án tartott ülésén.

Miután  $\omega$  chloramyl-benzamidból a di-benzoyl-triamin ily feltűnő könnyen nyerhető, amely eredmény a *Braun*-féle kísérleteknek ellentmondani látszik, megismételtem a *Braun*-féle kísérletet is.  $\omega$ -jódamyl-benzamid és alkoholos ammonia egymásra hatásánál valóban igen kevésbé örvendetes tulajdonságú, nem kristályosodó termékek keletkeznek, melyek látszólag sem aetherben, sem vízben nem oldódnak. Ha azonban a szárazra párolt reakciókeveréket butylkoholban feloldjuk és az oldatot vízzel ismételten összerázva kioldjuk a vízben ammoniumjodid mellett nehezen oldható jódhydrátok oldódnak, melyek bepárlása után fehér sötömeggként maradnak vissza. Az ammoniumjodid eltávolítása után visszamaradt termék mono-benzoylcadaverin-jódhydrát, mely a következő képlet szerint képződik:



A di-benzoyl-triamin-chlorhydrátjából tömény sósavval való főzéssel a két benzoyl-csoport könnyen lehasítható, miáltal a triamin sósavas sóját nyerjük. Az ebből felszabadított bázis sűrű olaj, mely vízben pompásan oldódik, aetherben oldhatatlan. Vákuumban jól desztillálható. Szaga igen gyengén bázikus. Erős háromsavú bázis. Pikrinsavval nehezen oldható ti-pikrátot létesít.

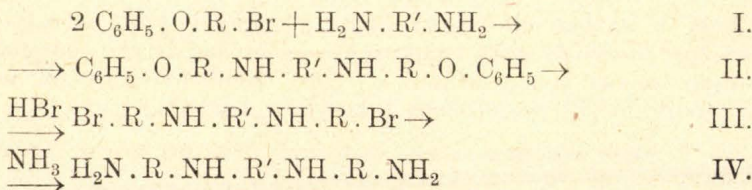
Amilyen jó szolgálatot tett az  $\omega$ -chloramyl-benzamid a triamin felépítésénél, époly jól volt alkalmazható a tri-pentamethylen-tetramin felépítésénél is. Pentamethylen-diaminnal alkoholos oldatban forralva, a dibenzoyl-tetramin sósavas só alakjában kristályosodik ki:



Teljesen hasonló vegyfolyamatot használt *Braun*<sup>5</sup> egy szintén láncszerű, bár részben heterocyklusos tetramin, a di-( $\omega$ -aminoamil)-piperezin előállítására és *Wrede*<sup>4</sup> is teljesen azonos módon szintetizálta,  $\gamma$ -jódpropyl-phthalimidből kiindulva, a spermin nevű tetramint.

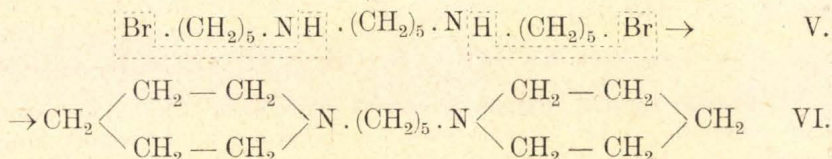
A fenti képlet szerint nyert dibenzoyl-tetramin jól kristályosodó, kétértékű bázis, mely ásványi savakkal vízben meglehetősen nehezen oldható sókat létesít. Pikrinsavval jól definiált di-pikrátot képez. Tömény sósavval a benzoylcsoportok könnyen eltávolíthatók vízben igen jól oldódó tetra-chlorhydrát keletkezése közben. A szabad bázis szagtalan, vízben könnyen, aetherben alig oldható, kristályos test, mely pikrinsavval igen nehezen oldható tetra-pikrátot ad.

Ezen tetramint a fentebb ismertetett módon kívül egy másik úton is szintetizáltam. Azon utat követtem, melyet *Dudley*<sup>4</sup> a spermin szintézisének eredményével használt s amely a következő reakció-sorozatból áll:



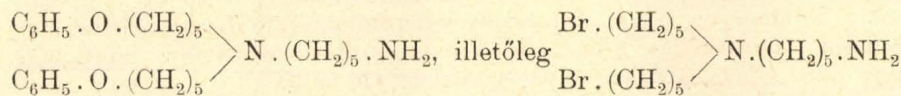


Míg azonban eme út utolsó szakasza Dudley szintézisénel, ahol  $R = (\text{CH}_2)_3$  és  $R'$  pedig  $(\text{CH}_2)_4$ -gyel volt azonos, különösebb nehézség nélkül volt megvalósítható, addig az én esetemben, amikor is  $R$  és  $R'$  pentamethylent jelentenek, zavaró körülmény lépett fel, amely abban nyilvánult, hogy a bromtartalmú diaminból alkoholos ammonia hatására gyűrű-záródás következtében nem tetramin, hanem egy bicyklikus diamin keletkezett:



Az ily módon nyert vegyület a N, N'-pentamethylen-di-piperidin. Fenti, nem kívánt vegyfolyamat bekövetkezésével ezen vegyület egy újabb módon vált hozzáférhetővé. A természetesnek látszó szintézis pentamethylenbromidból és piperidinből ugyanis egy quaternár sóhoz, a bis-piperidonium-bromidhoz,  $(\text{CH}_2)_5 : \text{N}(\text{Br}) : (\text{CH}_2)_5$ , vezet és csak néhány évvel ezelőtt sikerült Braun-nak<sup>6</sup> a bis-piperidoniumbromidnak piperidinnel való felhasításával a pentamethylen-di-piperidinhez jutnia.

A fentebbi kétoldali gyűrűzárulás azonban igen hasznos volt abból a szempontból, hogy a V. jelzésű brómtartalmú diamin szerkezetére nézve kétségtelen bizonyítékot szolgáltatott. A II. és III. jelzésű aminok ugyanis, előállításuk alapján, lineáris szerkezet helyett a következő elágazó szerkezettel is bírhatnának:



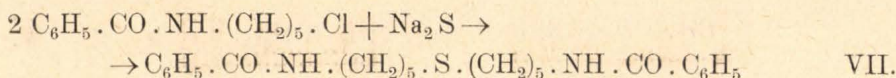
mely esetben azonban kétszeres gyűrűzáródás nem következhetett volna be, hanem csak egyszerű gyűrűzáródás. Az V. jelzésű brómtartalmú diamin lineáris szerkezete ezek szerint kétségtelen.

A dipiperidyl származéknak a képződését úgy sikerült megakadályoznom, hogy az V. jelzésű bromtartalmú diamin imido-csoportját benzolsulfonnyaláltam, miáltal a fenti mellékreakcióban bekövetkeztében felelős mozgékony imino hidrogén atomok eltávolítottak. Az így nyert di-benzolsulfonnyal-vegyület már most minden különösebb nehézség nélkül volt reakcióba hozható alkoholos ammóniával, amikor is a kívánt tetramin dibenzolsulfonnyal-származéka keletkezett. A két benzolsulfo-csoport eltávolítása sósavval könnyen sikerült. Az ilyen úton nyert tetramin tulajdonságaiban megegyezett a chloramylbenzamidral pentamethylendiaminból nyert tetraminnal.

### Kéntartalmú diaminok.

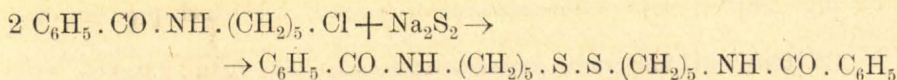
Az egyszerű thioaetherek diamino származékait első ízben Gabriel,<sup>7</sup> majd Lehmann<sup>8</sup> állították elő oly módon, hogy halogén-alkyl-phtalimidet hoztak alkalisulhydrattal reakcióba. Eme vegyfolya-

matnál a thioether-diaminok, diphtalyl-származék alakjában, csak mint nem kívánatos melléktermékek keletkeznek. A hivatkozott szerzőknek nem sikerült halogenalkyl-phtalimidből és alkalisulfidból thioether-diamin származékot nyerni. Annál feltűnőbb, hogy  $\omega$ -chloramyl-benzamid és nátriumsulfid alkoholos oldatban forralva úgyszólván quantitativ termeléssel adják a megfelelő kéntartalmú diamin származékot:



Az ily módon nyert dibenzoyl származék alkáliakkal szemben igen ellenálló, míg tömény sósavval a két benzoyl csoport könnyen lehasítható. Maga a szabad amin erősen bázikus szagú olaj, mely vákuumban állandó hőmérsékletnél forr. Aetherben jól oldódik. A levegőből szénsavat sziv. Az óraüvegre szabadon kitett olajos bázis néhány óra alatt a carbonát hófehér kristálytömegévé alakul.

$\omega$ -chloramyl-benzamid és nátriumdisulfid egymásra hatásánál a VII. reakciónak teljesen megfelelő módon disulfid-diamin származék keletkezik a következő képlet szerint:



Eme vegyfolyamat szintén igen kielégítő termeléssel játszódik le. A nyert dibenzoyl-vegyület sósavval elbontható. Minthogy azonban a disulfid-diamin még sói alakjában is érzékeny, a sósavval való elbontást lehetőleg alacsony hőmérsékleten kell végezni. Maga a szabad amin kellemetlen szagú olaj, amely vákuumban való desztillálásnál már bomlik. Közönséges hőmérsékleten is annyira érzékeny, hogy már egy napi állás alatt kén kiválás közben elbomlik.

Az előzőekben említett polyaminoknak és kéntartalmú diaminoknak különböző származékait állítottam elő, melyek közül ez alkalommal csak a guanidin származékokat ismertetem. A kéntartalmú diaminok, valamint a pentamethylen-triamin, thiocarbidaether-bromhydrattal minden különösebb nehézség nélkül adnak di-guanidin származékokat, viszont a pentamethylen tetramin teljesen hasonló kezelés mellett majdnem kizárólag csak mono-guanidin származékot ad. A tetraminnak eme különös viselkedése olyan térbeli akadályozásra mutat, melynek természete egyelőre nem állapítható meg. Hogy a guanidin származékok keletkezésének térbeli akadályozására vonatkozólag további adatokkal rendelkezsem, megkíséreltem a di-isoamyl-aethylendiaminból, valamint a di-isoamyl-trimethylen-diaminból cyanamiddal, továbbá thiocarbidaether-bromhydrattal diguanidin származékokat előállítani. Míg a trimethylen-diamin származékból még a thiocarbidaether-bromhydrát nagy fölöslege dacára is csak mono-guanidin származék keletkezik, addig az aethylendiamin származékból egyáltalán nem sikerült guanidin származékot előállítanom.

(Folytatjuk.)

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 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.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

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

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



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 árakon.



**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**

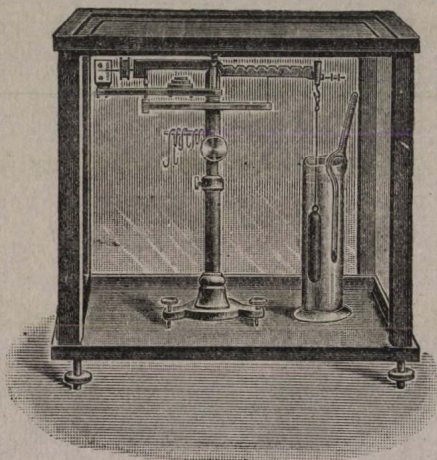


Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.



Készülékek leírása és árajánlatok az  
érelklödök 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!

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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. NOVEMBER

XXXV. ÉVFOLYAM. 11. FÜZET

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Földi Zoltán</i> : Többértékű aminokról és kéntartalmú diaminokról . . .	161
— Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwefelhaltiger Diamine . . . . .	167
<i>Hatos Géza</i> : Chinhydronelektrodos kombináció tömeges vizsgálatokra .	168
<i>Mauthner Nándor</i> : Vizsgálatok a $\gamma$ -resorcylsavról . . . . .	171
— Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorcylsäure . . . . .	176
Könyvismertetés . . . . .	176

### 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 nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

**Minden kézírathoz 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 c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (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 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.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. NOVEMBER

11. FÜZET.

## Többértékű aminokról és kéntartalmú diaminokról.\*

Földi. Zoltán-tól.

### Kísérletek.

#### N, N'-bis-( $\epsilon$ -phenoxy-amyl)-pentamethylendiamin-bromhydrat.

14 g pentamethylendiamint (1 mol) és 67 g  $\epsilon$ -bromamyl-phenyl-aethert (2 mol) 150 cm<sup>3</sup> absolut alkohol oldatában forraltam. Lehűlés után a kívánt bromhydrát kikristályosodik, melyet vizes acetontól átkristályosítunk. Ekkor 275—276°-on olvad. Termelés 22 g. E termék mérsékelten oldódik vízben, alkoholban, még kevésbé acetontban.

4·030 mg anyag: 8·170 mg CO<sub>2</sub>, 2·785 mg H<sub>2</sub>O  
Talált értékek C 55·31, H 7·73  
C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> képletből számított értékek C 55·09, H 7·54

A pikrát nehezen oldódik vízben, könnyebben alkoholban Világos sárga, finom szemcséjű por. Olvadáspontja 162—163°.

#### N, N'-bis-( $\epsilon$ -bromamyl)-pentamethylendiamin-bromhydrat.

22 g bis-(phenoxy-amyl)-pentamethylendiamin-bromhydratot 110 cm<sup>3</sup> 1,72 fajsúlyú vizes bromhydrogénnel bombacsőben vízfürdőben melegítünk. Lehűlés után a lehasadt phenolt kiaetherezzük, a vizes oldatot szárazra pároljuk és a visszamaradt sötömeget alkoholból átkristályosítjuk. A bromhydrát csillogó pikkelyekben kristályosodik, melyek 260—263°-on felfuódnak.

20·490 mg anyag: 27·465 mg AgBr  
C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·2HBr képletből számított érték: Br 56·88  
Talált érték: Br 57·04

A pikrát alkoholban mérsékelten oldódik. Alkoholból fénylő, narancssárga pikkelyekben kristályosodik. Olvadáspontja 162—153°.

#### N, N'-pentamethylen-di-piperidin.

2 g bromamyl-pentamethylendiamin-bromhydratot bombacsőben 40 cm<sup>3</sup> hidegen telített alkoholos ammóniával melegítünk, majd az alkoholt szárazra pároljuk. A maradékot kevés vízben oldjuk és

\* Lásd e folyóirat 10. számát is.

acetonnal kicsapjuk. A di-piperidin származék csillogó tűkben kristályosodik, melyek 237°-on olvadnak. E tűk nagyon könnyen oldhatók vízben és alkoholban.

22·105 mg anyag: 20·560 mg AgBr  
 $C_{15}H_{30}N_2 \cdot 2HBr$  képletből számított érték: Br 39·94  
 Talált érték: Br 39·58

A pikrat nehezen oldható alkoholban, melyből finom, fénylő lándzsákban kristályosodik. Olvadáspontja 193—195°, míg *Braun*<sup>9</sup> a pikrat olvadáspontja gyanánt 185°-ot ad meg.

### N, N'-bis-( $\epsilon$ -aminoamyl)-pentamethylendiamin.

8·2 g bis-( $\epsilon$ -brom-amyl)-pentamethylendiamin-bromhydratot 10 cm<sup>3</sup> vízben oldtam, 5·2 g benzolsulfochloridot 100 cm<sup>3</sup> aether oldatában hozzáöntöttem és 30 cm<sup>3</sup> kétszernormál nátronlúgot adagoltam hozzá. Félórai rázás után az aetheres réteget elválasztottam és szárazra bepároltam. A bromamyl-pentamethylendiamin dibenzolsulfonyl-származéka színtelen olaj gyanánt marad vissza, mely hosszabb állás után kristályosodik. Eme terméket minden további tisztítás nélkül alkoholos ammoniában oldottam és ezen oldatot csöbe zárva vízfürdőn melegítettem. Ezután az alkoholt elpárologtattam, a maradékot vízben oldottam, a vizes oldatot kiaethereztem. A vizes oldat beszárításával a nyers dibenzolsulfonyl-tetramin-bromhydrát marad vissza. Ezt a benzolsulfo-csoportok eltávolítása végett füstölgő bromhydrogennel csöben vízfürdőn melegítjük. Ezután a kiváló olajat kiaetherezzük és a vizes réteget beszárítjuk. Minthogy a visszamaradt szirup nem kristályosodik, azt vízben oldjuk és pikrinsavval kicsapjuk. 12 g pikrát kristályosodik ki, mely ötszázszoros vízből átkristályosítva 195—196°-on olvad.

4·595 mg anyag: 6·675 mg CO<sub>2</sub>, 1·725 mg H<sub>2</sub>O.  
 3·355 mg anyag: 0·558 cm<sup>3</sup> N (17°, 719 m/m).  
 $C_{39}H_{48}O_{28}N_{16}$  képletből számított érték: C 39·38, H 4·07, N 18·86.  
 Talált érték: C 39·63, H 4·20, N 18·52.

### N, N'-bis-( $\epsilon$ -benzoylamino-amyl)-pentamethylendiamin-chlorhydrat.

72 g  $\epsilon$ -chloramyl-benzanidot és 15 g pentamethylendiamint 100 cm<sup>3</sup> abs. alkohol oldatában 5 órán át forralunk. Lehűlésre a dibenzoyl-tetramin chlorhydratja kristályosodik ki. Súlya 30 g. Vízből való átkristályosítás után olvadáspontja 252—254°. Mérsékeltén oldódik vízben és alkoholban.

0·2002 g anyag: 0·1018 g Ag Cl.  
 $C_{29}H_{44}O_2N_4 \cdot 2HCl$  képletből számított érték: Cl 12·81  
 Talált érték: Cl 12·58.

A chlorhydrat vizes oldatából ammonpikrattal olajos pikrat válik ki, amely csak hosszabb állás után kristályosodik. Alkoholból a pikrat citromsárga, mikroszkópikus tűkben kristályosodik. Olvadáspontja 110° körül van.



**N, N'-bis-( $\epsilon$ -aminoamyl)-pentamethylendiamin-chlorhydrat.**

20 g dibenzoyl származékot 100 cm<sup>3</sup> tömény sósavval forralunk 15 órán át. A lehasadt benzoésav a hűtőbe szublimál, míg a tetramin chlorhydrat vizes oldata visszamarad. Ezt szárazra pároljuk, mire a chlorhydrat számított mennyiségben, mint fehér kristálytömeg, marad vissza. Vizes alkoholból finom tűkben kristályosodik. Nem olvad meg 300<sup>o</sup> alatt. Vízben igen könnyen oldható.

0.1664 g anyag: 0.2266 g AgCl  
 $C_{15}H_{36}N_4 \cdot 4HCl$  képletből számított érték: Cl 33.91  
 Talált érték: Cl 33.69.

**N, N'-bis-(aminoamyl)-pentamethylendiamin monoguanidin származéka.**

A tetramin-chlorhydrat tömény vizes oldatából a szabad bázis tömény lúggal felszabadítjuk. A bázis mint sűrű kristálykása válik ki. Ezt kioldjuk butylalkohollal és a butylalkoholos oldathoz thiocarbamid-aethylaeterbromhydratot adunk főlöszlegben. Ezután vízfürdőn melegítjük a merkaptán fejlődés befejeztéig, majd vákuumban szárazra pároljuk. A szörpszerű maradékot vízben oldjuk és a guanidin-származékot langyos tömény pikrinsavoldattal kicsapjuk. A monoguanidin származék igen jó termeléssel képződik. A pikrat, acetons alkoholból átkristályosítva, 170<sup>o</sup>-on olvad. Vízben igen nehezen, alkoholban valamivel könnyebben, acetonban igen jól oldódik.

3.205 mg, 3.100 mg anyag: 0.594 cm<sup>3</sup> (19<sup>o</sup>,721 m/m), 0.578 cm<sup>3</sup>  
 (18<sup>o</sup>,721 m/m) N.  
 $C_{40}H_{50}O_{28}N_{18}$  képletből számított érték: N 20.49  
 Talált érték: N 20.55, 20.75.

A guanidin származék pikrátjából a szokott módon chlorhydrátot készítve, a chlorhydrát erősen hygroszkóposnak mutatkozik, úgy, hogy a chlorhydrát nem kristályosodik. Ezzel szemben a nitrát remekül kristályosodik. 6.2 g pikrátot leöntünk 8 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavval, jól összekeverjük és 50 cm<sup>3</sup> száraz acetont adunk hozzá. Ekkor tiszta oldat keletkezik, melyhez még további 600 cm<sup>3</sup> száraz acetont adunk. Ekkor a nitrát színtelen tűkben kristályozódik a számítottnak megfelelő mennyiségben. Kevés víztartalmú acetonból átkristályosítva a nitrát 150<sup>o</sup>-on olvad.

2.980 mg anyag: 0.668 cm<sup>3</sup> N (19<sup>o</sup>,721 m/m)  
 $C_{16}H_{38}N_6 \cdot 4HNO_3$  képletből számított érték: N 24.75  
 Talált érték: N 24.86.

**Bis-( $\epsilon$ -benzoylamino-amyl)-amin.**

150 g chloramyl-benzamidot és 300 cm<sup>3</sup> jégűtés közben ammoniával telített alkoholt csőbe zárunk és vízfürdőn néhány órán át melegítünk. Lehűlés után a dibenzoylamin chlorhydrátja kristályosodik ki, melyet alkoholból, majd vízből kristályosítunk. A chlorhydrat vízben meglehetősen nehezen oldódik. Olvadáspontja 200<sup>o</sup>.

0·2116 g anyag: 0·0702 g AgCl.  
 $C_{24}H_{33}O_2N_3 \cdot HCl$  képletből számított érték: Cl 8·23  
 Talált érték: Cl 8·21.

A chlorhydrat vizes oldatából tömény nátronlúg a bázist kristályosan csapja ki. A bázis chlorformaetherből átkristályosítva, 68—72°-on olvad. Darabos nátronlúg felett hosszabb ideig szárítva 93—96°-on olvad.

A dibenzoylamin pikrátja, valamint benzoyl-származéka olajosak.

### Bis-(*ε*-amino-amyl)-amin.

A dibenzoyl-származékot háromszoros mennyiségű tömény sósavval csőben 140°-on hevítjük. A benzoésav kiaetherezése után a vizes oldatot szárazra pároljuk és a számított mennyiségben visszamaradó chlorhydratot vizes alkoholból átkristályosítjuk. A chlorhydrat 285° körül olvad bomlás közben. Vízben igen jól, alkoholban és acetonban igen nehezen oldódik.

0·1122 g anyag: 0·1621 g AgCl.  
 $C_{10}H_{25}N_3 \cdot 3HCl$  képletből számított érték: Cl 35·86  
 Talált érték: Cl 35·74.

A chlorhydrat vizes oldatából tömény lúg a bázist színtelen olaj alakjában választja ki. A bázist butylalkohollal kioldjuk és a butylalkohol eltávolítása után 0·1 mm nyomásnál desztilláljuk. A bázis állandóan 129°-on forr. Színtelen, alig bázikus szagú olaj, mely vízben, alkoholban jól, aetherben igen nehezen oldódik.

0·1452 g anyag: 22·6 cm<sup>3</sup> n/10 sósav  
 $C_{10}H_{25}N_3$  képletből számított aequivalens súly: 62·42  
 Talált aequivalens súly: 64·25.

A triamin pikrátja vízből halványsárga, igen finom tűkben kristályosodik, melyek 200°-on olvadnak. Alkoholból remek, fénytörő, narancssárga lapos tűkben kristályosodik.

### A pentamethylen-triamin diguanidin származéka.

4·3 g triamint és 13 g thiocarbamidaether-bromhydratot 25 cm<sup>3</sup> alkohol oldatában állni hagyunk. A merkaptan fejlődés befejezte után bepároljuk, vízben oldjuk és ammonpikrát oldattal kicsapjuk. A pikrátot vizes alkoholból átkristályosítjuk. A termelés közel áll a számítottéhoz a pikrát 156—158°-on olvad.

4·745 mg, 4·520 mg anyag: 0·9433 cm<sup>3</sup> (19<sup>0</sup>,726 m/m), 0·9016 cm<sup>3</sup> (18<sup>0</sup>,726 m/m) N.  
 $C_{17}H_{39}N_7 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$  képletből számított érték: N 21·79  
 Talált érték: N 22·20, 22·35.

A pikrátból nitrátot készítettem oly módon, hogy 10 g pikrátot 10 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavval öntöttem le, majd 60 cm<sup>3</sup> száraz acetont adtam hozzá. Az így nyert tiszta oldathoz további bőséges mennyiségű acetont adva, a nitrát elméleti termelésben kikristályosodik. Olvadáspontja 162°. A nitrát vízben nagyszerűen oldódik.

**Mono-benzoyl-cadaverin-jódhydrát.**

60 g jódamyl-benzanidot 100 cm<sup>3</sup> alkoholos ammóniával csőbe zárva vízfürdőn több órán át melegítettem. A fölös alkoholos ammonia lehajtása után visszamaradó sűrű olajat butylalkoholban oldottam és bőséges vízzel többször kiráztam. Az egyesített vizes oldatok vákuumban való beszárítása után fehér kristálytömeg marad vissza, melyből kevés vízzel ammonjodid oldható ki. Az ammonjodid ily módon való eltávolítása után a maradékot gyengén vizes acetontól kristályosítjuk, amikor is a monobenzoyl-cadaverin-jódhydrát szintelen szemcsékben kristályosodik. Terhelés 15 g. Olvadáspontja 175° körül. A jódhydrát mérsékelten oldódik vízben, igen jól alkoholban, igen kevésbé acetonban.

0·1436 g anyag: 0·1002 g Ag J.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>·HJ képletből számított érték: J 37·98

Talált érték: J 37·72.

**N, N'-di-isoamyl-trimethylendiamin mono-guanidin származéka.**

2·15 g di-isoamyl-trimethylendiamint (1 mol) és 3·7 g thiocarbamid-aethylaether-bromhydrátot (2 mol) alkoholos-oldatban melegítünk a merkaptan fejlődés befejeztéig. Lehűlésre a mono-guanidin származék brómhydrátja kikristályosodik. Alkoholból átkristályosítva csillogó lemezekben kristályosodik. Termelés 1·5 g. 300°-on még nem olvad meg.

0·1774 g anyag: 0·1628 g AgBr; 0·2645 g anyag: 30·8 cm<sup>3</sup> N  
(22°, 731 m/m).

C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>·2HBr képletből számított érték: Br 38·22, N 13·40.

Talált érték: Br 39·05, N 12·96.

A brómhydrát anyalúgijából betöményítés után a bázist felszabadítjuk és sulfáttá alakítjuk át. A mono-guanidin származék sulfátja jól kristályosodik. Ily módon még 0·6 g sulfátot nyerünk. Di-guanidin származékot elkülönítenem nem sikerült. A sulfát finom tűkben kristályosodik és 255° körül olvad.

0·1992 g anyag: 0·1314 g BaSO<sub>4</sub>; 0·2226 g anyag: 31·2 cm<sup>3</sup> N  
(24°, 729 m/m).

C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> képletből számított érték: S 9·05, N 15·81

Talált érték: S 9·06, N 15·45.

**Bis-(ε-benzoylamino-amyl)-sulfid.**

45 g chloramyl-benzamidot (2 mol) és 29 g kristályvizes nátriumsulfidot (1 mol) 110 cm<sup>3</sup> alkohollal egy óráig forralunk. Ezután jégre öntjük és a rögökben kivált nyers terméket alkoholból kristályosítjuk. A termelés az elméletihez közel áll. A sulfid szintelen pikkelyekben kristályosodik, melyek 96°-on olvadnak.

0·2462 g anyag: 0·1352 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S képletből számított érték: S 7·77

Talált érték: S 7·54.

**Bis-( $\epsilon$ -benzoylamino-amyl)-disulfid.**

1·7 g kénvirágból és 12 g kristályvizes kénnátriumból enyhe melegítéssel nátriumdisulfidot készítünk és 100 cm<sup>3</sup> forró alkoholban oldott 22·5 g chloramylbenzamidot öntünk hozzá. Hőfejlődés közben lefolyik a reakció konyhasó leválása mellett. Még rövid ideig forraljuk, majd jégre öntjük. A nyers terméket alkoholból kristályosítjuk át csontszén alkalmazásával. A disulfid szintelen, finom pikkelyekben kristályosodik, melyek 132—133°-on olvadnak. A termelés fele a számítottnak. A termék nagyon jól oldódik forró alkoholban, chloroformban, jégecetben, igen kevésbé acetonban, oldhatatlan aetherben és benzolban.

0·1414 g anyag: 0·1475 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> képletből számított érték: S 14·42  
 Talált érték: S 14·33.

**Bis-( $\epsilon$ -aminoamyl)-sulfid.**

A benzoyl-származékot háromszoros mennyiségű tömény sósavval csőben néhány órán át 140°-ra hevítjük. A kivált benzoésavat kiaehterizzük és a sósavasoldatot beszárítjuk. A nyers chlorhydrátot abszolút alkoholban oldjuk és aetherrel kicsapjuk. Finom pikkelyekben kristályosodik. Olvadáspontja 240—245°.

0·1816 g anyag: 0·1865 g AgCl.  
 C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S·2HCl képletből számított érték: Cl 25·58  
 Talált érték: Cl 25·41.

A szabad bázis a chlorhydrát tömény vizes oldatából tömény lúg hozzáadására, mint olaj válik le, mely aetherben nehezen, butylalkoholban könnyen oldódik. Az olajat tehát butylalkohollal oldjuk ki és a butylalkohol eltávolítása után desztilláljuk. 1 mm nyomás alatt állandóan 141—143°-on forr. Szintelen olaj, mely a levegőből szén-savat szív.

0·2140 g anyag: 21·2 cm<sup>3</sup> n/20 sósav.  
 C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S képletből számított aequivalens súly 102·16  
 Talált aequivalens súly 101·90.

A thioaether-amin pikrátja alkoholból fényes, citromsárga pikkelyekben kristályosodik. Olvadáspontja 179°.

**A thioaether-amin di-guanidin származéka.**

A diguanidin származék igen jó termeléssel nyerhető oly módon hogy a thioaether-amint alkoholosoldatban a számított mennyiségű thiocarbamid-aethylaether-brómhydráttal melegítjük. Az oldat bepárlása után visszamaradt nyerstermék beoltásra kristályosodik. A diguanidin származék brómhydrátja alkohol tartalmú acetontól átkristályosítva 123—125°-on olvad. Vízben, alkoholban jól oldódik. A vizes oldat lassú bepárolgásakor a brómhydrát szintelen, fényes tűkben kristályosodik. A vizes oldatból lúg hozzáadására a bázis kristályosan válik ki.

0·1488 g anyag: 0·1227 g AgBr.  
 $C_{12}H_{28}N_6S \cdot 2HBr$  képletből számított érték: Br 35·50  
 Talált érték: Br 35·09.

A pikrát abszolút alkoholból citromsárga, rövid tűkben kristályosodik. Olvadáspontja 148—150°.

### Bis-( $\epsilon$ -aminoamyl)-disulfid.

A dibenzoyl származékot háromszoros mennyiségű tömény sósavval néhány órán át 130—140°-ra hevítjük. A lehasadt benzooesavat kiaeatherezzük és a sósavas oldatot beszárítjuk. A nyers chlorhydrat erősen merktan szagú. Alkoholból átkristályosítva szintelen tűkben nyerjük.

0·1026 g anyag: 0·1520 g  $BaSO_4$ ,  
 $C_{10}H_{24}N_2S_2 \cdot 2HCl$  képletből számított érték: S 20·73  
 Talált érték: S 20·35.

A szabad bázis a chlorhydrat vizes oldatából lúggal kicsapva, mint olaj válik le, amely 1 mm nyomás alatt 135—140°-on forr, de bomlás közben. A bázis annyira bomlékony, hogy egy napi állás után erős kén kiválás lép fel.

### Di-guanidin származék.

2·36 g bázist és 3·7 g thiocarbamid-aethylaetherbrómhydrátot alkoholos oldatban melegítünk. A nyers termékéből ammonpikráttal pikrátot készítünk, mely kezdetben olajosan válik ki, de csakhamar finom szemcsékké esik széjjel. Alkoholból átkristályosítva 162—165°-on olvad. A pikrát többszöri átkristályosítás után sem tiszta, amint azt alábbi analízisek mutatják.

4·325 mg, 4·385 mg anyag: 0·7914  $cm^3$  ( $19^0,725 \frac{m}{m}$ ), 0·8036  $cm^3$   
 ( $19^0,725 \frac{m}{m}$ ) N.

19·520 mg, 19·600 mg anyag: 9·800 mg, 10·080 mg  $BaSO_4$ .  
 $C_{12}H_{28}N_6S_2 \cdot 3C_9H_3O_7N_3$  képletből számított érték: N 19·02, S 8·71  
 Talált érték: N 20·41,2044, S 6·90,706.

### Irodalom.

1. A W, v. Hofman: Berichte 23, 3711 (1890). — 2. Dudley, Rosenheim, Starling: Biochem. Journ. 21, 97 (1927). — 3. v. Braun: Berichte 43, 2877 (1910). — 4. Dudley, Rosenheim, Starling: Biochem. Journ. 20, 1082 (1926); Wrede, Fanselow, Strack: Zeitschr. physiol. Chem. 163, 219 (1927). — 5. Berichte 59, 939 (1926). — 6. Berichte 59, 2330 (1926). — 7. Berichte 24, 1110 (1891). — 8. Berichte 27, 2174 (1894). — 9. Berichte 59, 2327 (1926).

### Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwefelhaltiger Diamine.

Erschienen in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrgang 62. Seite 1700—1709, Juli 1929.

Zoltán Földi.

## Chinhydronelektrodos kombináció tömeges vizsgálatokra.

*Hatos Géza-tól.*

A különféle chinhydronelektrodok ma használatos formái több tekintetben nem feleltek meg céljaimra; egyrészt azért, mert alakjuknál fogva nehézkesen kezelhetők, ami különösen akkor válik kellemtelenné, ha egymásután rövid idő alatt számos vizsgálatot kell végezni, másrészt azért, mert ama formák, melyek tömeges vizsgálatokra alkalmasak, meglehetősen drágák és törés vagy sérülés esetén egészen használhatatlanná válnak. Az utóbbi években ezerszámra kellett  $p_H$ -értékmeghatározásokat végezni s ez a körülmény arra készítetett, hogy a lehető legegyszerűbben kezelhető és bármikor könnyen javítható kombinációt használjam. E követelményeknek megfelelő kombináció leírását az alábbiakban adom:

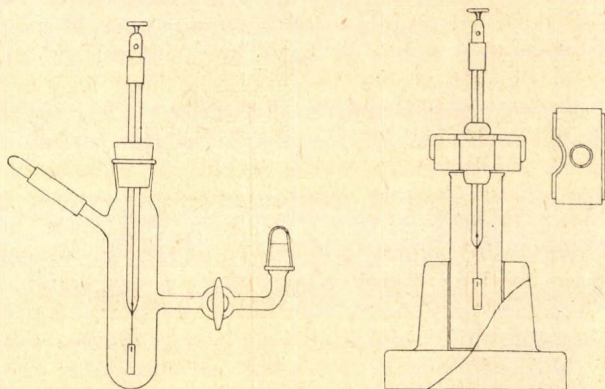
A mérőkombináció természetesen két  $u. n.$  fél-elemből áll, az egyik az összehasonlító elektród, a másik pedig a vizsgálandó oldatot tartalmazza.

Az összehasonlító elektródot az 1. ábrán látható formában készítettem el. Az edény méretei a következők: Hossza a fenekétől a nyak felső pereméig 9 cm, a hengertest átmérője 2 cm. A hengertestre a fenéktől számított 3,5 cm-re csappal ellátott vízszintes cső van forrasztva, melynek felfelé álló vége úgy van formázva, hogy arra beköszörült sapka illeszthető, amivel a cső vége elzárható. A hengertestre a fenéktől számított 7 cm-re mintegy  $45^\circ$ -kal felfelé hajló oldalcső is van forrasztva, mely üvegbotocskával ellátott gumicsővel, esetleg ugyancsak csappal zárható el. Az edénybe nyúló platinalemez 3 mm széles és 1 cm hosszú, mely a hosszirányban ráhegesztett platinadrót útján 5 mm külső átmérőjű üvegcsőhöz van erősítve. A platinadrótnak az üvegcsőből kiálló része 12 mm hosszú. Fontos, hogy a lemez így legyen az üvegcsőhöz erősítve, mert a gyakrabban szükségessé váló kiizzításnál a lemezt a lángba tarthatjuk anélkül, hogy a beforrasztási helyen az üveg elrepedne. Az elektródot az üvegcsőre húzott és az edény nyakába illő gumidugó tartja.

Az edény megtöltésére a platinalemizzel ellátott üvegcövet tartó gumidugót az edény nyakából kivesszük, valamint a felső oldalcsőre húzott gumicsőbe illő üvegbotocskát is, ezután annyi — kb 12  $cm^3$  — összehasonlító folyadékot öntünk bele, hogy a vízszintes csövön levő csap mellett felfelé irányuló tágasabb csőrészlet a folyadékkal majdnem megteljen. Majd beillesztjük a gumidugóval az elektródot, ügyelve arra, hogy ne csak a platinalemez, de a tartódrótja is beme-rüljön a folyadékba (különben az elektród helytelen értéket mutat). Ezután az edénynek a függőleges iránytól a felső oldalcső irányában való elhajlításával a csapos oldalcső felső végén a folyadék felszínét úgy szabályozzuk, hogy annak felső szélétől mintegy 3—4 mm-re álljon. Végül a csapot elzárjuk, valamint a felső oldalcsőre húzott gumicsőbe is bedugjuk az üvegbotocskát. A csapköszörületet nem szabad bevazelinezni, sőt ha az vazelines lenne, azt mindenekelőtt le

kell onnét oldani. Ezzel az összehasonlító elektród használatra kész. Mérés közben a csap zárva maradhat, mert a köszörületben levő folyadék réteg elég vezetést biztosít, azonban a csapot nem szabad nagyon erősen a köszörületébe nyomni. Nehogy a csaptest végeinél folyadék szívárogjon ki, a csaptest végeinek környékét vazelinnel jól bekenjük. Ha az összehasonlító elektródot nem használjuk, akkor a csapos oldalcső végét a sapkával lezárjuk.

A vizsgálandó oldat felvételére 2 cm átmérőjű és 7 cm hosszú, laposfenekű üveghengert használunk. A hengert paraffinozott fából, vagy keménygumiból készült tartóba helyezzük, melyben a henger nem szorul meg, hanem oda könnyen beilleszthető, vagy belőle kivethető (2. ábra). A hengerhez egy másik, a fent leírthoz hasonlóan készített platinaelektród tartozik, melynek üvegcsővére paraffinozott parafából, vagy keménygumiból készült, hosszúkás négyszög alakú lapot húzunk, amit gumicsődarabakkal rögzítünk, a lap felső részére



1. ábra.

2. ábra.

pedig — hogy az elektród a hengeren biztosan álljon — ólomlapot erősítünk. A tartólap egyik oldalára vájat van készítve, melyen át az összekötő cső a hengerbe vezethető. A hengerbe a chinhydronnal elegyített vizsgálandó folyadékból annyit kell önteni, hogy a folyadék annak szélétől mintegy 2 cm-re álljon s ügyelni kell arra, hogy az elektród lemezét és ennek tartódrótját is fedje a folyadék (különben az elektród helytelen értéket mutat).

Az összehasonlító elektród folyadékának a vizsgálandó folyadékkal való összekötésére U alakú, mintegy 2 mm belső átmérőjű üvegcső szolgál, mely telített KCl-os agar-aggal van megtöltve. A KCl-os agar-agar úgy készül, hogy 3 g agar-agart 100 cm<sup>3</sup> vízzel vízfürdőn való melegítéssel megfolyósítunk, azután 35 g KCl-t adunk hozzá s többszöri rázással még tovább melegítjük, míg a KCl feloldódik benne. Ez a készítmény hosszú ideig eltartható. Az összekötő cső megtöltésére a KCl-os agar-agart tartalmazó lombikból egy kis részlet csészikébe öntünk, majd az U alakú üvegcső egyik végére gumicsövet húzunk s a másik végét az agar-agarba mártva, a gumicsövet szá-

junkba vesszük és az üvegcsövet teleszívjuk. Ezután a gumicsőnek az üvegcső felé eső végét újjunkkal összeszorítjuk, majd 8—10 másodperc múlva a gumicsövet az üvegcsőről lehúzzuk és ennek megtörténte után az üvegcső másik végét az agar-agaros csészikéből kiemeljük. Ilyen módon az üvegcsövet buborék nélkül és teljesen megtölthetjük, különben a cső nem adhat kellő összeköttetést. Egyszerre több csövet töltünk meg, melyeket becsiszolt fedővel ellátott üvegdobozban telített KCl-oldatban igen hosszú ideig eltarthatunk.

Az összekötésre az U alakú cső egyik végét az összehasonlító elektród edényének oldalcsővébe, másik végét pedig a vizsgálandó oldatot tartalmazó üveghengerbe süllyesztjük.

A leírt kombináció előnyei a következők: Az összehasonlító elektród folyadék csak a mérések idején érintkezik a KCl-os összekötő csővel, miért is diffúziótól nem kell tartanunk, az összehasonlító folyadék nagyobb változás nélkül hosszabb ideig megtartható s ezen edénynek újra, vagy más folyadékkal való megtöltése könnyen és gyorsan végezhető. A vizsgálandó folyadékba merülő elektród tartására külön állvány nem kell s az egymásután következő mérések igen gyorsan végezhetőek. Mindössze az szükséges, hogy egy mérés után az összekötő csövet az összehasonlító elektródot tartó állványkának a balkézrel való felemelésével a vizsgálandó oldatot tartalmazó hengerből kiemeljük s a jobbkezrel a hengerből az elektródot kihúzzuk, azután pl. egy másik hengert megtöltünk a következő vizsgálandó folyadékkal és ugyancsak az ezzel leöblített elektródot behelyezzük, végül az összehasonlító elektródot tartó állványka felemelésével és alkalmas irányzásával az összekötő cső végét a vizsgálandó folyadékba süllyesztjük. A gyors munka kedvéért több hengert készítünk.

Ha az összehasonlító elektród edényének oldalcsővében, illetve ennek felfelé álló végében a folyadék az összekötő cső többszöri kiemelése után megfogyatkozott volna, akkor az edény felső csővét az üvegbotocska kihúzásával megnyitjuk, majd a vízszintes csövön levő csapot is s az edény elhajlításával a szükséges mennyiségű folyadékkal megtöltjük, ezután a csapot elzárjuk, végül pedig az üvegbotocskát is a helyére tesszük.

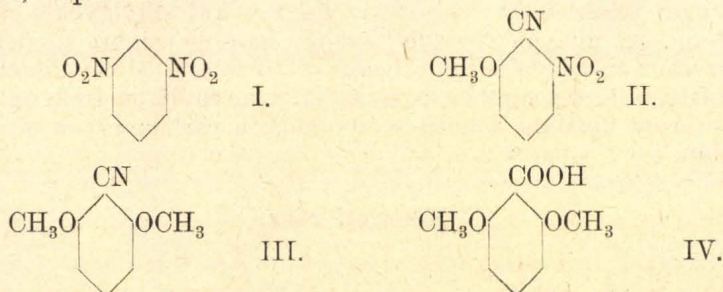
Ez a kombináció tömeges mérésekre különösen alkalmas, a munka vele gyorsan megy s a gyorsaság nem esik a pontosság rovására, mert az összeállítás elvi szempontból nem kifogásolható. A leírt kombinációnak jó hasznát vettem olyan esetekben, mikor egymásután többszáz mérést kellett végeznem. Nem kicsinyelhető előnye az is, hogy drágább, komplikáltabb része nincs s ha esetleg egyik-másik része eltörik, számba alig jövő költséggel pótolható.



## Vizsgálatok a $\gamma$ -resorcylsavról.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

A  $\beta$ -resorcylsavat *Kostanecki* és *Tambor*<sup>2</sup> vizsgálatai, az  $\alpha$ -resorcylsavat pedig saját munkáim<sup>3</sup> behatóan ismertettek és számos szintézis kiindulási anyagává tették. Ezzel ellentétben a  $\gamma$ -resorcylsavat, nehéz hozzáférhetősége miatt, első előállítására óta egyáltalán nem vizsgálták. Fokozottabb érdeklődéssel bír e vegyület, mióta egynéhány évvel ezelőtt *Clener*, *Green* és *Tutin*<sup>4</sup> a természetben is mint a *Gloriosa superba* alkotórészét felismerték. A  $\gamma$ -resorcylsavat legelőször *Lennhofer* és *Brunner*<sup>5</sup> kis mennyiségben mint mellékterméket lelték fel resorcinnak bombacsőben ammoncarbonáttal való hevítésekora főtömeg gyanánt képződő  $\beta$ -resorcylsav mellett. Ez eljárást később *Kostanecki*<sup>6</sup> javította az által, hogy közönséges nyomás alatt a resorcint kaliumbicarbonáttal hevítette. *Brunner*<sup>7</sup> a  $\gamma$ -resorcylsavat közönséges nyomás alatt is előállította azáltal, hogy a szintézisnél glycerint alkalmazott oldószerként, de ez esetben is a  $\gamma$ -resorcylsav termelése igen csekély, mert az egyidejűleg keletkező  $\beta$ -resorcylsavtól való elkülönítése nagy veszteségekkel jár. Hogy a  $\gamma$ -resorcylsav kényelmes előállítási módszerét kidolgozzam *Lobry de Bruyn* egy megfigyeléséből indultam ki, mely szerint metadinitrobenzoltól (I.) methylalkoholos oldatban cyankálium hatására 2-methoxy 6-nitro 1-benzonitril (II.) képződik:



Ha ugyanezen kutató vizsgálatai szerint a 2-methoxy 6-nitro 1-benzonitrilt methylalkoholos kálival hevítjük, akkor 2, 6-dimethoxy 1-benzonitril (III.) képződik. E vegyület elszappanosítása jó eredménnyel a 2,6-dimethoxy 1-benzolsavvá (IV.) kezdetben igen nagy kísérleti nehézségekbe ütközött, a két orthó állásban levő methoxygyök térbeli

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. — Szerző előadta a chemiai szakosztály 1929. évi október hó 29-én tartott ülésén.

<sup>2</sup> *Kostanecki und Tambor*: Ber. 28, 2302 (1895).

<sup>3</sup> F. Mauthner: Math. és Természettud. Ért. 32 kötet. 247, ugyanott 1925 évf.; Journ. für. prakt. Chemie 87, 403 (1913); 100, 176 (1920); 107, 103 (1824); 101, 93 (1920).

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. 107, 835 (1915).

<sup>5</sup> Sitzungsber. Wien. Akad. 1879, 80.

<sup>6</sup> Ber. 18, 3202 (1855).

<sup>7</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 2, 205.

akadályozása folytán. Az első kísérleteket tömény kénsavval végeztem a legkülönbözőbb kísérleti körülmények között, de sikertelenül, mert a vegyület igen könnyen sulfonálódott. Éppen oly sikertelenül végződtek az elszappanosítási kísérletek *Radziszewski*<sup>1</sup> szerint hidrogénsuperoxyddal és legújában *Berger* és *Olivier*<sup>2</sup> által ajánlott módszer, a tömény foszforsavval való hevítés sem vezetett célhoz. Végre sikerült az elszappanosítást elég jó termeléssel a cyanidnek 48 órai hevítése útján 25%-os kálikúggal elérni. Ez eljárás útján a savat nagyobb mennyiségben állítottam elő és eddig három irányban vizsgáltam. A savchloridképződés vizsgálatánál megállapítottam, hogy a savból még chloroformnak mint oldószernek alkalmazása esetében sem sikerült foszforpentachloriddal a savchloridot előállítani. Éppily sikertelenek voltak azon kísérletek, amelyeket thionylechloriddal végeztem. A savat igen könnyen lehetett methylalkohol és sósavgáz segélyével 71%-nyi termeléssel methylesterjévé átalakítani. Hasonló könnyen képződött az ester methylalkoholosaetheres oldatban diazomethan hatására. Az estert igen könnyen lehet elszappanosítani 20%-os alkoholos kaliumhydroxyddal való főzés által. Minthogy a sav két ortho állásban levő substituenst tartalmaz ezért e vegyület viselkedése érdekes kivételt képez a *Meyer Victor*-féle szabály alól, amely szerint két ortho substituenst tartalmazó sav csak nagyon nehezen esterifikálható és megfordítva, ilyen szerkezetű ester nehezen szappanosítható is el. Ezzel ellentétben a 2,6-dimethoxybenzonitril a *Meyer*-féle szabállyal egyezően csak nehezen volt elszappanosítható.

Végül kísérleteket végeztem, hogy a két alkylygőket a savból lehasítsam. Az általam rövidebb<sup>3</sup> ezelőtt hasonló célokra ajánlott módszer szerint a vegyület chlorbenzolos oldatára aluminiumchloridot engedtem hatni. Ez esetben is leváltak a methylcsoportok, de egyidejűleg szénsav kiválása közben szétbomlott a carboxylgyök és resorcin képződött.

### Kísérleti rész.

Az alábbi kísérletekhez szükséges 2-nitro 6-methoxy 1-benzonitrilt lényegében *Lobry de Bruyn*<sup>4</sup> adatai szerint állítottam elő és a cyanidot a reakcióelegyből alábbi módon különítettem el:

50 g metadinitrobenzolt 750 cm<sup>3</sup> methylalkoholban oldottam és 40 C<sup>o</sup>-on 23 g cyankáliumot 40 cm<sup>3</sup> vízben oldva adtam hozzá. Egy napi állás után a kiválott fekete anyagot ráncos szűrőn leszűrtem, agyagtányérra kentem és egy napig száradni hagytam. Termelés 38–40 g. Az anyalúg még kevés anyagot tartalmaz ez azonban kevésbé tiszta és nem különítettem el. Az anyag 20 g-ját 100 cm<sup>3</sup> chloroformmal fél óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem és azután ráncos szűrőn leszűrtem. Az egyszer kivont anyag 40 g-ját másodizben 100 cm<sup>3</sup> chloroformmal extraháltam. Az oldatból petroleumaetherrel a cyanidot kicsaptam és az anyag 6 g-ját 500 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ber. 18, 355 (1885).

<sup>2</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927).

<sup>3</sup> F. Manthner Journ. für prakt. Chemie 115, 138 (1927).

<sup>4</sup> Loc. cit.

alkoholból kristályosítottam, miközben csontszénnel szintelenítettem. A termék előző irodalmi adatokkal<sup>1</sup> egyezően 171 C°-on olvad. Termelés 4·5 g.

A cyamid 8 g-ját 8 g káliumhydroxydból és 200 cm<sup>3</sup> methylalkoholból készített oldathoz adtam és visszafolyó hűtővel egy óra hosszat hevítettem. Ezután a methylalkohol legnagyobb részét ledesztilláltam és sok vízzel elegyítettem. A leszűrt anyagot szárítás után benzolból és ligroinból kristályosítottam át. Termelés 6·5 g. Olvadáspontja 118 C°.

Az első elszappanosítási kísérleteket tömény és kevésbé hígított kénsavval végeztem.

2 g 2—6 dimethoxybenzonitrilt 10 cm<sup>3</sup> tömény kénsavval 2 órahosszat 60—65 C°-ra hevítettem, ezután sok vízzel hígítottam és aetherrel kivontam. Benzolból kristályosítottam át. Termelés 0·2 g amid. Olvadáspontja 207—208 C°.

2 g nitrilt 9 cm<sup>3</sup> kénsav és 3 cm<sup>3</sup> víz keverékével 1 órahosszat a vízfürdőn hevítettem és az amidot a fenti módon különítettem el. A nyersterméket xyloból kristályosítottam át. Termelés 0·2 g. Olvadáspontja 207—208 C°.

3·860 mg anyag adott: 0·2823 cm<sup>3</sup> nitrogént (721 mm, 25 C°).

A C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N képlet alapján számított érték: N = 7·73%.

Kísérletileg talált érték: N = 7·70%.

Még jobban hígított kénsavval hevítve az anyagot, a cyanid teljesen változatlan maradt.

Az újabban *Berger* és *Olivier*<sup>2</sup> által cyanidok elszappanosítására ajánlott módszer, tömény foszforsavval való hevítés útján nem vezetett célhoz.

2 g dimethoxycyanidot 15 cm<sup>3</sup> 100%-os foszforsavval 1 óra hosszat hevítettem 155—160 C°-ra, ezután sok vízzel elegyítve, nátronlúgot adtam hozzá és aetherrel kivontam. A megsavanyított oldatot aetherrel összeráztam, miközben olajszerű termék maradt vissza.

A 3—20%-os hidrogénsuperosyddel végzett elszappanosítási kísérleteknél a cyanid teljesen változatlan maradt.

Végre sikerült a cyanid elszappanosítása a következő módon:

2 g dimethoxybenzonitrilt porcellánlombikban (250 cm<sup>3</sup>) 50 g káliumhydroxidnak 100 cm<sup>3</sup> vízben való oldatával 48 órahosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Ezután a reakcióelegyet sok vízzel elegyítettem és ráncos szűrőn megsűrtem. A szűrőn visszamaradt anyagot anyagtányéron szárítottam és benzolból kristályosítottam át. Termelés 0·2 g.

3·66 mg anyag adott: 0·2749 cm<sup>3</sup> nitrogént (721 mm, 27 C°).

A C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N képlet alapján számított érték: N = 7·43%.

Kísérletileg talált érték: N = 7·80%.

A termék 207—208 C°-on olvad és az analízis eredményei alapján a vegyület a 2,6-dimethoxybenzoesav amidja. A vegyület nehezen oldódik hideg benzolban, melegben könnyebben. Az átszűrt folyadékot 100 cm<sup>3</sup> tömény sósavval megsavanyítottam és az oldatot

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Loc. cit.

kétszer sok aetherrel kivontam. Az aethert ledesztilláltam és a visszamaradó anyagot benzolból átkristályosítottam. Termelés 1·1 g. A vegyület 185—186 C<sup>o</sup>-on olvad, így egynehány fokkal magasabban<sup>1)</sup> mint az előző irodalmi adatok megadták.

4·240 mg anyag adott: 9·235 mg CO<sub>2</sub>-t és 2·210 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján számított értékek: C = 59·34<sup>o</sup>%, H = 5·49<sup>o</sup>%.

Kísérletileg talált értékek: C = 59·33, H = 5·79<sup>o</sup>%. A sav esterifikációját következőképpen végeztem:

4·9 g dimethoxybenzoosat 60 cm<sup>3</sup> tömény methylalkoholban oldva negyed óra hosszat száraz sósavgázt vezettem be. Vízfürdőn való 5 órai hevítés után az alkoholt ledesztilláltam és sok vízzel elegyítettem. A reakcióelegyet aetherrel kioldottam, az oldatot hig szódaoldattal mostam és nátriumsulfáttal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó terméket ligroinból átkristályosítottam. Termelés 3·5 g. Az anyalúg bepárlása által még további 0·2 g estert nyertem. Olvadáspontja 88 C<sup>o</sup>-on van mint azt *Clewer, Green* és *Tutin* ismertették.

4·470 mg anyag adott: 10·040 mg CO<sub>2</sub>-t és 2·584 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján számított értékek: C = 61·22<sup>o</sup>%, H = 6·1<sup>o</sup>%.

Kísérletileg talált értékek: C = 61·25<sup>o</sup>%, H = 6·41<sup>o</sup>%. Az ester elszappanosításához 1 g-t 30 cm<sup>3</sup> alkoholban oldottam 6 g káliumhydroxydot adtam hozzá és 5 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Ezután az alkoholt ledesztilláltam, a visszamaradó anyagot vízzel elegyítettem és aetherrel kétszer kivontam. A nátrium-sulfáttal szárított oldat lepárlása után organikus anyag csak nyomokban maradt vissza. A lúgos oldatot sósavval elegyítettem és aetherrel kétszer kivontam. Az aetheres oldatot nátriumsulfáttal szárítottam, az aethert ledesztilláltam és a visszamaradó anyagot benzolból átkristályosítottam. Termelés 0·6 g. Olvadáspontja 186—187<sup>o</sup>. Az anyalúgot ligroinnal elegyítve még 0·1 g anyagot nyertem. A savchlorid előállítását két különböző módon kíséreltem meg.

9·1 g finomra porított savat 30 cm<sup>3</sup> chloroformmal öntöttem le és 10·5 g foszforpentachloridot adtam hozzá. Az első heves reakció után a keveréket negyed óra hosszat vízfürdőn hevítettem. Ezután az illanó termékeket vákuumban, 35 C<sup>o</sup>-on leszivattam, a maradékot tetrachlormethanban oldottam és ligroinnal kicsaptam. Termelés 2 g. E termékből ammoniakkal nem sikerült az amidot előállítani.

2 g savat 20 cm<sup>3</sup> thionylchloriddal fél óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem, azután a fölös chloridot vákuumban 35 C<sup>o</sup>-on leszivattam. A maradékot aetherben oldottam és tömény ammoniakhoz öntöttem. A kiválott anyagot agyagtányéron szárítottam ezután benzol és ligroin keverékéből átkristályosítottam. A termék az analízis során nitrogénmentesnek bizonyult. Azon kísérleteknél, midőn aluminiumchlorid hatására a két methylgyököt le akartam hasítani, a carboxylgyöknek egyidejű kiválása közben resorcin képződött.

<sup>1</sup> Loc. cit.

2 g 2,6-dimethoxybenzoesavat 50 cm<sup>3</sup> chlorbenzolban oldva, 7 g porított aluminiumchloridot adtam hozzá és egy óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. A jégre öntött terméket sósavval megsavanyítottam és a chlorbenzolt vízzel ledesztilláltam. A desztilláló lombik tartalmát aetherrel kivontam és az oldatot natriumsulfáttal száritottam. Termelés 1.2 g. A vegyület további tisztítása céljából benzolban oldottam, csontszénnel színtelenítettem és ligroinnal kicsaptam. Még egyszeri ligroinból való átkristályosítás után a termék 118 C<sup>o</sup>-on olvad. A fluoresceinreakció és egyéb reakciói által resorcinnal azonosnak bizonyult. 4.445 mg anyag adott: 10.7 mg CO<sub>2</sub>-t és 2.22 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> képlet alapján számított értékek: C = 65.5<sup>o</sup>%, H = 5.4<sup>o</sup>%.

Kísérletileg talált értékek: C = 65.65<sup>o</sup>%, H = 5.55<sup>o</sup>%.

A vizsgálatot különben folytatom.

### Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorcylsäure.

Während die  $\beta$ -Resorcylsäure durch Kostanecki und Tambor<sup>1</sup> und die  $\alpha$ -Resorcylsäure von mir eingehend untersucht wurden und bei vielen Synthesen Verwendung fanden, liegen seit der Darstellung der  $\gamma$ -Resorcylsäure wegen schwieriger Beschaffung dieser Substanz keine Untersuchungen über diese Verbindung vor. Ein erhöhtes Interesse beansprucht auch diese Säure, seitdem *Clewer*, *Green* und *Tutin* sie auch in der Natur als Spaltungsprodukt der *Gloriosa superba* auffanden. Die  $\gamma$ -Resorcylsäure wurde zuerst von *Lennhöfer* und *Brunner* als Nebenprodukt in kleinen Mengen neben der  $\beta$ -Resorcylsäure beim Erhitzen von Resorcin mit Ammoncarbonat im Druckrohr gewonnen. Verbessert wurde dieses Verfahren von *Kostanecki*, welcher die  $\gamma$ -Resorcylsäure durch Erhitzen von Resorcin mit Kaliumbicarbonat bei gewöhnlichem Druck gewann. *Brunner* konnte die  $\gamma$ -Resorcylsäure auch unter gewöhnlichem Druck bei Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel darstellen, jedoch ist die Ausbeute an reiner  $\gamma$ -Resorcylsäure gering infolge der grossen Verluste bei der Trennung dieser Säure von der gleichzeitig sich bildenden  $\beta$ -Resorcylsäure. Um eine bequeme Methode zur Darstellung der  $\gamma$ -Resorcylsäure ausfindig zu machen, ging ich von einer Beobachtung von *Lobri de Bruyn* aus, welcher fand, dass beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol mit Cyankalium 2-Methoxy 6-nitro 1-benzonitril entsteht. Erhitzt man nach der Beobachtung desselben Forschers das 2-Methoxy 6-nitro 1-cyanbenzol mit methylalkoholischem Kali, so entsteht daraus das 2,6-Dimethoxy 1-benzonitril. Die Verseifung dieser Verbindung zur 2,6-Dimethoxy 1-benzoesäure mit guter Ausbeute bereitete anfangs grosse Schwierigkeiten wegen der sterischen Behinderung durch die zwei in Orthostellung befindlichen Methoxygruppen. Die erste Versuchsreihe wurde mit konz. Schwefelsäure unter den verschiedensten Versuchsbedingungen durchgeführt, aber ohne Erfolg da die Verbindung zu leicht sulfoniert wurde. Ebenso wenig Erfolg hatte die Verseifung nach Radziszewski mittels Wasserstoffsperoxyd und die vor kurzem von *Berger* und *Olivier* empfohlene Methode mit Phosphorsäure. Schliesslich gelang es, die Verseifung mit genügender Ausbeute durch 48 stündiges Erhitzen mit 25 procent. Kalilauge zu bewerkstelligen. Nach diesem Verfahren wurde die Säure in grösseren Mengen dargestellt und bisher nach drei Richtungen hin untersucht. Bei der Untersuchung der Chloridbildung mittelst Phosphorpentachlo-

<sup>1</sup> Literaturangaben im ungarischen Text.

rid zeigte sich, dass selbst bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel ein Chlorid nicht zu erhalten war. Ebensowenig Erfolg hatten die Versuche mittels Thionylchlorid. Die Säure liess sich sehr leicht durch Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 71% in den Methylester verwandeln. Ebenso glatt entstand dieser Ester in methylalkoholischer-aetherischer Lösung mittels Diazomethan. Die Verseifung des Esters erfolgte sehr leicht durch Kochen mit 20 procent. alkoholischer Kalilauge. Da die Säure zwei Orthosubstituenten besitzt, so bildet das Verhalten der Verbindung einen interessanten Ausnahmefall von der *Victor Meyerschen* Regel, wonach Säuren mit zwei Orthosubstituenten sehr schwer esterifiziert werden und umgekehrt die Ester schwer verseifbar sind. Dagegen lässt sich das 2,6-Dimethoxybenzoesnitril entsprechend den Meyerschen Beobachtungen sehr schwer verseifen. Schliesslich wurden Versuche unternommen, die zwei Alkyle aus der Säure abzuspalten. Mittels der von mir vor kurzem für ähnliche Zwecke vorgeschlagenen Methode der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die chlorbenzolische Lösung der Verbindung wurden auch hier die Methylene abgespalten, jedoch zersetzte sich auch die Carboxylgruppe unter Kohlendioxidentwicklung; es entstand Resorcin.

Ausführlicher im Journ. für prakt. Chemie [2] 121, 249 (1929).

F: Mauthner.

### Könyvismertetés.

**Gazdasági ásványtan és talajismeret.** A m. kir. Földmívelésügyi Minisztérium megbízásából írta: *Treitz Péter* főgeológus (29 szövegképpel és 3 térképpel). Ara 12 P. — „Patria“ r.-t. kiadása. Budapest, IX., Üllői-út 25.

A mai alacsony termésárak mellett a gazda boldogulásának alapja az, hogy fel tudja-e emelni szántóföldjének termékenységét a lehető legmagasabb fokra és ki tudja-e hozni azt a legnagyobb termést, amelyet talaja megfelelő kezelés mellett nyújtani képes. E munkának egyedüli célja az volt, hogy e cél elérésére szükséges ismereteket közölje. A könyv *Csonka-Magyarország* mezőgazdasági tagozódását és az uralkodó talajtipusoknak természetrajzát tárgyalja. Szerző a megszabott keretben csak arra szorítkozhatott, hogy a legfontosabb tulajdonságok megértéséhez nélkülözhetetlen alapismereteket magyarázza. A könyv két részből áll. Az első rész (ásványtan, kőzettan, földtan) a termőtalaj elemeinek szerkezetét és származását ismerteti. A második rész a „*Talajismeret*“ talajtipusoknak összetételét és termékenységük fokozására szolgáló módokat tárgyalja.

**TARTALOM. Ásványtan.** A talaj ásványainak keletkezése és tulajdonságai. A talaj ásványainak leírása. **Kőzettan.** A kőzetek tulajdonságai. A magyarországi talajok anyakőzetei. (Felsorolás.) **Földtan.** A Föld keletkezése. A Föld erői: Vulkanosság. A víz, a jég, a szél geológiai működése. **A föld története.** A Föld őskora, ókora, középkora és újkora. A jelenkor.

**Talajismeret. I. fejezet.** A talajalakulás módjai. A klimatikai tényezőknek szerepe a talajalakulásban. **II. fejezet.** Az ősi talajok és szelvényeinek szerkezet. Erdőségi régiók és mezőszégi régiók talajtipusai. **III. fejezet.** A termőtalaj alkatrészei és szerkezete. **IV. fejezet.** A termőtalajnak tulajdonságai. Fizikai tulajdonságok. Kémiai tulajdonságok. Fizikai adsorbtio. Kémiai adsorbtio. Báziscsere. A talajnak kémiai reakciója. **V. fejezet.** A termékenység és tényezői. A talajnak élő alkatrészei. Baktériumok, gombák, algák. Az edaphonnak kártévő tagjai. Természetes vagy klimatikai termékenység. Mesterséges termékenység és fokozására szolgáló eszközök (műtrágyák). A termékenység fokának meghatározására szolgáló módszerek. **VI. fejezet.** A termőtalaj beosztása.

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.

SCHWEITZ 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.

KRALIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek.* Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰGYETEM SZERTÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

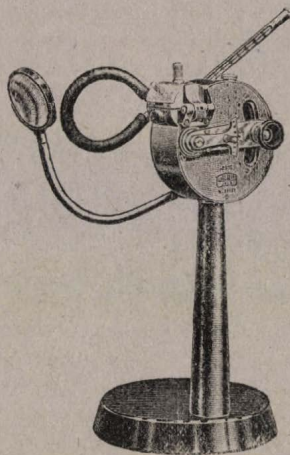
BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2—81.

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.

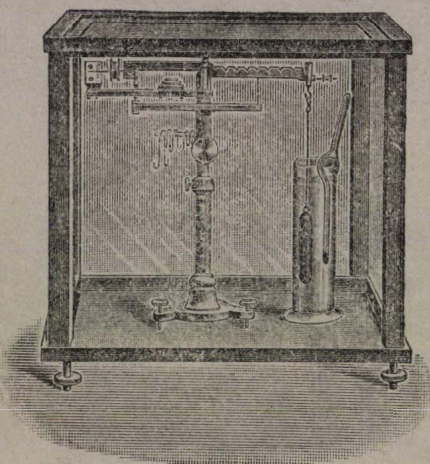
Andrássy-út 28. fdszt.

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!

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 D O R O G (ESZTERGOM M.)

KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET

INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.

ALAPÍTVÁ 1822-BEN.

ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL



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  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK  
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1929. DECEMBER

XXXV. ÉVFOLYAM. 12. FÜZET

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

1929

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Papp Szilárd</i> : A Beer-féle törvény érvényességének vizsgálata a jódbolyaszínű oldatain . . . . .	177
— Untersuchungen über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes an violetten Lösungen des Jods . . . . .	189
Jelentés a szakosztály 237., 238. és 239. üléseiről. — Helyesbítés. . . . .	190

### 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 nyomatokat 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 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. 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-**

**szint 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.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXV. KÖTET.

1929. DECEMBER

12. FÜZET.

## A Beer-féle törvény érvényességének vizsgálata a jód ibolyaszínű oldatain.

*Papp Szilárd*-tól.

— Közlemény a magy. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből. —

I. A különféle oldószerekkel készült jódoldatok színének feltűnő különbözőségéről a múlt század 80-as évei óta mindinkább több szó esik az irodalomban. Eleinte ezen színkülönbségeket polimer jód-molekulák keletkezésével magyarázták. Mivel a  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  stb. ibolyaszínű jódoldatainak abszorpciós spektruma lényegileg azonos a jód gőzeinek abszorpciós spektrumával, azt következtették, hogy ezen oldatokban a jód molekulánagysága megfelel a jódgőz molekulánagyságának, vagyis a  $\text{J}_2$  képletnek. Az alkohol, éter, ecetsav, glicerin stb. barna és a benzol barnászöröses jódoldatairól azt tartották, hogy ezekben több jódatomból álló molekulák ( $\text{J}_4$ ,  $\text{J}_6$  stb.) vannak jelen.

A színek eme kémiai teóriáját azonban csakhamar tarthatatlanná tették a különböző jódoldatokkal végzett molekulasúly meghatározások, mert függetlenül az oldat színétől mindig azonos nagyságú molekulasúlyt eredményeztek. *Beckmann*<sup>1</sup> *Stockkal*<sup>2</sup> együtt ebullioszkópos és krioszko pos mérések útján megállapította, hogy a jód molekulásúlya úgy az ibolya, mint a barna színű oldataiban egyenlő és a  $\text{J}_2$  képletnek megfelelő. Ezeket az eredményeket, hogy minden jódoldat  $\text{J}_2$  molekulát tartalmaz, még sokan mások is megerősítették és ezért a színváltozás asszociációval nem volt magyarázható többé.

Ezekután *Beckmann* és *Stock*, minthogy gőznyomásmérés alapján kimutatták, hogy a jód parciális nyomása ibolyaszínű oldatok fölött nagyobb, mint a barna oldatok fölött, a színkülönbségek okául a jód és az oldószer között létrejövő addiciós vegyületek keletkezését tételezték fel. S azt következtették, hogy a barna oldatok jódszolvátokat, az ibolya oldatok pedig szabad jódot tartalmaznak, amiáltal a jódgőzök színéhez válnak hasonlóvá. Hasonló eredményekhez jutott megoszlási kísérletek alapján *Hantzsch* és *Vagt*.<sup>3</sup> *Waentig*<sup>4</sup> ebullioszkó-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 76. 1889.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 17. 107. 1895.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 30. 258. 1889.

<sup>4</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68. 513. 1909.

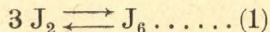
pos és krioszko-pos kísérletei is a szolvát-teóriát támasztották alá, sőt szerinte még az ibolya oldatokban is ilyen szolvatáció képzelhető el. Nagy általánosságban a jódot barna színnel oldó O, N és S tartalmú oldószerek hajlamosak a szolvátképződésre, míg az ibolyaszínnel oldó telített szénhidrogének és halogénszármazékaik kevésbé.

Ezen szolvát-teoria ma már mindenfelől annyira beigazolást nyert,<sup>1</sup> hogy a szolvátképződés quantitativ lefolyásáról is pontos számszerű adatok birtokában vagyunk. Így *Hildebrand* és *Glascokk*,<sup>2</sup> majd szabatosabb formában *Gróh*<sup>3</sup> és tanítványai, mint *Radványiné*, *Urbanek* és *Lányi*<sup>4</sup> voltak azok, kik meghatározták a jód és a vele szolvatáló oldószerek egyensúlyi állandóját. *Hildebrand* és *Glascokk* koloriméteres úton, az utóbbi szerzők pedig egyrészt spektrálfotométeres módszerrel, másrészt az oldhatóságnövekedés módszerével.

II. Azonban bármily szilárd alapokon is nyugodjék ezen jód-szolvátoknak ma már törvényszerűsége, ez magában még mindig nem zárja ki azon légrégebb feltevés lehetőségét, hogy a normális  $J_2$  molekulák *kisebb fokú* asszociációjával is számoljunk. Jogosulttá teszik ezt a feltevést *Gróh* és *Szelestey*<sup>5</sup> kísérletei. E szerzők az erucasav és a jód addíciójának sebességét vizsgálták  $CCl_4$ -os és  $CS_2$ -os közegben és azt találták, hogy a reakciósebesség a jódkoncentráció harmadik hatványával arányos. E tényből  $J_6$ -molekulák létezésére következtettek, mely feltevésüket megerősíti az a körülmény, hogy az említett reakció sebességének abnormális a hőmérséki koefficiense: a hőmérséklet emelésével a sebesség csökken; nyilván azért, mivel a hőmérséklet emelésekor a ható  $J_6$ -molekulák az erucasav szempontjából „inaktív“  $J_2$ -molekulákra bomlanak fel.

*Gróh* és *Szelestey* eredményei késztettek arra, hogy az ibolyaszínű jódoldatok abszorpciós spektrumát tüzetesen megvizsgálva megkíséreljem a feltételezett  $J_6$ -molekulák létezésének optikai úton való kimutatását.

III. Vizsgálataimnál tehát abból indultam ki, hogy a jód ibolyaszínű oldataiban a következő egyensúly áll fenn:



Abból, hogy *Beckmann* és *Stock* továbbá más szerzők a jód molekulasúlyát akkorának találták, mint amely a  $J_2$  képletnek felel meg, arra kell következtetnünk, hogy a  $J_6$ -molekulák koncentrációja (a  $J_2$ -molekulákéhoz viszonyítva) a jód oldataiban bizonyára igen csekély. Ugyanez adódik ki *Gróh* és *Szelestey* kísérleteiből is. Az általuk vizsgált reakció sebességének látszólag negatív hőmérséki-koefficiense másrészt arra mutat, hogy a hőmérséklet csökkenésével a  $J_6$ -koncentráció növekedik. Ha még hozzá tesszük, hogy a fenti egyenlet szerint

<sup>1</sup> E kérdés régebbi irodalmát illetőleg *Abegg Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV. 2. S. 378* utalok.

<sup>2</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31.** 26, 1909 és *Zeitschr. f. phys. Chem.* **68.** 513, 1909.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **162.** 187, 1927.

<sup>4</sup> *Magyar Chemiai Folyóirat* 1927.

<sup>5</sup> *Magyar Chemiai Folyóirat* 1927. és *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **162** 333, 1927.

a  $J_6$  koncentráció a  $J_2$  koncentráció harmadik hatványával arányos, meggondolásunk végeredménye az, hogy *annál nagyobb az ibolyaszínű jódoldatokban a  $J_6$  koncentrációja, minél töményebb és minél alacsonyabb hőmérsékletű az oldat.*

Ha e feltevések alapján állunk, továbbá azt is feltételezzük, hogy a  $J_6$ -molekulák abszorpciós spektruma eltér a  $J_2$ -molekulákétól, akkor eleve várható, hogy az előbbi (1) egyensúlynak a Beer-féle törvénytől való eltérésben kell nyilvánulnia. Ha kiindulási alapul valamely igen híg, nem alacsony hőmérsékletű jódoldat abszorpciós spektrumát vesszük, (ilyen oldatokban a  $J_6$ -molekulák koncentrációja a legcsekélyebb) várhatóan akkor fogunk *nagy eltérést* kapni a Beer-féle törvénytől, ha ezen oldat abszorpciós spektrumát *lehetőleg tömény és lehetőleg alacsony hőmérsékletű* jódoldatok abszorpciós spektrumával hasonlítjuk össze. Vizsgálataim módját tehát az képezte, hogy mértem a híg, tömény és alacsony hőfokú ibolyaszínű jódoldatok molekuláris extinkciókoefficienseit úgy a látható spektrumban, mint az ultraibolyában.

IV. Az ibolyaszínű jódoldatokban Beer törvényét nem találták minden esetben érvényesnek. *Plotnikow*<sup>1</sup> pl. az ibolyában 405—408  $\mu\mu$ -os hullámhossznál a következő adatokhoz jut:

konc:	ext. koeff:
0·0158 norm.	1·18
0·0316 "	2·91
0·0632 "	3·15

Látjuk, hogy a koncentráció növelésével a molekuláris extinkciókoefficiens is nő.

*Ley* és *Engelhardt*<sup>2</sup> az oldószer befolyását vizsgálta a jód abszorpciójára, a látható spektrumban és az ultraibolyában. Az ibolyán oldó oldószerek közül kloroformot és hexánt használtak. A látható spektrum abszorpciós maximumát ca.  $\frac{1}{\lambda} = 2000$ -nél találták, ami

500  $\mu\mu$ -os hullámhossznak felel meg. Az abszorpció minimumot az ultraibolyában nem határozták meg pontosan, mivel az oldószer abszorpciója a nagy rétegvastagság alkalmazását nem engedte meg. Tömény oldatokban (0·05 norm.) pedig jelentékeny eltérést találtak Beer törvényétől, mely különösen  $\frac{1}{\lambda} = 3500$ -nál (285  $\mu\mu$ ) mutatkozik.

Megjegyzem, hogy *Ley* és *Engelhardt* az extinkciókoefficienseket számszerűen nem adja meg, csupán görbéket közöl.

*F. H. Getman*<sup>3</sup> szintén mérte az ibolyaszínű jódoldatok abszorpcióját a látható spektrumban s az abszorpciós maximum helyét hexános és kloroformos közegben 535  $\mu\mu$ -nél,  $CS_2$ -es és  $CCl_4$ -es közegben pedig 540  $\mu\mu$ -nél találta. E szerző a Beer-féle törvény vizsgálatával nem foglalkozott.

Mindent összevéve az irodalomban nem találhatók rendszeres vizsgálatok arról, hogy a jódoldatok a különböző hullámhosszaknál mennyire térnek el a Beer-féle törvénytől.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 75. 397, 1911. és 79. 357, 1912.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 72. 55. 1911.

<sup>3</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 50. S. 2883, 1928.

V. Kísérleteimhez, mint ibolyán oldó oldószert a  $\text{CCl}_4$ -ot,  $\text{CS}_2$ -ot és hexánt használtam, amelyeket előzőleg nagy gonddal tisztítottam meg. A  $\text{CCl}_4$ -t hosszabb ideig világosságon brómmal hagytam állni, majd a brómot lúgos  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oldattal elvontam, azután vízzel többször alaposan kiráztam,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -al víztelenítettem, majd vízmentes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ról kétszer ledesztilláltam. Kísérleteimhez a  $76^\circ\text{C}$ -on átmenő frakciót használtam fel.

A  $\text{CS}_2$  tisztítása végett előbb a bene levő  $\text{H}_2\text{S}$ -t lúggal, majd vízzel való kirázás útján eltávolítottam,  $\text{CaO}$ -dal főzve vízmentesítettem, majd fénykizárás mellett  $\text{KMnO}_4$ -tal, fém Hg-nyal és  $\text{HgSO}_4$ -tal való kezelés után kétszer ledesztilláltam s a  $46^\circ\text{C}$  mellett átmenő frakciót fogtam fel. A tisztított  $\text{CS}_2$ -ot sötét helyen, fekete papírral bevont üvegben tartottam el.

A hexánt először 12 óráig kénsavmonohidráttal rázógépen ráztam, majd a hexánnak választótölcsérben való elválasztása után ezt a műveletet még kétszer 12—12 óráig friss kénsavmonohidráttal s végül mégegyszer konc. kénsavval ( $66^\circ\text{Be}$ ) megismételtem. Ezután desztillált vízzel kétszer 12—12 óráig mostam, majd 1. 10 %-os  $\text{NaOH}$ , 2. norm.  $\text{KMnO}_4$  és 10 %-os  $\text{NaOH}$  és 3. norm.  $\text{KMnO}_4$  és 10 %-os  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elegyével 12—12 óráig ráztam. Végül pedig többszöri mosás, majd fém Na-mal való szárítás után kétszer ledesztilláltam. Kísérleteimhez a  $65$ — $70^\circ\text{C}$  közt átmenő frakciót használtam fel.

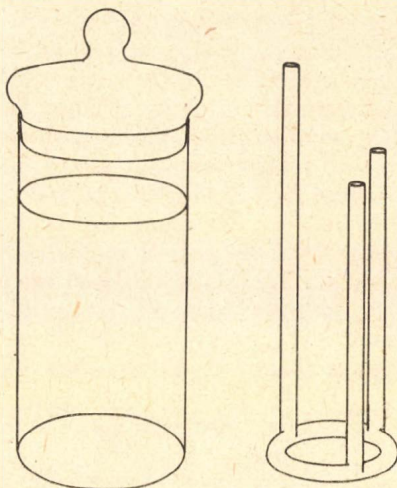
A kísérleteimhez használt jó  $\text{CaO}$  és KJ porrátorrt keverékéről kétszer szublimált jó volt.

Oldószereimet és oldataimat mindig sötét helyen tartottam s az oldatok készítését is napfénytől mentes helyen, sötét kamrában villanyfény mellett végeztem. Kísérleteimhez mindig friss oldatot használtam.

A látható fénysugarakkal végzett méréseimnél a *König-Martens-Grünbaum* féle spektrálfotométert használtam, melynek hullámhosszskáláját Hg, He, H, Zn és Cd spektrumvonalaival előbb gondosan kalibráltam. A készülék objektív és okulár réseit a lehető legszűkebbre állítottam be. Fényforrásul egy nyolc voltos akkumulátorteleppel táplált Nitra-lámpát használtam. Ennek intenzitása azonban az ibolyában való méréseknél nem bizonyult elegendőnek, amikor is egy vetítő készülékben elhelyezett 500-as izzólámpa fénysugarait koncentráltam egy közbeiktatott lencserendszer segítségével a fotométer kis ablakocskájára. A fénynyaláb homogénebbé tétele végett a  $405$ — $440\ \mu\text{m}$ -ig terjedő hullámhosszintervallumban a Zeiss gyár által szállított kék fényszűrőt iktattam a fényforrás és a fotométer közé.

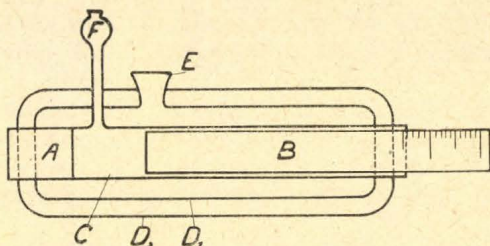
Az ultraibolya sugarak abszorpciójának méréséhez *Judd Lewis* féle szektorfotométert és a *Hilger* féle  $\text{E}_3$  típusu kvarc spektrográfot használtam, mely utóbbinak hullámhosszskáláját előbb a Hg, a Cu és a Wo vonalaival gondosan korrigáltam. Ezután egy néhány felvétel sorozatban a szektorállásokhoz alkalmazandó korrekciók helyességéről győződtem meg. Fényforrásul egy induktor szekunder tekercsére kapcsolt wolfrámacél elektród párt használtam 3 mm-es szikraközzel, melyet igyekeztem állandóan megtartani. Az objektív rést itt is a lehető legszűkebbre állítottam be.

Híg oldataim befogadására 1, 2, 4, 5, 10, 12, 15 és 25 cm-es küvettákat használtam. Tömény oldataimhoz pedig 0,002, 0,01, 0,02 és 0,1 cm-es Zeiss-féle olvasztott kvarcból készült küvetták álltak a rendelkezésemre. Az utóbbiak 23 mm átmérőjű kör alakú plánpárral kvarclemmez párból állottak. A tárgylemezen lévő 0,002, 0,01 stb. cm mély csiszolat az oldat befogadására, a másik lemez pedig ennek befedésére szolgált. A küvetta egy fémfoglatba szorítva került a fotométer asztalkájára. A küvetta buborékmentes megtöltését a következőképen végeztem, mely módszer egyúttal a betöltendő oldat koncentrációjának változatlanóságáról is biztosított: Először a küvetta tárgylemezét a három üvegpálcából álló tartó (1. ábra) alapgyűrűjére téve az egészet egy kb. 80 cm<sup>3</sup>-es ürtartalmu beköszörült dugós üvegedénybe helyeztem, melyben a vizsgálandó tömény oldatom volt előkészítve. Azonnal az elmerítés után, a három üvegpálcá között, a küvetta fedőlemezét ejtettem rá a tárgylemezre. Ezekután az egészet kiemelve az edényből, a megtöltött és lefedett küvetta, szarvasbőrrel való megtörölgetés után könnyűszerrel volt elhelyezhető a fémfoglatba, melyben órákhozat is megmaradt buborékmentes állapotában.



1. ábra.

Az alacsony hőmérsékletű oldatok abszorpciójának mérésénél használt Beck-féle kvarc küvettát a 2. ábra tünteti fel. Ez egy, az oldat befogadására szolgáló kvarccsőből *C* áll, melyben egy finoman beköszörült, evakuált s milliméter-skálával ellátott kvarccső *B* szolgál a rétegvastagságnak 60 mm-ig terjedő tetszésszerű beállítására. Elöl egy ugyancsak evakuált kamra *A* szolgál az izolálására, míg oldalt a cső egész hossza egy evakuált kettősfalu köpennyel *D*<sub>1</sub> *D*<sub>2</sub> van körülveve. A kettős falon keresztül egy kis tölcser *F* nyúlik be az abszorpciós csőbe, az oldat illetőleg az oldószer bejuttatására. Egy nagyobb szájú nyílás *E* pedig a henger belsejébe juttatandó hűtőkeverék beadagolására szolgál.

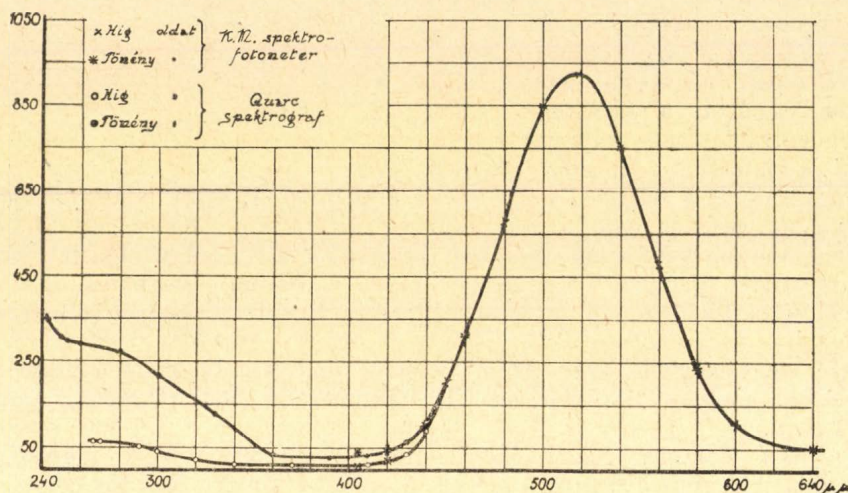


2. ábra.

VI. Vizsgálataimat a látható spektrumban kezdtem s mértem a híg és koncentrált CCl4-os jóddoldatok molekuláris extinkciókoefficienseit. A híg oldataim jódkoncentrációja 0,0005 és 0,005 mol/liter volt. Ezen koncentrációk mellett alkal-

mazott rétegvastagság 0,2, 0,5, 2, 5, 10, 12 és 15 cm között váltakozott az abszorpció nagyságának megfelelően. A tömény oldatom jódkoncentrációja 0,1 mol/liter volt, melyhez 0,02 és 0,1 cm rétegvastagság mutatkozott célszerűnek. Az ultraibolyában végzett méréseknél a  $\text{CCl}_4$ -os oldatom jódkoncentrációja 0,005 és 0,1 mol/liter volt. Az alkalmazott rétegvastagság a híg oldat abszorpciómínimuma környékén 4, a rövidebb hullámhosszaknál pedig 2 cm volt. A tömény oldatok esetében a minimum környékén 0,1, a csökkenő hullámhosszaknál pedig 0,02, majd 0,01 cm-es rétegvastagság mutatkozott a legalkalmasabbnak. Az ide vonatkozó eredményeimet az I. táblázat foglalja össze.

Megjegyzem, (és ez mindegyik alább ismertető mérésre vonatkozik) hogy minden számadatom több mérés középértéke, melyek egymásközt a kísérleti hibák határain belül megegyezők voltak. Nagy



3. ábra.

számú felvételeim folytán az ultraibolyában igen sűrűn jutottam értékekhez. Táblázataimban azonban csak  $10\ \mu\mu$ -onként tüntettem fel az extinkciókoefficienseket, melyek ezért jórészt interpolált értékek. Görbéimen sem tüntettem fel valamennyi adatomat, nehogy a jelzések túlhalmozásával az áttekinthetőséget csökkentsem. Méréseim pontossága a spektrum más más részében különböző, aszerint, hogy a szóban forgó hely abszorpciós minimum, vagy maximum közelében van-e. Legpontosabbak a mérések a látható spektrum maximuma környékén, ahol a középértéktől való eltérés  $\pm 2\%$ -nál is kisebb. A vörös színek felé haladva a középértéktől való eltérés  $\pm 3-4\%$ -ra tehető, míg az ibolyában a minimum felé közeledve  $\pm 5-7\%$ -ra nő a minimum környékén, az ultraibolyában ott, ahol a molekuláris extinkciókoefficiens elenyészően csekély, a  $\pm 10\%$ -ot is felülmúlja. A rövidebb hullámhosszak felé a növekvő abszorpcióval azután ismét csökken egészen  $\pm 4-5\%$ -ig.

Az I. táblázatot, illetőleg az ezt szemléltető görbét (3. ábra) jól szemügyre véve látható, hogy  $450\ \mu\mu$ -nél nagyobb hullámhosszaknál



## I. Táblázat.

Széntetrakloridos jódoldatok molekuláris extinkciókoefficiensei.

Mérések a látható spektrumban													Mérések az ultraibolyában kvarc optikával						
Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció												Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció					
	0·0005 mol./liter			0·005 mol./liter						0·1 mol./lit.				0·005 mol./l		0·1 mol./lit.			
	Rétegvastagság cm-ben													Rétegvast. cm-ben					
	2	5	25	0·2	0·5	2	5	10	12	15	0·02	0·1		2	4	0·01	0·02	0·1	
405			9·7										42	243			344	346	
420		21	25			26	26	20	22	23			47	250			310	306	
440		94				98							107	260			295	290	
460	292	276			297								293	270	63		288	281	
480	579	574		574	586								568	280	59		273	271	
500	862			845									840	290	51		249	246	
515				898										300	40	38	222	216	
518	924			915									928	310	29	27	189	187	
524				874										320	21	21	170	160	
540	750			746	765								750	330	15	17	128	128	
560	477	478		483	479								473	340	12	13		95	94
580	236	235			241								238	350	11	11		59	61
600	97	106	102			102							105	360	10	10		35	34
640	51		49			49	48						50	370	9	9			30
														380	9	8			29
														390	9	9			29
														400	9	10			30
														410	12	13		34	36
														420	21	20		43	45
														430	36	34		60	64
														440	90			93	104
														450	208			200	203
														460	290			307	299

a híg és tömény oldatokra vonatkozó extinkciókoefficiensek a kísérleti hibák határain belül megegyeznek. Vagyis Beer törvényét ezen és ennél magasabb hullámhosszaknál érvényesnek találtam. Nem érvényes azonban  $450 \mu\mu$ -os hullámhossz alatt, mert itt már eltérés mutatkozik a híg és tömény oldatok molekuláris extinkciókoefficiensei között. Mégpedig a tömény oldatokkal mérték nagyobbak a híg oldatokkal meghatározottakénál. Ezen híg és tömény oldatok abszorpciója között fellépő különbség az ultraibolya felé folyton növekszik. Lambert törvénye, amint a táblázatból látható, minden hullámhossznál érvényes, mert a rétegvastagság megváltozása semmi befolyással nincs az extinkciókoefficiensekre.

Az ultraibolyában a Beer törvényétől való eltérés tovább folytatódik s az effektus nagysága a rövidebb hullámhossz felé állandóan nő. Sajnos azonban méréseim magának a  $\text{CCl}_4$ -nak nagy ultraibolya abszorpciója miatt csak  $243 \mu\mu$ -ig terjedhettek, mert az ennél kisebb hullámhosszú sugarakat a  $\text{CCl}_4$   $0.01$  cm-es rétegvastagságban elnyeli. A nagyobb rétegvastagságot kívánó híg oldataimnál pedig csak  $267 \mu\mu$ -ig tudtam mérni.

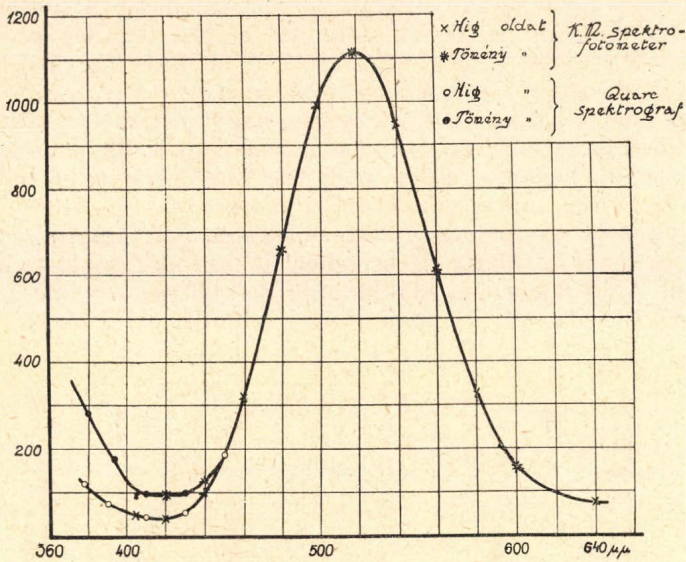
Van azonban még egy hátránya a  $\text{CCl}_4$ -nak, mely abban nyilvánult, hogy  $350 \mu\mu$ -os és ennél kisebb hullámhosszaknál eredményeimet nem tudtam kielégítő, csak cca.  $15$ – $20\%$  pontossággal reprodukálni. Ezen jelenség a  $\text{CCl}_4$  fényérzékenységében leli magyarázatát, melyről ismételt kísérletsorozatokkal győződtem meg akként, hogy oly felvételsorozatokat készítettem, melyeknél teljesen ultraibolyasugárzásmentes és az alkalmazott fényforrással  $5$ – $10$  percig besugárzott oldatokat vizsgáltam. A két felvételsorozat eredményei nem voltak azonosak, hanem a besugárzott oldatok extinkciókoefficiensei jóval nagyobbak voltak a be nem sugárzottakénál. Azonban még távolról sem érték el azt a növekedést, amit a jódkoncentráció növelése okozott.

Látható az I. táblázatból és a hozzá tartozó 3. ábra görbéjéből, hogy a kvare optikával még az ibolyában  $460 \mu\mu$ -ig mérhető extinkciókoefficiensek igen szép egyezést mutatnak a König-Martens spektrálfotometerrel mért adatokkal, úgy a híg, mint a tömény oldatok esetében.

VII. Ugyanezt a mérés-sorozatot megismételtem  $\text{CS}_2$ -os közegben is. Ezen oldataim jódkoncentrációja a látható spektrumban végzett méréseknél  $0.0005$  és  $0.5$  mol/liter volt. Ezen koncentrációkhoz  $2$ ,  $10$  és  $25$ , illetve  $0.002$  és  $0.01$  cm rétegvastagság alkalmazása volt a legmegfelelőbb. Az ultraibolyában is elvégezve ezen méréseket  $0.005$  és  $0.5$  mol/liter töménységű oldatokkal  $1$ , illetőleg  $0.01$  cm rétegvastagság alkalmazása mellett a II. táblázatban összefoglalt eredményekhez jutottam.

Összehasonlítva a II. táblázatot szemléltető 4. ábra görbéjét a 3. ábrával látjuk, hogy a jelenség kvalitatíve teljesen azonos a  $\text{CCl}_4$ -os oldatban fellépővel, vagyis  $450 \mu\mu$ -os hullámhosszak alatt Beer törvénye nem érvényes, míg Lamberth törvénye érvényben marad az egész spektrumban. A  $\text{CS}_2$  nagy ultraibolya abszorpciója csak  $378 \mu\mu$ -ig engedi meg a mérést. A  $\text{CCl}_4$ -os oldatnál fellépő nagy fényérzékenység itt elmarad, ami lehetővé teszi az eredmények pontos reprodukálását.

VIII. A  $\text{CS}_2$ -nak, meg még a  $\text{CCl}_4$ -nak is elég nagy ultraibolya abszorpciója oly oldószer kiválasztására készített, amellyel a rövidebb



4. ábra.

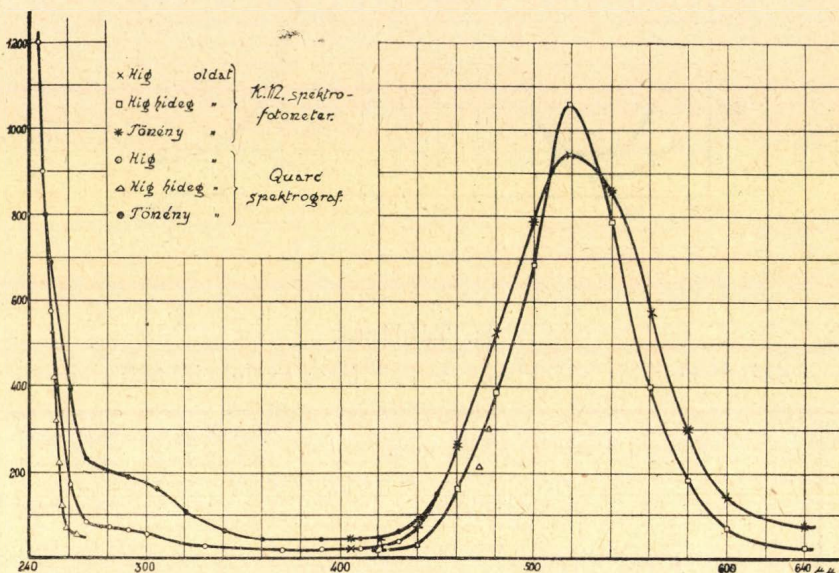
II. Táblázat.

Széndiszulfidos jódoldatok molekuláris extinkciókoefficiensei.

Mérések a látható spektrumban					Mérések az ultraibolyában kvarc optikával			
Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció				Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció		
	0.0005 mol/liter		0.5 mol/liter			0.005 mol/lit.	0.5 mol/lit.	
	Rétegvastagság cm-ben					Rétegvastagság cm-ben		
	2	10	25	0.002	0.01	1	0.01	
405		56	51		92	380	111	282
420			42		92	390	75	177
440			104		130	400	56	125
460	321				318	410	43	97
480	664			652		420	42	95
500	1001			982		430	53	97
518.5	1117			1113		440	90	127
540	948			947		450	185	186
560	618			606		460	322	317
580	328				324			
600					159			
640		73	76		75			

hullámhosszú ultraibolya sugarak abszorbeálódását is mérhettem. A tervbe vett alacsony hőmérsékleten való mérést illetőleg pedig tekintettel kellett lennem a megválasztandó új oldószer fagyáspontjára is. Mert kellő alacsony hőmérsékleten való mérésre a  $\text{CCl}_4$ - $23^\circ\text{C}$  fagyáspontjával nem alkalmas, a  $\text{CS}_2$  viszont nagy ultraibolya abszorpciója miatt nem jöhetett számításba. Ezen szempontok figyelembevételével választásom a hexánra esett, melynek kellő erélyes tisztítás után egészen  $190\ \mu\mu$ -ig nincs számottevő abszorpciója. A  $-100^\circ\text{C}$ -on alul lévő fagyópontja is alkalmassá tette méréseim folytatására.

A hexános oldószerelem esetében is az előbbiekhöz hasonlóan jártam el. A jelen esetben alkalmazott koncentráció  $0\cdot0005$ , illetőleg  $0\cdot05$  mol/liter volt. Az ily töménységű oldatokhoz 2 és 5, illetőleg



5. ábra.

$0\cdot02$  és  $0\cdot1$  cm-es rétegvastagság mutatkozott a legcélszerűbbnek. Az ultraibolyában végzett méréseknél az oldataim jódkoncentrációja  $0\cdot005$  és  $0\cdot05$  mol/liter volt,  $0\cdot1$ ,  $0\cdot5$ ,  $1$  és  $2$ , illetőleg  $0\cdot01$  és  $0\cdot1$  cm rétegvastagságban alkalmazva. Az idevonatkozó méréseim eredményeit a III. táblázat, illetőleg az 5. ábra tünteti fel.

Kiderül az eredményekből, hogy a Beer törvényétől való eltérés a rövidebb hullámhosszú ultraibolya sugarakban rohamosan csökken. A  $245\ \mu\mu$ -os hullámhosszban ismét érvényessé válik és az ennél rövidebb hullámhosszknál is megtartja érvényét ( $235\ \mu\mu$ -ig).  $233\ \mu\mu$ -os hullámhossz volt az a határ, amelyen még a használt wolfrámacél elektród pár fényforrás alkalmazása mellett, *Wellington-Ward* lemezen vonalakat fotografálni tudtam. A csökkenő hullámhosszakban is csak az abszorpció folytonos növekedését észlelhettem, de abszorpciómaximumot, mint oly jellegzetes fizikai állandót az ultraibolyában sajnos nem sikerült elérnem.

## III. Táblázat.

Hexános jódoldatok molekuláris extinkciókoefficiensei.

Mérések a látható spektrumban							Mérések az ultrabolyában kvarc optikával													
Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció						Hullámhossz	J <sub>2</sub> koncentráció												
	0·0005 mol/lit.		0·05 mol/lit.		0·0005 mol/lit.			0·005 mol/liter			0·05 mol/lit.		0·0005 mol/liter							
	Rétegvastagság cm-ben							Rétegvastagság cm-ben												
	2	5	0·02	0·1	Hideg oldat			0·1	0·5	1	2	0·01	0·1	Hideg oldat						
				2	6							0·5	2	3						
405		24		47			235	2650							2780			2735		
420		26		38		20	240	1920							1950			1960	1980	
440		72		83		38	250	575	569						690				575	589
460	281	266	268	248	155		260		180	170					391	402			63	70
480	514		539		385		263		124	133						330			55	56
500	775		790		680		270		92	80	87					222				
510	847						280		80	72	74					203				
535	934		948		1055		290		68	63	60					186				
530	890						300		60	54	51					168				
540	865		845		782		310		43	41	42					139				
560	573		570		400		320		32	30	31					104				
580	302		305	289	180		330		27	25	24					81				
600		149	141	140		65	340		25	23	22					62				
640		61		63		22	350		20	20	19					51				
							360		18	18	17					44				
							370		15	16	15					42				
							380		14	16	15					42				
							390		17	17	16					42				
							400		19	18	20					43				
							410		22	22	21					44				
							420		23	26	27					47				
							430		41	38	39					60				
							440		68	70	65					83				
							450		135	147	139					155				
							460		244	255	240					255				

Az a körülmény, hogy Beer törvényét  $450 \mu\mu$ -nél nagyobb hullámhosszaknál érvényesnek találtam, igen megerősített abban, hogy az ennél rövidebb hullámhosszakban, a híg és tömény oldatok extinkciókoefficiensei között észlelt eltérések, nem kísérleti hibának tudhatók be. A  $\text{CCl}_4$ -os oldatok tárgyalásánál említett megegyezés a kétféle optikai mérő módszer eredményei között  $\text{CS}_2$  és hexán oldószer alkalmazása esetén is fennáll, mely körülmény szintén valószínűtlenné teszi valamely metodikai hiba jelenlétét.

IX. Hátravoltak még a hideg oldatokban fellépő abszorpciók quantitativ mérései. Hűtőkeverékül kezdetben szilárd  $\text{CO}_2$  és alkohol keverékét használtam. Miután azonban ezen pépalakú hűtőkeverék adagolása nehézségekkel járt, áttértem a szilárd  $\text{CO}_2$ -dal való hűtésre. A hőmérsékletnek állandó tartása végett minden egyes mérés, illetőleg felvétel után pótoltam a hiányzó  $\text{CO}_2$ -t. A kísérlet-sorozat befejeztével oldatom hőfokát pentán hőmérővel ismételten megmérve azt  $-53^\circ \text{C}$  körül ingadozóknak találtam.

Oldataim jódkoncentrációja  $0.0005$  mol/liter volt ( $-53^\circ \text{C}$  mellett mérve a térfogatot). Lényegesen töményebb oldatot ezen hőmérsékleten készíteni nem lehet. A látható spektrumban 2 és 6, az ultravioletumban pedig  $0.5$ , 2 és 3 cm-es rétegvastagság alkalmazása mellett a III. táblázatban összefoglalt eredményekhez jutottam. A táblázatból és az 5. ábrából látható, hogy az abszorpciók alacsonyabbak lettek a szobatemperaturán mértekénél, a látható spektrumban fellépő maximum és közvetlen környezetének kivételével, mely utóbbi helyeken az abszorpció megnőtt. A  $263$ -tól  $420 \mu\mu$ -ig terjedő hullámhossz intervallumban quantitativ eredményekhez nem tudtam jutni az abszorpció minimális volta miatt. Ez oknál fogva nagyobb rétegvastagságokat kellett volna használnom, amit viszont a rendelkezésemre álló berendezéssel nem lehetett megvalósítanom.

Hogy a hideg oldatokon észlelt molekuláris extinkciókoefficiensek kissébbek, mint a szobahőmérséklet mellett nyert adatok (a bevezetésben mondottak és az előző kísérletek alapján az ellenkező lett volna várható), errenézve csak feltevésekkel élhetünk. Lehetséges, hogy ily nagyfokú hígításban, amellyel  $-53^\circ \text{C}$ -on dolgozni tudtam, már oly nagyfokú a  $\text{J}_6$ -molekulák disszociációja, hogy a lehűtés ezt ellensúlyozni észrevehető mértékben nem képes. Bizonyára a koncentráció növelése jobban kedvez a  $\text{J}_6$ -molekulák képződésének, mint az alacsony hőmérséklet. Másrészt a csekély mennyiségben keletkező  $\text{J}_6$  molekulák abszorpcióját kompenzálta az alacsony hőmérsékletnek az a hatása, mely az egész spektrumban (az abszorpciós maximum környékének kivételével) abban nyilvánult, hogy az abszorpciót csökkentve azt szelektivebbé tette. Okozhatta továbbá az ellentétes irányú effektust az oldószer fizikai tulajdonságának, mint sűrűségének, fénytörőképességének stb.-nek ily alacsony hőfokon bekövetkező megváltozása is.

### Összefoglalás.

Értekezésemben a tömény és alacsony hőfokú ibolyaszínű jóddoldatokban feltételezett  $\text{J}_6$ -molekulák jelenlétét kísérletem meg optikai úton kimutatni. Ezért a Beer-féle törvény érvényességét tettem alapos vizsgálat tárgyává az ibolyaszínű jóddoldatok abszorpciós spektrumában.

Kísérleteimet  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  és hexános oldatokon végezve mértem a molekuláris extinkciókoefficiensek nagyságát úgy a látható spektrumban, mint az ultraibolyában híg és tömény oldatokban egyaránt. S megállapítottam azt, hogy a Beer törvényétől való eltérés függetlenül az oldószer anyagi minőségétől a  $450 \mu\mu$ -os hullámhossznál veszi kezdetét s  $245 \mu\mu$ -os hullámhosszig tart. Ezen hullámhossz alatt, valamint  $450 \mu\mu$ -os hullámhossz felett Beer törvényét érvényesnek találtam. A Beer törvényétől való eltérés okául a tömény oldatokban jelenlévő  $J_6$ -molekulákat tételezve fel, indokoltnak látszott még alacsony hőmérsékleten is megvizsgálni az ibolyaszínű jóddoldatok abszorpcióját. Itt azonban a  $J_6$ -molekuláknak feltételezett abszorpció nem lépett fel. Feltevésünk szerint valószínűleg azért, mert a nagyfokú hígítás nagyobb mértékben hatott disszociálólólag, mint a szobatemperatura, vagy pedig a hidegnek az abszorpciót csökkentő hatása ellensúlyozta az amúgy is csekély mennyiségben keletkező  $J_6$  molekulák abszorpcióját. Okozhatta továbbá az eltérést az oldószer fizikai tulajdonságainak ily alacsony hőmérsékleten bekövetkező megváltozása is.

Hogy a Beer-féle törvénytől való eltérést tömény oldatokban a jelenlévő  $J_6$ -molekulák okozzák-e, quantitative bizonyítani nem sikerült, mert a tömény oldatoknál az ultraibolyában fellépő abszorpciónövekedés nem szelektív. Vagyis szelektív abszorpció hiányában nem volt módomban meggyőződést szerezni arról, hogy vajon az abszorpció növekedése a koncentráció harmadik hatványával arányos-e. Ennek számszerű beigazolása quantitativ bizonyítéka lett volna annak a feltevésünknek, hogy a Beer-féle törvénytől való eltérést tényleg a  $J_6$ -molekulák okozzák.

\*

Kedves kötelességemnek tartom, hogy e helyen is a leghálásabb köszönetemet fejezzem ki *dr. Gróh Gyula* főisk. ny. r., egyetemi m. tanár urnak, ki munkámat kezdeményezte és nagybecsű tanácsaival készséggel volt segítségemre.

### Untersuchungen über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes an violetten Lösungen des Jods.

Von *Szilárd Papp*.

Nach Untersuchungen von Gróh und Szelestey\* ist es wahrscheinlich geworden, dass in den violetten Lösungen des Jods das folgende Gleichgewicht existiert:  $3J_2 \rightleftharpoons J_6$ . Es war anzunehmen, dass die Verschiebungen dieses Gleichgewichtes beim Verdünnen der Jodlösungen in einer Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes sich äussern werden.

Verfasser prüfte daher das Beer'sche Gesetz an Lösungen des Jods in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , wobei die Konzentrationen der Lösungen womöglich zwischen weiten Grenzen (z. B. 0.5 und 0.0005 Mol/Liter) variiert waren.

Es stellte sich heraus, dass das Beer'sche Gesetz im grössten Teil des sichtbaren Spektrums gültig ist. Im Violetten und Ultravioletten wurden aber wesentliche Abweichungen festgestellt. Nachdem bei den konzentrierten Jodlösungen keine neue *selektive* Absorption aufgetreten ist, konnte man nicht zahlenmässig zeigen, ob die Abweichungen vom Beer'schen Gesetze in der Tat durch die  $J_6$ -Molekülen verursacht wurden.

Dieses Arbeit wird etwa gleichzeitig auch in der Zeitschrift für physikal. Chemie publiziert.

\* Magyar Chemiai Folyóirat, 1927., und Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 162. 333. (1927.).

## A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülései.

Ez év őszi időszakában a szakosztály három ülést tartott, melyeken számos tag és vendég jelent meg.

A 237. ülés október hó 29-én volt. Napirend előtt *Zemplén Géza* elnök meleg szavakkal üdvözölte *Ilosvay Lajos* tiszteleti elnököt 78. születésnapja alkalmából. *Ilosvay* megköszönte a megemlékezést és következő indítványt terjesztette a szakosztály elé: „*Miután sok chemiai dolgozat, mely Magyarországon készül csak külföldi folyóiratban jelenik meg és így a magyar vegyészek munkásságáról nehezen lehet tájékozódni, legyen a Magyar Chemiai Folyóiratban egy rovat, ahol e dolgozatok címei és megjelenési helyük közöltetik.*“ A szakosztály *Ilosvay* indítványát egyhangulag elfogadta. *Ilosvay* bejelentette még, hogy a szükséges adatokat összegyűjti és a szerkesztő rendelkezésére bocsátja.

Ezekután *Mauthner Nándor* tartott két előadást: 1. „Vizsgálatok a  $\gamma$ -resorcylsavról“; 2. „Az acetosyringon szintézise“ címmel. Mindkettőhöz *Zemplén Géza* szólt.

Következett *Pap Lajos* előadása: „A buzaliszt minősége és a tészta utókevényedése“ címmel, melyben részletesen ismertette az ilyen irányban végzett és e folyóirat 7—8. füzetében röviden összefoglalt kísérleti eredményeket. Az előadás utáni vitában *Hankóczy*, *Gróh* és *Zemplén* vettek részt.

Végül *Szebellédy László* az ötvégértékű antimon jodometriás meghatározására alkalmas új eljárásról tartott előadást.

Különösen nagy közönség jelent meg a november hó 26-án tartott 238. ülésen, mely az Országos Közegészségügyi Intézetben volt. A kitünően berendezett előadó-teremben először *Johann Béla* igazgató válaszolt az intézet feladatait és szervezetét, majd *Schulek Elemér* adjunktus a chemiai munkálatok sokféleségéről és az előforduló problémákról tartott nagyon érdekes előadást. Az előadások után az intézet megtekintésére indultak a jelenlevők.

Végül *Zemplén Géza* elnök a saját és a szakosztály nevében mondott köszönetet *Johann Béla* igazgatónak a tanulságos előadásokért és a szakosztállyal szemben tanúsított előzékenyséért.

A 239. ülés a karácsonyi ünnepek miatt december hó 17-én tartatott meg.

*Plank Jenő* egy új telítetlen siliciumhydrogen keletkezési módjáról és összehelyezésére vonatkozó vizsgálatairól referált. *Zombory László* a „Fajans-féle adsorpció titrálási módszer“ újabb alkalmazási lehetőségeiről tartott előadást és *Szebellédy László* a ferrovasnak bichromáttal való titrálásánál alkalmazható új indikátort és a vele való munkát ismertette.

*Zombory* előadása után élénk vita indult meg, melyben *Schay Géza*, *Schulek Elemér* és *Plank Jenő* vettek részt.

Az ülés berekesztése előtt *Zemplén Géza* elnök búcsúzott a szakosztály tagjaitól ez évben és mindenkinek kellemes ünnepeket és boldog újesztendőket kívánt.

Megemlítendő még, hogy a Pázmány Péter Tudomány Egyetem Rector Magnificusa meghívta a szakosztályt a *Német-Magyar-Tudományos-Hét* előadásaira. A nagyszámú előadások közt három volt chemiai tárgyú, melyeken a hallgatóság sorában sok szakosztályi tag jelent meg.

Október hó 2-án Prof. *Julius Meyer*: „*Adhäsion und Kohäsion von Flüssigkeiten*“ majd október 4-én: „*Neuere Baustoffe*“ címmel tartott nagyrészeként előadásokat. Ugyancsak október 4-én Prof. *Felix Ehrlich*: „*Über die Chemie der Pektinstoffe*“ című előadásával kötötte le a hallgatóság figyelmét. P. J.

### Helyesbítés.

A folyóirat januári füzetében megjelent *Vavrinecz Gábortól*: *Recski ásványok elemzése*i c. dolgozat, mely a szerző kérésére következő adatokkal egészítendő ki: 5. oldal felülről 11. sorban: 2'292. után beszúrandó: kem 25

6. „ „ 9. „ „ árnyalattal „ „  $D_4^{25} = 1'87 K = 2'5$  (a tankönyvek szerint 2'0)

7. oldalon a táblázat 2. sorában 1'916, 1'936. 1'910 helyett 1'909. 1'918. 1'919

7. „ „ „ 6. sora alá új sor gyanánt beszúrandó  
Kem.: 2'4, 2'4, 2'4, 2'4, 2'4

8. „ a felülről 9. sorban: 1'84—1'86 helyett 1 88.



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 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.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai kémiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

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

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Posvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**H ő m é r ő k  
B a r o m é t e r e k**

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  
K v a r c - e d é n y e k**

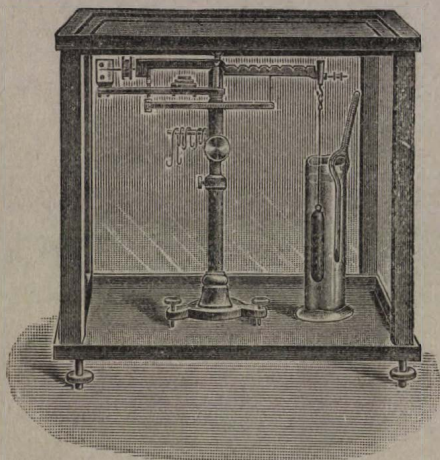
Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.

1961 MAJ 2

1071 AUG

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 D O R O G (ESZTERGOM M.)

KÖNYVKERESKEDÉS, KÖNYVKIADÓVÁLLA-  
 LAT, KÖNYVNYOMDA ÉS KÖNYVKÖTÉSZET

INTERURBAN TELEFON: ESZTERGOM 15.

ALAPÍTVÁ 1822-BEN.

ÁRAJÁNLATTAL KÉSZSÉGESEN SZOLGÁL