

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
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
SZÉKY TIBOR

MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDESÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLI. ÉVFOLYAM 1935.

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

1935

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XLI. évfolyam 1935.

TARTALOM.

	Oldal
Andauer Mária: A korrózió elmélete	37
— Über Theorien der Korrosion	47
Bitskei József: A réz jodometriás meghatározása	185
— Jodometrische Bestimmung des Kupfers	189
v. Cholnoky László: Egy új lycopin-spektrumú polyenfesték	117
Csürös Zoltán: A növekedés hormonjai	150
Erdey-Grúz Tibor: Újfajta molekulamodellek	65
Farkas László és Farkas Béla: A nehéz hidrogén kémiai sajátosságairól	25
Fridli Rezső és Raffay Béla: Barnaszénkátrányolajok savanyúolaj tartalmának meghatározásáról	133
Garzuly-Janke R.: Aromás aminek és aldehidek kondenzációjáról, tekintettel az arzanilsavra	4
— Studien über die Kondensation aromatischer Aldehyde und Amine in mineralsaurer Lösung	8
— Az organofémek és azok jelentősége mint chemotherapiiai és fertőtlenítő anyagok	78
— Die Organometalle und ihre Bedeutung als Desinfektionsmittel und Chemotherapeutika	92
Goll György és Kampf Gyula: Folyadékkeverékek Faraday effektusa	180
— Über den Faraday-Effekt in Schwefelkohlenstoff-Nitrobenzol Mischungen	185
Jelentés a szakosztály üléseiről	64, 195
Kampf Gyula: lásd Goll György	
Kőrösy Ferenc: A levegő kryptontartalmának meghatározása	21
Makray Imre: Barnaszénkátrányolajok savanyúolajtartalmának meghatározásáról	48, 135
Müller Sándor: Az oxianthrachinoglukosidok nitrogéntartalmú származékai	9
— Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxianthrachinoglukoside	18

	Oldal
Pap Jenő: Aluminiumoxid előállítása bauxitból... ..	55, 119, 137
— Erzeugung von Aluminiumoxid aus Bauxit	149
Plank Jenő: Egy telítetlen szilíciumhidrogénről	1
— Über eine ungesättigte Siliziumwasserstoffverbindung	3
v. Raffay Béla: lásd Fridli Rezső	
Roboz (Rosenblüh) Erzsébet és Vavrinecz Gábor:	
Invertcukor (és más redukáló cukrok) gyors és pontos meghatározása a Cu_2O szűrése nélkül	192
— Bestimmung des Invertzuckers (und anderer reduzierender Zucker) ohne Filtration des Cuprooxids	195
Selényi György: Kapilláranalitikai módszer felhasználásáról mikroanalitikai célokra	3
Sólyom Barna Zoltán: Extraháló készülék... ..	94
— Foszforos pipetta oxigénmeghatározáshoz	94
Szabó Zoltán: A sósav ionjainak átviteli számáról	52
— Überführungszahl der Ionen der Salzsäure... ..	55
— Diffúziós potenciál és az ionaktivitási koefficiens	130
— Debye—Hückel-elmélet és fejlődésének újabb eredményei	163
Szarvas Pál: A Raman effektusról kémiai szempontból	95
— Über den Raman-Effekt vom chemischen Standpunkte	114
Tuzson Pál: A sütőtök festékei: „cucurbiten“ és „cucurbitaxanthin“	114
Urmánczy Antal: Diffúziós potenciál és az ionok független aktivitási tényezője... ..	19
— Befejező hozzászólás	132
Vavrinecz Gábor: Budai halloysit és lisztes dolomit összetétele	70
Vegyésmérnöki kongresszus Londonban	136
Zombory László: Térfogatos szulfát meghatározások Na-rhodizonát indikátor segítségével	189
— Über die massanalytische Bestimmung des Sulfations mittels rhodisonsaurem-Na... ..	192

4125

404
Központtól

A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL

127/1935

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
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
SZÉKI TIBOR

MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1935. JANUÁR—MÁJUS

XLI. ÉVFOLYAM. 1—5. FÜZET

BUDAPEST

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

1935

TARTALOM.

	Oldal
<i>Plank Jenő</i> : Egy telítetlen szilíciumhidrogénről	1
— Über eine ungesättigte Siliziumwasserstoffverbindung . . .	3
<i>Selényi György</i> : Kapilláranalitikai módszer felhasználásáról mikroana- litikai célokra	3
<i>Garzuly-Janke R.</i> : Aromás aminek és aldehidek kondenzációjáról, tekintettel az arsanilsavra	4
— Studien über die Kondensation aromatischer Aldehyde und Amine in mineralaurer Lösung	8
<i>Müller Sándor</i> : Az oxianthrachinonglukosidok nitrogéntartalmú származékai	9
— Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxyanthrachinonglukoside	18
<i>Urmánczy Antal</i> : Diffúziós potenciál és az ionok független aktivitási tényezője	19
<i>Körösy Ferenc</i> : A levegő kryptontartalmának meghatározása	21
<i>Farkas László és Farkas Béla</i> : A nehéz hidrogén kémiai sajátosságairól	25
<i>Andauer Mária</i> : A korrozio elmélete	37
— Über Theorien der Korrosion	47
<i>Makray Imre</i> : Barnaszénkátrányolajok savanyúolajtartalmának meg- határozásáról	48
<i>Szabó Zoltán</i> : A sósav ionjainak átviteli számáról	52
— Überführungszahl der Ionen der Salzsäure	55
<i>Pap Jenő</i> : Alumíniumoxid előállítása bauxitból	55
Jelentés a szakosztály 273—276. üléseiről	64

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLI. KÖTET.

1935. JANUÁR—MÁJUS

1—5. FÜZET

Egy telítetlen szilíciumhidrogénről.

Plank Jenő-től.

Érk. 1934. XII. 20.

Gázreakciók tanulmányozása során egy alkalommal szilíciumhidrogén tartalmú gáz került felhasználásra és akkor azt tapasztaltam, hogy a hevített csövön átvezetett gázelegyből a hidegebb részeken barna, sárga illetőleg fehér porszerű lerakódás keletkezett. Tüzetesebb megfigyeléssel megállapítható volt, hogy a lerakódás színe a hevített cső hőfokától függ. Az erősen hevített cső hidegebb végén lerakódott laza barna por tiszta amorf szilíciumnak bizonyult. A cső hőmérsékletének csökkenésekor a lerakódás színe világosodott, sőt néha tiszta hófehér is volt. Miután meggyőződtem arról, hogy a gázelegy oxigéntől tökéletesen mentes és semmiféle oxigént átadó anyag nincsen jelen, biztos voltam afelől, hogy a fehér anyag szilíciumdioxid nem lehet. Az anyag vizsgálatából kiderült, hogy csak szilíciumból és hidrogénből áll éspedig minél fehérebb annál több hidrogént tartalmaz.

E megfigyelésekből arra következtettem, hogy a fehér, tapadó por valószínűleg szilárd szilíciumhidrogén, mely hőkoztva bomlás folytán keletkezett légnemű szilíciumhidrogénekből és erősebb hevítéskor tovább bomlik. Az irodalomban¹ a szilíciumhidrogénekről elég bőszéges feljegyzést találunk, de hófehér, poralakú vegyületről eddig senki sem emlékezett meg. Emiatt újabb kísérleteket indítottam meg ennek a vegyületnek az előállítására.

Már az első kísérletekből nyilvánvaló volt, hogy meglehetősen hőérzékeny anyagot kell előállítani. Ezért olyan előállítási módhoz kellett folyamodni, melynél a szilíciumhidrogének felhevítésével beálló bomlás után a bomlási termékek gyors lehűtése lehetséges, hogy azok további bomlás ne szenvedjenek. Hosszas kísérletezés után sikerült a vegyületet állandó összetétellel, hófehér tapadó por alakjában előállítani. Az előállítás következőképen történt.

A szilíciumhidrogéneket tartalmazó gázt *Stock*² előírása szerint magnéziumszilicidnek sósavval való megbontásával állítottam elő. Kívánatos volt a gázt lassú, egyenletes áramban fejleszteni, ezért a

¹ *Buff és Wöhler*: Ann. d. Ch. **103**. 218 (1857), *Wöhler*: Ann. d. Ch. **106**. 56. (1858), *Friedel és Ladenburg*: Ann. d. Ch. **143**. 126 (1867), *Gattermann*: Ber. **22**. 186 (1889), *Moissan és Smiles*: C. r. **134**. 569 (1902), *Berzelius*: Pogg. Ann. **1**. 212 (1824), *Stock*: Zschr. f. Elektroch. **32**. 341 (1926), *Ogier* C. r. **89**, 1068 (1879), *Bradley*: Zbl. 1900. II. 890., *Stock és Somieski*: Ber. **54**. 524 (1921). *Stock*: Ber. **56**. 1701 (1903).

² Ber. **49**. 117. (1916).

fejlesztőt némileg módosítottam. Bontóedényül egy 3 literes háromnyakú Woulf-féle palackot használtam, melynek középső nyakában egy higanyos haranggal lezárt, motórral hajtott keverő, a beéjtett szilicidét a savval azonnal összekeverte. Az egyik oldalsó nyak a szilicidét ejtő berendezés³ elhelyezésére szolgált, a másik nyakon pedig a gondosan tisztított öblítőgáz (hidrogén illetőleg nitrogén) bevezetése történt. A fejlesztőből távozó gázelegyet mosótornyokon tisztítottam, majd kalciumkloridon és foszforpentoxidon megszáritva a reakciótérbe vezettem. A reakciótér egy 4 cm átmérőjű, 15 cm hosszú üvegcső, melynek közepében kis szénpálcika (4–5 mm. átm., 5 cm hosszú) vízzel hűtött sárgarézelektrodok illetőleg grafitömböcskék közé volt befogva. A szénpálcikát elektromos árammal hevítettem és a gázelegyet ferdére lecsiszolt kvarcsövecskén keresztül a pálcára vezettem. A hevített pálcán a szilíciumhidrogének bomlást szenvedtek. A bomlás egyik terméke kristályos szilícium, mely a szénpálcára rakódik ezüstfényű erősen tapadó réteget képezve; a reakciótér üvegfalára, a pálcza hőmérsékletétől függően, fehér, sárga vagy barna por rakódik le. A por tiszta barna színű amorf szilíciumból áll, ha a pálcza hőmérséklete 600 C° vagy ennél magasabb, de ha a pálcza hőmérséklete 450 és 500 C° közötti (az üvegfal 60–70°-os), akkor hófehér tapadó por lepi be az üvegcsövet és a hidegebb részeket.

Ez a fehér anyag a levegőn nem változik, hevítve felizzik és barna amorf szilícium keletkezik belőle. Víz és savak nem hatnak rá. Alkálihidroxid oldatban hidrogén fejlődéssel könnyen oldódik és az oldatban alkáliszilikát marad vissza. Levegő- vagy oxigénáramban hevítve hirtelen fellobban, víz képződik és amorf szilícium, mely utóbbi erős izzítással fehér szilíciumdioxiddá alakul át.

Az anyag összetételének megállapítására meghatároztam hidrogén és szilícium tartalmát. Az anyagot platina csónakban kvarcsöbe, mely félig rézoxiddal volt töltve, helyeztem és oxigén áramban nagyon óvatosan hevítettem. Bármilyen óvatosan történt is a hevítés, még jóval vörös izzás alatti hőmérsékleten, az anyag hirtelen fellobbant és a csónakból részben kiszóródott. Emiatt az elégetésnél képződött szilíciumdioxidot közvetlenül meghatározni nem volt lehetséges. A képződött vizet foszforpentoxiddal kötöttem meg. Egy másik részletből, annak nátriumhidroxidban való feloldása után a szilíciumot határoztam meg.

45,76 mg anyagból keletkezett	9,80 mg víz = 2,39 % H
51,73 mg " "	10,91 mg víz = 2,35 % H
74,34 mg " "	155,31 mg SiO ₂ = 97,61 % Si
48,67 mg " "	101,79 mg " = 97,71 % Si

Az elemzési eredményekből számított molekulaképlet (Si₃H₂)_x, az ebből számított százalékos összetétel 2,34 % H és 97,66 % Si. Molekulasúly-meghatározást nem lehet elvégezni, mert az anyagot bomlás nélkül sem oldani, sem elpárologtatni nem lehet.

Miután a szilíciumhidrogének alkálihidroxid oldatokban hidrogén fejlődés közben oldódnak és a felszabadult hidrogén mennyisége a

³ Ber. 49. 119. (1916).

szilíciumhidrogén összetételétől függ, ilyen meghatározással is ellenőriztem kísérleti eredményeimet. A hidrogén meghatározása réz-oxidon való elégetéssel és a képződött víznek foszforpentoxiddal való megkötésével történt. (A könnyebb összehasonlítás kedvéért a kísérleteknél talált hidrogén mennyiséget 100 mg anyagra számítottam át.)

58,90 mg anyagból	87,69 mg víz =	184 cm ³ H	100 mg anyagra,
31,78 mg	"	47,67 mg víz =	186 cm ³ H
Számított érték			182 cm ³ H

100 mg (Si₃H₂)_x-re.

Ezek az adatok is fenti megállapodásokat erősítik meg.

E vegyületet *Lányi Béla* m. tanár úr röntgenspektroszkópiai vizsgálatnak vettette alá és kristályszerkezet nélküli amorf anyagnak minősítette.

Hálás köszönettel tartozom *Szarvasy Imre* professzor urnak, aki megengedte, hogy a kísérleteket laboratóriumában elvégezhessem és munkámban támogatott és *Lányi Béla* úrnak, aki szíves volt a röntgenspektroszkópiai vizsgálatot elvégezni.

Über eine ungesättigte Siliziumwasserstoffverbindung.

Aus gasförmigen Siliziumwasserstoffen wurde eine feste, ungesättigte Siliziumwasserstoffverbindung durch thermische Zersetzung dargestellt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel (Si₃H₂)_x. Die Substanz ist ein schneeweisses Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, wird von Alkalien unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. An der Luft erhitzt verglimmt die Substanz zu braunem, amorphen Silizium.

E. Plank.

Kapilláranalitikai módszer felhasználásáról mikroanalitikai célokra.

Selényi György-től.

Érk. 1935. I. 18.

A minőségi mikrokémiai elemzésnél főleg mikroszkóp alatt felismerhető jellegzetes kristályformák alapján állapítjuk meg a keresett elem jelenlétét. Több kationos oldat esetén az egyes kationok jellegzetes kémszerekkel mutathatók ki, míg a mikroszkóp alatt történő szétválasztásról csak kevés esetben lehet szó. Ezzel ellentétben a *Goppelsroeder*, *Feigl* és mások által megállapított módszerek közvetlenül azzal teszik lehetővé több kationos oldat szétválasztását a szűrőpapíron, hogy ezek más és más adszorpcióval és vándorlási képességgel rendelkeznek ugyanazon papíron. A papír rostos, szövetvényes szerkezete miatt azonban mikroszkóp alatt a kristályformák csak nehezen, vagy egyáltalán nem ismerhetők fel.

A szétválasztás előnyét a jól megfigyelhető kristályformák követeleményével egyesíti a következő eljárás. A kapilláranalitikai eljárásoknál a jelenségek a szűrőpapírban beivódott vékony folyadék rétegben játszódhatnak le. Céлом volt ily vékony folyadék réteget szabadon előállítani s ezt szappanhártyával értem el.¹ Ha a szappanoldatot a

¹ Hasonló célból *Winckelmann* (Mikrochemie 10. 437 és 12. 127) zselatinahártyát alkalmazott. (Szerk.)

kémszerrel elegyíttem s egy drótkarika bemártásával vékony szappanrétegre tettem szert, ez megfelel a kémszerrel átitatott szűrőpapír vékony folyadékrétegének. A drótkarikán lévő szappanhártyára cseppentve a több kationos oldatot, azok egyrészt koncentrikus gyűrűkben elhelyezkedve szétváltak, másrészt a kristályos szerkezet az átlátszó vizes közegben mikroszkóppal tökéletesen megfigyelhető. Így pl. a szappanoldatba káliumjodidot keverve és a hártyára ólom, mercuri kettős oldatot cseppentve, két koncentrikus gyűrűt kaptam. A belső vörös mercurijodid, a külső sárga ólomjodidból állott. A mikroszkóp alatt a hatszöges citromsárga ólomjodid kristályok igen jól megfigyelhetők voltak. Azt a kényelmetlenséget elkerülendő, hogy szappanhártyát kelljen a mikroszkóp alá helyezni, az eljárást úgy módosítottam, hogy a vizsgálandó oldatot tárgylemezre cseppentve a kémszerrel ellátott szappanhártyát a drótkarikával a cseppe borítottam. A szétválás gyűrűkben megtörtént a tárgylemezre ragadó vékony szappanoldat rétegben s ezután már a tárgylemezt helyezve a mikroszkóp alá a megfigyelés pontosabban lehetővé vált. Az általam használt szappanoldat nátriumszappanból készült kevés glicerin elegyítésével. A karika átmérője 1,5 cm volt. Hátránya abban mutatkozott, hogy az oldatban nehéz fémek nem keverhetők, a szappan kicsapódása miatt s ezért inkább a kémszereket, mint káliumjodid, sárga- és vörösvérűgő stb. kevertem az oldatba. A kristályos szerkezet a szappanhártya beszáradásakor elvesztette jellegzetes formáját s így az 1—1,5 óra múltán már nem volt felismerhető. Vizes közegben eltartva azonban állandóbb. Vékony folyadékréteget még az által is értem el, hogy tárgylemez egyik végét a szappanoldatba mártva, az oldatot azon végigfolyni hagytam. Ezután a kationokat közvetlenül a tárgylemezre cseppentve az elkülönülés szintén megtörtént, bár nem olyan élesen, mint az elsőben vázolt módszernél.

Az eddig végzett kísérletek mutatják, hogy a kristályos szerkezet jól megfigyelhető s az elválasztás is oly nagyfokú, hogy ólomjodid és mercurijodid esetben elegykristályok sem voltak láthatók, vagy legalább is színben a kristályok vagy az egyik, vagy a másik csapadék színét mutatták. A fentebb vázolt eljárásnak kiterjesztésére a vizsgálatok folyamatban vannak.

Aromás aminek és aldehidek kondenzációjáról, tekintettel az arsanilsavra.

Dr. Garzuly-Janke R.-től.

Érk. 1935, III. 4.

Ásványi savak jelenlétében az aromás aminek és aldehidek kondenzációjánál nem bomló, tartós, sárga színű vegyületeket kapunk. *Dimroth* és *Zoeppritz*¹ ismertetik ezeket a vegyületeket, amelyek anilin és oxibenzaldehidek kondenzációjánál, sósav jelenlétében nyerhetők. Korábbi munkákban is találunk példát hasonló reakcióra, így

¹ Dimrot és Zoeppritz B. 35. 928,

Hantzsch és *Kraft*¹ m-aminobenzoesav, *Miller* és *Rhode*² p-nitranilin, végül *Hantzsch* és *Schwab*³ p-klor- és bromanilin és benzaldehyd kondenzációjánál, sósav jelenlétében, szépen kristályosodó vegyületek képződését írja le.

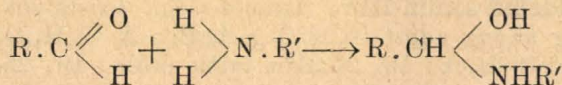
E vegyületekkel való kísérletezésem folyamán megfigyeltem, hogy a sav jelenléte elősegíti és gyorsítja a reakció létrejöttét, továbbá, hogy a sósav más ásványi savval helyettesíthető.

A különböző savakkal (sósav, brómhidrogén, salétromsav, kénsav) előállított csapadékok elemzésénél kitűnt, hogy molekulamennyiségű aldehid, amin és sav e vegyületek alkotórészei.

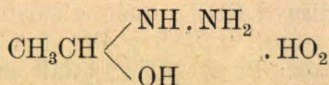
A vegyületek előállítása vizes vagy alkoholos oldatban történik. Az amin oldatához, amely a megfelelő savtöbbletet tartalmazza, hozzá adjuk az aldehidet. Jobb kristályosodás céljából ajánlatos az oldat hűtése. Legtöbb esetben mindjárt kristályos formában kapjuk a szép sárga csapadékokat, amelyek további tisztítás céljából a megfelelő hígított sav oldatából átkristályosíthatók.

A termékek tartóssága úgy az aldehid mint a sav természetétől függ. Így például a benzaldehyd és salicilaldehyd kondenzációsterméke sósavas anilinnel kevésbé tartós. Az előbb említett aldehid-anilin kondenzációnak perklórsavas, salétromsavas és kénsavas termékei már sokkal tartósabbak. Negatív gyökkel helyettesített aldehidek szintén fokozzák a vegyületek tartósságát, így pl. dioxibenzaldehydek és nitrobenzaldehydek kondenzációs termékei sósavas anilinnel igen tartósak.

A vegyületek sósavas oldatban való desztillációja bomláshoz vezet, melynél a megfelelő aldehid és az amin sósavas sója képződik. *Dimroth* és *Zoeppritz*⁴ a következő szerkezeti képletet adták ezeknek a vegyületeknek:



Ebben, az aldehidamoniáknak megfelelő képletben, a vegyületek színes volta nincsen megmagyarázva. Így *Stolle*⁵ egyik munkájában hasonló szerkezeti képletet ad a szintelen aldehid-hidrazineknak.



*Hantzsch*⁶ ezeket a sósavas aldehid-amin-addíciós-termékeket gyenge lúgok sóinak tekinti, amelyek ionizálást és hidrolizises disszociációt mutathatnak. E vegyületek oldataiban egyensúly áll fenn egyrészt az ionok másrészt a sósav és az azomethin között. Szódával lúgosított oldatban a sósavas aldehid-amin-addícióstermék karbonátot képez,

¹ Hantzsch és Kraft B. 24. 3521.

² v. Miller és Rhode B. 25. 2053.

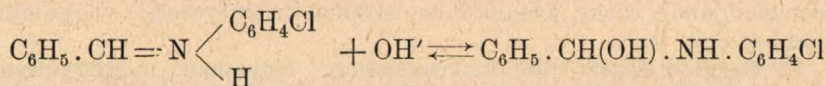
³ Hantzsch és Schwab B. 34. 830.

⁴ Dimroth és Zoeppritz B. 35. 982—84.

⁵ Stolle B. 44. 1134.

⁶ Hantzsch B. 48. 1340.

amely hidrolízis folytán pseudolúg képződéshez vezet azáltal, hogy a hidroxilion a szomszédos szénatómhoz vándorol.



Nagyszámú anyaggal végzett kísérletek arra engednek következtetni, hogy e kondenzációstermék képződése általános jelleggel bír. Mind azok az aldehidek és aminek, melyek azomethin képződést mutatnak, alkalmasak a szóbanforgó aldehid-amin-sav-kondenzációstermék előállítására. Egyszerűségénél és feltűnő színénél fogva ez a reakció alkalmas úgy az aldehidek mint az aminek minőségi meghatározására.

Kísérleti rész.

A fenti vegyületek előállításánál molekulamennyiségű aldehidet és amint használtam, vizes vagy alkoholos oldatban, sav felesleggel. A legtöbb esetben a kvantitatív mennyiségben képződő nyerstermékét további tisztítás céljából a megfelelő hígított sav oldatából átkristályosítottam. Egyes vegyületeknél teljes elemzést végeztem, azaz meghatároztam C, H, és az ásványi sav mennyiségét. A reakcióstermékek nagy részét minőségileg határoztam meg.

Salicilaldehid-anilin-HCl, zöldes-sárga kristályok, Olvp.: 94°.

3,062 mg anyag adott: 6,897 mg CO₂; 1,460 mg H₂O. 0,1069 g anyag adott 0,0603 g AgCl. A C₁₃H₁₄O₂NCl képlet alapján a számított értékek: C, 61,78%; H, 5,58%; Cl, 14,04% talált értékek: C, 61,42%; H, 5,33%; Cl, 13,96%.

Salicilaldehid-anilin-HBr, narancs-sárga kristályok, Olv.: 114°.

0,1519 g anyag adott: 0,0950 g AgBr; A C₁₃H₁₄O₂H Br képlet alapján számított érték: Br, 26,91% talált érték: Br, 26,69%.

Salicilaldehid-anilin-HNO₃, sárga kristályos csapadék, Olvp.: 125°.

0,1208 g anyag adott: 0,1619 g C₂₀H₁₆N₄·HNO₃;
A C₁₃H₁₄O₅N₂ képlet alapján számított érték: HNO₃, 22,65%
talált érték: HNO₃, 22,46%.

Salicilaldehid-anilin-H₂PtCl₆, világos sárga kristályok;

0,2427 g anyag adott: 0,0785 g Pt; A C₁₃H₁₅O₂NCl₆ Pt képlet alapján a számított érték: Pt, 31,22%; talált érték: Pt, 31,09%.

Salicilaldehid-o-toluidin-HCl, sárga kristályok, Olvp.: 73–74°.

0,1200 g anyag adott: 0,0650 g AgCl; A C₁₄H₁₆O₂NCl képlet alapján a számított érték; Cl, 13,35%; talált érték: Cl, 13,40%.

Salicilaldehid-m-toluidin-HBr, fényes sárga kristályok, olvadáspont: 197–98°.

0,1062 g anyag adott: 0,0701 g AgBr; A C₁₄H₁₆O₃NBr képlet alapján a számított érték: Br, 28,13%; talált érték: Br, 28,10%.

Salicilaldehid-m-nitranilin-HCl, sötét sárga kristályok. Olvadáspontja: 173°.

0,1499 g anyag adott: 0,0707 g AgCl; A C₁₃H₁₃O₄N₂Cl képlet alapján a számított érték: Cl, 11,95%; talált érték: Cl, 11,67%.

Salicilaldehyd-p-nitranilin-HNO₃, halvány sárga kristályok. Olvadáspontja: 158—59°.

0,1018 g anyag adott: 0,1800 g C₂₀H₁₆H₄.HNO₃. A C₁₃H₁₃O₇N₃ képlet alapján számított érték: HNO₃, 29,40%; talált érték: HNO₃ 29,20%.

Salicilaldehyd-p-kloranilin-HCl, fényes sárga kristályok, olvadáspont 96°. 0.1062 g anyag adott 0.0533 g AgCl; a C₁₃H₁₃O₂NCl₂ képlet alapján a számított érték: Cl, 12,39%; talált érték: Cl, 12,42%.

Salicilaldehyd-p-aminophenol-HCl, sárga kristályok. Olvp.: 157°.

0,0914 g anyag adott: 0,0480 g AgCl. A C₁₃H₁₄O₃NCl képlet alapján a számított érték: Cl, 13,24%; talált érték: Cl, 13,09%.

A következő vegyületeket minőségileg elemeztem:

Benzaldehyd-m-nitranilin-HCl sötét sárga kristályok. Olvp.: 177°.

Benzaldehyd-m-nitranilin-HNO₃, sárga kristályok. Olvp.: 180°.

Benzaldehyd-β-naftilamin-HCl, sötét sárga kristályok. Olvadáspontja: 162—63°.

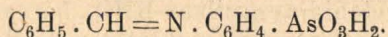
Benzaldehyd-p-nitranilin-HCl, világos sárga kristályok. Olvadáspontja: 188°.

Salicilaldehyd-o-nitranilin-HCl, narancs-sárga kristályok. Olvadáspontja: 171°.

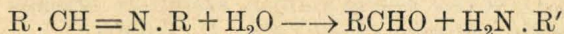
Salicilaldehyd-o-nitranilin-HBr, narancs-sárga kristályok. Olvadáspontja: 185.

Salicilaldehyd-anilin-HClO₄, sárga kristályok. Olvp.: 140—141°.

Az **arsanilsav** p-NH₂.C₆H₄.AsO₃H₂ chemotherapeutikai jelentősége érthetővé teszi származékainak sokaságát. Mint minden amin az arsanilsav is képes aldehidekkel kondenzációstermékeket adni; ezek a komponensek összeolvastásakor keletkező, jól kristályosodó vegyületek az azomethinekhez tartoznak. A képletük a következő:



*Georg Speyerhaus*¹ szabadalma szerint az arsanilsavból képzett azomethinek sósav jelenlétében is képződnek, ellentétben e vegyületek eddig ismert tulajdonságával, mely szerint víz vagy sav jelenlétében aldehidre és aminra bomlanak.



Ha az arsanilsavat híg savas oldatban aldehidekkel kondenzáljuk sárgától narancssárgáig színezett csapadékok képződését figyelhetjük meg, úgy, ahogy ezt az aldehid-amin-sav-kondenzációstermékeknél már megemlítettem. Ezek a vegyületek, a megfelelő savból átkristályosítva, szerves oldószerekben oldhatatlan, szépen kristályosodó csapadékokat képeznek. A mennyiségi meghatározás itt is egy aminaldehid-kondenzációsterméket eredményez, amely az amin-nitrogén atomok számának megfelelő számú molekula savat tartalmaz.

¹ C. 1918. I. 998—99; D. R. P. 193542.

Kísérleti rész.

Salicilaldehyd-arsanilsav-HCl, sárgás barna kristályok.

3,981 mg anyag adott: 5,99 mg CO_2 ; 1,48 mg H_2O .

A $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NClAs}$ képlet alapján a számított értékek: C, 41,54%; H, 3,99%; talált értékek: C, 41,28%; H, 4,16%.

Salicilaldehyd-arsanilsav-HNO₃, fényes sárga kristályok.

0,0904 g anyag adott: 0,0855 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;

A $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ képlet alapján a számított érték: HNO_3 , 15,67%; talált érték: HNO_3 , 15,88%

p-Oxibenzaldehyd-arsanilsav-HCl, sárgás-barna kristályok.

4,307 mg anyag adott: CO_2 , 6,55 mg; 1,57 mg H_2O ;

A $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NClAs}$ képlet alapján számított értékek: C, 41,54%; H, 3,99%; talált értékek; C, 41,46%; H, 4,08%

p-Methoxibenzaldehyd-arsanilsav-HNO₃, sárga kristályok.

0,1059 g anyag adott 0,0945 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;

A $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ képlet alapján a számított érték: HNO_3 , 15,17%; talált érték: HNO_3 , 14,99%.

Resorcilaldehyd-arsanilsav-HCl, vörös-barna, fénylő kristályok.

5,043 mg anyag adott: 7,29 mg CO_2 ; 1,80 mg H_2O ; 0,0908 g anyagból: 0,0329 g AgCl ; A $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NClAs}$ képlet alapján számított értékek: C, 39,80%; H, 3,83%; Cl, 9,06%; talált értékek: C, 39,50%; H, 3,9%; Cl, 8,98%.

Resorcilaldehyd-arsanilsav-HNO₃, zöldes-sárga kristályok.

0,1208 g anyag adott: 0,1073 g $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_9\text{As}$ képlet alapján számított érték: HNO_3 , 15,07%; talált érték: HNO_3 , 14,99%.

Protocatechualdehyd-arsanilsav-HCl, fahéj színű kristályok.

4,026 mg anyag adott: 5,85 mg CO_2 ; 1,38 mg H_2O , 0,1320 g anyagból: 0,0476 g AgCl ; A $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NClAs}$ képlet alapján a számított értékek: C, 39,84%; H, 3,83%; Cl, 9,06%; talált értékek: C, 39,60%; H, 3,83%; Cl, 9,10%.

Protocatechualdehyd-arsanilsav-HNO₃, barna kristályos csapadék.

0,1305 g anyag adott: HNO_3 0,1180 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_2\text{As}$ képlet alapján a számított érték: HNO_3 ; 15,07%; talált érték: HNO_3 , 15,17%.

Piperonal-arsanilsav-HCl, narancs-sárga kristályok.

4,208 mg anyag adott: 6,30 mg CO_2 ; 1,39 mg H_2O ;

A $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NClAs}$ képlet alapján számított értékek; C, 41,93%; H, 3,72%; talált értékek: C, 41,73%; H, 3,69%.

Piperonal-arsanilsav-HNO₃, fényes narancs-sárga kristályok.

0,1431 g anyag adott: 0,1236 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$;

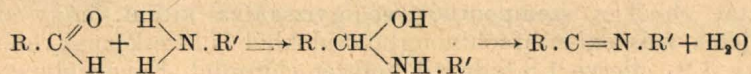
A $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_2\text{As}$ képlet alapján a számított érték; HNO_3 , 14,65%; talált érték: HNO_3 , 14,52%.

A vizsgálatokat folytatom.

Studien über die Kondensation aromatischer Aldehyde und Amine in mineralaurer Lösung.

Bei der Kondensation von aromatischen Aldehyden und Aminen in saurer Lösung erhält man farbige, mit einigen Ausnahmen, beständige Verbindungen, wie solche *Dimroth* und *Zoeppritz* durch Vereinigung von Anilin mit Oxybenzal-

dehiden in salzsaurer Lösung darstellten. Bei der Beschäftigung mit diesen Verbindungen wurde die Beobachtung gemacht, dass der Eintritt der Reaktion durch Säure begünstigt und beschleunigt wird. Diese Wirkung bezieht sich nicht nur auf die Salzsäure, sondern man kann jede Mineralsäure verwenden und erhält so den einzelnen Säuren entsprechend (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) verschiedene gelbgefärbte Verbindungen die alle nur ein Molekül Säure enthalten, falls das Kondensationsprodukt nur ein Atom Amin-Stickstoff aufweist. Die Darstellung dieser Kondensationsprodukte kann in wässriger oder alkoholischer Lösung erfolgen. Die Lösungen der Amine werden mit einem Überschuss von Säure versetzt, mit dem Aldehyd vermischt, kräftig durchgeschüttelt und abgekühlt, wobei die schön gelb gefärbten Verbindungen, oft gleich kristallinisch, ausfallen. Zur weiteren Reinigung kann man die Verbindungen aus den entsprechenden wässrigen Mineralsäure-Lösungen umkristallisieren. Ihre Beständigkeit hängt von der Natur der Säure und des Aldehyds ab. Den Reaktionsverlauf bei der Kondensation formulierten Dimroth und Zoeppritz folgendermassen:



Aus dieser Formulierung ist nicht zu ersehen warum diese Verbindungen gefärbt sind. Nach *Hantzsch* stellen die salzsauren Aldehyd-Amin-Additionsverbindungen Salze schwacher Basen vor, die nicht nur ionisierbar sondern auch hydrolytisch spaltbar sind. In den Lösungen ist stets ein Gleichgewicht zwischen den Ionen $R \cdot CH = N \cdot R' \cdot H^+ + Cl^-$ sowie zwischen freier Salzsäure und freier Schiffscher Base vorhanden.

Wie Anilin und seine Homologen gibt auch die Arsanilsäure in verdünnt mineralaurer Lösung mit Aldehyden eine Reaktion die zur Bildung schön gelb bis gelborange gefärbter Niederschläge führt. Diese Verbindungen lassen sich aus den entsprechenden Mineralsäuren unverändert umkristallisieren, sind luftbeständig und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Analyse dieser Kondensationsprodukte entspricht einer Zusammensetzung bestehend aus ein Molekül Aldehyd ein Molekül Arsanilsäure und ein Molekül Mineralsäure, falls in der Verbindung nur ein Amin-Stickstoff vorhanden ist.

Im experimentellen Teil ist die Darstellung und Analyse dieser Kondensationsprodukte beschrieben.

R. Garzuly-Janke.

Az oxianthrachinonglukosidok nitrogéntartalmú származékai.¹

Müller Sándor-tól.

Érk. 1935. III. 6.

Korábbi dolgozatomban² rámutattam arra, hogy az oxianthrachinonok carbonyljait a hidroxilok befolyásolják reakcióképességükben, hogyha egy carbonyl mellett legalább két hidroxilcsoport áll. A továbbiakban ennek a befolyásolásnak kimutatási módjáról fogok röviden beszámolni.

Ismeretes, hogy az anthrachinon-molekulában levő carbonylcsoportok általában nem adják a szokásos keton-reakciókat és csak ritka esetekben kényszeríthetők kondenzációkra. Ammóniával szemben szintén indifferensek. Ugyanezt állapíthatjuk meg az oxianthrachino-

¹ A tihanyi Magyar Biológiai Kutatóintézet 2. osztályáról. — A szerző előadta a Természettudományi Társulat ásványtan-chemiai szakosztályának 1935. febr. 26-ikán tartott ülésén.

² Magy. Chem. Folyóirat, 40. 135 (1934).

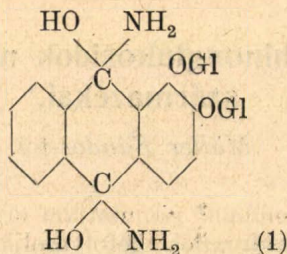
nok esetében is, bár itt a keton-csoportnak nagyobb reakcióképesség van biztosítva a lehetséges tautomer átalakulások révén, mint azt *Green*, *Raudnitz* és főleg *Zahn*³ kimutatták.

Ha az erythrooxianthrachinonnak, vagy a 2-oxianthrachinonnak, vagy akár a m-benzdioxianthrachinonnak, vagy a xanthopurpurinnak az acetylezett glukosidjait ammóniás alkohollal elszappanosítjuk, akkor a megfelelő szabad glukosid keletkezik, anélkül, hogy az oxianthrachinon-gyök valami változást szenvedne; vagyis az ammóniának a desacetylezésen kívül nincsen más hatása a molekulára.⁴

Glaser és *Kahler*⁵ fedezték fel, hogy ha alizaringlukosidtetraacetátot szappanosítunk el ilyen módon, akkor nem szabad alizaringlukosid keletkezik, hanem egy vörös színű tűkben kristályosodó nitrogéntartalmú vegyület. Az oxianthrachinonglukosid-acetátok egész sorozatát ebből a szempontból végigvizsgálva kitűnt, hogy analog vegyületek más oxianthrachinonglukosidokból is keletkeznek, ha azokban az 1.2- illetve 1.8-hidroxi helyzet előfordul. Ennek elmaradása esetén a keletkezett termékek nitrogént nem tartalmaznak.

A jelenségre nagyon egyszerűnek látszik a magyarázat. A multkori értekezésem szerint csak az 1.2- és 1.8-hidroxi helyzet esetében fordul elő, hogy α -hidroxilok nem vesznek fel cukorgyököt, míg a többi esetekben valamennyi hidroxi cukorcsoporttal lévén lekötve, nem tud ammóniával, sóképzés közben, reagálni és így nitrogéntartalmú termékek keletkezésére nincsen meg a lehetőség. Ez a magyarázat azonban, mint az alábbiakban látni fogjuk, teljesen téves lenne. Jóllehet a vegyület vörös színe hasonlít a glukosid alkalisóinak színéhez, ez nem jogosít fel az analógia egyszerű elfogadására.

Glaser és *Kahler* az általuk talált vegyületnek fantasztikus szerkezetet adtak, amiben az elemzés adataira támaszkodtak. Szerintük az a vegyület egy diglukosido-1.2-dioxi-9.10-diamino-anthrahydrochinon:



Keletkezését intermolekulás glukosylvándorlással próbálták magyarázni. Így nem volt semmi meglepő abban, hogy *Zemplén Géza* és a szerző közös vizsgálatai⁶ már az elemzési adatokban is más eredményre jutottak. Elsősorban kiderült, hogy a vegyület monoglukosid és nitrogén- és alizarin-tartalma alapján nem lehet a fentebbi

³ A. Green, Journ. chem. Soc. London, 1926. 1427; 1927. 2384; H. Raudnitz Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 511 (1929); K. Zahn, P. Ochwat, Liebigs Ann. 462 88 (1928).

⁴ A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1410 (1931).

⁵ E. Glaser, O. Kahler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1349 (1927).

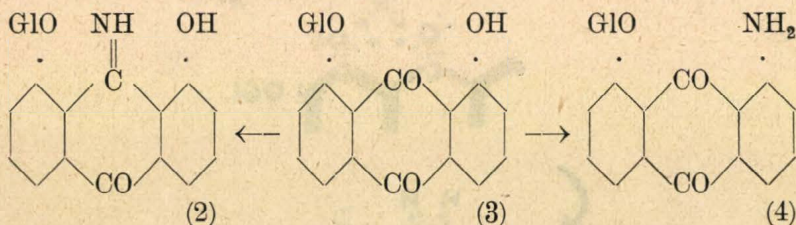
⁶ G. Zemplén, A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2107 (1929).

felépítésű. A nitrogén-tartalom meghatározása kevésbé egyértelmű megállapításhoz vezetett, amennyiben egy és ugyanazon próbák is eltérő értékeket szolgáltatottak. Későbbi vizsgálatok folyamán sikerült kideríteni, hogy az összes ilyen típusú vegyületek nedvszívók és hajlandók 1—2—3 molekula vizet felvenni, mely nehezen távolítható el újra. Megfelelő elővigyázatosság mellett azonban ezt kiküszöbölve egyöntetű és az elméletnek megfelelő nitrogén-adatokat adtak.

Ha az előbbi feltevést, melyről említettem, hogy nem felel meg a tényeknek, elfogadnánk, akkor a nitrogén-kötés módja nem is látszana kérdésesnek. Az alizaringlukosid szabad fenolos hidroxillal rendelkezik és a kapott termék az elemzési számadatok alapján a megfelelő ammónium-vegyületnek látszik. Azonban az analog alkáli-, methylammónium- és dimethylammónium-sókat előállítva kiderült, hogy a *Glaser* és *Kahler*-féle vegyület sajátágaiban ezektől erősen eltér. A fentemlített vegyületeket jellemzi az, hogy ecetsav már pillanatok alatt széthasítja őket és acetylezéskor, pyridinban, szobahőmérsékleten is, pentaacetyl-alizaringlukosid keletkezik belőlük. Ezzel szemben a vörös-színű vegyület ecetsavas oldatban napokig változatlan marad, sőt tömény ásványi savakban is percekig állandó. Hasonló megállapításokra jutott később *A. Robertson* is⁷ és ő is valószínűnek vélte, hogy a vörös vegyület nem ammónium-só.

Mindez bizonyos meglepetést kelt, mert eltekintve a keletkezési feltételektől, az elemzési adatok is pontosan egyeznek az ammonium-só megkívánta értékekkel. Ezzel szemben sikerült a chrysazinglukosid acetátjából, teljesen hasonló körülmények között, egy a fentebbi vegyülethez hasonló terméket elkülöníteni, mely magas hőmérsékleten, vakuumban szárítva, olyan elemzési adatokat szolgáltatott, melyek arra mutattak, hogy a feltételezett ammoniumsóból egy molekula víz lehasadt. Sikerült továbbá acetylézéssel olyan származékokat előállítani, amelyek kizárják a lehetőséget, hogy a vörös vegyületek egyszerű sók legyenek.

A chrysazinglukosid tehát kondenzációs terméknek látszott az elemzési adatok alapján, vagy pedig oly módon jött létre, hogy a hidroxil amino-csoporttal helyettesítődött.



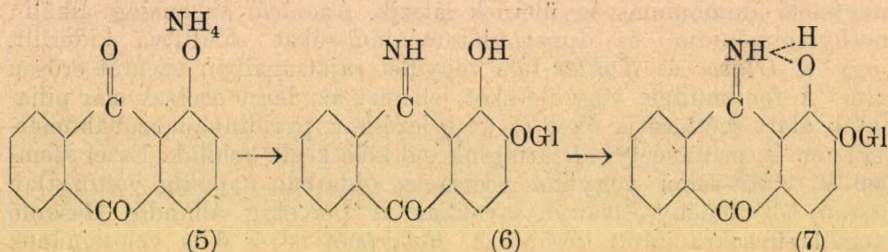
Ugyanezt kell feltételeznünk az alizarinvegyületnél is, azzal a különbséggel, hogy itt egy hidráttal állunk szemben.

A helyettesítés kérdését oly módon vizsgáltam meg, hogy előállítottam az 1-amino-2-oxi-anthrachinon glukosidját és azt találtam, hogy ez úgy külsőleg, mint tulajdonságaiban, teljesen eltér a vörös

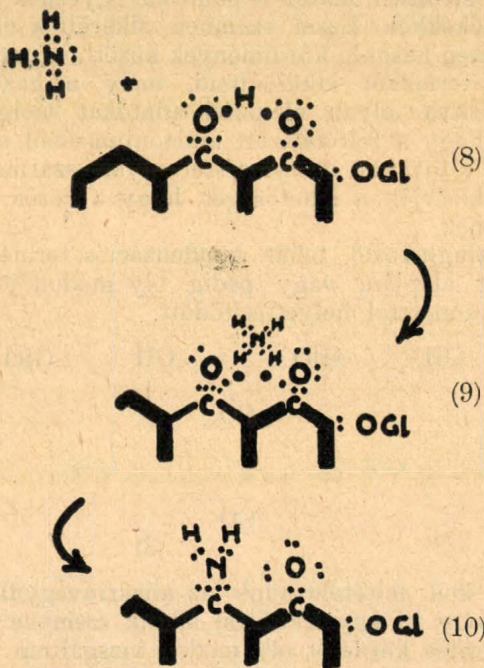
⁷ A. Robertson, Journ. chem. Soc. London, 1920. 1136.

vegyületektől, ennél fogva ezeknél nem lehet helyettesítésről szó és csak kondenzáció jöhet tekintetbe. Mint alább látni fogjuk, az acetylézési termékek megerősítik ezt a feltevést.

A keletkezési mód ezek szerint az, hogy elsődleges úton valószínűleg tényleg az ammoniumsó keletkezik. (Ez magyarázza azt, hogy szükséges a carbonylhoz peri-helyzetben álló hidroxil jelenléte.) Előbbi értekezésemben már láttuk, hogy a hidroxil hidrogénjének vegyérték elektrónja milyen összeköttetésben van a carbonyllal és ez vezet az ammoniumgyöknel ahhoz, hogy ez a carbonyllal tovább reagál vízkilépés mellett, miközben a hidroxil újra képződik és sóképzéssel kapcsolódik a keletkezett carbimin-csoporthoz:

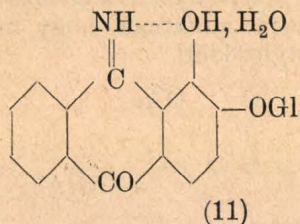


Ezt az átrendeződést még szemebetűnőbbén fejezik ki az elektronképletek:

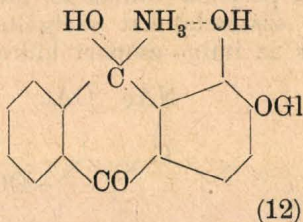


Az alizarinsorozat, illetve az 1.2.9-komplexszel bíró vegyületek hidratátokat alkotnak, melyekből az utolsó molekula vizet nem sikerül eltávolítani. De ha kémiaailag is volna kötve ez a víz, további reakciók

folyamán eltávozik, pl. acetylezésnél, úgy, hogy az alizarin-vegyületnek a következő képletet adjuk:



és nem

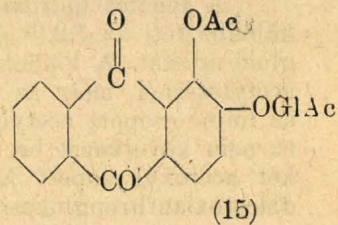
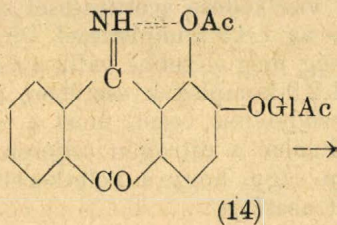
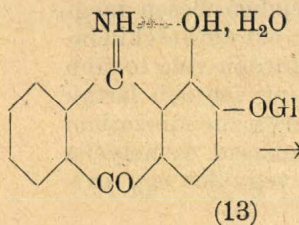


Rendkívül érdekes az, hogy ezek a vegyületek, melyek az oxianthrachinonimineknak glukosidjainak intramolekulás imoniumsói, csak akkor keletkeznek, ha a reakcióképes hidroxilok glukosylezve vannak. Sem a szabad oxianthrachinonok, sem a reakcióképes hidroxilban alkylezett oxianthrachinonok nem adnak hasonló származékokat, hanem csak az egyszerű, labilis ammoniumsókat, melyek már a levegőn elbomlanak, vissza alakítva a kiinduló vegyületet. Ez további példa arra, hogy az oxigéndús cukorgyök oly módon képes irányítani reakciókat és megváltoztatni az oxianthrachinongyök ismert tulajdonságait, melyre eddig kevés figyelmet fordítottak az idevonatkozó irodalomban.

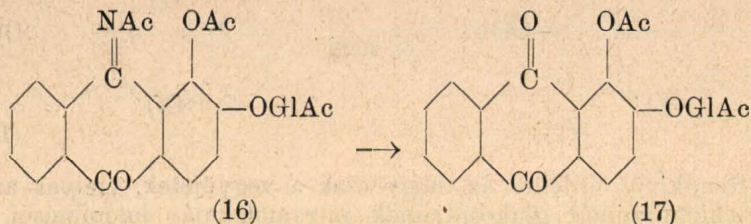
Megemlítendőnek tartom még azt, hogy mindezek a vegyületek kristályvízzel együtt válnak ki oldataikból és vörös színárnyalataik szoros összefüggésben vannak a tartalmazott kristályvíz mennyiségével.

Mint említettem, a reakció a methylaminekkel csak sóképzésig jut, ami szintén érthetővé válik a fentebbiek után. A methylcsoportok elektronhéja köztudomásúlag nehezen bontható meg, a methyl sokkal kevésbé mozgékony, mint a hidrogén és így a kondenzáció nem megy végbe, amiről legegyszerűbben úgy győződhetünk meg, ha acetylezzük őket, amikor, mint már említettem, a megfelelő teljesen acetylezett, nitrogénmentes oxianthrachinon-cukorvegyületek keletkeznek. Ezenkívül már színük külsőleg is elárulja, hogy felépítésükben alapvetően különböznek az amoniumsóktól.

Ha az alizarin-glukosidból nyert imoniumsót szobahőmérsékleten feloldjuk pyridin és ecetsavanhidrid keverékében, az oldat meggyvörös színe lassan elhalványodik és ekkor, vízbeöntéskor, gyengén zöldes, majd nem szintelen pelyhek alakjában, leválik az imin acetátja. Ennek a vegyületnek a szerkezetét világosan mutatja az, hogy tömény hangyasavval óvatosan melegítve az imino-csoport lehasad és pentaacetyl-alizarin-glukosid keletkezik:



Ha az imin-acetátot nátriumacetáttal és ecetsavanhidriddel vízfürdőn tovább acetylizzük, vízbeöntéskor nem színtelen, hanem almazöld pelyhek válnak le, melyek alkoholból átkristályosítva elemzésnél oly számadatokat szolgáltatnak, melyek arra mutatnak, hogy most már az imino-csoport hidrogénje is megacetyleződött:

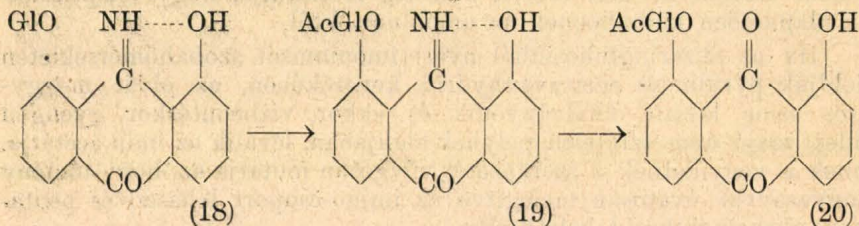


A vegyület, hangyasavas megbontáskor szintén pentaacetyl-alizaringlukosidot ad.

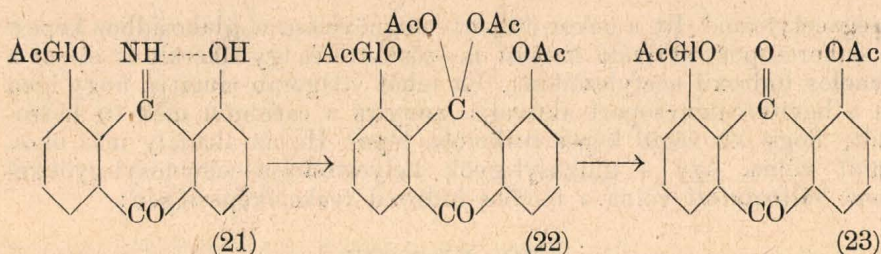
Ezek a reakciók tehát kétséget kizáróan bizonyítják, hogy a nitrogént nem a hidroxil kötötte le, mert ebben az esetben a fentebbi acetátok a hangyasavas megbontáskor tetraacetyl-alizaringlukosidot kellett volna, hogy adjanak.

Ugyanilyen acetátsorozatot lehet előállítani az összes többi, 1.2.9-es komplexszel bíró oxianthrachinonglukosid imenjéből és ezek közös jellemvonása az, hogy az elsődleges acetát színtelen és az 1-es hidroxilon acetyleződött.

Másképpen áll a helyzet az 1.9.-8-as komplexszel bíró vegyületeknél, az ú. n. chrysazin-sorozatban. Ha a chrysazinglukosid iminjét acetylizzük meg a fentebb említett módon, akkor az oldat meggyvörös színe alig változik és a szokásos feldolgozással egy szépen kristályosodó acetátot kapunk, melynek színe, addig amíg oldószerrel érintkezik meggyvörös, száraz állapotban pedig barna. Itt, amint az elemzés és a reakciók mutatják, az oxyanthrachinongyök hidroxilja nem acetyleződött meg és ennek megfelelően a hangyasavas bontás tetraacetyl-chrysazinglukosidhoz vezet:

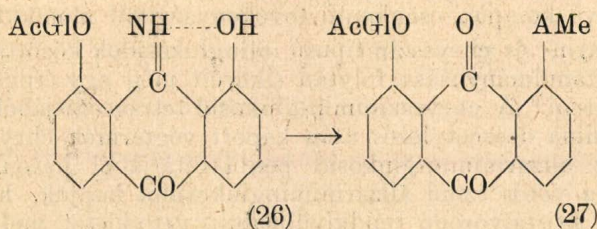
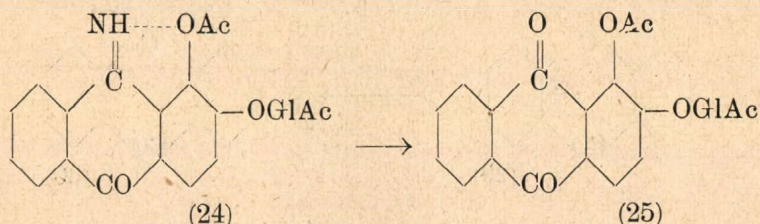


A fenolos hidroxil viselkedése acetylizzással szemben élesen megkülönbözteti az 1.2.9- és az 1.8.9-komplexszel bíró oxianthrachinonglukosidokat. A különbség még élesebbé válik a vízfürdőn való tovább acetylizzásnál, mely az 1.2.9-komplexek esetében, mint fentebb láttuk az imino-csoport acetylizzásához vezet, mert a chrysazin-sorozatban ez nem következik be, hanem a nitrogén teljesen lehasad és helyébe két acetoxyl-csoport lép, úgy, hogy a keletkezett vegyület egy oxidiacetoxianthrachinonglukosid acetátja:



Érdekes azonban, hogy ez a vegyület külsőleg nagyon hasonlít a fentebb említett alizarinimin-glukosid hexaacetátjához. De az elemzési adatok kizárják a kettő közötti analógiát.

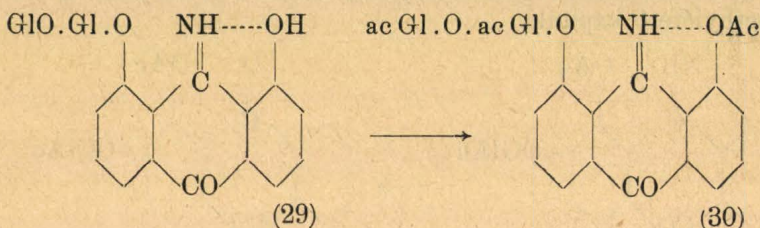
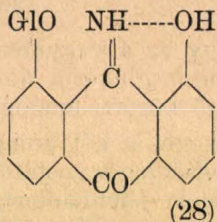
Ezt a feltűnő különbséget a két komplex-sorozat iminjai között megerősíti az is, hogy az elsődleges acetátok alkylezésénél, ahol acetanos oldatban, de víznyomok jelenlétében, az imin-csoport mindkét esetben leszakad, az alizarin-vegyület esetében pentaacetyl-alizarin-glukosidot, a chryszinvegyületnél pedig tetraacetyl-chryszinglukosid-monomethylétert kapunk:



Hogy mi az oka annak, hogy a chryszinsorozatban fenolos hidroxil nem acetyleződik meg a szobahőmérsékleten, annak két magyarázata lehet. Lehet hogy az acetyleződést a cukorcsoport könnyíti meg, amire már láttunk példát az oxianthrachinonglukosidoknál, amennyiben megállapítottuk, hogy a szomszédos cukorcsoport a mellette levő, a carbonyllal szomszédos hidroxilt aktiválni képes. Ebben az esetben az acetyl-felvétel elmaradásának oka az lehet, hogy a chryszinsorozatban a cukor-csoport tulságosan távol van az acetylezendő hidroxiltól, melyet a mellette levő most már nem is carbonyl-, hanem carboimin-csoport annyira leköt, hogy a reakció nem mehet végbe. A második lehetséges eset az, hogy a peri-glukoxyl-csoport valamiféle sterikus akadályt jelent.

A kérdést *Dr. Mendelényi Margit* munkatársam vizsgálta meg oly módon, hogy előállította az analóg cellobiosidot és azt kísérlete

megacetylezni.⁸ Itt a cukor-csoport megnövelése a glukosidhoz képest a cukorcsoport aktiváló hatását is erősítette és így sikerült is elérni a fenolos hidroxil acetyleződését. Ez tehát világosan mutatja, hogy igen is a bevitt cukorcsoport aktiválja annyira a carbimin melletti hidroxilt, hogy ez végül képes reakcióba lépni. Ha az akadály más okon mult volna, úgy a glukosyl-gyök helyettesítése cellobiosyl-gyökkel nem változtatott volna a fenolos hidroxil reakcióképességén:



Mindez alátámasztja azt, amit a fentebbiekben a cukorgyök aktiváló illetve komplex-csökkentő tevékenységéről mondtam.

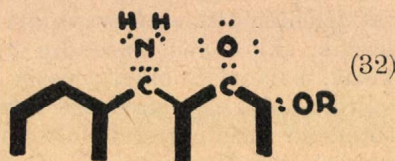
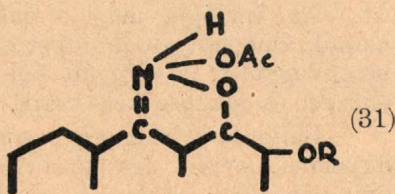
Az alizarin- és chryszazin-típusú iminglukosidok közötti különbségek további tanulmányozása folytán sikerült még egy érdekes vegyületet elkülöníteni.⁹ A chryszazinimin-glukosid tetraacetátjából alkoholos ammoniával sima desacetylezés után kapott végtermék chryszazinimin-glukosid. Az alizarinimin-glukosid pentaacetátjából hasonló feltétel mellett nem a vörös színű alizariniminglukosidot kapjuk, hanem egy sárga tűkben kristályosodó rendkívül labilis vegyületet, mely átkristályosítva egy teljesen állandó szintelen terméket ad. Ez a termék szabad fenolos hidroxilt tartalmaz, mert alkáliakkal élénk színreakciót ad, mely azonban nem meggyipiros, mint az eddig tárgyalt vegyületeknél, hanem citromsárga. Acetylézéssel négy acetylgyök vihető be és ez az új származék is szintelen tűkben kristályosodik.

A vegyület szerkezetének megvizsgálása meglepetést hozott. Az alizarinimin-glukosid pentaacetát az ammonia hatása alatt desacetyleződött. A carboimin-csoport, mely, mint itt derül ki, tényleg carboimionium-alakban van jelen, azaz a nitrogén benne ötvegyértékű mint a képlet mutatja:

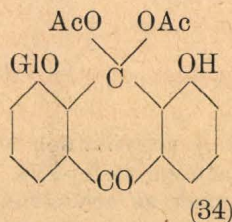
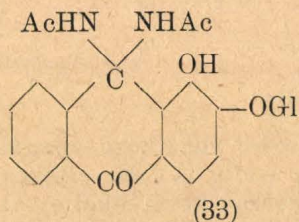
⁸ Magy. Biol. Kut. Int. Munkái, 6. 316 (1933).

⁹ A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 672 (1932).

az acetylcsoportot visszatartja, ami természetesen általánosan ismert jelenség a desacetylezésnek ezen formájánál, de — az acetimoniumcsoport az oldatban keletkezett acetamidból egy további molekula acetamidot addicionált és ezzel a kettős kötése megszűnt. Ez az oka annak, hogy a szabad fenolos hidroxillal rendelkező származék egyszersmind szintelen is: a bathy-chrom-csoport eltűnt. Természetesen kellett gondolni arra, hogy az új nitrogénatom talán, mint ammonium-, vagy acetammonium-csoport lépett be a molekulába a fenolos hidroxil segítségével, de ez a feltevés, eltekintve attól, hogy valószínűtlen is, rögtön eszik annak a megállapításával, hogy mindkét jelenlevő nitrogénatom igen ellenálló kémiai behatásokkal szemben, továbbá, hogy az előbb említett, az izolálás előtt megjelenő sárga vegyület nem más, mint ennek a diacetamidvegyületnek az ammoniumsója, mely, mint ilyen, annyira labilis, hogy nem is lehet tisztán előállítani.

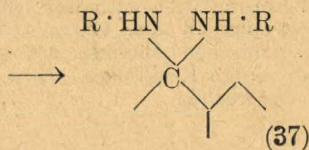
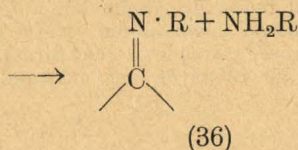
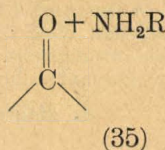


A vegyület tehát, szerkezete szerint egy 1-oxi-2-glucoxianthra-chinon-9.9-di-acetamid:



mely így analogonja a chryszazinimin-glukosid sekundär acetátja anyavegyületének, mely viszont egy 1-oxi-8-glukoxi-9.9-diacetoxianthron.

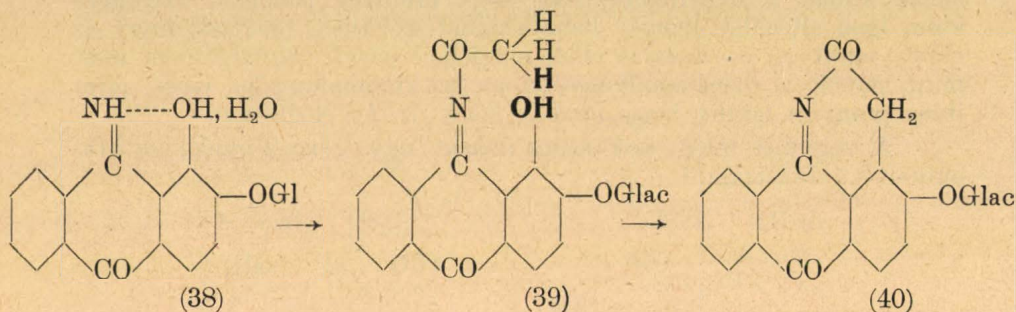
Ez a származék tipikus keton-származék. A nyílt aldehid- vagy keton-csoporttal rendelkező vegyületek között jól ismertek az ilyen di-acetamid-származékok és főleg *Wohl* és *Brigl* vizsgálatai terelték a figyelmét a valóságos aldehid- és ketoncukrok ilyen felépítésű vegyületeire. A fentebbi alizarinszármazék pedig most elárulja ezeknek az aldehid-di-acetamidoknak a keletkezési módját. A primár reakció az aldehid és az acetamid, vagy ammonia között egy valóságos Schiff-féle bázis létesítése, mely a továbbiakban, kettős kötése segítségével, egy második molekula acylamidot addicionál:



Az analógia még a savakkal szembeni viselkedésben is megmarad, amennyiben mindkét esetben hidrolízis történik és a megfelelő ketonvegyület, a tárgyalt különleges esetben, alizaringlukosid, illetve alizarin és glukose keletkezik.

Befejezésül még egy, színpompás reakcióra szeretném felhívni a figyelmet, melyet úgy az alizarin-, mint a chryszinsorozathoz tartozó iminglukosidok adnak, de amely az alizarinsorozatban simábban megy végbe és ezért csak az alizaringlukosid esetében került behatóbb vizsgálat alá.

Ha a vörös színű alizarinimin-glukosidot vízmentes nátriumacetát jelenlétében ecetsavanhidriddel a vízfürdő hőmérsékletén acetylizzuk, akkor nem az eddig ismertetett vegyületek valamelyike keletkezik, hanem az oldat először olajzölddé, majd sötét smaragdszínűvé változik és egy majdnem minden organikus oldószerben oldhatatlan sötétzöld színű festékglukosid izolálható, mely az elemzési adatok szerint gyűrűkondenzáció révén keletkezett és melynek szerkezetét és keletkezését a következő képletek érzékeltetik:



Ennek a vegyületnek a szerkezetére vonatkozó vizsgálatok még nincsenek teljesen befejezve, bár már eddig is igen értékes támpontokat nyújtanak az ecetsavanhydrid-kénsav keverékkel nyert lebontási termékek, melyeknek tárgyalása azonban jelen értekezésem keretein kívül esik.

Az itt ismertetett vizsgálatok azt mutatják, hogy a cukoresoport bevitelével az oxianthrachinonok tulajdonságai nemcsak lényeges módosulást szenvednek, hanem ilyen módon az 1,2,9- és 1,8,9-hidroxicarbonyl-komplexek létezése tényleg ki is mutatható, ami abban nyilvánul meg, hogy a komplexekben szereplő carbonylesoport bizonyos esetekben valóságos keton-reakciókra kényszeríthető.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxyanthrachinonglukoside. (Die Theorie der Zuckeraufnahme bei den Oxyanthrachinonen. II)

Die Oxyanthrachinonglukoside, welche die 1,2,9- bzw. 1,9,8-Hydroxyl-Carbonyl-Konstellation enthalten, sind in stande Ammoniak unter Wasseraustritt als Iminogruppe an den einem Carbonyl festzuhalten. Diese Reaktion wird durch den spezifischen Einfluss des sauerstoffreichen Zuckerradikals ermöglicht. Es werden einige Reaktionen, sowie die Struktur der entstanden Oxyanthrachinonimine besprochen.

A. Müller.

Diffúziós potenciál és az ionok független aktivitási tényezője.¹

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1935. III. 26.

Az ionok független aktivitási tényezőjének ismerete nagy jelentőséggel bír a modern fizikai-kémiai kutatásban. Mérése azonban az érintkező elektrolitoldatok határfelületén fellépő diffúziós potenciál kiküszöbölésének bizonytalansága miatt csak közelítő pontossággal végezhető.

A diffúziós potenciál kiszámítására Szabó Zoltán² egy grafikus eljárást ajánl, mely szerint a koncentrációs elemeknél az elektrolit közepes aktivitási tényezőjének figyelembevételével a diffúziós potenciál pontosan meghatározható volna.

Mielőtt Szabó Z. eljárásának hiányosságaival foglalkoznék, röviden ismertetem a diffúziós potenciál irodalmát.

A kísérletileg talált elektromotoros erő értékének a diffúziós potenciál értékétől mentesítése végett a közepes aktivitási tényezőt már Büchi³ bevezeti a Nernst-féle formulába. Szabatatosan megjelöli azonban, hogy ez az eljárás csakis a Debye—Hückel-féle elmélet⁴ által megengedett koncentráció-közben alkalmazható.

A Debye—Hückel-féle elmélet lehetővé teszi az ionok független aktivitási tényezőjének kiszámítását mintegy 0,1 ionerősséig. Ugyanazon elmélet szerint a közepes és a független aktivitási tényező értéke még 1—1 értékű elektrolitoknál is csak 0,01-nél kisebb ionerősség mellett vehető azonosnak.

A diffúziós potenciál kiszámítására mintegy 0,1 mol nagyságrendű koncentrációkig jól alkalmazható a Henderson-féle egyenlet.⁵ Büchi a Debye-Hückel-féle elmélet alapján számítható elektromotoros erő és a kísérletileg mért elektromotoros erő értékek különbségéként a diffúziós potenciál értékéhez jutott, mely jól egyezik a Henderson-féle egyenletből számítható értékekkel.

Hasonlóképpen híg oldatokra érvényes a Planck-féle⁶ egyenlet, mely az 1—1 értékű elektrolytok oldatai közt fellépő diffúziós potenciál kiszámítására alkalmas. Ugyanily rendszerekre, de magasabb koncentrációknál is alkalmazható a Lewis- és Sargent-féle egyenlet⁷

Híg oldatoknál tehát a diffúziós potenciál és az ionok független aktivitási tényezőjének kérdése kielégítően megoldottnak tekinthető.

¹ Készült a m. kir. Ferenc-József Tudományegyetem II. sz. vegytani Intézetében. (Szeged.) Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyetemi nyilv. r. tanár.

² Szabó Zoltán: Magy. Chem. Foly. 39. (1933.) 145.

³ P. F. Büchi: Zeitschr. f. Elektrochem. 30. (1924.) 443.

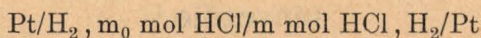
⁴ P. Debye u. E. Hückel: Phys. Zeitschr. 26. (1925.) 27., 93. Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. 3, 246., T. H. Gronwall, V. K. La Mer, K. Sandved: Physik. Zeitschr. 29. (1928.) 358. Az elmélet magyar nyelvű ismertetését lásd: Kiss Árpád: Magy. Chem. Foly. 37. (1931.) 19.

⁵ P. Henderson: Zeitschr. f. phys. Chem. 59. (1907.) 118., 63. (1908.) 325.

⁶ M. Planck: Ann. Physik. 40. (1890.) 561.

⁷ G. N. Lewis and L. W. Sargent: Journ. Amer. Chem. Soc. 31. (1909.) 363., G. N. Lewis und M. Randall: „Thermodynamik“. Wien. (1927.) 368.

Nézzük most a Szabó Z. által ajánlott eljárást. A



elem elektromotoros erejét 25 C° hőmérsékleten az

$$E = 0,05915 \cdot \log \frac{m_0 \cdot f_0}{m \cdot f} + \varepsilon \quad 1.$$

egyenlet adja, ahol f_0 ill. f a hidrogenion független aktivitási tényezője m_0 ill. m koncentrációjú sósavoldatban, ε a két oldat közt fellépő diffúziós potenciál. Ugy f_0 , mint f és ε is ismeretlenek.

Ha ugyanazon m_0 sósavkoncentrációjú mérő elektróddal szembe $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ mol sósavkoncentrációjú elektródokat kapcsolunk, akkor ezen koncentrációs láncok kísérletileg meghatározott elektromotoros erő értékeinek ($E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$) mindenkéhez két-két újabb ismeretlen (f_1 és ε_1, f_2 és $\varepsilon_2, \dots, f_n$ és ε_n) tartozik.

Szabó Z. szerint, ha az 1. egyenletbe a hidrogenion független aktivitási tényezője helyébe a sósav közepes aktivitási tényezőjét:

$$\gamma = \sqrt{f_{\text{H}} \cdot f_{\text{Cl}}}. \quad \dots 2.$$

vezetjük be, akkor

$$E' = 0,05915 \cdot \log \frac{m_0 \gamma_0}{m \cdot \gamma} \quad \dots 3.$$

egyenlethez jutunk. Számoljuk ki a 3. egyenlet alapján is az előbbi láncok elektromotoros erejét. Legyenek az így kapott értékek E'_1, E'_2, \dots, E'_n . Ábrázoljuk grafikusán az $E - E'$ értékeket ($\log m$) függvényeként. Ha köztük nincs lineáris összefüggés, akkor Szabó Z. szerint ez az eljárásmód az adott esetben nem használható. Ha egyenest kapunk, akkor azt a $\log m_0$ értékig extrapolálhatjuk. Az egyenes ebben a pontban 1. vagy a zérus ordinátán megy át 2. vagy $\pm \Delta E$ értékkel halad el az abszcissza tengely felett, vagy alatt.

Azonos oldatok határán a diffúziós potenciál értéke zérus lévén, Szabó Z. szerint a ΔE értéke közvetlenül a $\log \frac{f_0}{\gamma_0}$ -val arányos. Azaz az 1. esetben $f_0 = \gamma_0$; a 2. esetben

$$f_0 = \gamma_0 \cdot \text{num.} \log \frac{\Delta E}{0,0591} \quad \dots 4.$$

egyenlet alapján számítható ki az ismert ΔE és a közepes aktivitási tényező (γ_0) értékéből a hidrogenion független⁸ aktivitási tényezője.

Ha a Szabó Z. fentiekben ismertetett elgondolását a jelen cikkem első részében foglaltakkal összevetjük, a következő megállapításokhoz jutunk:

1. Magasabb koncentrációknál a közepes aktivitási tényező alkalmazása ellentétben áll a Debye-Hückel-féle elmélettel, és annak ösz-

⁸ Szabó Z.-nak az a megállapítása, miszerint az ionok „független aktivitási tényezője“ megjelölés helyett az ion „saját aktivitási tényezője“ használandó, nyelvészeti szempontból helyesebb elnevezés lehet. A felvetett probléma megoldásához azonban semmivel sem visz közelebb.

szes következményeivel. A középaktivitási tényező bevezetésével itt nem juthatunk közelebb a kérdés megoldásához, mert a közepes és a független aktivitás közti kvantitatív összefüggés ismeretlen.

2. Téves Szabó Z.-nak az a megállapítása, mely szerint a grafikus megoldás során a $\log m_0$ értékhez tartozó ΔE ordinata értékét a diffúziós potenciál nem befolyásolja. Az

$$E - E' = 0,05915 \cdot \log \frac{f_0 \cdot \gamma}{\gamma_0 \cdot f} + \varepsilon = F(\log m) \quad \dots 5.$$

függvény szerint a ΔE értéket, mely az egyenesnek a koordinatarendszerben elfoglalt helyétől és hajlásszögétől függ, egyaránt befolyásolja az 5. sz. egyenlet három függő változója, f , γ , és ε .

Mivel a 4. alatti egyenlet nem veszi számításba azt a körülményt, hogy a ΔE értéket mag szabó egyenes helyét és hajlásszögét az ε értékek is befolyásolják, a 4. egyenlet nem lehet igaz.

Végeredményben meg kell állapítanunk tehát, hogy a Szabó Z. által ajánlott megoldás merőben téves elgondoláson alapszik, s a diffúziós potenciál, ill. a független aktivitási tényező kérdésének felderítésére teljesen alkalmatlan.

A levegő kryptontartalmának meghatározása.*

Dr. Kőrösy Ferenc-től.

Érk. 1935. III. 27.

A levegő nemesgáztartalmát tisztán kémiai eljárással meg lehet határozni oly módon, hogy annak nem nemes alkatrészeit megfelelő módon vegyületekké kötjük meg. (Célszerűen kalciummal, báriummal vagy lithiummal.) Pontos meghatározások eredményeképpen azt találták, hogy a levegőben 0,935 térfogat százalék nemes gáz van jelen. Ez a közel 1%-nyi gázkeverék főként argonból áll és kémiai módszerekkel nem bontható alkatrészeire. *Ramsay*, a krypton felfedezője fracionált desztilláció útján választotta azt el a gázkeveréktől és annak mennyiségét illetően két egymással nagyon ellentmondó eredményt közölt; 1×10^{-4} , illetve 5×10^{-6} térfogatrész a nemesgáz keverékben, tehát 1×10^{-6} , illetve 5×10^{-8} térfogatrész a levegőben.

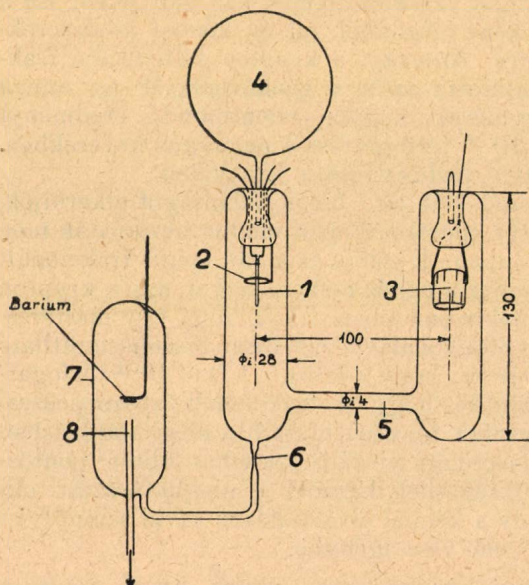
Hogy a minden fracionálással járó bizonytalanságot elkerüljék, *Moureu* és *Lepape* kvantitatív spektroszkopiai módon határozták meg a kryptont a nemesgáz keverékben. E célból azonban mégis fracionált abszorpció útján dúsították, addig a nehéz nemesgázokat, míg a krypton sárga vonala elég erős lett a spektroszkopban ahhoz, hogy egy mesterséges krypton-argon keverék kryptonvonalával vizuálisan összehasonlítható legyen. E módszerrel azt találták, hogy a levegő 1.1×10^{-6} térfogatrész kryptont tartalmaz. Tekintve, hogy a fracionált abszorpcióval még mindig egy elég bizonytalan tényező maradt a meghatározásban és hogy a bővebben nem ismertett vizuális összehasonlítás pontosságát nehéz megbecsülni, szükségesnek látszott a meghatározást oly módszerrel megismételni, mely a kémiai elválasztáson kívül semmilyen további fizikai fracionálást nem vesz igénybe.

* Készült a Tungstram kutató laboratóriumban, Ujpest. Szerző előadta a kémiai szakosztály 1935. évi március hó 27-én tartott ülésén.

Módszerünk a következő volt: Tiszta kryptonból és argonból ismert arányú keveréket készítettünk és meghatároztuk a keverék spektrumában fellépő kryptonvonalak és argonvonalak intenzitási arányát. Ugyancsak meghatároztuk ezen intenzitás arányokat a levegőből elkülönített nemesgáz keverék spektrumában is. A levegő-nemesgáz kryptontartalmát azon mesterséges keverék kryptontartalmával tekintettük azonosnak, amelyével a talált intenzitás viszonyok egyenlők voltak. Moureu és Lepape eljárásától három lényeges pontban különbözött a mi módszerünk: 1. kizártuk a frakcionálást és a dústást, 2. a subjectiv spektroszkopiai módszert az objectiv spektrografiával helyettesítettük, 3. nem a nyomás változtatásával állítottunk be ugyanarra a vonal intenzitásra, hanem mindvégig azonos gáznyomással dolgoztunk.

A gázokat fémkalcium, majd báriumgőz segítségével tisztítottuk meg. Ugyancsak fémkalcium segítségével, 600—700 C°-on állítottuk elő levegőből a nemesgáz keveréket. A mesterséges krypton-argon keverékeket fokozatos hígítással készítettük: evakuált üveggömbe először 1—2 mm. nyomású argont engedtünk, hogy a fal argont és ne kryptont adszorbeáljon, mert míg az adszorbeált mennyiség az argonhoz képest elhanyagolható, az aránylag csekély krypton mellett már jelentékeny hibára vezetett volna. Ezután engedték be az edénybe a kryptont és csak végül az argon zömét. A gázokat gyengén izzó wolframspirálissal kevertük össze. Ily módon először 0.89% kryptont tartalmazó argont készítettünk és ebből a standard keverékből hígítottuk tovább argonnal a végleges összehasonlítást szolgáló keverékeinket. A nyomást megfelelő érzékenyséű MacLeod manométerekkel mértük.

A kísérési csövek készítésénél döntő szempont volt, hogy a

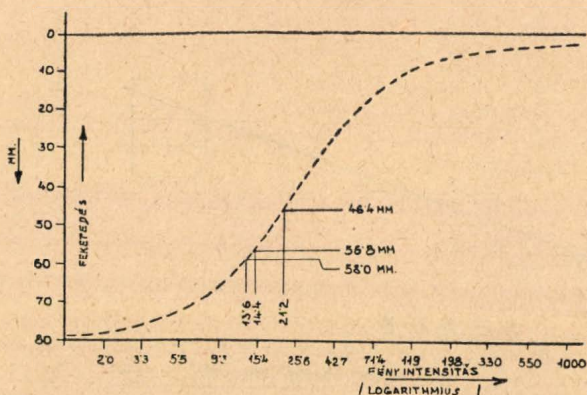


1. ábra.

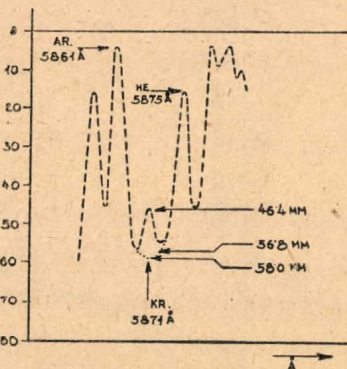
szokásos Geissler-csőveket messze felülmúló fényűrűséget érjünk el. Az egyszerű, hideg-elektrodás csöveknél ugyanis csak 8—24 órás expozíció után kezdett a nagyon gyenge kryptonvonal előtűnni a fotografiai lemezen. Hosszú kísérletezés után bevált csőtípusunkat az 1. ábra mutatja. Hogy a megkívánt nagy áramerősséget létrehozassuk nem hideg, hanem izzókatódával (1) dolgoztunk, melynek aktiválására a készítéskor egy köré helyezett molybden anódgyűrű (2) szolgált. A molybden anódot úgy méreteztük, hogy 2 A-os ki-

sülés közben legfeljebb egész sötétben izzon (3). A gáznyomást 0,28 mm-re szabtuk meg, mert ámbár a kryptonvonal gerjesztésének alacsonyabb nyomás jobban megfelelt volna, de a „clean up“ következtében alacsonyabb nyomásnál számottevő gázvesztés állt volna be. Ennek a veszteségnek az ellensúlyozására készült az ábrán látható (4) tartalékgömb, mely a cső térfogatát megnövelvén a „clean up“ veszteséget relatíve csökkenti. Maga a 2 ampéros kisülés összeszorul a 6 cm. hosszú és 4 mm. széles (5) „kapilláris“ csőben, melynek tengelyét a spektrograf réscsővének optikai tengelyébe állíva rendkívül intenzív fényforrást nyertünk.

A kisülési csöveket nagy gonddal kellett a töltés előtt megtisztítani, mert egész csekély szennyezés elegendő a kisülés spektrumának megváltoztatására. Tisztítás céljából kifűtöttük a csövet, majd elbontottuk a katódot és kibombáztuk az anódot. Több öblítés után a végleges gázkeverék betöltése közben bombázó tekerccsel felizzítottuk az első ábrán látható bárium-pasztillát (7), úgy hogy a gáz



2. ábra.



3. ábra.

báriumgőz ellenáramban jutott a csőbe. A báriumgőz minden szennyezést, még a higanygőzt is teljesen elnyeli. A megfelelő nyomás beállítása után a szűkületnél (6) leforrasztottuk a csövet. Egy csövet csak egyszer használtunk a spektrumfelvételekhez.

Az optikai berendezés megválasztásánál arra kellett figyelemmel lennünk, hogy az 5871 Å kryptonvonal és a mellette lévő 5875 Å héliumvonal még szétválasszassék. Ezért csak nagy diszperziójú spektrografot használtunk: felvételeink legnagyobb részét e célra adaptált Schmidt és Haensch spektroszkopon, kisebb részét a Műegyetem Hilger spektrografján készítettük.

A spektrumfelvételek fotometrálnak az egyes vonalak okozta feketedést adja meg, míg nekünk a vonalak fényintenzitására van szükségünk. Meg kellett tehát határozni minden egyes lemezen a ráeső fényintenzitás és az okozott feketedés közötti összefüggést, a lemez úgynevezett jellemző görbéjét. E célból egymás alá ismert fényintenzitás arányban folytonos spektrumot vettünk fel és az így

keletkezett feketedést fotometráltuk. A nyert adatokból megszerkeszthetjük a jellemző görbét. (2. ábra.) A 3. ábrán nagyítva látjuk egy spektrumdarab fotométer görbéjének részletét. Az 5871-es kryptonvonal intenzitását e két ábra segítségével következőképpen határozhatjuk meg: azt találjuk, hogy a vonal okozta legnagyobb feketedés a fotométer görbén 46,4 mm. emelkedést okozott, ami a 2. ábra szerint 21,2 fényegységnek felel meg. Ebből is le kell azonban vonni a fotométer görbén a kryptonvonal extrapolált talppontjának (fátyolfeketedés) megfelelő, kerekén 14 fényegységet kitevő mennyiséget. Ily módon azt találjuk, hogy a kryptonvonal fényintenzitása 7,2 fényegység. Hasonlóképpen meghatározzuk a további kryptonvonalak és argonvo-

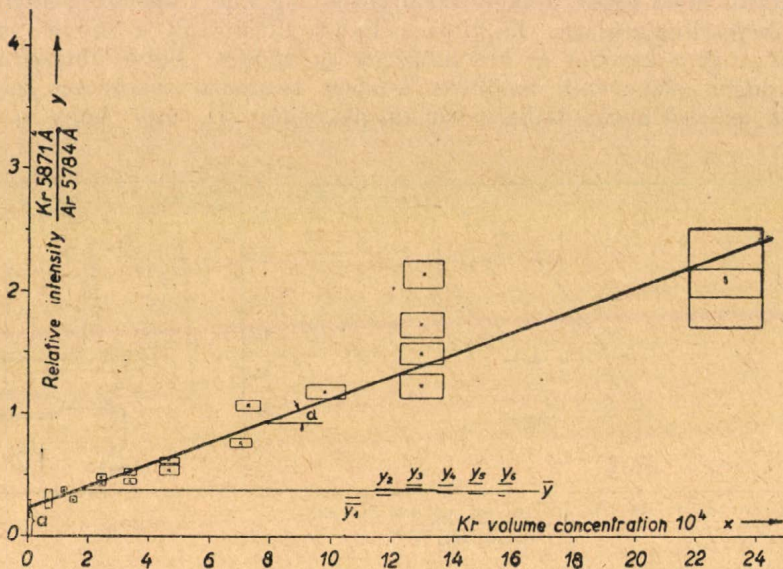


FIG. 3.

4. ábra.

nalak fényintenzitását, majd ezekből páronként képezzük egy-egy kryptonvonalnak egy-egy argonvonalra vonatkoztatott relatív intenzitását.

Minden ilyen vonalpár intenzitása függvénye, még pedig lineáris függvénye (alacsony krypton koncentráció esetén) a krypton koncentrációjának: ahányszor több a krypton egy keverékben mint egy másikban, annyiszor nagyobb egy tetszés szerinti argonvonalra vonatkoztatott intenzitása a krypton vonalainak. Az egyik ilyen vonalpáron végzett valamennyi mérés eredményét a 4. ábrán látjuk. A téglalapok nagysága az egyes pontok valószínű mérési hibáját jelenti. Látjuk, hogy néhány (2–3) pont kivételével a mérési eredmények elég pontosan egy egyenes mentén fekszenek, a kieső pontok az adott fotografikus módszer mellett úgyszólván elkerülhetetlenek és elsősorban lemezhibára vezethetők vissza. Egy sárga krypton vonallal a mérési határon belül összeeső gyenge argon vonal okozza azt,

hogy az egyenes nem fut be a 0 pontba, hanem véges magasságban metszi az ordináta tengelyt. Az ábrából egy mérési eredményt sem hagytunk ki. Az ábra alján láthatók az y -al jelzett mérési eredmények: ezek mutatják a két vonal intenzitás arányát a levegő nemesgázkeverékében. Ezeknek középértékét vízszintes vonallal meghosszabbítva megkeressük azt a kryptonkoncentrációt, amely ennek az intenzitás aránynak megfelel. Jelen esetben azt találjuk, hogy ez a koncentráció $1,7 \times 10^{-4}$.

Ha az imént leírt módon minden egyes vonalpár eredményét egy grafikonban foglaljuk össze és kiszámítjuk az ezekből adódó krypton koncentrációt, úgy 13 vonalpárból a következő 13 eredményt nyerjük (10^{-4} egységekben az argonra vonatkoztatva): (2,45), 1,85, 1,50, 1,56, 1,74, 1,44, 1,38, 1,36, 1,29, 1,92, 1,66, 1,39, 1,44.

A felsorolt 13 eredmény mérlegelt középértékét véve azt találjuk, hogy a levegőben a krypton:argon aránya $1,6 \cdot 10^{-4}$, vagyis, hogy a levegőben

$$1,5 \times 10^{-6} \text{ térfogatrész}$$

krypton van jelen. Aránylag részletes hibaszámítás útján arra az eredményre jutottunk, hogy a fenti szám közepes hibája $0,2 \times 10^{-6}$.

Eredményünk nagyságrendben megegyezik ugyan Moureu és Lepape-éval, azonban annál kerek 50 %-kal magasabb. Az utóbbi hónapok folyamán a Linde-Művek azt közölték velünk, hogy az ő méréseik Moureu és Lepape értékét igazolják. Módszerük ismét frakcionált adszorpcion és deszorpcion alapul, tehát nem zárja ki a kísérlet folyamára a krypton vesztését. (G. Damköhler Z. S. f. Elektrochemie 41, 74, 1935.) Ezzel szemben F. J. Metzger (J. ind. eng. chem. 27, 115, 1935.) azt találta, hogy a krypton ipari előállítása folyamán több mint 10^{-6} térfogatrész krypton nyerhető és a krypton térfogati koncentrációját legalább $1,3 \cdot 10^{-6}$ térfogatrészre becsüli.

Jelen munka Dr. Bródy Imre ösztönzésére készült. Ezért és a munka folyamán tőle nyert tanácsokért ezúton is őszinte köszönetet mondok neki.

Tungsram Kutató Laboratorium. Ujpest.

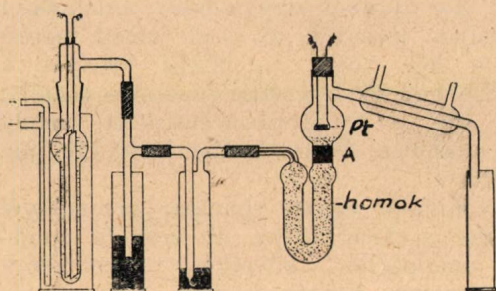
A nehéz hidrogén kémiai sajátosságairól.

Farkas László és Farkas Béla-tól.

Érk. 1935. IV. 2.

A nehéz hidrogén vagy deutérium felfedezésének rövid, fényes története általánosságban ismeretes.¹ A nehéz hidrogént Urey, Brickwedde és Murphy 1931 decemberében fedezték fel. 1933 elején sikerült Lewis és Macdonaldnak néhány tized cm^3 oly vizet előállítaniok, amelyben a hidrogén teljesen nehéz hidrogénnel volt helyettesítve. Ez a fontos felfedezés igen intenzív tudományos munkásságnak lett a kiindulópontja. A következő statisztika a nehéz hidrogénről meg-

¹ Lásd pl.: L. Farkas, Naturwissenschaften 22. 614, 640, 658 (1934) vagy A. Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge University Press, 1935.



1. ábra.

eredményéről fogunk beszámolni, amellyel a szerzők az elmúlt évben a cambridgei kolloid kémiai intézetben (Professzor Rideal) foglalkoztak.

A nehéz vizet ma már nem a laboratóriumban állítják elő fáradtságos elektrolízis útján, hanem ép úgy, mint más vegyületet, készen kaphatjuk a gyárból. Az első ábrában vázolt készüléknek azonban talán mégis van gyakorlati jelentősége, amennyiben felhígított nehéz víz visszanyerésére szolgál. A hígított nehéz vizet (pl. 30%-os) a baloldali cellában elektrolizáljuk. Tekintettel arra, hogy a könnyű víz kb. ötször gyorsabban bomlik el az elektrolízisnél, a víz nehéz hidrogén tartalma a cellában lassanként növekedik, míg a fejlesztett hidrogén és oxigén, a durranógáz, egy izzó platinadróton (Pt) katalízisesen elég és a keletkezett víz a jobboldali edényben gyűlik össze. A készülék teljesen biztosan működik, mivel a homok és a dróthálöhenger (A) megakadályozza a robbanást. Mivel a készülékben a durranógáz tökéletesen elég, az elektrolízisnek alávetett vízből semmi sem vész el és így igen könnyű hígított nehéz vízből tetszés szerinti töménységű oldatokat készíteni.

A nehéz hidrogén töménységének a vízben való megméréséhez a leghasználatosabb módszer a víz fajsúlyának meghatározása.¹ A nehéz és a könnyű víz sűrűségének a viszonya szobahőmérséklet körül ugyanis 1:107, amely különbség alapján igen pontosan meg lehet határozni egy adott vízben a nehéz hidrogén töménységét.

A víz fajsúlyának meghatározásához azonban aránylag elég nagy mennyiségű víz szükséges, még abban az esetben is, ha *Gilfillan* és *Polányi*²-féle mikro-fajsúly meghatározási módszert használjuk, amelyhez csak néhány mg víz szükséges.

Egy másik mikro-módszer, amellyel a nehéz hidrogén töménységét meg lehet határozni, a nehéz és könnyű hidrogén különféle fajhőjén alapszik,³ amely különösen alkalmas könnyű és nehéz hidrogéngáz elegyeinek elemzéséhez. Ezen módszerrel egy meghatározáshoz csak 0.002 cm³ (1 atm. nyomású) gáz szükséges, ami csak 0.002 mg víznek felel meg.

¹ Lásd pl. Lewis és Luten, Journ. Am. Chem. Soc. 55. 6061 (1933).

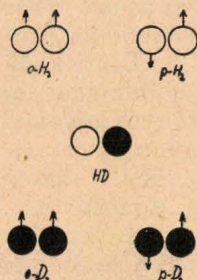
² Gilfillan és Polányi, Z. f. physik. Chemie A 166. 255 (1933)

³ Farkas és Farkas, Proc. Roy Soc. A 144. 467 (1934).

jelent tudományos értekezésekről mindennél jobban illusztrálja, mily óriási arányú kutatás folyik ezen a téren: 1931-ben 1, 1932-ben 8, 1933-ban 56, 1934-ben több mint 300 volt a nehéz hidrogénről megjelent tudományos munkák száma.

A jelen értekezés keretében természetesen lehetetlen mindezekkel a munkákkal foglalkoznunk, hanem csak néhány kísérlet

Hogy a módszer alapjait megértsük, emlékeztetnünk kell arra, hogy hányféle hidrogénmolekula létezik. Mint ismeretes, a hidrogénatom magja, a proton a pozitív elektromos töltésen kívül egy kis mágneset hordoz magával, amelynek északi és déli pólusa egy megszabott irányt kölcsönöz a hidrogénatom magjának.* A 2. ábrában ez az irány egy kis nyíllal van megjelölve. A nehéz hidrogén- vagy „deutérium“-atom magja abban különbözik a könnyű hidrogénatom magjától, hogy súlya kétszer akkora ugyanazon pozitív töltés mellett és a mag mágnes nagysága szintén különbözik a proton mágnes nagyságától. Ha a könnyű és nehéz hidrogénatomok molekulákká egyesülnek, akkor ötféle hidrogénmolekula keletkezhetik, amelyek a 2. ábrában vázlatosan fel vannak tüntetve. (A deutérium kémiai jele D.) Azon hidrogénmolekulákat, amelyekben a magok mágnesei parallel állnak, ortho-hidrogénnek, ahol antiparallel állnak, para-hidrogénnek nevezzük (l. 2. ábra). A normális (szobahőmérsékletű) könnyű hidrogén $\frac{3}{4}$ ortho-hidrogén és $\frac{1}{4}$ para-hidrogén elegye, míg a normális nehéz hidrogén $\frac{2}{3}$ ortho-hidrogén és $\frac{1}{3}$ para-hidrogén elegye.¹



2. ábra

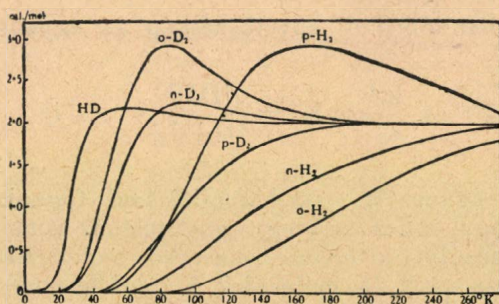
2. ábra.

A 3. ábra ezen különféle hidrogénmolekulák fajhőjét ábrázolja. A molekulás hidrogén fajhője 5 cal/mol, amely alacsony hőmérsékleten lassanként 3 kalóriára csökken. A különféle hidrogénmolekulák fajhői csökkenő hőmérséklettel különféle képen csökkennek és így a fajhőkkel arányos hővezetőképességnek, a hőmérséklettel való függése alapján meghatározható:

1. tiszta hidrogénben para- és ortho-hidrogén töménysége,
2. hidrogén és deutérium elegyekben a 3 komponensnek H_2 , HD és D_2 -nek viszonylagos mennyisége,

3. tiszta deutériumban ortho- és para-deutérium koncentrációja.

A mikro-módszer különösen alkalmas a nehéz hidrogén és vegyületeinek megvizsgálására, mert az elemzéshez csak igen csekély mennyiségű hidrogéngáz szükséges. Pl. reagáló gáz-elegyekben követni lehet a nehéz és könnyű hidrogén



3. ábra.

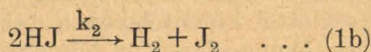
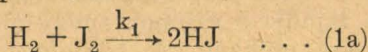
* A mag tehát úgy tekinthető, mintha a saját tengelye körül gyors forgást végezne. A mágneses forgató nyomaték mellett természetesen fellép egy mechanikai forgató nyomaték is, amelyek azonban különféle magoknál nem arányosak.

¹ A heterogén magú HD molekula csak egyféle változatban létezik. Közlelőbbit lásd A. Farkas, L. Farkas és P. Harteck, Proc. Roy Soc. A. **144**. 481. (1934) és Farkas Béla „Ortho-hydrogen, Para-hydrogen and Heavy Hydrogen (Cambridge University Press 1935) című könyvében.

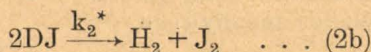
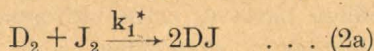
arányának változását, amennyiben e két gáz nem képződik vagy használandó el egyforma sebességgel.

Fentiekből kitűnik, hogy a könnyű és nehéz hidrogén fizikai tulajdonságai (molekulasúly, a mágnes nagysága, fajhő és az evvel arányos hővezető képesség stb.) nagyon különböznek egymástól, azonban ugyanígy van a kémiai tulajdonságokkal is. Ez az első pillanatban meglepő, hiszen az izotop elemek eredeti definíciója szerint ezek csak az atomsúlyban különböznek egymástól, míg kémiailag teljesen azonosak. A legtöbb elem, mint Aston úttörő vizsgálataiból ismeretes, különféle izotopok keveréke, de ez a körülmény az illető elem kémiai viselkedésében nem nyilvánult meg. Ha azonban az atom-, illetőleg molekulasúlynak van valami befolyása az illető elem kémiai viselkedésére akkor természetes, hogy ily befolyás a könnyű és nehéz hidrogén esetében fog legerősebben megnyilvánulni. Hiszen a molekulasúly különbség H_2 és D_2 között 100%, míg más izotop molekuláknál, mint pl $Cl^{35}Cl^{35}$ és $Cl^{37}Cl^{87}$ csak néhány % és így ezen utóbbi és hasonló esetekben a molekulasúly befolyása az illető elem kémiai viselkedésére könnyen elkerülheti a megfigyelést.

Ha a nehéz és könnyű hidrogén közötti kémiai különbségről beszélünk, azt értjük alatta, hogy könnyű és nehéz hidrogén, illetőleg vegyületeik különböző sebességgel reagálnak. A jód és hidrogén reakciója esetében pl.



a két reakció sebességi állandója k_1 és k_2 nem egyenlő a megfelelő



reakciók k_1^* és k_2^* sebességi állandóival és következésképp az egyensúlyi állandók:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} \quad \dots (3) \quad \text{és} \quad \frac{k_1^*}{k_2^*} = K^* = \frac{[DJ]^2}{[D_2][J_2]} \quad \dots (4)$$

is különbözők.

Mindenek előtt a kémiai egyensúly összehasonlításával fogunk foglalkozni, tekintettel arra, hogy ehhez csak egy-egy konstans ismerete szükséges. A kémiai egyensúlyt a benne résztvevő molekulák energiája és entropiája határozza meg. A molekulák háromféle energiát tartalmaznak: mozgási energiát, rotációs és vibrációs energiát. Az abszolút nulla fok közelében a molekulák elvesztik a mozgási és rotációs energiájukat és csak a vibrációs energiájuknak egy részét tartják meg.* A vibrációs energiának ezt a részét nullapontenergiának

* A vibrációs energiának ezen megkülönböztetett viselkedésének okaira ezen a helyen nem térhetünk ki bővebben, csak arra a megjegyzésre szorítkozhatunk, hogy ez a Heisenberg-féle „Ungenauigkeitsrelation“ egyik következménye, amennyiben a vibráció által a kötött atomok helye, egy adott pontetiális energia mellett az említett reláció következtében, elmosódott.

nevezik. Egy adott molekula nullapontenergianagysága infravörös és ramanspektrumban fellépő frekvenciákból számítható ki. Ha a molekula ezen fundamentális frekvenciáját ω -val jelöljük és a hozzátartozó anharmonicitás állandót ωx -el, akkor a nullapontenergia

$$E^0 = \frac{1}{2} hc \left(\omega - \frac{\omega x}{2} \right) \dots (5)$$

által van adva (h Planck-féle állandó, c fénysebesség). A fundamentális vibrációs frekvenciák (és az anharmonicitás állandói) a magok részéről az atomok között fennálló erők által vannak meghatározva, amely nem egyéb, mint a „vegyértékvonal“ erőssége. Ha az atomokat izotop atomokkal helyettesítjük, akkor a „vegyértékvonal“ erőssége ugyan nem változik, de a vibrációs frekvenciák nagysága mégis megváltozik, mert a frekvencia négyzete fordítva arányos a rezgő tömegek nagyságával. Ezen okból a nehéz hidrogén és vegyületeinek nullapontenergiája kisebb, mint a megfelelő könnyű hidrogénvegyületeké. Az 1. számú táblázatban néhány fontosabb könnyű és nehéz hidrogénvegyület nullapontenergiája van feltüntetve.

1. számú táblázat.

Molekula	Nullapont-energia
H ₂	6175
HD	5358
D ₂	4386
HCl	4214
DCl	3030
H ₂ O	13097
HDO	11393
D ₂ O	9527

Ezen nullapontenergiának igen lényeges szerepe van oly kémiaegyensúlyok energiafejlődésének meghatározásánál, amelyek könnyű és nehéz hidrogén vegyületei között lépnek fel. A következő típusú kémiaegyensúly



energia fejlesztése az abszolút nullafokon nulla lenne abban az esetben, ha a szereplő molekuláknak nem lenne nullapontenergiájuk, mert hiszen egyrészt HX és DX, másrészt HD és H₂ molekulák „vegyértékvonalai“ egyforma erősek. A nullapontenergia létezése folytán a (6) számú egyensúlyenergia fejlesztése a nullapontenergiák (E₀) különbségével

$$\Delta E_0^0 = -E_0^0_{XH} - E_0^0_{HD} + E_0^0_{XD} + E_0^0_{H_2} \dots (7)$$

egyenlő.

A nehéz és könnyű hidrogén, illetőleg vegyületeinek entropiatartalma szintén különbözik egymástól, amennyiben az egyensúlyok kiszámításánál fellépő kémiai konstans

$$i = A + \frac{3}{2} \log M + \log J \quad \dots (8)$$

a molekulásúlyt (M) és tehetetlenségi nyomatékot (J) tartalmazza, amelyek az izotop molekuláknál különbözők (A univerzális állandó).

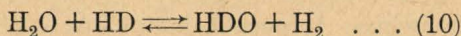
Ezen különbségeknek tekintetbe vételével a (6) számú kémiai egyensúly állandója

$$K = \frac{[XD][H_2]}{[XH][HD]}$$

a következő egyenlettel van megadva:

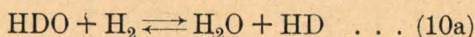
$$\ln K = -\frac{4E_0^0}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{M_{XD} M_{H_2}}{M_{XH} M_{HD}} + \ln \frac{J_{XH} \cdot J_{HD}}{J_{XD} \cdot J_{H_2}} - \ln 2 \quad \dots (9)$$

Ilyen típusú egyensúlyok között a legfontosabb a víz és hidrogén egyensúlya:

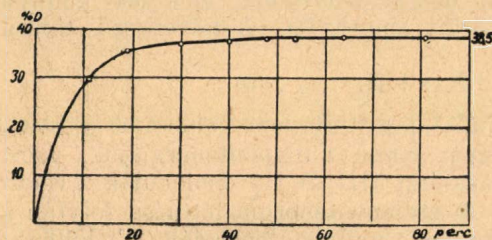


amely a nehéz és könnyű hidrogénnek a szabadgáz és vízgőz közötti elosztását jellemzi. Ez esetben szépen látni mennyire különböző kémiai szempontból a könnyű és nehéz hidrogén, amennyiben a fenti egyensúly állandója szobahőmérsékleten kb. 3. Ez annyit jelent, hogy aránylag háromszor annyi nehéz hidrogén van a vízgőzben jelen, mint a szabad gázban. Ha kémiailag e két izotop egyformán viselkednék, a nehéz hidrogénnek a könnyű hidrogénhez való aránya természetesen ugyanaz lenne a vízben, mint a gázban.*

Ez az egyensúly a következőképp vizsgálható meg:¹ kb. 0.5 cm³ ismert töménységű nehéz vízzel aktív platinapor jelenlétében könnyű hidrogént hozunk érintkezésbe. A katalizátor jelenlétében a



reakció szerint a könnyű hidrogén atomjai, mint *Horiuti* és *Polányi*² először kimutatták, kicserélődnek a nehéz víz hidrogénatomjaival mindaddig, amíg az egyensúly be nem áll. Ebben és a következő kísérletekben a reakció lefolyását úgy követtük, hogy a reakció-



4. ábra.

edényből csekély mennyiségű hidrogént kivettünk és azt a mikromódszerünkkel meganalizáltuk. A 4. ábra mutatja, hogyan áll be az egyensúly szobahőmérsékleten 66.8%-os nehéz víz és közönséges hidrogén közt.

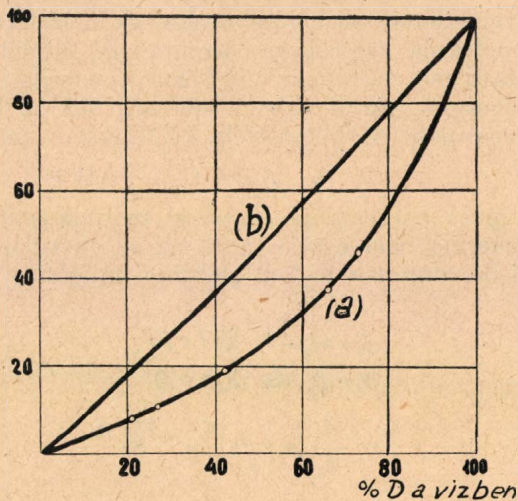
Az 5. számú ábra (a görbe) különféle nehéz hidrogéntar-

* Ennek az egyensúlynak nagy szerepe van a nehéz hidrogén elektrolízises és kémiai leválasztásánál. Bővebbet lásd Farkas és Farkas, Proc. Roy. Soc. **146**. 623 és Journ. of Chemical Physics **2**. 468 (1934).

¹ Farkas és Farkas, Transact. of the Faraday Soc. **30**. 1071 (1934).

² J. Horiuti és Polányi, Natuae **132**. 819 (1933).

talmú vízzel 20 C⁰.on egyensúlyban levő hidrogén D-töménységét tünteti fel.* Az ábrából látszik, hogy a hidrogén D-töménysége lényegesen kisebb, mint a vele egyensúlyban levő víznek a D-töménysége. A csak kissé hajlott görbe (b) folyékony vízzel egyensúlyban levő vízgőz D-koncentrációját jelképezi, a vízgőz D-tartalma szintén valamivel kisebb, mint a megfelelő víz D-tartalma, mivel a nehéz víznek azonos hőmérsékleten kisebb a gőznyomása, mint a könnyű vízé. Elvileg hasonló módszerrel megvizsgálható a víz



5. ábra.

hidrogén egyensúly magasabb hőmérsékleten. A 2. sz. táblázat egy széles hőmérsékletközben végzett kísérletek eredményeit foglalja magában.

2. táblázat.

$$K = \frac{[\text{HDO}] [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{HD}]}$$

Hőmérséklet C ⁰	K
3	2.97
20	2.66
40	2.46
65	2.37
100	2.00
450	1.15

Magas hőmérsékleten a 10. sz. reakció egyensúlyi állandója

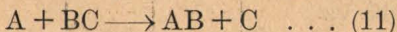
$$K = \frac{[\text{HDO}] [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{HD}]}$$

az egység felé közeledik.

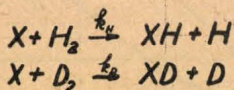
A kísérletekből H₂O és HDO molekulák nullapontenergiáinak különbségeként 1570 cal adódik, míg az elméletileg levezetett nullapontenergia-különbség valamivel nagyobb: 1704 cal. A kis különbségnek oka vagy kísérleti hiba, vagy a számításokban levő bizonytalanságokra vezethető vissza.

* Talán érdekes megemlíteni, hogy ezen egyensúly beállítását a nemes fémeken kívül bizonyos enzimek (pl. a colibacillus tartalmaz ilyen enzimet) is katalizálják (I. Farkas, Farkas és Yudkin, Proc. Roy. Soc. B. 45. 373 (1934)).

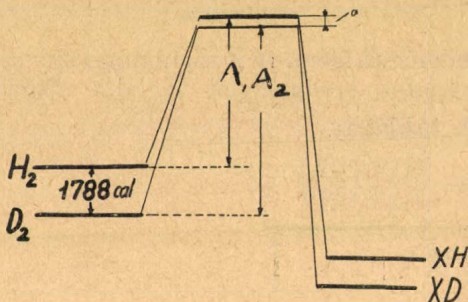
A következő kísérletek a nehéz és könnyű hidrogén, illetőleg vegyületeik reakciósebességének összehasonlítására vonatkozik. Ha két molekula vagy atom összeütközik, általában nem reagál egymással, ha csak nem tartalmaz egy bizonyos energiamennyiséget, az ú. n. aktiválási energiát. Ez a reakció sebességének a hőmérséklettől való függését visszaadó Arrhenius-féle képletnek a magyarázata. A legegyszerűbb



típusú reakcióknál London¹ teoretikusan levezette, hogy az aktiválási energia nem egyéb, mint az az energia, amit a molekula felé közeledő atomnak le kell győznie, mielőtt a vegyértékvonal BC-ről lassanként áthajlik AB-hez.



$$\frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{\mu_H}{\mu_D}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{1738 \cdot \Delta}{RT}}$$



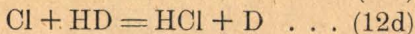
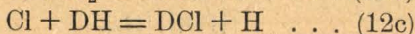
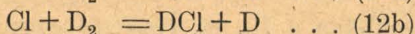
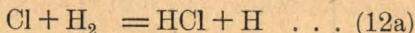
A_1 és $A_2 =$ aktiválási hő

6. ábra.

Polányi és Cremer,² másrésztől Eyring³ mutattak rá arra, hogy a molekula nullapontenergiája hozzájárulhat az aktiválási energiához és tekintettel arra, hogy a könnyű és nehéz hidrogén nullapontenergiái különbözők, lehetséges, hogy egy bizonyos reakcióban az aktiválási energiák is különbözők. A 6. számú ábra feltünteti egy egyszerű típusú reakció energianívóit. Ha az aktiválási energiát kifejező helyre a H_2 és D_2 reakciójánál egyforma magas, akkor a nehéz hidrogénreakciónak kb. 1800 cal.-val nagyobbak kellene lennie az aktiválási energiájának, ami alacsony hőmérsékleten

lényegesen meglassítja a nehéz hidrogén reakcióját.

Egy ilyen egyszerű típusú reakció



amely fotokémiai hidrogén klór egyesülésénél fellépő lánreakció az egyik rész reakciója. Ezen reakciós sebességet összehasonlítottuk⁴ a megfelelő nehéz hidrogénreakcióval. 29%-os nehéz hidrogén, amely 51% H_2 -t, 40% HD-t és 9% D_2 -t tartalmaz, összekevertünk klórgáz-

¹ F. London, Sommerfeld Festschrift 104 (Hirzel 1928).

² Cremer és Polányi, Z. f. phys. Chemie B. 19. 443 (1932).

³ Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. 19. 78 (1933).

⁴ Farkas és Farkas, Naturwissenschaften 22. 218 (1934).

zal és megvilágítottuk. Ha a két izotop egyforma gyorsan reagálna, a hidrogéngáz D-koncentrációja nem változnék, másrésről azonban a D koncentráció változásának sebességéből ki lehet számítani a két izotop reakció sebességének a viszonyát. Ezen módszernek az az előnye, hogy a könnyű és nehéz hidrogénreakció sebességei egyidejűleg lesznek összehasonlítva, így a kísérleti feltételek esetleges változása folytán könnyen előidéződő hibák teljesen ki vannak küszöbölve. A 3. számú táblázat egy kísérlet adatait tartalmazza, melyben 18 mm 29%-os D-tartalmú hidrogén 12 mm klórral gyenge fény hatása alatt reagált¹

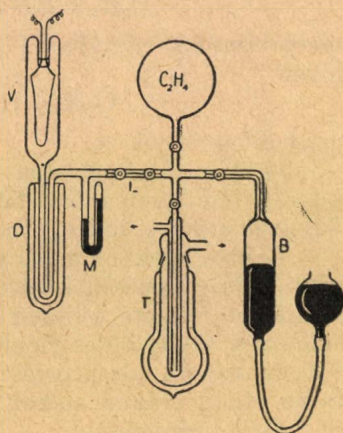
3. sz. táblázat.

Idő percekben	% D a hidrogén- ben (d)	Elhasznált		$S = \frac{\Delta H \cdot d_0}{\Delta D \cdot h_0}$
		D mm-ekben (ΔD)	H mm-ekben (ΔH)	
0	29.0	0.00	0.00	
6	31.9	0.20	1.81	3.7
14	35.2	0.55	4.46	3.3
18	76.3	0.60	5.00	3.4
21	37.5	0.68	5.52	3.3
31	39.7	1.02	6.78	2.8

A hidrogén D-koncentrációja a reakció folyamán megnő és pedig amiatt, mert a HD körülbelül 3.4-szer olyan lassan fogy el, mint a H₂. Ebből a kísérleti adatból tekintetbe véve a Cl + HD és Cl + H₂ reakció különböző ütközési számát, az következik, hogy a Cl + HD reakciónak 610 cal-val nagyobb az aktiválási energiája, mint a Cl + H₂ reakcióé. Ez valamivel kisebb különbség, mint a nullapontenergiáké (816 cal), jeléül annak, hogy az aktivált állapot a Cl + HD reakcióban valamivel alacsonyabb, mint a Cl + H₂ reakcióban, ahogy azt a 6. sz. ábra feltünteti. Ennek az okával még alant fogunk foglalkozni.

Míg a hidrogén-klór reakciója aránylag elég egyszerű képet ad a két hidrogén-izotop viselkedéséről, más esetben a helyzet sokkal bonyolultabb. Ez áll pl. az etilénnek a katalizises hidrogénezésére.²

A 7. számú ábra a kísérletekhez használt egyszerű készüléket ábrázolja. Katalizátorként elektromos árammal fűtött nikkeldrót (V) használtunk. Az etilén és hidrogén (ismert nehéz hidrogén-



7. ábra.

¹ Ezen kísérletnél főleg (12a), (12c) és (12d) reakció szerepelt.

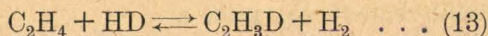
² Farkas, Farkas és Rideal, Proc. Roy. Soc. A. 146. 630 (1934).

tartalommal) a reakciós edényben összekeveredett. A reakció lefolyását a két kapilláris csapon (L) kivett kis próbák elemzésével követtük. A 4. számú táblázat két különböző hőmérsékleten végzett kísérletek adatait tartalmazza.

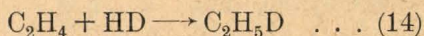
4. sz. táblázat.

Hőmérséklet C°	Idő percekben	C ₂ H ₄ nyomás mm-ekben	Hidrogén nyomás mm-ekben	% D a hidrogénben
20	0	21·5	32·5	30·6
	10	13·6	24·5	30·0
	25	5·5	16·5	33·2
	37	1·0	12·0	33·8
120	0	12	14	30·1
	7	8	10	18·9
	13	5	7	15·4
	21	4	6	12·9
	46	2	4	11·1

20 C°-on 37 percen belül az egész etilén hidrogéneződött, de a két hidrogén izotop majdnem ugyanolyan sebességgel használódott el, mert a gáz D-koncentrációja alig változott. Másrésztől azonban a 120 C°-on végzett kísérlet meglepő eredményt ad. A hidrogéngáz D-koncentrációja csökken, ahelyett, hogy megnőne, ami az első pillanatban látszólag azt jelenti, hogy ez esetben a nehéz hidrogén gyorsabban reagál, mint a könnyű. E viselkedésnek magyarázata azonban a következő reakció:



amely mindkét irányban függetlenül megy, de a hidrogénezési reakcióval

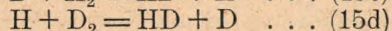
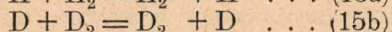
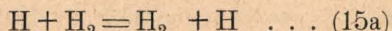


egyidejűleg folyik le.

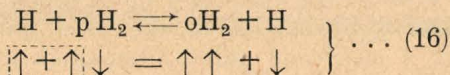
Magas hőmérsékleten a nehéz hidrogénnek az etilénnel való kicserélődése gyorsabban folyik le, mint az etánképződés, míg alacsony hőmérsékletnél a hidrogénező reakció a gyorsabb.

E kísérletekből néhány érdekes következtetést vonhatunk le az etilén hidrogénezésének mechanizmusára. Alacsony hőmérsékleten a katalizátor felülete teljesen be van fedve etilénnel. Magasabb hőmérsékleten a C—H kötés meglazul és a >C=C< gyök felvesz H vagy D atomokat az adszorpciós rétegben való koncentrációjuk arányában. Ha az etilén etánná alakult át, nem cserél ki többé hidrogén atomokat nehéz hidrogénnel.

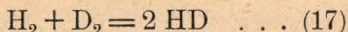
A következőkben közelebbről foglalkozunk néhány atomcsere-reakcióval, amelyek a különféle hidrogén atomok és molekulák közt fellépnek.



Ezen reakciók közül az elsőben és a másodikban (15a és b), dacára az atomcserének, látszólag nem történt semmi változás, mert a reakció befejezése után is ugyanazok az anyagok vannak jelen, mint előbb. Ezt a két reakciót azonban mégis lehet követni, ha közönséges hidrogén (vagy deutérium) helyett parahidrogént (vagy orthodeutériumot) használunk.¹ A parahidrogén, amelyben a két magmagnes antiparallel irányba mutat, a fenti atomcsere következtében normális hidrogénné (lásd 2. ábrát) alakul át, amint azt a következő képlet mutatja:

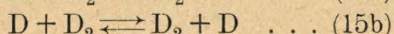
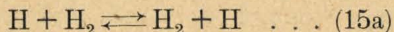


E négy reakció a homogén gáztérben 600 C⁰-on mérhető sebességgel megy végbe, amikor a hidrogénmolekulák csekély része már atomokra bomlott széjjel. Míg a (15a) és (15b) számú reakció a parahidrogén, ill. orthodeutérium közönséges hidrogénné, ill. deutériummá való visszaalakulásában található meg, addig a (15c) és (15d) számú reakció a nehéz és könnyű hidrogén reakciójában lép fel, amely a következő összképlet szerint megy végbe:²



A $\text{H} + \text{H}_2$ reakció aktiválási hője 5·5 Kaloria,³ amely az aktivált komplexum HHH (3 H-atom egyenesvonalú konfigurációja) képzésére használódik fel. Ez az aktivált komplexum abban különbözik egy normális háromatomú molekulától, hogy csak olyan intramolekulás eltolódásokkal szemben stabilis, melyeknél a két szélső atom a középsőhöz viszonyítva szimmetrikusan mozdul el. Nem szimmetrikus eltolódásokkal szemben, amelyeknél az egyik szélső atom a középsőhöz közeledik, míg a másik szélső a középsőtől eltávolodik, azonnal egy atomra és molekulára bomlik szét ez a komplexum és ez az elbomlás képezi a tulajdonképeni atomcserét.⁴

E négy reakció vizsgálata, ill. összehasonlítása azért érdekes,⁵ mert ebből kitűnt, hogy nemcsak a kiindulási állapot, azaz a molekula nullapontenergiája (az atomnak alig különbözik a nullapontenergiája) befolyásolhatja az aktiválási hőt (lásd 3. ábrát), hanem hogy az aktivált komplexum is tartalmaz egy bizonyos nullapontenergiát. Ezt legjobban a



¹ Közönséges hidrogén 20° K-nél aktív szén jelenlétében parahidrogénné, deutérium orthodeutériummá alakul át. Mindkét gáz rendkívül stabil és külső behatás (katalizátor, hő, elektromos szikra stb.) híján nem alakul vissza közönséges hidrogénné, ill. deutériummá.

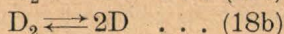
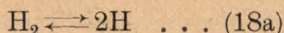
² A. Farkas és L. Farkas, Nature 32. 894 (1933).

³ A. Farkas, Z. für phys. Chemie B. 10. 419 (1930).

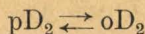
⁴ H. Eyring és M. Polányi, Z. für phys. Chemie B. 12. 279 (1930).

⁵ A. Farkas és L. Farkas, Proc. Roy. Soc. A. (Sajtó alatt.)

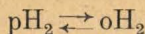
reakciók sebességének az összehasonlításából látjuk. A nehéz hidrogén reakciója három oknál fogva megy lassabban, mint a könnyűé. 1. A D-atomok és D_2 molekulák közti összeütközések száma $\sqrt{2} = 1.41$ -szer kisebb, mint az összeütközések száma H-atomok és H_2 -molekulák közt. 2. A könnyű és nehéz hidrogén disszociációs egyensúlya



kissé különbözik egymástól főleg a különböző tömegek miatt és amiatt, hogy H_2 és D_2 disszociációs hője ugyanannyival különbözik egymástól, mint a nullapontenergiájuk.¹ A számítás azt mutatja, hogy 950° K-nél a H-atomok és D-atomok koncentrációjának viszonya H_2 -ben, ill. D_2 -ben 1.36. 3. Az aktiválási hő is különböző lesz ennél a két reakciónál (lásd 6. ábrát). Ha az aktiválási hők közti különbség annyi lenne, mint a megfelelő nullapontenergiák közti, akkor a nehéz hidrogén reakciójának $e^{-1739/950 R} = 2.6$ -szer lassabban kellene mennie az aktiválási hőben mutatózó különbség miatt. Az említett három tényező szorzata $1.41 \times 1.36 \times 2.6 = 5$ -t ad, míg a kísérlet azt mutatja, hogy a



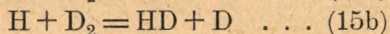
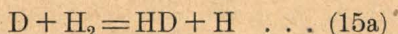
reakció csak 2.4-szer folyik le lassabban, mint a



reakció. Ez csak úgy lehetséges, ha a harmadik tényező értéke valójában 1.25, ami visszaszámítva 0.5 Kalóriát ad e két reakció aktiválási hőjében mutatkozó különbség gyanánt.

Ez a különbség arányilag elég kicsiny a nullapontenergiák közti különbséghez (1.8 Cal.) viszonyítva és ennek a magyarázata az, hogy e két reakcióban előforduló aktivált komplexum HHH és DDD energiája különböző, mint ahogy az a 6. ábrában fel is van tüntetve.

E két állapot energiakülönbségének oka ugyanaz, mint a H_2 és D_2 molekuláknál fellépő energiakülönbség oka. Az aktivált komplexum is képes bizonyos stabil vibrációkra (lásd 35. oldalt) fent és ennek következtében bizonyos nullapontenergiát is tartalmaz (lásd 5. képlet). Ha felvesszük, hogy a HHH és DDD nullapontenergiájának a viszonya $\sqrt{2}$, úgy a kísérleteink arra engednek következtetni, hogy a HHH és DDD komplexumok nullapontenergiája 4.4, ill. 3.1 Kal. Ezen számok helyességét támogatja az a körülmény, hogy tisztán elméleti úton lehetséges bizonyos valószínű egyszerűsítések mellett a HHH „molekula” frekvenciáját kiszámítani, amely jól egyezik a fenti nullapont energiáival. Másrészt a könnyű és nehéz hidrogén egymással való reakciójának (17. képlet) tanulmányozásában (függetlenül a $D + D_2$ reakciótól) olyan aktiválási hőket kapunk a szereplő két részletreakció



számára, amelyek jól összeillenek a másik két reakcióra vonatkozó fenti eredményekkel.

¹ H. L. Johnston és E. A. Long, Journ. of Chem. Physics, 2, 389 (1934).

Az 5. táblázat összefoglalja a nehéz és könnyű hidrogénatomok és molekulák között fellépő fontosabb reakciók nullapontenergiáit, aktiválási hőjét és relatív sebességi állandóit (az egyszerűség kedvéért a táblázatban feltüntetett reakciókhoz tartozó inverz reakciók, mint pl. $H + HD = H_2 + D$ adatai el vannak hagyva).

5. sz. táblázat.

Reakció	Nullapontenergia		Aktiválási hő kgcal.-kban	Relatív sebességi állandó 950° K-nél
	a kiindulási állapotban kgcal.-kban	az aktivált állapotban kgcal.-kban		
H + HH	6·2	4·3	5·5	1·00
D + HH	6·2	3·7	5·5 - 0·6	1·13
H + DD	4·4	3·6	5·5 + 1·1	0·54
D + DD	4·4	3·1	5·5 + 0·5	0·53

Érdekes megfigyelni, hogy ha a H_2 molekulában a H atomot D-vel helyettesítjük, ezen atomcsere-reakció aktiválási hője a $H + H_2$ reakcióval szemben csökken míg... a $D + D_2$ reakció aktiválási hője nagyobb mint a $H + H_2$ reakcióé teljesen összhangban avval, ahogy ezt *Polányi*¹ előre elméleti alapon levezette.

Az elmondottakat röviden a következőkben foglalhatjuk össze: A nehéz hidrogén reakcióinak tanulmányozása a kémikus szempontjából két rendkívül fontos eredményt mutathat fel. Először is sikerült megállapítani, hogy a nullapontenergiának minő szerepe van kémiai egyensúlyok létrejöttében és a reakció sebességének befolyásolásában s ezzel kapcsolatban ismereteinket az általános reakcióelméletre vonatkozólag elmélyíteni. Azonfelül feltárult nem egy olyan reakció megvizsgálásának lehetősége, amelyet ezelőtt még csak nem is gyaníthattunk.

A korrozio elmélete.

Irta: *Andauer Mária.*

Érk. 1935. IV. 3.

A korrozio fogalmát a német „Reichsausschuss für Metallschutz“ a következőképen határozta meg: a korrozio valamely szilárd test szétrombolása, amelyet a felületből kiinduló, nem szándékosan előidézett kémiai vagy elektrokémiai folyamatok hoznak létre. E meghatározás szerint, a korrozio egy óriási területet jelent, amelyhez tartozó folyamatok, csaknem a civilizáció összes termékeinek (pl. épületek, hidak, járművek, használati tárgyak) az idők folyamán bekövetkező szétrombolódását idézik elő. A továbbiakban egy szűkebb területtel, a fémeknek nedvesség jelenlétében végbemenő korrozios

¹ M. Polányi, Nature **133**, 36 (1934).

folyamataival, illetőleg ezen folyamatok okaival kívánok foglalkozni. Tekintsünk ezért egy korrozios folyamatot, pl. a vas rozsdásodását levegőben, vagy vízben vagy a zink korrozióját savanyú oldatokban és feleljünk meg az elméletek, elsősorban az elektrokémiai elmélet alapján arra, hogy a korroziós folyamat hogyan megy végbe.

Az elektrokémiai elmélet.

Ha valamely fém az ionjait tartalmazó oldattal érintkezik, a fém ionjai addig mennek át a fémből az oldatba, vagy az oldatból a fémbe, amíg az egyensúly létre nem jön. Az egyensúly feltétele az elektrokémiai potenciál (η)¹ fogalmával fejezhető ki. Az I. fázisban levő i. ión elektrokémiai potenciálja (${}_{1}\eta_i$) úgy határozható meg, hogy e ($-{}_{1}\eta_i$) az a munka, amely az iónnak a fázisból való reverzibilis elválasztásához és egy nulla energiatartalmú normálállapotba való átviteléhez szükséges. ${}_{1}\eta_i$ egy tisztán kémiai részre, az ú. n. kémiai potenciálra (${}_{1}\mu_i$)² és egy elektromos részre ($Z_i F {}_1\varphi$) osztható fel, ahol Z_i az i. ión vegyértékét, F a Faraday-féle állandót és ${}_1\varphi$ a I. fázis belső elektromos potenciálját jelenti. E szerint

$${}_{1}\eta_i = {}_{1}\mu_i + Z_i F {}_1\varphi. \quad 1.$$

Kétfázisú rendszerben pl. i. fém (I) és a fém ionjait tartalmazó oldatban (II) i. iónjaira nézve az egyensúly feltétele:

$${}_{1}\eta_i = {}_{11}\eta_i \quad 2.$$

és ebből

$${}_{1}\mu_i + Z_i F {}_1\varphi = {}_{11}\mu_i + Z_i F {}_{11}\varphi. \quad 3.$$

Ebből az egyenletből egyensúlyban a fém és az oldat belseje között fennálló potenciálkülönbség ${}_1\varphi - {}_{11}\varphi = {}_1\Delta {}_{11}\varphi$ az ú. n. galvánipotenenciál kifejezhető.

$${}_1\Delta {}_{11}\varphi = \frac{{}_{11}\mu_i - {}_{1}\mu_i}{Z_i F}. \quad 4.$$

Ennél az írásmódnál a fém töltésének előjele a potenciálkülönbségnek az előjelével egyezik meg. Míg szilárd fém esetében ${}_{1}\mu_i$ állandó, addig az oldatban ${}_{11}\mu_i$ az i. iónok aktivitásától (a_i) függ és

$${}_{11}\mu_i = \mu_i + R T \ln a_i \quad 5.$$

${}_{11}\mu_i$ az i. ión kémiai potenciálja az i. iónra nézve egységnyi aktivitású oldatban és

$${}_1\Delta {}_{11}\varphi = \frac{{}_{11}\mu_i - {}_{1}\mu_i}{Z_i F} + \frac{R T}{Z_i F} \cdot \ln a_i = \Delta\varphi_0 + \frac{R T}{Z_i F} \ln a_i \quad 6.$$

ahol $\Delta\varphi_0$ a fém és az egységnyi aktivitású oldat között felmerülő ú. n. normál galvánipotenenciált jelenti.

¹ A következőkben használt termodinamikai fogalmakra nézve lásd E. Lange. Elektrochemie der Phasengrenzen. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 12, 2. Teil Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. Leipzig 1933.

² A μ a termodinamikába való bevezetés céljából lásd pl. H. Ulich. Chemische Thermodynamik. Steinkopff Dresden—Leipzig, 1930.

Hasonló, habár kevésbé definiált rendszer a korrozio szempontjából tanulmányozott fém, mely valamely oldattal, vagy levegőn, nedvességréteggel érintkezik. $\Delta\varphi$ az iónok óriási elektrosztatikai hatása folytán már igen csekély iónátmenetek, gyakran mérhetetlen fémmennyiségek oldódása után áll be. A fém oldódása azonban tovább mehet, mert a fenti egyensúly (4) kialakulásában szigorúan véve, a rendszer valamennyi iónfajtája vesz részt. Ha pl. az i kationokon kívül még j kationok vannak az oldatban és j fém i-ben oldható, továbbá $Z_i = Z_j$, $i + j^+ \rightarrow i^+ + j$ összesen elektro-neutrális ión-átmenetek mennek végbe, amíg az egyensúly a j kationra nézve is létrejön és az i és j fémek és az oldat között felmerülő galvánipotenciál ugyanakkora.

$$\Delta\varphi_i = \Delta\varphi_j \quad 7.$$

vagy

$$\frac{\mu_i - \mu_i^0}{Z_i F} + \frac{R T}{Z_i F} \ln a_i = \frac{\mu_j - \mu_j^0}{Z_j F} + \frac{R T}{Z_j F} \ln a_j. \quad 8.$$

Eszerint i akkor oldódik véges mértékben, ha $\Delta\varphi_i$ negatívabb a $\Delta\varphi_j$ -nél és annál nagyobb mértékben oldódik, minél nagyobb a $\Delta\varphi_j - \Delta\varphi_i$ különbség. Hasonló megfontolással jutunk az egyensúly feltételéhez, ha j nem oldódik fel i-ben, hanem egy új fázis jön létre. Ebben az esetben azonban, a fém és fém között felmerülő galvánipotenciált is tekintetbe kell venni.

Savanyú és semleges oldatokban a korrozio folyamatoknál, a korrozio szenvedő fém iónjain kívül az oldatban meghatározott koncentrációban jelen levő kation a hidrogén ión és a fém oldásához vezető leggyakoribb folyamat $i + H^+ \rightarrow i^+ + H$. Ezt a folyamatot *Straumanis*¹ a korrozio alapfolyamatának nevezi. A hidrogén iónra nézve azonban sok esetben a termodinamikai egyensúly (8.) nem jön létre és a gázfejlődés nem indul meg, ha $\Delta\varphi_i$ egy igen kis értékkel negatívabb a reverzibilis hidrogénelektrod potenciáljánál az oldattal szemben. A gáz fejlődése csak akkor indul meg, ha $\Delta\varphi_i$ a reverzibilis hidrogénelektrod potenciáljánál egy bizonyos véges értékkel negatívabb. Ezt az értéket túlfeszültségnek nevezzük és ez a különböző fémekre nézve más és más. Ezekben az esetekben a gázfejlődéssel szemben bizonyos korlátozó körülmények lépnek fel, melyek mint *Erdey—Grúz és Volmer*,² kimutatták abban állnak, hogy a $H^+ + \Theta \rightarrow H$ folyamat csak bizonyos aktiválási energia felhasználásával mehet végbe. Ezáltal az elektrod felületéhez érkező hidrogénionok nem veszítik el azonnal töltésüket, hanem belesorakoznak a kettősrétegre az oldat felőli részébe és a fém és az oldat között felmerülő potenciálkülönbséget negatívabbá teszik.

Ha az i fém felületén idegen fémszennyezések vannak, melyeknél a túlfeszültség kisebb, mint i-nél, a hidrogén fejlődése a kisebb túlfeszültség helyén könnyebben megy végbe és a fém oldási sebessége nő. Az elektrokémiai elmélet szerint a fém a fémszennyezésekkel u. n. helyi-elemeket képez, melyeknek katódja az idegen, anódja

¹ M. Straumanis, Korr. u. Metallsch. 9. (1933.) 1.

² T. Erdey—Grúz u. M. Volmer, Z. phys. Chem. A. 150. (1930.) 203.

az oldódó fém. A helyi-elem-elmélet megalapítója *de la Rive*,¹ aki ily módon magyarázta meg azt a jelenséget, hogy a nemes fémekkel szennyezett zink savakban könnyebben oldódik a tiszta zinknél. A nemes fémeknél ugyanis, mint az első tábla mutatja, a hidrogén túlfeszültsége kisebb, mint a zinknél.

I. Tábla.²

A hidrogén túlfeszültsége különböző csiszolt és szivacsos fémfelületeken.

	Csiszolt	Szivacsos		Csiszolt	Szivacsos
Platina	0,08	0,000	Vas NaOH-ban	—	0,087
palladium	—	0,000	graphit	—	0,335
arany	—	0,0165	kadmium	0,48	—
ezüst	0,495	0,097	zink	0,70	—
réz	0,415	0,135	ólom	0,78	—
nikkel	0,29	0,1376	higany	0,8	—

Helyi-elemek azonban nemcsak fémszennyezések által, hanem más okokból kifolyólag is jöhetnek létre, pl. ha valamely fémfelület oxid vagy más összetételű réteg borít, mely helyenként megsérül a fém és a fedőréteg között helyi-elemek képződhetnek. Hasonlóképpen ha a fémfelület részei különböző mértékben érintkeznek oxigénnel, helyi-elemek jönnek létre, amire *Evans*³ mutatott rá. E szerző szerint az oxigénnel nagyobb mértékben érintkező felületrészen $2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ reakció megy végbe, a hidrogén nyomása ott csökken, miáltal a hidrogén elektródpotenciálja nemesebb lesz, és helyi katódok képződhetnek. *Evans* az ilyen módon képződő helyi-elemeknek nagy fontosságot tulajdonít és a szennyezések folytán létrejött helyi-elemek hatását elhanyagolhatónak tekinti. Létrejöhetnek továbbá helyi-elemek a fém mechanikai megmunkálása következtében is. Ha a felület egyes részei érdeesebbek, azokon a részeken a túlfeszültség kisebb és ott helyi katódok alakulhatnak ki.

Az elektrokémiai elméletet *Ericson—Aurén* és *Palmaer*⁴ az Ohm-féle törvény alkalmazásával fejlesztették. Faraday szerint a korrozio sebessége $q = f i$ ahol f egy állandó és i az áramsűrűség. Az Ohm-féle törvény alkalmazásával

$$q = f n \frac{E}{w}$$

ahol E az elem elektromotoros erejét, w egy elem ellenállását és n a felület egységén levő helyi elemek számát jelenti.

¹ A de la Rive, Ann. chim. phys. (2) 43. (1830) 425.

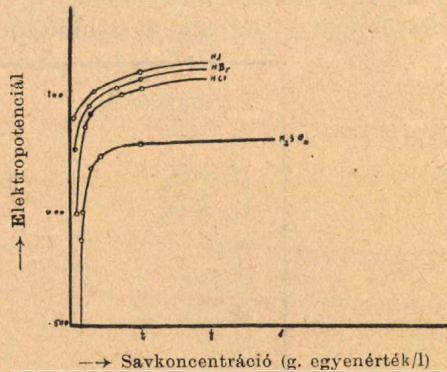
² F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen S. 310. Barth. Leipzig, 1923.

³ U. R. Evans, Die Korrosion der Metalle. Deutsch Zürich 1926.

⁴ T. T. Ericson—Aurén u. W. Palmaer, Z. phys. Chem. 39. (1902.) 1; 45. (1903.) 182.

A korrozio sebességét (ρ) meg lehet határozni. pl. az időegységben és a felület egységen fejlődő hidrogéngáz térfogatának mérésével, vagy a fém súlyvesztésének megállapításával. Figyelembe kell azonban venni, hogy ez a sebesség az időtől függ; kezdetben egy ideig nő, — ez az ü. n. indukciós periódus — és azután csökken. A korrozio sebességének az időtől való függését előtűntető görbe egy maximumot mutat és ρ meghatározásánál legcélszerűbb ezt a maximumot megadni. Az indukciós periódust úgy magyarázhatjuk, hogy kezdetben a fém oldása által, a helyi-elemek száma nő, miáltal az áramsűrűség és vele a helyi katódok túlfeszültsége csökken, E és ρ nő. A továbbiakban polarizációs jelenségek lépnek fel, minek következtében E és ρ is csökken. A $\rho = f n \frac{E}{w}$ egyenletben E , n és w ismeretlen, tehát a kifejezést tanulmányozni nem lehetett.

Centnerszwer és Straumanis¹ és velük csaknem egyidőben Thiel és Eckel² és később még más szerzők modellelemeket építettek, amelyekben az elem rövidzárása után a $\rho = f i = f \frac{E}{w}$ egyenletben (itt $n=1$) minden adat meghatározható volt. A szerzők feltételezték, hogy a helyi-elemek ugyanúgy működnek, mint a modellelemek. A végzett kísérletek közül csak néhányat akarok felemlíteni, amelyek a közeg szerepét világítják meg. Centnerszwer és Straumanis³ zink platina és más fémpárokkal és különböző savakkal alkotott modellelemeknél azt találták, hogy az anód az elem rövidre zárása után nemesebb lesz és pedig annál nagyobb mértékben, minél hígabb a sav. Az első ábra mutatja, hogy a sav koncentráció növelésével a zink potenciálja negatívabb lesz és különböző savaknál annál negatívabb, minél nagyobb a sav fajlagos vezetőképessége. A sav hígításakor az anódpotenciál nemesebb és ugyanakkor a katód negatívabb lesz, tehát i , mely az oldási sebesség mértéke, csökken, még pedig nagyobb mértékben, mint az az ellenállás növeléséből következne. Semleges oldatok alkalmazásánál pl. $Zn(KCl)Pt$ elemben E annyira csökken, hogy csak egy igen kis áram halad az elemén keresztül. A szerzők továbbá azt találták, hogy a sav fajlagos vezetőképességének a növelésével a zink oldási sebessége nő; hasonlóképen viselkedik a kadmium. A vas ellenkező magatartást mutat és a kisebb fajlagos vezetőképességű kénsavban jobban oldódik,



1. ábra.

¹ M. Centnerszwer u. M. Straumanis, Z. phys. Chem. 128. (1927.) 369.

² A Thiel u. J. Eckel, Z. Elektrochem. 53. (1927.) 370; Korr. u. Metallsch. 3. (1928.) 121.

³ M. Centnerszwer u. M. Straumanis l. c. 381.

mint sósavban. Az aluminium ugyanúgy viselkedik, mint a vas¹ és mint a második tábla mutatja, különböző savakban annál jobban oldódik, minél kisebb a sav fajlagos vezetőképessége. A vas és az aluminium magatartása talán bizonyos passzivitással magyarázható, amiről később lesz szó.

Számos esetben a fém oldódása a helyi-elem-elmélettel kielégítő magyarázatot nyert. Így meg lehetett magyarázni sóknak és más idegen anyagoknak hatását az oldási folyamatra, pl. az oldat ellenállásának a megváltoztatásával, vagy a túlfeszültség növelésével, mely az idegen anyagoknak a katódokon való adszorpciója által jöhet létre. Ismerünk azonban kísérleti tényeket, amelyeket az elmélettel megmagyarázni nem lehet. Pl. $\frac{n}{2} - \text{H}_2\text{SO}_4$ -ben a kádmiium oldódását a platinacsoport fémei nagy mértékben, az arany kevésbé segítik elő. Az összes többi fémek nem idéznek elő hidrogénfejlődést a kádmiiumon, még a réz sem, holott a $\text{Cd}(\frac{1}{2}n\text{H}_2\text{SO}_4)$ Cu elem elektromotoros ereje rövidrezárás után 190 mv. Ugyanilyen jelenséggel találkozunk a vasnál, melynek oldási sebességét savanyú oldatban ezüst- és rézsók nem növelik.²

II. Tábla.³

Az aluminium oldódása különböző normál savakban. Az oldódás mértéke a percenként és cm^2 -enként fejlődő hidrogéngáz térfogata cm^3 -ekben (K).

Normálsavak	K
H N O ₃	közéltőleg 0
H ₂ S O ₄	" 0
H J	" 0
H B r	0.002
H Cl	0.233
H F	0.383

Evans⁴ az ő helyi-elem elméletének bizonyítására $\text{Fe}(\frac{1}{2}n \text{KCl})\text{Fe}$ modell-elemet épített. Ha az egyik elektródfolyadékban oxigén buborékol át, áram halad az elemen keresztül és az oxigénnel érintkező elektród a katód. Az Evans-féle elmélet bizonyítására szolgál két az irodalomban sokat megvitatott kísérlet, az ú. n. lemez-kísérlet és a cseppkísérlet. Ha egy vaslemez kb. normál KCl oldatba merül, (második ábra) a lemez közvetlenül a folyadék felszíne alatt (a folyadék felszíne nyíllal van megjelölve) ép marad, míg a folyadékhatártól

¹ M. Centnerszwer, Z. Elektrochem. 37. (1931.) 598.

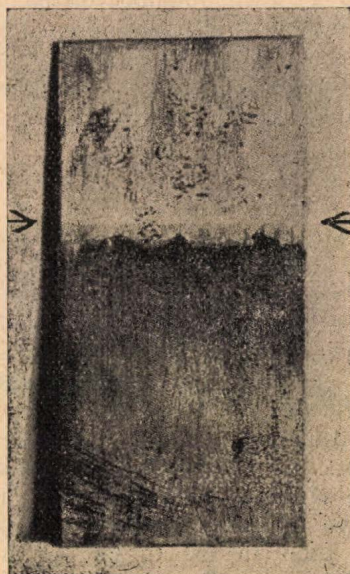
² M. Centnerszwer l. c.

³ M. Centnerszwer u. M. Straumanis l. c. 389., 391.

⁴ U. R. Evans l. c.

távolabb eső részeken a fémfelületen néhány óra múlva maródás látható. A kísérletet zink, vagy ólomlemezrel hasonló eredménnyel el lehet végezni. Evans szerint a határon, ahol a fém oxigénnel nagyobb mértékben érintkezik a $2H + O \rightarrow H_2O$ reakció megy végbe, miáltal az előbbieket szerint ott egy katódos réteg jön létre. A cseppkísérletnél egy semleges sóoldat egy cseppje a fémfelületre kerül és ott a csepp közepén maródást idéz elő, míg a csepp szélén a fémfelület ép marad, amit megint úgy magyarázhatunk, hogy a széleken, ahol az oxigénnel való érintkezés nagyobb mértékű, kathódos rétegek jönnek létre.

Liebreich² mindkét kísérletre más magyarázatot ad. Szerinte a vas oldásánál képződő $Fe(OH)_2$ súlyánál fogva a fémfelület alacsonyabb részére kerül és ott megakadályozza a hidrogén eldiffundálását, miáltal a hidrogénelektrod potenciálja ott negatívabb lesz, mint a magasabban fekvő fémfelületeken. A cseppkísérletet Liebreich úgy magyarázza, hogy a cseppben áramlások jönnek létre, amelyek a korróziós termékeket a csepp belsejébe viszik, és ott a lemez-kísérletnél feltételezett módon a hidrogén elektropotenciálját negatívabbá teszik. Liebreich³ kimutatta, hogy a lemez-kísérlet hidrogén atmoszférában ugyanúgy megy végbe és ezzel az ő felfogását igazolva vélte. Hidrogén atmoszférában talán csakugyan a Liebreich-féle felfogást kell elfogadnunk. Az Evans-féle helyi-elemek mellett a fémszennyezések által létrejött helyi-elemek hatása nem elhanyagolható, ami pl. abból tűnik ki, hogy nagyon tiszta vas és zink oxigénnel való nem egyenletes érintkezésnél is, sokkal lassabban oldódnak, mint a nem tiszta fémek.

2. ábra.¹

II. A diffúziós elmélet.

A korróziós folyamatokra még az ú. n. diffúziós elméletet is alkalmazták. Számos heterogén reakciónál a kémiai reakció-sebesség viszonylagosan nagy, az egyik a reakcióban résztvevő anyag diffúzió-sebességéhez képest. Ezekben az esetekben a diffúzió-sebesség az egész folyamat sebességét határozza meg.⁴ Ilyen folyamatnak tekintették a korróziós folyamatokat is és feltételezték, hogy a helyi-elemekben végbemenő $i \rightarrow i^{n+} + n \Theta$, $H^+ + \Theta \rightarrow H$ és $2 H \rightarrow H_2$ részletfolyamatok

¹ Z. phys. Chem. A. 155. (1931.) 127.

² E. Liebreich, Z. phys. Chem. A. 155. (1931.) 123.

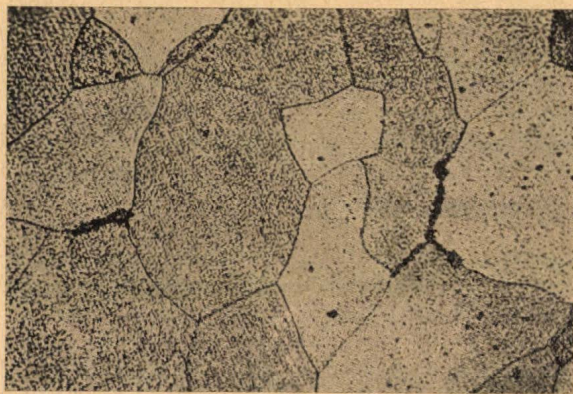
³ E. Liebreich l. c.

⁴ Lásd erre vonatkozóan A. Noyes u. W. R. Whitney, Z. phys. Chem. 23. (1897.) 689; W. Nernst, Z. phys. Chem. 47. (1904.) 52.

igen gyorsan mennek végbe, tehát a fém oldási sebessége a fémhez diffundáló hidrogén-iónok diffúzió-sebességétől függ.¹ Ez az eset áll fenn az alkáli- és az alkáli-földfémek oldódásánál, azonban a korrozio szempontjából fontos esetekben a részletfolyamatok sebessége, mint számos kísérlet mutatja² nem elhanyagolható.

III. A topokémiai elmélet.

Egész másképp írják le a korrozio folyamat mechanizmusát kvantum mechanikai megfontolások alapján *Pietsch* és *Josephy*.³ Ők abból indulnak ki, hogy valamely heterogén reakciónak a székhelye nem a katalizáló fém egész felülete, hanem bizonyos aktív helyek, főképen vonalak, amelyekhez a síkban adszorbeált de szabadon mozgó molekulák áramlanak és ott megkötődnek. Ilyen aktív helyek az egykristályon, a kristályélek és csúcsok, polikristályon a szemcsehatárok. Mivel ezeken a helyeken a részecskéknél kevesebb szomszédjuk van, gyengébben vannak kötve, és így energia-felesleg áll fenn, mely a molekulák reakciójához szükséges aktiválási energiát szolgáltatja. Hasonlóképen az oldódás jelenségeinél az elsődleges folyamat az ionoknak az adszorbens aktív helyein való megkötése. Itt azonban az adszorpció folytán telített vegyületek keletkeznek, melyeknek a kristály többi részecskéjéhez való kötése elhanyagolható. Az adszorpciós vegyület tehát leválik a szilárd felületről, oldatba megy. E szerint pl. a zink oldódását HCl-ben úgy kell magyaráznunk, hogy a zink aktív helyein $Zn(Cl-XH_2O)$ és $Zn(H^+X H_2O)$ komplexumok jönnek létre, amelyekből egy Cl^- illetőleg H^+ hatására az oldódó $ZnCl_2XH_2O$ és hidrogéngáz képződik. Ezzel az elmélettel is könnyen magyarázható az a tény, hogy valamely szilárd test oldási sebessége az oldatban jelenlevő idegen anyagok pl. sók minőségétől



3. ábra. (200-szoros nagyítás.)

és koncentrációjától függ. Az oldási sebesség csökken azokban az esetekben, amelyekben az ionok vagy molekulák a szilárd test aktív helyeit elfoglalják anélkül, hogy oldható vegyület keletkezne. A szerzők különös gonddal csiszolt lágyvas lemezeket vizsgáltak meg mikroszkóppal egy órai desztillált vízben való állás után⁴ és

¹ F. Brunner, Z. phys. Chem. 47. (1904.) 56.

² R. Glanner, Z. phys. Chem. A. 142 (1929) 67; M. Centnerszwer, u. W. Zabolcki, Z. phys. Chem. 122. (1926.) 455.

³ E. Pietsch u. Josephy, Z. Elektrochem. 37. (1931.) 823.

⁴ E. Pietsch, B. Eggebrecht u. W. Romau, Z. phys. Chem. 157. (1931.) 363. és 379.

ilyenformán, mint a harmadik ábra mutatja, kísérletileg igazolták, hogy a korroziós folyamat a szemcsehatárokból indul ki. Ha a lemezek hosszabb ideig állnak a desztillált vízben, a korroziós folyamat a felület sok helyén megindul és az elsődleges folyamatot felismerni már nem lehet.

IV. Passzivitási jelenségek.

Számos esetben a korroziós folyamat nem jön létre, mert a fémnek a felületén, levegőben vagy oldatban összefüggő oxid, vagy más összetételű védőrétegek képződnek, amelyek a fémét további behatások ellen megvédik, passzívva teszik. A fémek azonban ilyen szemmel, vagy mikroszkóppal látható védőrétegek nélkül is passzív állapotba juthatnak; ezekben az esetekben az oldással szemben olyan akadályok lépnek fel, amelyek mibenlétére nézve biztosan nem tudunk. Ezen passzivitási jelenségeket az elméletek egy része úgy magyarázza, hogy az elektrokémiai folyamat a fémben pl. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\theta$ vagy az ion-hidratáció folyamata korlátozva van. Az első esetben, az anód-folyamatnál a Fe^{++} -ok utánpótlása megszűnik és a vas először magasabb vegyértékkel megy oldatba, miután az elektródpotenciál még nemesebb lesz és így a vas nem vihető oldatba. Ha a hidratáció folyamata korlátozva van, az anódnál a nem hidratált ionok aktivitása nő és az elektródpotenciál, ha azt a nem hidratált ionok aktivitása szabja meg,¹ nemesebb lesz.

Az elméletek másik része feltételezi, hogy a fémen egy igen vékony réteg alakul ki, amelyik a fémiókok oldatba menetelet megakadályozza. Ezen elméletek mellett szólnak pl. *Freundlich*, *Patscheke* és *Zocher*² nagyfontosságú kísérletei, melyek szerint vas-pentakarbonilból előállított vastükrök, melyek oxigénnel még nem érintkeztek, aktívabbak, mint levegővel való érintkezés után. A tükrök a levegő hatására azonnal egy az optikai sajátosságukat is megváltoztató oxidréteggel vonódnak be. *Langmuir*³ kísérletei alapján a platinán egy monomolekulás réteget kell feltételezni.

*Stranski*⁴ szerint az oldatból adszorbeált részecskék csak a kristály aktív helyeit foglalják le, miáltal a kristálynak legkönnyebben leváló részecskéi az oldószer ellen védelmet nyernek.

Valamely fém passzivitásra való hajlama fokozható azáltal, hogy belőle és egy másik nagyobb mértékben passzivitásra hajló fémből ötvözetet állítanak elő. Pl. 20%-os krómot tartalmazó krómvasötvözetek úgy viselkednek, mint a tiszta króm. *Stranski* szerint ezt úgy kell magyarázni, hogy itt a vaskristályok aktív helyeit krómatomok foglalják le. A króm passzivaló hatását másképen magyarázza *Palmaer*,⁵ aki 14%-os krómtartalmú krómvasötvözet oldási sebességét vizsgálta 1 és 5n HCl-ben, amelyekben az ötvözet aktív. Az oldott fém-

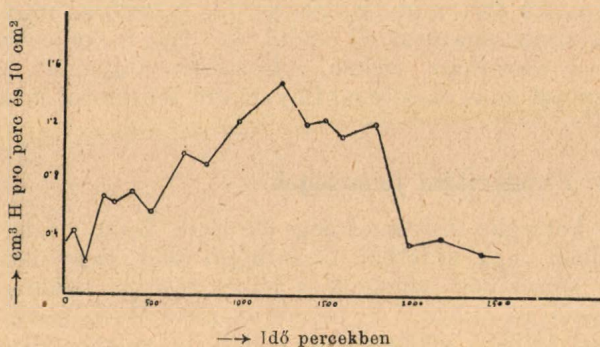
¹ M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie S. 323. Leiner. Leipzig, 1922.

² H. Freundlich, G. Patscheke u. H. Zocher, Z. phys. Chem. 128 (1927) 321.

³ J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. 40. (1918.) 1361.

⁴ I. N. Stranski u. Z. C. Mutaftschiev, Z. Elektrochem. 35. (1929.) 393.

⁵ W. Palmaer, Korr. u. Metallsch. 10. (1934.) 182.



4. ábra.

dási folyamatánál jön létre. Magyarozatára feltételezték, hogy a fémfelületen vékony kolloidból vagy más szennyezésből álló réteg képződik, mely a fém oldása közben alakját változtatja. Palmaer szerint a váltakozás úgy jön létre, hogy mint a kísérletek mutatták, előbb króm megy oldatba és ha a felület krómban elszegényedett, megy oldatba a vas, miáltal új felület és új krómatomok válnak szabaddá. Itt a helyi-elemek katódjai az ötvözetben jelenlévő karbidok. Semleges oldatban az ötvözet nem oldódik, amit Palmaer az előbbieik alapján úgy magyaráz, hogy a króm itt is előbb megy oldatba, miáltal egy oldhatatlan krómvegyület képződik, amely a felületet bevonja és az ötvözetet passzívvá teszi.

V. A korrózió elleni védekezés lehetőségei.

A korróziós elméletek megmutatják a korrózió elleni védekezés lehetőségeit is. A helyi-elem elméletből következik, hogy $\rho = f n \frac{E}{w}$ képlet szerint, a korrózió sebessége annál kisebb, minél kisebb a helyi-elemek száma és minél kisebb E vagyis minél nemesebb az oldódó fém, minél nagyobb a túlfeszültség és minél nagyobb w . A helyi-elemek számának csökkenése kétféle úton érhető el. Az egyik út lehetőleg tiszta fémek alkalmazása. *Centnerszwer*² kísérletei mutatták, hogy 99,95%-os tehát rendkívül tiszta aluminium híg HCl-ben közelítőleg 50-szer lassabban oldódott, mint a technikai, 99%-os aluminium. Lúgokban, ahol a nagy túlfeszültség miatt helyi-elem működését nem lehet feltételezni, a két aluminiumfajta egyformán oldódott. A másik út a helyi-elemek számának csökkentésére a fémfelület bevonása. Bevonás igen sokféleképen pl. (oxidálás, galvánózás, befestés, bezsírozás) által eszközölhető. A nehézség itt az, hogy ezek az eljárások költségesek és azonkívül, egy kis hiba a felületen erős helyi korróziót okozhat. Az elmélet szerint a fémek minél nemesebbé kell tenni, ami az előbbieik szerint pl. a fémnek nagyobb mértékben passzivitásra hajló fémekkel való ötvöződése által érhető el. A passziv

¹ W. Palmaer l. c. 184. old.

² M. Centnerszwer, Z. Elektrochem. 37. (1931.) 598.

mennyiség elemzésével megállapította, hogy a króm előbb megy oldatba, mint a vas. Az oldási sebesség görbéjét a negyedik ábra tünteti elő.¹ A görbe maximumát az előbbieik alapján kell értelmezni. Az oldódás sebességének a periódusos váltakozása az irodalom szerint a zink, vas, aluminium számos ol-

állapot létesítése céljából védőrétegek képződését kell előmozdítani. Ez pl. a magnézium esetében, melynek felületén semleges sóoldatokban egy $Mg(OH)_2$ -ból álló, nem erős védőréteg képződik, azáltal érhető el, hogy kismennyiségű (pl. 2.5 %) mangánnal ötvözik.¹ Ezáltal $Mn(OH)_2$ vesz részt a fedőréteg kialakulásában és azt ellenállóbbá teszi. A vizsgált fedőréteg vastagsága 0.51 mm. volt. Törekedni kell továbbá a túlfeszültség növelésére. *Straumanis*² szerint zink savakban lassabban oldódik, ha a zink felületén kadmium van jelen. Ha pl. a zink, vas, vagy nikkal szennyezéseket tartalmaz, akkor 0.2–0.4 % kadmium a zink feloldási sebességét a hetedére csökkenti. A kadmiumhoz hasonlóan csak gyengébben hatnak az alumínium, magnézium és az ólom. Fontos lehetőség a túlfeszültség növelésére, a fémnek összekötése egy kevésbé nemes fémmel. A kevésbé nemes fém, a megvédendő fém szennyezéseivel helyi-elemeket képez, miáltal azokon a túlfeszültség nő és a védendő fém és a fém-szennyezések közötti potenciál-különbség csökken. Ilyenformán védik a repülőgép-technikában fontos dur-alumíniumot zinkkel, melynek saját korrózióját kadmiummal szorítják vissza. Egyes rendszerekben a túlfeszültség növelése organikus kolloidok pl. agar-agar, gelatine, stb. által történik. Ezen védőkolloidok a helyi-katódokon adszorbeiót szenvednek, miáltal a túlfeszültség nő.

VI. A korrózió elleni védekezés jelentősége.

Befejezésül felemlíték néhány adatot, melyek ezen kérdések óriási gazdasági jelentőségét világítják meg. A West Scotland Iron and Steel Institute³ statisztikai vizsgálatai kimutatták, hogy 1890-től 1923.-ig 1766 millió tonna vasból 718 millió tonna vas rombolódott szét korrózió által. *Overbeck*⁴ szerint az Egyesült Államok által évenként korrózió-védelemre elköltött összeg 2.5 milliárd dollár.

Ezen óriási veszteségek a korrózió problémáival való foglalkozást gazdasági szempontból is kívánatosá teszik.

Über Theorien der Korrosion.

Die verschiedenen Theorien der Korrosion, die Diffusionstheorie, die elektrochemische, und die topochemische Theorie ferner die Passivitätserscheinungen werden besprochen. Es wird auf Grund der Theorien auf die verschiedenen Möglichkeiten des Korrosionsschutzes hingewiesen.

Marie Andauer.

¹ W. O. Kroenig u. S. E. Pawlow, Korr. u. Metallsch. 10. (1934.) 254.

² M. Straumanis, Korr. u. Metallsch. 9. (1933.) 229.

³ O. Kröhnke, E. Maass, W. Beck, Die Korrosion unter Berücksichtigung des Materialschutzes. Bd. 1. Allgemeiner und theoretischer Teil, Leipzig 1929. S. 5, 6.

⁴ W. J. Overbeck, Umschau 24. (1925.) 360.

Barnaszénkátrányolajok savanyúolajtartalmának meghatározásáról.

Dr. Makray Imrétől.

Érk. 1935. IV. 30.

A Magyar Chemiai Folyóirat XL. évfolyamának 9—12. számában fenti címmel közölt dolgozatot *Fridli Rezső dr.* és *vitéz Raffay Béla*.* Közleményükben a szakemberek által általánosan elfogadott nézettel homlokegyenest ellenkező eredményt állapítottak meg. Szükségesnek tartom, hogy e helyen is rámutassak megállapításaik tartathatatlanságára, annál is inkább, mert az általuk tárgyalt kérdés más üggyel való kapcsolata miatt nemcsak tudományos jelentőségű.

A Szerzők közlik, hogy dolgozatuk tárgyával azért foglalkoztak, mert az irodalomban található kreozotmeghatározó módszerek alkalmazásánál azt tapasztalták, hogy a különböző módszerek szerint kapott eredmények eltérők. Így az óbudai Gázgyártól beszerzett barnaszénkátrányolaj kreozottartalma különböző módszerek szerint meghatározva 41,5—67,5%-ig változott. Az eredmények között mutatkozó nagy eltérést természetesen találok, mégpedig azért, mert a Szerzők az irodalomban található *módszereket*, nem pedig az esetükben egyedül helyénvaló, magas kreozottartalmú olajok kreozottartalmának meghatározására szolgáló *módszert* alkalmazták.

Az irodalomból kátrányolajok kreozottartalmának meghatározására általában két gyakorlati módszer ismeretes. Mindkét módszer a kreozot meghatározására, ill. kioldására nátronlúgoldatot ír elő, de más-más töménységben. Semmiféle ellentmondás nincs az irodalomban abban a tekintetben, hogy melyik módszer mikor alkalmazandó. Az általánosan használt két módszer a következő:

1. *módszer.* Kis mennyiségű kreozotot tartalmazó kátrányolajok kreozottartalmának meghatározására *tömény*, 32,5%-os nátronlúgoldat használatos.¹ Beosztott csövekbe megfelelő arányban bemért olajat és 32,5%-os nátronlúgoldatot összerázunk, majd meleg vízbe helyezve üleptjük. Ilyenkor 3 réteg keletkezik, alul a felesleges, átlátszó nátronlúgoldat, középen a sötét, legtöbbször fekete színű kreozotnátriumoldat, legfelül pedig a neutrális olaj helyezkedik el. Feltételezik, hogy a középső, kreozotnátriumoldat 50%-a kreozot, ezért a leolvasott középső réteg felét számítjuk át a bemért olaj mennyiségére és %-okban fejezzük ki.

2. *módszer.* Néhány %-nál több kreozotot tartalmazó olajok (*Graefe* szerint: „*Mehrere Prozent Kreozot enthaltenden Öle*) kreozottartalmának meghatározására *híg*, 10—14%-os lúgot írnak elő.² A beosztott csövekbe bemért olajat és híg lúgot összerázzuk és meleg

Szerzők betegsége ill. akadályoztatása miatt válaszuk csak a következő számban fog megjelenni. (*Szerk.*)

¹ *Graefe*: Laboratoriumsbuch f. die Braunkohlenteerindustrie, 1908. 32. old. — *Holde*: Kohlenwasserstofföle u. Fette. VII. kiad. 537. old. — *Erdmann—Dolch*: Die Chemie der Braunkohle. II. kiad. I. rész 197., II. rész 162., 163. old. — *Ullmann*: Enzyklopädie der technischen Chemie. II. kiad. 2. kötet 621. old.

² *Graefe*: 1. cit. 33. és 134. old. — *Holde*: 1. cit. 538., 565. és 580. old. — *Erdmann—Dolch*: 1. cit. — *Ullmann*: 1. cit. 621. old.

vízben ülepítjük. Az emulzió 2 rétegre válik el: az alsó réteg kreozotnátriumtartalmú híg lúgos oldat, a felső pedig a neutrális olajréteg. A híg lúg által kioldott kreozot mennyisége a bemért olaj térfogatcsökkenéséből számítandó ki.

Mindegyik, már idézett szerző elismeri, hogy: 1. az első módszer csak közelítő értékeket ad, mert a kreozotnátriumrétegnek nem pontosan fele a kreozot, továbbá mert a tömény kreozotnátriumoldat nagyobb mennyiségű neutrális olajat is tartalmaz oldott állapotban és így a talált értékek magasak;³ 2. hogy az első módszer csak kevés kreozotot tartalmazó olajok vizsgálatára alkalmas és végül 3. hogy néhány %-nál több kreozotot tartalmazó olajok kreozottartalmának meghatározására kizárólag a másodiknak leírt módszer használandó. A Szerzők által is idézett *Graefe* a már említett könyvének 124. oldalán világosan megírja az első módszerre vonatkozóan, hogy „Doch leistet die Methode bei *Kreosotarmen* Ölen gute Dienste, da sie noch sehr kleine Mengen Kreosot nachzuweisen gestattet.“ Ugyanilyen értelemben írnak a kérdéssel foglalkozó többi szerzők is.

Hogy a minden szakember által pontatlannak ítélt, elsőnek leírt módszert a gyakorlatban — megfelelő térre korlátozva — mégis használják, annak két oka van. Elsősorban az, hogy az iparban a barnaszénkátrányolajok feldolgozásánál arra törekszenek, hogy a kreozotot az olajokból minél tökéletesebben eltávolítsák, mert a kreozotot a paraffin kikristályosítását megnehezíti. Hogy tehát tökéletes kreozotmentesítést érhessenek el, tömény, 38 Bé⁰(32,5%)⁰-os nátronlúgoldattal mossák az olajokat, mert tömény lúggal könnyebb a nagyméretű agitátorokban megvalósítható keverés mellett a kreozotot tökéletesen eltávolítani. Tudják azonban, hogy a tömény lúg alkalmazásának esetében a képződött tömény kreozotnátriumoldat neutrális olajat is old. A technikai „kreozot“ pl. 40% neutrális olajat is tartalmaz.⁴ Ezért természetes, hogy a kátrányolajok lúggal való finomítása előtt az olajok laboratóriumi vizsgálatát is ugyanolyan töménységű lúggal kell végezni, mint amilyen töménységű lúggal a nagybani tisztítás tényleg történik, mert a finomítót nemcsak az érdekli, hogy az olaj hány % kreozotot tartalmaz, hanem inkább az, hogy mennyi olaj + kreozotvesztéssel kell számolnia. Másodsorban azért alkalmazzák a tömény lúgot használó módszert, mert kreozotnyomok, vagy kevés kreozot gyors kimutatására alkalmas. Ugyanis a rázócsőben a középen elhelyezkedő feketeszinű kreozotnátriumréteg élesen elüt a felette és alatta levő rétegek színétől és kevés kreozottartalom esetén is jól felismerhető. A másodiknak leírt híg lúgot alkalmazó módszer segítségével már 1% kreozotot tartalmazó olaj kreozottartalmát sem lehet meghatározni, mert 10 cm³ olaj bemérése esetében az olaj leolvasható térfogatcsökkenése mindössze 0,1 cm³, ez pedig az alkalmazott csövekben leolvashatatlan. *Graefe* könyvének 33. oldalán a híg lúggal dolgozó módszerről a következőket írja: „... doch eignet sich die Differenzmethode nur für Öle, die mehrere Prozent Kreosot enthalten. Spuren kann man damit nicht nachweisen.“ A 124. oldalon pedig:

³ Pl. *Graefe*: Braunkohle. 1907. Nr. 17., Chemiker Zeitung. 1921. 193. old.

⁴ *Holde*: l. cit. 489. old.

„Bei Kreosotreichen Ölen nimmt man besser eine grössere Menge verdünnte Lange.“ Az irodalomból tehát világosan kitűnik, hogy kevés kreozotot tartalmazó olajok esetében, azonkívül kátrányolaj-finomító üzemből várható veszteségek megítélésére (azonban semmi-*esetre sem 40—80% kreozotot tartalmazó talpfatelítő olajok savanyú-olajtartalmának meghatározására*) tömény lúg alkalmazandó. Néhány %*-nál több* kreozotot tartalmazó olajok vizsgálatára pedig *híg, 10—15%-os lúg* alkalmas. Ha az olaj néhány %*-nál több* kreozotot tartalmaz és a már említett célből azt tömény lúggal kezeltük, a közelítő kreozottartalmat úgy kell meghatározni, hogy a rázócsőbe még annyi vizet öntünk, hogy a lúg 10—15%-osra híguljon. Összerázás és ülepítés után ilyenkor már csak két réteg keletkezik, a kreozottartalmat az olaj térfogatcsökkenéséből számítjuk ki. Lényegében tehát így is a másodiknak leírt mód szerint járunk el.

Az elmondottakból látható, hogy a Szerzők által megvizsgált kb. 45% kreozotot tartalmazó gázgyári barnaszénkátrányolaj kreozottartalmának meghatározására egyedül a híg lúgot tartalmazó, második eljárás alkalmas. Különbén ez következik a Szerzők által közölt 1., 2. és 3. táblázat adataiból is. Az 1. táblázatból kitűnik, hogy minél töményebb lúggal végezték a meghatározást, annál magasabb kreozottartalmat kaptak, mert a fokozatosan töményebb kreozotnátriumréteg mindig több neutrális olajat oldott fel. Bizonyítja ezt az is, hogy amikor a tömény lúggal való összerázás után a rázócsőbe utólagosan annyi vizet öntöttek, amennyitől a lúg az előírt 15%-ra hígult: a kioldott rész mennyisége 57,7%-ról 46,7%-ra csökkent. Ha az olajat közvetlenül 15%-os lúggal rázták össze, 44,2% kreozottartalmat állapítottak meg. Az alkalmazott eljárás mellett (10 cm³ bemért olaj, 0,5 cm³-re beosztott cső) feltétlenül számolni kell 2—3%-os leolvasási hibával és így a két érték *gyakorlatilag* jól egyezik. A 2. táblázat is mutatja, hogy a mesterségesen előállított, 50% trikreozolt és 50% neutrális olajat tartalmazó keverék vizsgálatánál is a 15%-os lúg volt a megfelelő, mert ezt alkalmazva, 50% kreozol helyett 51,5%-ot kaptak. Ez az érték — a hibahatárt tekintetbe véve — kitűnően egyezik a valódi értékkel. 20%-os lúggal az 50% kreozol helyett már 54%-ot, 40%-os lúggal pedig 57,5%-ot állapítottak meg. Világos tehát, hogy a 15%-os vagy esetleg még hígabb lúg volt mindkét táblázatban szereplő meghatározásoknál a legalkalmasabb.

Úgy az 1., mint a 2. táblázatban 10%-os lúg alkalmazása esetén a valódinál lényegesen alacsonyabb értéket kaptak a Szerzők. Így a megvizsgált, kb. 45% kreozotot tartalmazó gázgyári barnaszénkátrányolajnál csak 32,5%-ot, a mesterségesen összeállított keverék esetében pedig 50% helyett csak 41,5% kreozottartalmat mértek. Úgy látszik, ezekből az eredményekből vonták le azt a helytelen következtetést, hogy magas kreozottartalmú olajok vizsgálatára tömény lúg használható. Ez a következtetés tarthatatlan, mert az említett, 10%-os lúggal végzett kísérleteiket alapján rosszul hajtották végre. Ugyanis mindkét esetben a bemért 10 cm³ olajhoz 10 cm³ 10%-os nátronlúgot adagoltak. Az egyik esetben a bemért 10 cm³ olaj kb. 45%, azaz 4,5 cm³ kreozotot, a másik esetben pedig a 10 cm³ olaj 50%, azaz 5,0 cm³ = 5,2 g trikreozolt tartalmazott. A trikreozolban levő o., m.-

vagy p.-krezol molekulásúlya 108, ezen mennyiség megkötésére 1 g-molekula, azaz 40 g nátronlúg szükséges. Az olajjal bemért 5,2 g trikrezol megkötésére, ill. kioldására tehát elméletileg 1,9 g nátronlúg adagolandó. Ezzel szemben az olajhoz adagolt 10 cm³ 10⁰/o-os nátronlúgdoldattal mindössze 1,0 g nátronlúgot mértek be. Ez az elégtelen mennyiségű lúg természetesen *nem tudta az összes krezolt megkötni* és hogy 45, ill. 50⁰/o helyett mégis 35,2, ill. 41,5⁰/o-ot sikerült kimutatniok, az csak annak köszönhető, hogy a keletkező nátriumkrezolat a krezolt jól oldja. Ha a fenti számítás ismeretében kísérleteikhez a 10⁰/o-os lúgból 10 cm³ helyett legalább 20 cm³-t használtak volna fel, helyes eredményre jutottak volna.

A Szerzők egyízben -- a barnaszénkátrányolaj vizsgálatánál -- használtak az elégtelen 10 cm³ 10⁰/o-os lúg helyett 15 cm³-t. Sajnálatos módon éppen ez a kísérlet végződött anélkül, hogy a krezottartalmat meg tudták volna állapítani, pedig ez a kísérlet adta volna egyedül a helyes értéket. Táblázatukba ugyanis a megfelelő rovatba számadat helyett „emulgált“-at írtak. Rendkívül érdekes véletlen, hogy az 1,11 fajsúlyú 10⁰/o-os lúg és az 1-nél kisebb fajsúlyú olaj éppen ebben az esetben alkotott szét nem való emulziót, ugyanis ezt a jelenséget *több ezer* hasonló vizsgálat elvégzése során, olajok vagy desztillátumok esetében egyszer sem volt alkalmam észlelni.

Szerzők e hibás meghatározásokat feltüntető táblázat adataiból a következő megállapításokhoz jutottak: 1. „A számértékekből látható, hogy a 10⁰/o-os lúg elégtelen az alkalmazott trikrezolt megkötéséhez, viszont a töményebb lúggal elért eredmények mind magasabbak a valódinál. A többletet tehát az átjutott semlegesolaj okozza és a semlegesolaj okozta többlet a lúg töménységével arányosan növekszik. *Az eredményekből következik, hogy ismeretlen krezottartalmú olajnak krezottartalma nem határozható meg egy szabványos töménységű lúggal, hanem a lúgnak igazodnia kell a savanyúolajtartalomhoz.*“ Az általam előadottak alapján ez a megállapítás az eredményekből semmiképen sem következik. 2. „Ha a lúg a szükségesnél hígabb, az eredmény csak részleges, ha töményebb, úgy a valóságnál magasabb.“ Az eredmény, amint láttuk, azért volt „részleges“, mert *nem a lúg volt a szükségesnél hígabb, hanem a híg lúg volt a szükségesnél kevesebb!*

Fenti téves megállapításaikból kiindulva, a Szerzők kísérleteket végeztek arra vonatkozóan, hogy megállapítsák, hogy különböző, ismert összetételű krezotot és neutrálisolaj keverékek krezottartalmának meghatározására milyen töménységű lúgot kell használni. Attól eltekintve, hogy a leírt eljárásuk a gyakorlatban hosszadalmasága miatt amúgy sem volna használható, 3. táblázatukból megint csak az tűnik ki, hogy magas krezottartalmú olajok krezottartalmának meghatározására híg lúgot kell használni. Az általuk meghatározott helyes lúgtöménység 60⁰/o krezotot tartalmazó olaj esetében is csak 18⁰/o, azonban ilyen töménységű lúggal dolgozva már +8⁰/o hibát észleltek. 40⁰/o krezottartalmú olaj esetében 16⁰/o-os lúgot alkalmaztak, ekkor a hiba már csak +2,3⁰/o volt, 12⁰/o-os lúgot alkalmazva pedig 0⁰! Ezen kísérletekből tehát szintén az következik, hogy magasabb krezot-tartalmú olajok krezottartalmának meghatározására az irodalom által

előírt 10—14%-os lúg a helyes töménységű. A megvizsgált 41,5% kreozottartalmú gázgyári olaj esetében Szerzők is megállapítják, hogy 14%-os híg lúg a megfelelő töménységű. Dolgozatuk összefoglalásának 2. pontjában mégis azt a meglepő kijelentést teszik, hogy „Az eddigi felfogással ellenkezőleg a kreozotszegény olajnál híg, a dúsabbnál töményebb lúgra van szükség.” Már megvilágítottam, hogy kreozotnyomokat vagy kevés kreozotot tartalmazó vizsgálatnál miért kell és általában miért szokás tömény lúgot alkalmazni. Kreozotdúsabb olajok vizsgálatánál pedig — az eddigi tapasztalatoktól és irodalmi adatoktól eltekintve — a Szerzők adataiból is csak az következik, hogy híg, 10—14%-os lúg alkalmazása a helyes.

Közleményük befejezésekképpen Szerzők a kreozottartalom meghatározására a brómszám bevezetését javasolják. Eltekintve attól, hogy a módszer gyakorlatban hosszadalmas volta miatt sem használható, alkalmazhatósága elvi okokból kilátástalan. Szerzők ugyanis a vizsgálandó olajból elkülönítik a kreozotot és a neutrális olajokat egymástól. Mindkét rész brómszámát külön határozzák meg és ezen adatok, valamint az eredeti olaj brómszámának egybevetésével állapítják meg a kreozottartalmat. A Szerzők is elismerik, hogy „A dolog természetéből következik, hogy a megadott brómszámok csakis az általunk vizsgált olajra vonatkozhatnak!” A módszer használhatóságát azonban mégis lehetségesnek tartják, mert „A brómszám attól függően, hogy az olaj mily előfordulású barnaszénből előállított kátrányból készült, változhatik, de egy és ugyanazon barnaszénfélésegből azonos módon készült olajoknál a legnagyobb valószínűség szerint állandó.” Szakemberek előtt ismeretes, hogy az iparban egy és ugyanazon barnaszénfélésegből azonos módon készült olaj-„charge“-ok összetétele — különösen a brómszámot befolyásoló telítetlen vegyületek tekintetében — csak igen különös véletlenek összejátszása mellett lehet azonos, *azaz a legnagyobb valószínűség szerint nem állandó*. Ezért a javasolt módszer a gyakorlat számára hasznavehetetlen.

A sósav ionjainak átviteli számáról.*

Szabó Zoltán-tól.

Érk. 1935. IV. 30.

Az átviteli szám meghatározására legpontosabb módszer a galvánláncok elektromotoros erejének méréséből adódik.

Az eljárás lényege, melyet először *Helmholtz*¹ írt le, a következőkben foglalható össze:²

(1) elektród | $m_1, m_2, m_3, \dots, m_i \dots$ | $m'_1, m'_2, \dots, m'_i, \dots$ | (1) elektród felépítésű és az (1) kationra nézve megfordítható elektródokból összeállított átvittel bíró galvánlánc elektromotoros ereje általánosságban a következő egyenlettel fejezhető ki:

* Készült a szegedi Ferenc József Tudományegyetem elméleti fizikai intézetében.

¹ *Helmholtz*: Wied. Ann. **3**. 201. 1878.; Ber. **7**. 27. 1882.

² *P. B. Taylor*: Journ. of phys. Chem. **31**. 1478. 1927.

$$dE_1 = \frac{dF_1}{N_1F} - t_1 \frac{dF_1}{N_1F} + t_2 \frac{dF_2}{N_2F} - t_3 \frac{dF_3}{N_3F} + t_4 \frac{dF_4}{N_4F} - \dots 1.$$

hol a páratlan indexű mennyiségek a kationokra, a páros indexűek az anionokra vonatkoznak. dF_i jelenti az ionok szabadenergiájának megváltozását, N_i ezek vegyértékét, F a Faraday-féle szám, t_1, t_2, t_3 pedig váltakozva a kation illetve anion átviteli száma.

Helyezzünk a két m és m' koncentrációjú oldat közé egy, a (2) anionra nézve megfordítható elektródot, akkor átvitel nélküli láncot kapunk:

$$(1) \text{ elektród} \mid m_1, m_2, \dots, m_i \dots \mid (2) \text{ elektród} \mid m'_1, m'_2, \dots, m'_i \dots \mid$$

(1) elektród.

Ennek elektromotoros erejét a következő ismert egyenlet adja:

$$dE_{12} = \frac{dF_1}{N_1F} + \frac{dF_2}{N_2F} \dots 2.$$

Ha a (2) elektródot egy a (3) kationra megfordítható elektróddal cseréljük ki, a lánc elektromotoros ereje lesz:

$$dE_{13} = \frac{dF_1}{N_1F} - \frac{dF_3}{N_3F} \dots 3.$$

Ezeket az egyenleteket az összes jelenlevő kationokra és anionokra felírva és a belőlük kiemelt

$$\frac{dF_2}{N_2F} = -\frac{dF_1}{N_1F} + dE_{12} \dots 4.$$

$$\frac{dF_3}{N_3F} = \frac{dF_1}{N_1F} - dE_{13} \dots 5.$$

értékeket az 1. egyenletbe helyettesítve kapjuk

$$dE_1 = \frac{dF_1}{N_1F} - t_1 \frac{dF_1}{N_1F} - t_2 \frac{dF_1}{N_1F} + t_2 dE_{12} - t_3 \frac{dF_1}{N_1F} + t_3 dE_{13} - \dots 6.$$

vagy a $\frac{dF_1}{N_1F}$ -t az átviteli számok mellől kiemelve

$$dE_1 = \frac{dF_1}{N_1F} - (t_1 + t_2 + \dots + t_1 + \dots) \frac{dF_1}{N_1F} + t_2 dE_{12} + t_3 dE_{13} + \dots 7.$$

Miután az átviteli számok összege 1,

$$dE_1 = t_2 dE_{12} + t_3 dE_{13} + \dots 8.$$

Ha a két szélső koncentráció folytonosan megy át egymásba, akkor a 8. integrálható

$$E_1 = \int t_2 dE_{12} + \int t_3 dE_{13} + \dots 9.$$

A 8. egyenlet felhasználható az átviteli szám meghatározására. Ha a lánc csak egy elektrolitot tartalmaz, lesz

$$t_{\text{anion}} = \frac{dE_1}{dE_{12}} \sim \frac{\Delta E_1}{E_I - E_{II}} \dots 10.$$

Miután az átviteli szám a koncentrációval változik, célszerű ezt a differenciális alakot differencia hányados alakban a számításokhoz felhasználni.

2. Ezen az alapon a multban már számos meghatározást végeztek a sósav esetében is.^{3,4} Azonban a különböző szerzők adatai között lényeges eltéréseket találunk. Még nagyobb eltérések vannak a *Hittorf* féle, vagy a folyadékhatár eltolódásából számított átviteli számok és az elektromotoros erőkből számított értékek között. Megnehezíti a a tájékozódást az a körülmény, hogy azok a szerzők, akik ezt a módszert használták, az átviteli számokat egymástól független kation illetve anionláncon határozták meg, így a két különböző helyen és időben történt meghatározásnál a kísérleti hibák nem voltak kiküszöbölhetőek.

3. Egy másik problémával kapcsolatban számos mérést végeztem átvittel bíró galvánláncokon. A sósav esetében mértem úgy a kationra, mint anionra nézve megfordítható elektródokból felépített láncok elektromotoros erejét. A méréseket úgy rendeztem be, hogy mindkét átvittel bíró lánc elektródjait ugyanazon a diffúziós rétegen át kapcsoltam össze. Ez által nem csak azt értem el, hogy a közös diffúziós szerkezet alkalmazásával az itt fellépő különbségek kiestek, hanem az elektródokat „átvitel nélküli” kapcsolásban, tehát a hidrogén-elektrodot ugyanazon koncentrációjú kloridelektrodal szembe kapcsolva, is mérhettem az elektromotoros erőt. Így saját méréseimből megkaptam a 10. egyenletben szereplő dE_{12} értéket is. Ezeket az irodalmi adatokkal összehasonlítva, valamint ezen potenciálok állandóságával mindig ellenőrizhettem az elektródjaim megbízhatóságát.

4. Az elektródokat a legnagyobb gondossággal készítettem el és különösen a következőkre voltam tekintettel:⁵

A hidrogénelektrodnál a platinázást ólomtartalmú platinakloriddal végeztem és utána híg kénsavban, majd kétszer desztillált vízben hosszabb ideig katódosan polároztam, hogy a koromréteget kitisztítsam. A vízgőzteniő és a külső légnyomás változása miatt eddig számítással figyelembe vett korrekciót azáltal kerültem el, hogy az elektródedényből távozó hidrogént egy olyan mosón keresztül buborékoltattam ki, melyben a vízoszlop magassága a hidrogén parciális nyomását éppen 760.0 mm higanyoszlopnak megfelelő nyomásra egészítette ki.

A kalomelektrodnál a $\text{HCl}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2-\text{Hg}$ -ból álló elegy egyensúlyát az elektródedényen kívül állítottam elő azáltal, hogy ezt az elegyet az elektródedény elé kapcsolt mosóban nitrogéngázzal kevertem. 24–48 órai keverés után nemcsak az egyensúly állt be, hanem az oldatból az oxigént is kiűztem, ami a potenciál reprodukálhatóságának elengedhetetlen feltétele.

Az így készített elektródok potenciálja legfeljebb 0.02 mV-t ingadozott. Az elektródok egy-egy U alakú cső egyik szárába kerültek, míg a két másik szárba az összeköttetést létesítő lopó került. A lopót

³ C. Drucker és Riethoff: Ztschr. f. phys. Chem. **111**, 1. 1924.

⁴ S. R. Carter és F. M. Lea: Journ. Chem. Soc. London. **127**. 487. 1925.

⁵ A kísérleti technika részletes leírása megtalálható: Szabó Z.: Vizsgálatok a sósav ionjainak aktivitásáról. Math. term. tud. Értesítő.

a higabb oldattal töltöttem meg. Így az átmeneti réteg gyorsan, állandóan és megismételhetően beállt.

Az egész összeállítás egy $25.00^\circ \text{C}^\circ$ ($\pm 0.02^\circ \text{C}^\circ$ ingadozással) hőmérsékletű termosztátba került. Az elektromotoros erőket hosszabb (3–5 órán át) időn át olyan kompenzáló berendezéssel mértem, melyen a századmillivoltot közvetlenül leolvashattam.

5. A mérések eredményei a következő táblázat 1–6 oszlopában található. ΔE jelenti a kationláncon, $\Delta E'$ az anionláncon mért elektromotoros erőt. E_{I} és E_{II} pedig az első oszlopban megadott két koncentrációnál átvitel nélküli láncon mért elektromotoros erőt.

A 7. és 8. oszlopban található az anionok és kationok ezen kísérleti adatokból számított átviteli számai, a 9. oszlopban pedig ezek összegei.

Koncentráció mol	ΔE mV	$\Delta E'$ mV	E_{I} mV	E_{II} mV	$E_{\text{I}}-E_{\text{II}}$ mV	t_{anion}	t_{kation}	$t_{\text{a}}+t_{\text{k}}$
0.0119–0.0198	– 4.26	20.32	500.40	475.80	24.60	0.173 ₃	0.826 ₀	0.999 ₃
–0.04865	–11.57	53.58	498.40	433.20	65.20	0.177 ₅	0.821 ₃	0.999 ₄
–0.1311	–20.09	96.20	500.30	386.30	116.00	0.173 ₃	0.829 ₁	1.002 ₃
–0.2448	–24.66	121.74	500.68	354.26	146.42	0.168 ₄	0.831 ₀	0.999 ₄
–1.304	–40.00	200.08	502.79	263.20	239.58	0.166 ₆	0.835 ₃	1.002 ₁
–2.082	–45.36	227.10	502.00	229.72	272.28	0.166 ₆	0.834 ₁	1.000 ₇
–4.266	–56.86	277.24	494.00	159.96	334.04	0.170 ₂	0.830 ₃	1.000 ₅
–6.310	–68.68	324.78	499.60	106.20	393.40	0.174 ₆	0.825 ₄	1.000 ₀
0.0904–0.5023	–14.11	70.68	402.30	317.36	84.94	0.166 ₆	0.832 ₄	0.998 ₇
0.5023–1.080	– 6.99	36.92	317.36	273.41	43.95	0.159 ₁	0.839 ₃	0.998 ₉
1.080–2.050	– 7.18	37.16	273.41	229.10	44.31	0.162 ₁	0.838 ₀	1.000 ₁
2.050–4.266	–11.96	55.53	229.10	161.20	67.80	0.176 ₃	0.821 ₀	0.997 ₃
0.5023–2.050	–14.21	73.59	319.99	229.08	87.91	0.161 ₃	0.837 ₅	0.999 ₇
1.080–4.266	–19.20	92.73	273.28	161.21	112.07	0.171 ₀	0.827 ₀	0.998 ₀

Überführungszahl der Ionen der Salzsäure.

Aus Messungen der elektromotorischen Kräfte von Ketten mit und ohne Überführung wird die Überführungszahl der Anionen und Kationen der Salzsäure mit erhöhter Präzision berechnet.

Z. Szabó.

Aluminiumoxid előállítása bauxitból.*

Pap Jenő-től.

Bevezetés.

1. A bauxitok ipari feldolgozásának rövid ismertetése.

A bauxit Csonka-Magyarország egyik legértékesebb és a legnagyobb mennyiségben előforduló nyersanyaga, s így érdekes feladatnak látszott a bauxit aluminiumoxidra való feldolgozásának sokszor tárgyalt kérdésével újból foglalkozni. Vajjon, nem lehetne-e a ma használatos feldolgozási eljárásokat tökéletesíteni, olcsóbbá tenni? Vagy pedig

* Jelen dolgozat a József-műegyetem anorganikus kémiai tanszékének laboratóriumában (professzor dr. Putnoky László) készült, a Gömör László féle alapítvány anyagi támogatása mellett.

olyan új feltárási módokat kidolgozni, melyek az eddig ismert eljárásokkal racionálisan fel nem dolgozható bauxit-fajták hasznosítását, ill. aluminiumoxidá váló feldolgozását is lehetővé, gazdaságossá tennék?

Röviden ismertetni fogom tehát a ma használatos bauxitot feldolgozó eljárásokat, az egyes eljárások előnyeit és hátrányait és majd ezek alapján igyekezni fogok a felvetett kérdésekre választ adni.

Jelenleg az aluminiumoxid előállítására majdnem kizárólag a Bayer-féle eljárást használják. A Bayer eljárás szerint a bauxitot NaOH oldattal nyomás alatt (6—8 atm.) melegítik, ekkor a bauxit aluminiumoxid tartalma NaAlO_2 -á alakul át, míg a vasoxid változatlan marad. A TiO_2 -ből Na_2TiO_3 , majd oldhatatlan NaHTiO_3 lesz. A SiO_2 nyomás alatt NaOH-val és a jelenlévő NaAlO_2 -vel szintén oldhatatlan vegyületté ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) alakul át, tehát csak az aluminiumoxid jut az oldatba. Feltárás után az oldatot kellőképpen felhigítják, aztán leszűrik s az oldatból az $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t keveréssel választják ki.

Az eljárásnak ama nagy előnye mellett, hogy nagyon tiszta (99.9%-os) aluminiumoxidot ad, több hátránya van. Ezek: 1. az oldhatatlan rész leszűrése az erősen lúgos oldatban nehézséget okoz; 2. a SiO_2 és TiO_2 eltávolítása NaOH és $\text{Al}(\text{OH})_3$ veszteséggel jár; 3. a bauxit Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 tartalma nem értékesíthető.

Igy a bauxit vasoxid tartalma a Bayer eljárásnál a fenti szempontból közömbös, a SiO_2 és TiO_2 tartalma viszont káros. Ezért ezzel az eljárással csak oly bauxitokat lehet gazdaságosan feldolgozni, amelyek kevés (max. 3—3%) SiO_2 -t és TiO_2 -t tartalmaznak. Vaszegény, de magas TiO_2 és SiO_2 tartalmú bauxitok, továbbá agyagok feldolgozása a Bayer eljárással nem lehetséges.

Az ily összetételű nyersanyagokat különböző savas feltárásokkal igyekeznek feldolgozni. A savas eljárások közös alapelve röviden a következő: a bauxit vagy a kalcinált anyag erős ásványi savakkal melegítve részben feloldódik, úgyhogy vas és aluminium tartalmuk oldható sók alakjában kapható meg. A TiO_2 egy része szintén oldódik, a SiO_2 pedig részben, kolloid formában, szintén oldatba kerül. Ebből az oldatból kell az aluminiumsót — a többi fémsóktól tökéletesen elválasztva — kinyerni. A legtöbb eljárásnál a termelt, tiszta aluminiumsót megfelelő körülmények között hevítik, mire az elbomlik és aluminiumoxid képződés mellett a sav, ill. annak anhidridje visszanyerhető. A savas eljárásoknak közös kényes pontja azonban az a körülmény, hogy az aluminium elválasztása a többi kationoktól elsősorban a vastól, minden esetben nagy nehézséget okoz.

Az aluminium és a vas elválasztás alapját az eljárásoknál vagy a Fe^{+++} , Al^{+++} ionok reakciói, vagy pedig az illető sók sajátos, inkább fizikai viselkedése (pl. oldhatósága) képezik.

Az Al^{+++} , Fe^{+++} , és Ti^{++++} különböző viselkedésén alapszik a salétromsavas feltárás vastalanítása. A fenti kationok közül legerősebben bázisos tulajdonságú az Al^{+++} , közepes helyet foglal el a Fe^{+++} és leggyengébb a Ti^{++++} . A salétromsavas feltárásnál tehát oly körülmények között történik az oldás, hogy főképpen csak az Al^{+++} adjon oldható sót, míg a Fe^{+++} és Ti^{++++} vegyületei eredeti alakjukban, vagy bázisos oldhatatlan sókat képezve a csapadékba kerül-

jenek. Ezért az elméleti mennyiségnél kevesebb salétromsavval, nyomás alatt végzik a feltárást s ekkor elsősorban csak az Al_2O_3 megy az oldatba. Hátránya a feltárásnak, hogy egyfelől a salétromsav aránylag drága sav, másfelől, minthogy a bázicitásban a különbség csekély, nem vasmentes, hanem csak egy aluminiumban dúsított vaszegény oldatot kapunk. A salétromsavval ily módon feltárt oldat vastartalma, legfeljebb 0.7%-ra (Al_2O_3 -ra vonatkoztatva) csökken.¹

Az Al^{+++} és Fe^{+++} sók különböző oldhatósági viszonyain alapzik a sósavas feltárás és az ú. n. Aloton eljárás. A sósavas feltárást az I. G. Farbenindustrie A. G. a legrészletesebben kidolgoztatta.²

Az eljárás alapját az a körülmény képezi, hogy az $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conc. sósavas közegben kiválik, míg a FeCl_3 sósavban is jól oldódik. A kalcinált bauxitot vagy agyagot sósavban oldják, az alumíniumoxid és a vasoxid oldódik, oldhatatlanul visszamarad a TiO_2 és SiO_2 . Szűrés után az oldatot száraz sósavgázzal telítik, mire az $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ az oldatból kiválik, az FeCl_3 pedig az oldatban marad. Az elválasztást megismételve, vasmentes alumíniumkloridot kaphatunk. Nagy hátránya azonban az eljárásnak — s ez a technikai megoldást is majdnem lehetetlenné teszi — hogy eddig nem sikerült oly ötvözet előállítására, amely a forró sósav hatását korrózió nélkül elbirná, így a már vastalanított terméket az edényzetből kioldott vas ismét szennyezi.

Az „Aloton“ eljárásnál ammoniumtimsót állítanak elő és a vasat többszöri átkristályosítással távolítják el. Ha ugyanis a bauxitot vagy anyagot ammoniumsulfáttal keverve forgó kemencében 350—500 C°-ra melegítünk, akkor az Al_2O_3 ammoniumsulfáttal ammonia-képződés közben vízmentes ammoniumtimsót képez. A reakció a következő:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

A vas és a titán szintén feltáródik, de csak kisebb mértékben. Az anyagot feltárás után forró vízzel kilúgozzák, forrón szűrik, utána lehűtve kristályosítják. A kristályosítást többször megismételve vasmentes ammoniumtimsó állítható elő.

Az ammoniumtimsónak alumíniumoxiddá való átalakítása azonban nagy nehézségeket okoz. A megbontás kétféleképpen történhetik. Az ammoniumtimsót vagy ammoniával bontják meg $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ra és ammoniumsulfátra — de az ekkor képződött alumíniumhidroxid gélyszerű és igen nehezen mosható —, vagy pedig hevítéssel bontják el. Az ammoniumtimsó azonban 95 C°-on kristályvizében megolvad, tovább melegítve könnyen összesül és a kristályvizét csak nehezen és egyenlőtlenül adja le.

Az „Aloton“ eljárásnak még egyéb hátrányai is vannak: 1. Igen sok ammoniumsulfát szükséges a körfolyamathoz s ezért az ammonia veszteség is nagy. 2. A feltárás után az oldhatatlan résznek leszűrése nehéz, az oldatból kiváló ammoniumtimsó a vezetőkeket könnyen eltömi. 3. Igen nagy mennyiségű mosóvízre van szükség, amelyből az ammoniumsulfát kinyerése csak nagy oldattömegek költséges bepárlásával lehetséges.³

¹ M. Buchner francia szabadalom 666,172/1927.

² lásd: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Aluminium. Teil B. 48—55. l.

³ Részletes leírást lásd Ullmann Enz. der Chem. Techn. I. 286—289. l.

A bauxit természetesen közvetlenül kénsavval is feltárható. Sőt a kénsavnak a többi savakkal szemben nagy előnyei vannak. Ugyanis 1. a kénsav a legolcsóbb sav, 2. az összes savak közül a kénsav tárja fel a legtökéletesebben és legkönnyebben a bauxitot és 3. az átmenetileg kapott alumíniumszulfát is igen fontos technikai nyersanyag.

Sajnos, a kénsavas oldat megfelelő vastalanítása mindeddig nem sikerült, így a kénsavas feltárást ma csupán oly technikai célokra szolgáló alumíniumszulfát előállítására használhatják, melyeknél a magasabb vastartalom nem káros (pl. víztisztítás, papírgyártás).¹

A kénsavas feltárást fenti előnyei indították arra, hogy ezzel az eljárással foglalkozzam részletesebben. Az alumínium és vas szulfátjainak vizsgálata közben arra a meggyőződésre jutottam, hogy a vas és alumínium bazicitásának különbözősége és az oldhatatlan bázisos szulfátok képződése alapján esetleg lehetne egy oly eljárást kidolgozni, mellyel az alumínium a vastól kielégítő mértékben elválasztható lenne.

Ezért a következő fejezetekben részletesen ismertetni fogom a bázisos alumínium- és vasszulfátok képződési viszonyait és az alumínium- és vassók hidrolizisének körülményeit.

2. A bázisos alumíniumszulfátok képződési viszonyainak irodalmi áttekintése, ezeknek alapján a vas-alumínium elválasztás elvi lehetőségei.

A kémiai irodalom a következő, magas hőmérsékleten, nyomás alatt kiváló *bázisos alumíniumszulfátokról* tesz említést:

Athanasesco szerint,¹ ha három súlyrész alumíniumszulfátot 100 súlyrész vízzel üvegsőbe forrasztva 250 C^o-ra melegítünk, vízben oldhatatlan romboéderek válnak ki a következő összetétellel: $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$.

Böttinger szerint,² ha alumíniumszulfát oldatot ugyancsak híg oldatban konyhasóval üvegsőbe forrasztva 130–140 C^o-ra hevítünk, az alumínium egy része $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$ összetételű bázisos szulfát alakjában kiválik.

Az alumíniumsó oldatok termikus úton való megbontását *V. Gerber* az alumínium és vas elválasztására akarta felhasználni.³ Ezért alumíniumklorid és alumíniumszulfát oldatot kb. 10%-nyi $FeCl_2$, ill. $FeSO_4$ -al üveggel bélelt autoklávban 250–325 C^o-ra hevített. Kísérletei szerint a klorid esetében kivált bázisos só tényleg vasmentes. Alumíniumszulfátnál azonban mindig erősen vastartalmú bázisos szulfát kiválást kapott. Kísérleteinek egyéb körülményeiről és a vaskiválás mértékéről azonban nem közölt adatokat.

Bázisos alkáli-alumíniumszulfátok: Alkáli szulfátok jelenléte az alumíniumszulfát hidrolizisét elősegíti, ekkor azonban mindig bázisos-alkáli-alumíniumszulfátok válnak ki. Ilyen bázisos alkáli-alumíniumszulfát a természetben gyakran előforduló alunit $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$

¹ Gmelin: Aluminium Teil B. 249. l.

² Athanasesco: C. r. 103 (1886) 271. l.

³ C. Böttinger: Liebig Annales. 244 (1888) 224. l.

⁴ V. Gerber: Z. f. Elektrochemie 25 (1919) 200. l.

és a löwigit $K_2SO_4 \cdot 3(Al_2O_3 \cdot SO_3) \cdot 9H_2O$. Ezen ásványok keletkezési körülményeit *Mitscherlich*¹ vizsgálta meg.

Mitscherlich szintézises kristályos alunítot kapott, ha 3 g aluminiumszulfátot és 1 g káliumtimsót 10 cm³ vízzel 230 C^o-ra melegített. Hasonló körülmények között előállította az alunít homologjait is. (Na⁺, NH₄⁺, és Fe⁺⁺⁺-el). Míg ha 5 g káliumtimsót 10 cm³ vízzel hevített 170—230 C^o-ra, szintézises löwigitet kapott.

Alunithoz hasonló összetételű vegyületeket kaphatunk tehát, ha az aluminiumszulfát van fölöslegben és a hőmérséklet magasabb. Nagyobb alkáliszulfát koncentráció és alacsonyabb hőmérséklet mellett pedig egy magasabb víztartalmú termék keletkezik.

A bázisos káliumaluminiumszulfát képződésén alapszik a 1.415,308 számú amerikai szabadalom², mely szerint káliumszulfát és ferroszulfát tartalmú aluminiumszulfát oldatból autoklávban 7—20 atm. nyomás alatt az alumínium nagy része vasmentesen, mint bázisos aluminiumszulfát válik ki. A kapott savanyú oldat pedig újra alumínium érc feltárására fordítható.

A szabadalomban leírt körülmények között azonban mindig csak bázisos káliumaluminiumszulfát képződhetik, hisz alkáli-szulfátok jelenlétében az aluminiumszulfát-oldat hidrolizisének mindig az oldhatatlanabb bázisos alkáli-aluminiumszulfátok képződnek. Így a szabadalom erre vonatkozó része nyilvánvalóan tévedésen alapszik.

Az aluminiumszulfát oldat hidrolizisének hőmérsékletét kálium- vagy nátriumszulfát hozzáadása tehát erősen lecsökkenti, de ekkor mindig bázisos alkáli-aluminiumszulfát válik ki, mely porszerű, jól szűrhető csapadékot ad. Ha azonban ebből a termékből alumínium-oxidot akarunk előállítani, akkor az alkáliszulfát tartalmat utólag el kell távolítani. Ez úgy történhetik, hogy a bázisos sót hevítjük. U. i. 800 C^o-on az aluminiumszulfát elbomlik, míg az alkáliszulfát változatlan marad, tehát lehűlés után az alkáliszulfát vízzel kioldható. Azonban az ekkor kapott alumíniumoxidot víztelenítés céljából ismét ki kellene izzítani és ez az eljárás gazdaságosságának rovására menne.

Célszerűbbnek ígérkezik azonban az a módszer, melynél ammóniumsókat alkalmaznak. A só hevítésekor ugyanis az ammóniának is el kell távoznia, tehát így azonnal tiszta alumíniumoxidot kaphatnánk.

A bázisos ammoniumaluminiumszulfát technikai jelentőségére először *Zaleski*³ mutatott rá. Zaleski ammoniumtimsó oldatot melegített autoklávban s azt találta, hogy egy oldhatatlan, jól szűrhető csapadék válik ki, melynek összetétele $5Al_2O_3 \cdot 7SO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 16H_2O$. A víztartalom mennyisége a kivétel módja szerint változott. 12.9 atm.-nál (e nyomásnak megfelel 192 C^o) az összes Al₂O₃ 68.72 % váltott ki mint bázisos szulfát.

Bázisos ammoniumtimsót 550 C^o-ig hevítve, elveszíti a H₂O és NH₃ tartalmát, 700—800 C^o között pedig SO₃ távozik el. (Az SO₃ e hőmérsékleten természetesen részben tovább bomlik SO₂-re és O₂-re.)

¹ A. Mitscherlich: *Journale für practische Chemie* 83. (1861) 473. 1.

² H. M. Burkey. H. M. Schleicher A. P. 1,415,308 (1920.)

³ J. Z. Zaleski: *Przemysl chemiczny* 15. (1931). 104. 1. (Chem. Zentralblatt 1931. II. 291. 1.)

Vasammoniumtimsóból még könnyebben képződik hasonló összetételű bázisos só. 13.1 atm.-nál az összes vas 93.1% alakul át bázisos sóvá.

Zaleski ezt a bázisos sóképződést az Aloton eljárásnál kapott ammoniumtimsó megbontására ajánlotta. Ő ugyan az eljárást nem szabadalmaztatta, de utána több szabadalom foglalkozik az ammoniumtimsó hasonló megbontásával.

*Gordon R. Steuart*¹ szabadalma szerint a megbontást folytonos üzemben lehet végezni. A megbontandó közömbös alkáli- vagy ammoniumtimsó oldat egy nagynyomású autokláv felső részébe folyik, az alsó részből pedig azonos sebességgel távolítják el a megbontott szuszpenziót. Az autoklávot előzőleg 185—200 C°-ra hevítik s ekkor az oldatból a kiválás 6—10 perc alatt — a szabadalmi leírás szerint — gyakorlatilag befejezettnek tekinthető. Az így kapott bázisos ammoniumaluminiumsulfátból vízmentes aluminiumsulfátot lehet előállítani, ha azt elegendő mennyiségű ammoniumsulfáttal 350—600 C°-ra hevítjük.

*W. Glaser*² aluminiumsulfát vizes oldatát alkáli vagy aluminiumsulfát jelenlétében közvetlen gőz hatásának teszi ki s az ekkor képződött bázisos aluminiumsulfátot a savanyú alkálisulfát-oldattól elválasztja. Az oldatot új aluminium tartalmú anyag feltárására lehet felhasználni. A keletkezett bázisos kettős sót pedig vagy alkáliával, (NaOH, KOH, NH₃), nyomás alatt kezeli, vagy pedig thermikus bomlásnak veti alá.

Glaser tehát körfolyamatra gondol, *azonban a megadott körülmények között az oldatban lévő Fe₂O₃, TiO₂ és SiO₂ szintén kiválva, a bázisos szulfátot szennyezik s így ez a bázisos szulfát tiszta aluminiumoxid közvetlen előállítására nem használható.*

Ezekkel az eljárásokkal szemben arra törekedtem, hogy egy *szennyezett aluminiumsulfát oldatból közvetlenül kellő tisztaságú bázisos sót állítsak elő.* Minthogy a bauxitból kénsavas feltárással kapott aluminiumsulfát oldatot kevés TiO₂ és SiO₂ mellett főképp ferriszulfát szennyezi, a bázisos aluminiumsulfát képződésnél elsősorban a ferriszulfát bomlását kell megakadályozni. A ferriszulfát azonban még könnyebben képez bázisos sót, mint az aluminiumsulfát, ezért célszerűnek látszik a vasat a bázisos aluminiumsulfát kiválasztása előtt ferrosulfáttá redukálni. A ferrosulfát u. i. sokkal kisebb méryben szenved hidrolites bomlást, mint az aluminiumsulfát. Így esetleg lehet oly körülmények között dolgozni, melyeknél az aluminium nagy része oldhatatlan bázisos sót képez, a vas pedig még oldatban marad.

Kísérleteim céljaul e körülmények kivizsgálását tűztem ki. A kísérleti adatok ismertetése előtt azonban foglalkoznom kell még az Al⁺⁺⁺ és Fe⁺⁺ szulfátok hidrolizisének elméleti alapjaival.

¹ Gordon R. Steuart: Amerikai szab. 1,914.175 és 1,914.176 (1932).

² W. Glaser: Lengyel szab. 17.918 (1931).

3. Ferroszulfát tartalmú alumíniumszulfát-oldat thermikus bomlásának elméleti alapjai.

A hidrolízis megvizsgálásánál vegyük először a legegyszerűbb esetet. Alumíniumszulfát-oldatot melegítsünk nyomás alatt, ekkor az alumíniumszulfát hidrolízist szenved: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{víz} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{víz}$ reakció egyenlet értelmében.

A reakció folyamán az oldhatatlan bázisos alumíniumszulfát-képződés miatt az oldat H^+ koncentrációja nő, az Al^{+++} töménysége pedig csökken. Ezért a rendszer rövidesen kémiai egyensúlyba jut, melyben a kiváló és oldódó bázisos alumíniumszulfát mennyisége azonos. *Az egyensúly azonban a kiválás irányában eltolható, ha vagy az Al^{+++} koncentrációt növeljük, vagy pedig a H^+ koncentrációt csökkentjük.* Minthogy célunk lehetőleg teljes alumínium kiválást elérni, gyakorlatilag csak a H^+ koncentráció csökkentése jöhet szóba.

A H^+ koncentráció csökkentése kétféle módon történhetik, 1. a keletkező kénsav lekötése közömbösítés útján; 2. a keletkezett kénsav disszociációjának visszaszorításával.

A kénsav disszociációjának mértékére a tömeghatás törvényéből következtethetünk. A kénsav disszociációja, — mint a kétbázisú savaké általában — két fázisban megy végbe. Először csak egy H^+ szabadul fel HSO_4^- keletkezése mellett; $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$.

A HSO_4^- tovább disszociál, de csak kisebb mértékben, H^+ és SO_4^{--} ionokra; $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$.

A tömeghatás törvénye szerint a töménységek szorzatainak viszonya egyenlő, tehát:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+].[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+].[\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

A H^+ koncentrációja tehát állandó kénsav koncentráció mellett is csökkenni fog, ha a HSO_4^- , ill. SO_4^{--} ionok töménysége növekszik. Ez pedig legegyszerűbben valamely alkálszulfát hozzáadásával érhető el.

Az alkálszulfát a H^+ töménység csökkentésén kívül az alumíniumszulfát hidrolízisét még azáltal is elősegíti, hogy jelenlétével a bázisos alumíniumszulfátoknál oldhatatlanabb bázisos alkáli alumíniumszulfátok képződhetnek.

A ferroszulfát hidrolízisének elméleti alapjai ugyanazok, mint az alumíniumszulfaté, de a ferroszulfát hidrolízise jóval csekélyebb mérvű. Lehetségesnek látszik tehát oly körülmények létesítése, melyeknél már az összes alumíniumszulfát megbomlik, míg a vas-szulfát bomlása oly kis fokú, ill. oly lassú, hogy a kivált bázisos alumíniumszulfát gyakorlatilag vasmentes marad.

Kísérleti rész.

Célkitűzés.

1. A bevezető kísérletek célja annak igazolása volt, hogy ferroszulfát tartalmú alumíniumszulfát oldatból tényleg kielégítő mértékben

vasmentesen állítható elő a bázisos ammoniumaluminiumsulfát s így indokolt a reakció-viszonyok részletes vizsgálata.

2. A további kísérletek folyamán részletesen meg kellett vizsgálni, úgy a tiszta aluminiumsulfát, mint a Fe^{++} tartalmú aluminiumsulfát-oldat hidrolizisének a hőmérséklettől, a hozzáadott ammóniamennyiségétől és az időtől való függését, hogy ezek alapján megállapíthatók legyenek a bázisos ammoniumaluminiumsulfát képződésének optimális viszonyai.

3. A bauxit kénsavas feltárásánál a SiO_2 és a TiO_2 részben szintén oldatba jut. További kísérletsorozatokban tehát ki kellett terjeszkedni annak megvizsgálására is, hogy mily körülmények között lehet a kénsavas feltárásnál a SiO_2 TiO_2 oldódását megakadályozni, ill. a minimumra csökkenteni.

4. Végül, minthogy a kísérletek végső célja tiszta alumíniumoxid előállítása volt, tüzetesen meg kellett vizsgálni azokat az eljárásokat, melyet a bázisos ammoniumaluminiumsulfátból Al_2O_3 vagy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ előállítását, ill. az alumíniumoxid mellett keletkezett termékeknek új bauxit mennyiségek feltárására való felhasználását teszik lehetővé.

* * *

A kísérleti eredmények és a vastalanítás mértékének, elbírálásának szempontjából ismernünk kell még, hogy az alumíniumgyártásnál mily tisztaságú alumíniumoxidra van szükség és hogy a vasmentesnek nevezett ipari fontosságú alumínium vegyületek (pl. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) maximálisan mennyi Fe_2O_3 -t tartalmazhatnak?

99%-os tisztaságú alumínium előállításánál az alumíniumoxidban lévő szennyezések összege (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) maximálisan 0.45% lehet. Tehát ez a felső határ, amelynél Al_2O_3 alumíniumgyártásra még felhasználható. Ha 99.5%-os alumíniumot akarunk előállítani, akkor az egyéb oxidok mennyisége csak 0.15—0.25% lehet.¹ Még szigorubb határokat ír elő az alumíniumgyártásra felhasználható Al_2O_3 -nál *Edwards, Frary, Jeffries*², amennyiben szerintük az összes idegen oxidok mennyisége 0.1% alatt kell maradjon.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -t vasmentesnek nevezünk akkor, ha a vastartalma 0.01% Fe_2O_3 alatt van. Ez az érték Al_2O_3 -ra vonatkoztatva 0.07%-t ad. A papírgyártásnál használt alumíniumsulfátnál a megengedett vastartalom jóval magasabb. Így elsőrendű papír előállításánál 0.1% a felső határ, amely Al_2O_3 -ra vonatkoztatva 0.7% Fe_2O_3 -nak felel meg.³

Ez adatokat összefoglalva, az alumíniumoxidra vonatkoztatott 0.1% Fe_2O_3 körülbelül az a megengedett határ, amely mellett az illető alumíniumvegyület még gyakorlatilag vasmentesnek mondható.

Hogy vastalanítási eredményeimet könnyen összehasonlítható formában fejezzem ki, legcélszerűbbnek láttam a vastartalmat az kísérleteimben mindig Al_2O_3 -ra, mint 100-ra vonatkoztatni és Fe_2O_3 -ban kifejezni, tekintet nélkül a vas oxidációs fokára. Ebben az esetben u. i. azonnal világosan kitűnik, hogy az elért vastalanítás mennyiben felel meg a technikai követelményeknek.

^{1 2 3} Gmelin.: Aluminium. Teil B. 13 és 249 l.

1. Előzetes kísérletek.

Mint hogy a kémiai szakirodalomban nem találtam elegendő adatot annak eldöntésére, vajjon az elméleti követelményeknek megfelelően egy Fe^{++} tartalmú aluminium-szulfát oldatból a hidrolízis folyamán tényleg elsősorban csak az Al^{+++} válik ki oldhatatlan, bázisos só alakjában s ily módon az Al^{+++} a Fe^{++} -tól elválasztható, mindenekelőtt erre vonatkozólag kellett kísérleteket végezni. Egyelőre önkényesen megválasztott kísérleti körülmények között meghatároztam egy ammoniával részlegesen közömbösített vasaluminiumszulfát oldat thermikus hidrolízisének mértékét és az elérhető vastalanítás fokát.

A kísérleteknél célszerűnek látszott bauxit kénsavas feltárása útján előállított vasaluminiumszulfát oldatot vizsgálni, mert az ekkor kapott oldat kevés, TiO_2 -t, és SiO_2 -t is tartalmaz s így ez esetben a hidrolízisnél egyszersmind a SiO_2 és TiO_2 viselkedése is tájékoztatóan tanulmányozható.

A kísérleteknél a következő összetételű gánti bauxitból indultam ki:

Al_2O_3	62·1 %
Fe_2O_3	9·51%
SiO_2	2·86%
TiO_2	2·85%
Izz. veszt.	22·45%

E bauxitból 400 g-ot 442 cm^3 cc. kénsav és 900 cm^3 víz keverékével 4 óráig forraltam. Utána 1000 cm^3 vízzel felhígítottam és a még jelenlévő szabad kénsav lekötése végett 60 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ -al 10 percig forraltam, utána az oldhatatlan részt leszűrtem. A leszűrt oldat 100 cm^3 -e

9·95 g	Al_2O_3 -t
1·26 „	Fe_2O_3 -t
0·010 „	SiO_2 -t
0·030 „	TiO_2 -t
22·20 „	SO_3 -t tartalmazott.

Ebből az oldatból 200—200 cm^3 vettem egy kísérlethez. Az oldat vastartalmát számított mennyiségű $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -val redukáltam s utána az oldatot felforraltam, hogy a redukciónál keletkező kéndioxid eltávozzék. A redukált oldathoz növekvő mennyiségű cc. NH_4OH oldatot adtam. Ekkor egy ammoniumszulfát tartalmú oldható bázisos-aluminiumszulfát ($\text{Al} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4$) oldat keletkezett, mely szuszpendálva még aluminiumhidroxidot is tartalmazott.

(Folyt. köv.)

**A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának
1935. évi január hó 29-én, február hó 26-án, március hó 27-én és április
hó 30-án tartott 273—276. ülése.**

273. ülés. *Zemplén Géza* elnök örömmel üdvözölte az új évben először összegyűlt szakosztályi tagokat, az ülést megnyitotta és felkérte *Csürös Zoltánt* „A növekedés hormonjairól“ szóló előadásának megtartására. Előadó ismertette azt a szerves kémiában eddig példátlanul álló kutatómunkát, melynek során Kögl és munkatársai alig néhány mg anyagból kiindulva a növények sejt megnagyobbodásával járó növekedés-hormonjainak, az auxinoknak bonyolult szerkezetét biztos kémiai módszerekkel felderítették. Egyúttal sikereket értek el a növényvilág sejtosztódásos növekedési hormonjainak a biosoknak ismerete körül is. Az előadáshoz hozzászóltak *Simon István*, *Lányi Béla*, *Weisz Rezső* és *Zemplén Géza*. Ezután *Endrédy Endre* tartotta meg „A krómsav és bikromát oldatok szerkezetéről“ c. előadását. *Lakner Antal* hozzászólása után elnök az ülést bezárta.

274. ülés. *Müller Sándor* „Az oxianthachinoglukozidok nitrogén tartalmú származékai“ címen tartott előadást. *Hoffmann Sándor* és *Zemplén Géza* hozzászólása után az ülés véget ért.

275. ülés. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte a nagy számban megjelenteket, köztük *Pfeifer Ignác* ömeltőségét a Magyar Kémikusok Egyesületének elnökét és az ülést megnyitva felkérte *Kőrösy Ferenc* dr.-t „A levegő kryptontartalmának meghatározása“ c. előadás megtartására. A kísérleti bemutatásokkal élénkített előadást érdeklődéssel hallgatták végig a megjelentek, majd *Lengyel Béla* hozzászólása után, elnök az ülést berekesztette.

276. ülés. *Zemplén Géza* elnök bejelentette, hogy szabályzatunk értelmében, a következő három évre, titkos választással új tisztikart kell választani. Javaslatára a szakosztály *Bartha Andor*, *Buzágh Aladár* és *Marschall Ferenc* tagtársakat a jelölés megejtésére kérte fel. Ezután *Bobest Béla* „A bázisos alumíniumszulfitek szerepe a bauxitok kénessavas feltárásánál“ c. előadását tartotta meg. Az érdekes előadás után elnök javasolta a vita elhalasztását, és felkérte *Bartha Andort* a jelölőbizottság javaslatának előterjesztésére. A bizottság az egyes tisztségekre következőket jelölte: elnökségre *Zemplén Gézát*, alelnökségre *Halmi Gyulát* és *Széki Tibort*, jegyző-szerkesztői tisztségre *Csürös Zoltánt* és *Plank Jenőt*, szerkesztő bizottsági tagságra *Buchböck Gusztáv*, *Bugarszky István*, *Doby Géza*, *Gróh Gyula*, *Mauthner Nándor*, *Sigmond Elek*, *Szarvasy Imre*, *Széki Tibor* és *Varga József* tagtársakat. Miután elnök bejelentette, hogy mindegyik tisztségre egy-egy, a szerkesztő bizottságba pedig hat tagtárs választandó, felkérte *Lányi Bét*a, *Endrédy Endre* és *Neráth Vilmos* tagtársakat a szavazatok összeszámlálására és elrendelte a szavazást. A szavazatszámolás tartama alatt az előadó a kívánt felvilágosításokat megadta és az előadásában csak érintett részleteket kifejtette. A hozzászólások befejezése után *Lányi Béla* tett jelentést a szavazás eredményéről. Beérkezett 33 szavazat, ebből érvénytelen volt 4. A szavazatok eloszlása következő volt: elnökségre: *Zemplén Géza* 29; alelnökségre: *Széki Tibor* 25, *Halmi Gyula* 4; jegyző-szerkesztői tisztségre: *Plank Jenő* 27, *Csürös Zoltán* 2; szerkesztő bizottsági tagságra: *Buchböck Gusztáv* 26, *Bugarszky István* 12, *Doby Géza* 19, *Gróh Gyula* 18, *Mauthner Nándor* 23, *Sigmond Elek* 25, *Szarvasy Imre* 18, *Széki Tibor* 21, *Varga József* 25. Ezekből kiadódik, hogy *elnökké választott Zemplén Géza*, *alelnök Széki Tibor*, *jegyző-szerkesztő Plank Jenő*, *a szerkesztő-bizottság tagjai Buchböck Gusztáv, Doby Géza, Mauthner Nándor, Sigmond Elek, Széki Tibor és Varga József*. Elnök így a saját mint a megválasztott tisztikar nevében megköszönte a szakosztály bizalmát és örömmel üdvözölte *Széki* professzort, mint újonnan megválasztott alelnököt. *Széki Tibor* felszólalásában megköszönte a megválasztását és kijelentette, hogy örömmel vállalja ezt a tisztséget. Ezzel az ülés véget ért.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív 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, nemkülönbben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

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-**

szertől 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 jegyzőkönnyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
Buzárovits Gusztáv könyvnyomdája Esztergom.

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
SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
SZÉKI TIBOR

MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1935. JÚNIUS—SZEPTEMBER

XLI. ÉVFOLYAM. 6—9. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1935

TARTALOM.

	Oldal
<i>Erdey-Grúz Tibor</i> : Újfajta molekulamodellek	65
<i>Vavríneck Gábor</i> : Budai halloysit és lisztes dolomit összetétele	70
— Halloysit und Dolomitmehl vom Mártonhegy (Martinsberg) zu Budapest	77
<i>Garzuly-Janke R.</i> : Az orgánófének és azok jelentősége mint chemo- therapiái és fertőtlenítő anyagok	78
— Die Organometalle und ihre Bedeutung als Deinfektions- mittel und Chemotherapeutika	92
<i>Sólyom Barna Zoltán</i> : Extraháló készülék	94
— Foszforos pipetta oxigénmeghatározáshoz	94
<i>Szarvas Pál</i> : A Raman effektusról kémiai szempontból	95
— Über den Raman-Effekt, von chemischen Standpunkte	114
<i>Tuzson Pál</i> : A sütőtök festékei: „cucurbiten“ és „cucurbitaxanthin“	114
— Zusammenfassung	117
<i>v. Cholnoky László</i> : Egy új lycopin-spektrumú polyen-festék	117
— Zusammenfassung	119
<i>Pap Jenő</i> : Aluminiumoxid előállítása bauxitból	119
<i>Szabó Zoltán</i> : Diffúziós potenciál és az ionaktivitási koefficiens	130
<i>Urmánczy Antal</i> : Befejező hozzászólás	132
<i>Fridli Rezső és v. Raffay Béla</i> : Barnaszénkátrányolajok savanyúolaj- tartalmának meghatározásáról	133
<i>Makray Imre</i> : Barnaszénkátrányolajok savanyúolajtartalmának meg- határozásáról	135
Vegyésmérnöki kongresszus Londonban	136

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLI. KÖTET.

1935. JUNIUS—SZEPTEMBER

6—9. FÜZET

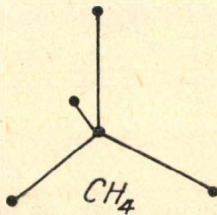
Újfajta molekulamodellek.

Erdey-Grúz Tibor-tól.

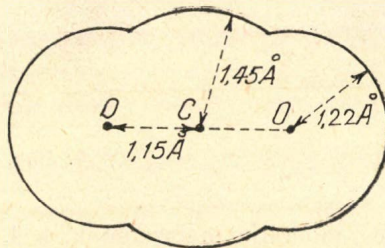
Érk. 1935. V. 14.

A vegyületek szerkezetének szemléltetésére régóta használatosak olyan térbeli molekulamodellek, melyek az atomok közötti kapcsolatok mikéntjét tüntetik fel. Ezek a modellek az egyes atomokat jelképező kisebb-nagyobb golyókból állanak, melyeket a vegyértékeket szemléltető drótok kötnek össze (1. ábra). E modellek ugyan helyesen tüntetik fel a vegyület vázát, vagyis az atommagoknak egymástól való távolságát, azonban teljesen hamis képet adnak a molekula térkitöltéséről, vagyis arról a térfogatról, amelyet a molekula tényleg elfoglal.

A molekulák, illetve atomok tudvalevőleg nem töltik ki egyenletesen az általuk „elfoglalt” teret s így bizonyos mértékig definíció

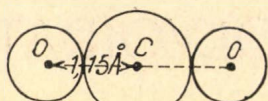


1. ábra.



2. ábra.

kérdése, hogy mit nevezünk a molekula, illetve atom térfogatának. Legcélszerűbb, ha a molekula, illetve atom térfogata alatt a hatássférát értjük. A hatássféra atomok esetén az atommagok körülvevő gömb, melynek sugara az a távolság (hatásradius), amennyire az illető atommal ütköző másik molekula felülete az atommagot megközelítheti. Két egyenlő atom ütközése esetén a hatásradius az a két atommag egymástól való távolságának a fele az ütközés pillanatában. Hasonlóképen értelmezhető a hatássféra molekuláknál is. A hatássféra tehát azt a térfogatot jelenti, mely más atomok, illetve molekulák számára ütközések alkalmával áthatolhatatlan. Ha azonban az atomok a kémiai erők hatása alatt vegyületté egyesülnek, akkor a hatásradiusok által megszabott távolságnál közelebb jutnak egymáshoz, vagyis a molekulát alkotó atomok hatássférái áthatolnak egymáson. A 2. ábra pl. a CO_2 molekulát ábrázolja. A szénatom hatás-

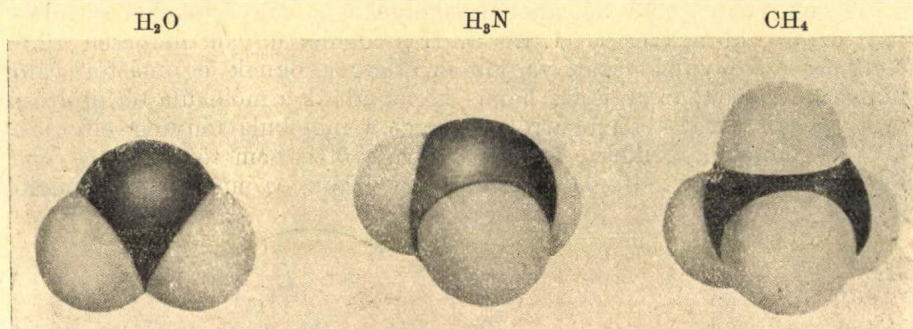


3. ábra.

rádusza $1,45 \text{ \AA}$,¹ az oxigénatomé $1,22 \text{ \AA}$, a széndioxidban azonban a szén- és az oxigénatom magja mégis csak $1,15 \text{ \AA}$ távolságban van egymástól. Hasonlóak a viszonyok más vegyületekben is. A vegyületek molekuláiban tehát az azt alkotó atomok hatásszférája össze-

folyik s ebből alakul ki a molekulának egységes hatásszférája, illetve térkitöltése. Erről a golyókból és drótokból álló modell mit sem mond, sőt azt a téves benyomást kelti, mintha a molekulában az atomok sokkal nagyobb távolságra volnának egymástól, mint azt hatásszférájuk megengedné. Valamivel jobb, de még mindig hamis képet kapunk, ha az atomokat különböző nagyságú, egymással a molekulán belül közvetlenül érintkező gömbökkel ábrázoljuk (3. ábra).

A valóságot jól megközelítő képet a molekula térkitöltéséről akkor kapunk, ha *Stuart*² eljárása szerint az atomokat a molekulán belül gömbsüvegekkel ábrázoljuk. A 2. ábra tekinthető a CO_2



4. ábra.

gömbsüveg modellje metszetének, a 4. ábra pedig a víz, az ammonia és a metán gömbsüveg modelljét mutatja. E *Stuart*-féle modellek szemléltetően mutatják a hatásszférák egybeolvadását és a molekula térkitöltését. A metánban pl. az eredeti szénatom már csak igen csonkán található meg, ami érthető is, mert négy külső elektronja egyidejűleg egy-egy hidrogénatomhoz is tartozik, a hidrogénatomok külső elektronja pedig egyidejűleg a szénatomhoz is tartozik s együttesen alakítanak ki egy egységes elektronburkot. A *Stuart*-féle modellnél a metánmolekulának a nemesgázatomokhoz való hasonlósága is szembeötlőbb, mint a régebbi modelleknél.

A gömbsüvegmodellek megszerkesztéséhez ismerni kell egyrészt a hatásráduszt, másrészt a kötési ráduszt, amely azt a távolságot adja meg, amelyre a molekulán belül vannak egymástól az atommagok.

¹ $1 \text{ \AA} = 1 \text{ \AA ngström} = 10^{-8} \text{ cm}$.

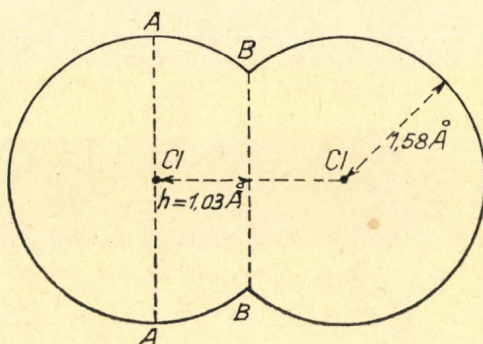
² *H. A. Stuart: Zeitschr. f. phys. Chemie, B. 27, 350 (1934).*

A hatásráduszok a folyadékok nullponttérfogatából kiindulva, elméleti úton kiszámíthatók (l. 1. táblázat).¹ A kötési ráduszokat illetőleg *Pauling* és *Huggins*² megállapították, hogy minden atomra megadható egy jellemző kötési rádusz, úgyhogy kémiai kötés esetén a két egymáshoz kapcsolt atom kötési ráduszainak az összege közelítőleg megadja a két atommag egymástól való távolságát. E kötési ráduszok természetesen az egyszerű és többszörös kötés esetén eltérőek.

1. táblázat.

Atom	Hatásrádusz 10 ⁻⁸ cm-ben	Kötési rádusz egyszerű kötés- nél 10 ⁻⁸ cm	Kötési rádusz kettőskötésnél 10 ⁻⁸ cm	Kötési rádusz hármaskötésnél 10 ⁻⁸ cm
H ^(H₂-n kívül)	0,9	0,31		
C	1,45	0,77	0,65	0,60
N	1,35	0,70	0,54	0,55
O	1,22	0,66	0,60	
S	1,54	1,04		
F	1,25	0,64		
Cl	1,58	1,03		
Br	1,7	1,14		
J	1,82	1,33		

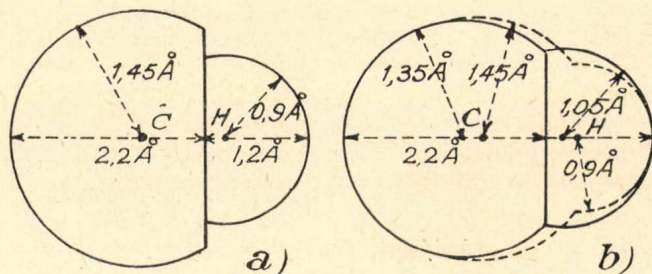
A hatásrádusz és a kötési rádusz ismeretében mármost könnyen megszerkeszthetők a gömbsüvegmodellek. E célból az atomot ábrázoló gömbből, melynek sugara megfelel a hatásrádusznak, akkora süveget metszünk le, mint azt a klór példáján az 5. ábra mutatja, hogy az AB gömbréteg magassága megfeleljen az illető atom kötési ráduszának. A visszamaradó s az atomokat jelképező gömbsüvegekből mármost bármely molekula összetehető. Az így nyert molekulamodellekben az egyes gömbsüvegek görbületi középpontja megfelel az atommagok helyzetének, a gömbsüvegek felülete pedig helyes mértékben adja vissza a molekula térkitöltését. E molekulamodellek csak akkor szorulnak némi módosításra, ha két igen különböző nagyságú atomot kívánunk összeilleszteni. Így pl. ha egy szénatomhoz egy hidrogénatomot illesztünk (6. ábra a), akkor a határszféra éles beszőgelést mutat, ami természetesen biztosan nem felel meg a valóságnak. Ennek kiküszöbölésére a modellen a hidrogénatom sugarát egy kicsit megnöveljük



5. ábra.

¹ L. M. Magat: Zeitschr. phys. Chemie B. 16, 1 (1932).

² L. Pauling és M. L. Huggins: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 18, 1932, 293.

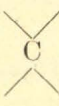
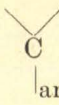


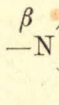


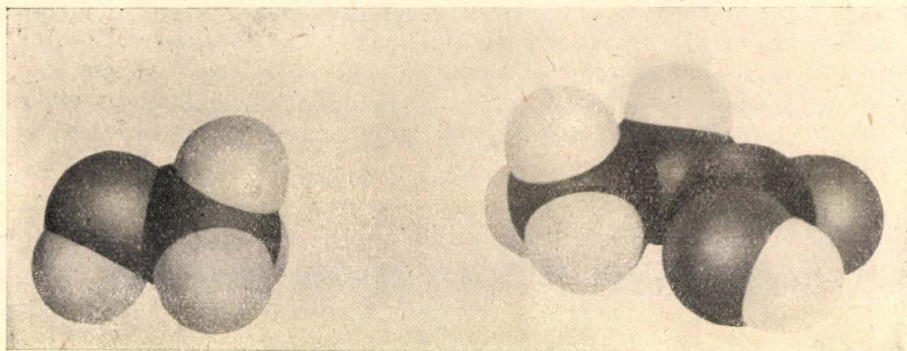
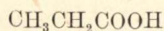
6. ábra.

(6. ábra b), a klóratómét pedig egy kicsit csökkentjük, a gömb-süvegek magasságát ellenben változatlanul hagyjuk. Ezáltal elérhetjük azt, hogy a határszféra a valóságot jobban meg-

közelítő símban mutat, anélkül, hogy a térkitöltés lényegesen megváltozott volna. Igaz, hogy ilyen körülmények között az atommagok nem esnek többé pontosan a gömbök középpontjába, ez azonban átlátszatlan modelleknél nem vehető észre.

2. táblázat.

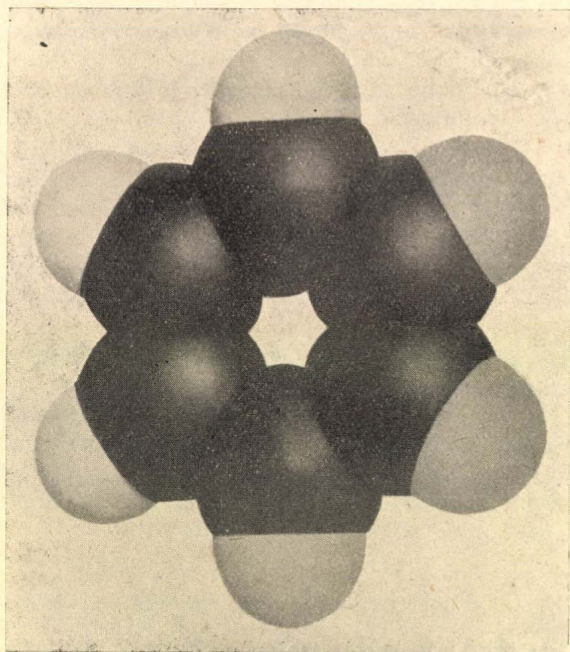
Atom	Vegyértékirányok szöge	Rádusz cm-ben helyesen kiegyenlítve		Magasság
H—	—	1,8	2,1	2,4
 C alifás	109° 28' tetraeder térbelileg	2,9	2,8	4,4
 C aromás	120° síkban	2,9	2,8	4,4
 C=	120° síkban	2,9	2,7	4,2 és 4,4
 O	110°	2,4	2,4	3,8
O=	—	2,4	2,4	4,1
—N<	115° térbelileg	2,7	2,7	4,1
 N	$\alpha = 130^\circ$ síkban $\beta = 115^\circ$ síkban	2,7	2,7	4,1
F—	—	2,5	2,5	3,8
Cl—	—	3,2	3,0	5,2
Br—	—	3,4	3,4	5,7
J—	—	3,6	3,6	6,3



7. ábra.

A molekulák térkitöltésének minden apró részletét természetesen a *Stuart*-féle atommodellek sem adják pontosan vissza, mert merev atomfelületekkel dolgoznak, holott az atomoknak molekulákká való egyesülését a valóságban deformálódás is kíséri, azonban a molekulák térkitöltéséről mégis a valóságnak nagy közelítéssel megfelelő képet ad. Ezek a modellek nemcsak a tanítás szempontjából sokkal alkalmasabbak a molekulák szerkezetének a feltüntetésére, mint a régi típusú modellek, hanem tudományos kutatásoknál is hasznos segéd-eszközök, különösen ha a molekulák belső mozgékonyaságáról vagy a térbeli akadályozások kérdéséről kívánunk képet alkotni.

A *Stuart*-féle modellek atomjainak megfelelő gömbsüvegek aránylag egyszerűen elkészíthetők s dugaszok segítségével tetszésszerint összeilleszthetők. A 7. ábra a metilalkohol és a propionsav modelljét mutatja további példaképen. A fekete gömbsüvegek a C atomokat, a sötétszürkék az O atomokat, a világosszürkék pedig a H atomokat jelképezik. A 8. ábra a benzol modelljét mutatja.



8. ábra.

A *Stuart*-féle modelleknek elkészítését megkönnyítendő, a 2. táblázat mutatja az egyes atomoknak megfelelő gömbsüvegek méreteit cm-ben, ha $2.10^8:1$ nagyításban akarjuk a modelleket előállítani. Ugyancsak a táblázat mutatja a vegyértékek által bezárt szöveget is.

A *Stuart*-féle modellek átlátszó anyagból (üvegből vagy celluloidból) is elkészíthetők, mikor is az atommagok helyzete is szemlélhetővé tehető.

Budai halloysit és lisztes dolomit összetétele.

Vavrinecz Gábor-tól.

Érk. 1935. V. 23.

A budai hegyekben több helyütt található ez az egyébként nem gyakori ásvány. Az alábbiakban vizsgált darabok a Mártonhegy déli oldaláról lefutó, a Tamás-utcától kísért árok (röviden „Tamás-árok“) felső részéből valók, ahol ez az ásvány porráeső dolomit fekü és budai márga fedü határán, több cm-nyi vastagságú réteget képez, helyenkint elkovárodott rétegektől kísérve.

A halloysit viaszzerű, szappanos kinézésű, fénytelen, átlátszatlan, vaskos darabokat képez; színe halványzöld, szürkés vagy sárgásfehér, helyenkint sötétebb vagy világosabb, esetleg barnás árnyalatú foltokkal, rétegekkel. Törése egyenetlen. Levegőn kiszáradva kisebb-nagyobb darabokra esik, felülete elporlad. Légmentesen elzárt helyen ez nem következik be, csupán a zöldes színárnyalat változik át halványrózsaszínűvé, amit bizonyosan a vasoxidációja okoz. A friss ásvány vízbe téve is szétesik, miközben kissé megduzzad. Rideg, kessel faragható.

Százalékos összetétele a kaolinitéval megközelítőleg egyenlő; hogy mégis annyira különbözik tőle, az kémiai és kolloidfizikai okokra vezethető vissza. Ugyanis a halloysitben levő kovasav és alumíniumoxid nincs egymással vegyülve úgy, mint a kaolinitban, hanem legnagyobb valószínűség szerint csak kolloid keveréket alkot; a két főalkotórész hidrogélje kölcsönösen adszorbeálja egymást.¹

Kolloid ásványok rendszerint több-kevesebb idegen anyagot tartalmaznak részben mechanikai szennyeződés (beiszapolódás), részben adszorbátum alakjában. Ez áll különösen az agyagféleségekre, amelyeknek látszólag óriási számát a szennyező anyagoknak sokfélesége és különböző mennyisége, egyszersmind a főalkotórészeknek ($Al_2O_3 \cdot aq$ és $SiO_2 \cdot aq$) ingadozó aránya okozza. Valószínű, hogy e két főalkotórész részecskéinek nagyságrendje is lényegesen befolyásolja ezen „ásványok“ fizikai tulajdonságait.

¹ A halloysitnek és más hasonló agyagféleségeknél azt a magyarázatát, mely szerint ezek $Al(OH)_3$ -szól és SiO_2 -szól kölcsönös kicsapásának termékei, kiterjedt irodalom tárgyalja; l. *Scherf*, Hydrologiai Közöny 2 (1922) 48, lábjegyzet és *Wiegner*: Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung (Steinkopf, Berlin).

A különböző aluminiumszilikáthidrátokat, illetve géleket ezidő- szerint nem tudjuk egymástól szabatosan szétválasztani, azért az agyagokat összetevő *vegyületek*, illetve *kolloidkeverékek* megállapítása meglehetősen valószínűséggel csak röntgenográfiai úton lehetséges. Ilyen agyagokról föltehetjük, hogy aluminiumhidroxidgél és kovasavgél mellett aluminiumszilikáthidrátok, illetve azok géljei is vannak bennük jelen, esetleg finom eloszlású vízmentes aluminiumszilikátok (alumo- szilikát ásványok), szilíciumdioxidok (kvarc) és talán más ásvány is.

A mártonhegyi Tamás-árok halloysitjének elemzése a következő brutto-összetételhez vezetett:

		Scherf: ²
SiO ₂	37,82	34,96
Al ₂ O ₃	31,15	} 32,28
FeO	0,12	
CaO	0,45	
MgO	0,25	
P ₂ O ₅	0,17	
SO ₃	nyoma	
CO ₂	0,26	
H ₂ O	29,93	31,97
szerves anyagok	nyoma	
	100,15	99,21

A széndioxid a CaO és MgO egy részéhez van kötve és ez a rész híg sósavban gyorsan oldódik (l. hátrább). Szerves anyagok jelenlétét bizonyítja, hogy az ásvány tömény kénsavval főzve, a hígított és leszűrt oldat barnásvörös színt mutat, amelyet KClO₃-kristály- kával való melegítés eltüntet. A kénsavban nem oldott maradék pedig hamuzsírdattal digerálva ugyancsak barnás színezetű oldatot ad, amelynek színét néhány csepp H₂O₂ által roncsolhatjuk el. Ugyancsak a szerves anyagok nyomaitól ered az a jelenség, hogy az ásványnak halványzöld színű finom pora 200⁰-on való szárítás alatt sűrke árnyalatot vesz fel s ez az árnyalat izzításnál eltűnik.

Egyébként, amint láthatjuk, idegen elemeket tartalmazó szenny- nyeződések igen csekélyek, úgyhogy esetünkben csupán az aluminium- oxid és kovasav különböző fizikai és kémiai állapotú fázisainak benső- séges keverékét kell feltételeznünk. Minthogy a bruttoelemzés mind- ezekre semminemű felvilágosítást nem ad, megkísérletem a három főalkotórész (H₂O, Al₂O₃, SiO₂) viselkedését tanulmányozni.

Szárítási kísérletek. A víztartalom kötésének kipuhatólása végett három szárítási kísérletet végeztem, öt hónapig megfigyelve a próbák súlyváltozását. Mindegyik kísérlet két próbával történt, a közölt ered- mények tehát két-két párhuzamos meghatározás középértékei.

1. kísérlet. Egy gramm finoman porított halloysitot lazán becsu- kott, pormentes szekrényben (azaz szabad levegőn, szobahőmérsékleten) hagytam állani. Eleinte gyorsan, később lassabban ment a kiszáradás, erősen befolyásolva a levegő hőmérséklete és különösen ingadozó

² Scherf, id. mű 54. o. (csupán előzetes tájékoztató elemzés).

nedvességtartalma által. Néha hosszabb időre is látszólag megállapodott a súly, hogy szárazabb napokon ismét hirtelen csökkenjen. Az utolsó hónapban a súlyvesztés majdnem nullával egyenlő, az ingadozások szorosan összefüggnek a meteorológiai viszonyokkal.

2. *kísérletnél* a próbákat exszikkátorokban szárítottam teljes súlyállandóságig. Az így kiszárított ásvány rendkívül érzékeny a légköri nedvesség nyomai iránt is: a kivétel és berakás közben az exszikkátorba kerülő nedvesség elegendő ahhoz, hogy a próba még 24, sőt 36 órával később is nagyobb súlyt mutasson; ezért ebben a kísérletben csak 3—5 naponként volt szabad mérni. A súlyállandóságról nyolc napon át meggyőződve, azt akartam megállapítani, hogy az így kiszárított ásvány a levegőn szárított próbák nedvességi állapotát eléri-e és mennyi idő alatt? Az első napokban tényleg rohamos volt a súlygyarapodás, de azután már oly lassú lett, hogy az egyenlő nedvességi állapot elérését 420 nappal későbbre lehetett becsülni. Ez azonban aligha következett volna be, mert 1. ha a kiszáradás és nedvesség elvonás az ezen kísérleteknél fennálló határok között teljesen *megfordítható* volna, akkor is — ilyen renyhe folyamatok mellett — *aszimptotikus* közeledésre lehetünk elkészülve; 2. bizonyos jelek arra mutatnak, hogy az exszikkátorban történt kiszáradás, vagyis az összes higroszkópos víz elvesztése — legalább is részben — irreverzibilis folyamat volt.

3. *kísérlet.* Az anyagot aut. szabályozott villamos szárítószekrényben 50 C^o-on szárítottam. A súlyállandóság egy nap alatt bekövetkezett. A próbákat azután 100^o-on szárítottam tovább, majd szabad levegőre állítottam (a pormentes szekrénybe), ahol kilencnapi nedvesség elvonás után már a légköri nedvesség ingadozásainak hatása lépett előtérbe, tehát az anyag már elérte „légszáraz” állapotát. Ezután 150^o-on szárítottam, majd újból szabad levegőre tettem. Szárítószekrényben való szárítások után sohasem érte el az ásvány az eredeti anyag légszáraz állapotát, ami arra mutat, hogy a magasabb hőmérsékleten tapasztalt vízvesztés részben irreverzibilis volt. A 200^o-on való szárításnál már lassabban következett be a súlyállandóság és utána szabad levegőn gyorsan szívott fel nedvességet; ekkor azonban nem vártam be az egyensúlyi állapotot, hanem a próbákat vízgőzzel telített, közönséges hőmérsékletű térbe helyeztem. Itt hat nap alatt vette fel az ásvány a legnagyobb fölvehető vízmennyiséget, de ezt a hőmérséklet ingadozásai miatt az üvegbúra alatt sem tartotta meg állandóan. Az eredeti állapottal szemben 0,89%-kal szárazabb maradt az ásvány, vagyis ennyivel kevesebb nedvességet vett fel újra a térnek vízgőzzel való telítettsége ellenére. A próbákat ezután szabad levegőre helyeztem s ekkor tűnt ki, hogy mennyivel lazábban volt a magas hőmérsékleten szárított anyagban a víz megkötve, vagyis a melegben való kiszáradás meg nem fordítható folyamat volt, viszont a hidegben való telítődés megfordítható, amennyiben a súlyvesztés egyetlen nap alatt 13%-kal ugrott és három hét alatt egyensúlyi állapotát, mely csupán az időjárási viszonyok szerint ingadozott, elérte.

A halloysit nedvességtartalmának különböző körülmények között megállapított egyensúlyi állapotai a következők:

	súly- vesztesség:	a maradék víztartalma:
eredeti állapot	—	29,93
szabad levegőn (utolsó 3 hét középértéke)	7,12	24,56
exszikkátorban	15,79	16,79
50°	16,97	15,61
100°	18,21	14,33
150°	18,58	13,94
200°	18,93	13,57
exszikkátor után szabad levegőn	14,16	18,37
100° után szabad levegőn	14,90	17,66
150° " " "	15,60	16,98
200° " " "	15,61	16,97
200° " páratelt térben telítve	0,89	29,30
200° és telítés után szabad levegőn	15,36	17,21

Mindezeket összevéve, láthatjuk, hogy a halloysitben a víztartalom ugyanúgy viselkedik, mint a tiszta kovasav vagy a tiszta alumíniumoxid hidrogéljei. Ha az emelkedő hőmérséklet helyett a csökkenő gőznyomás szerint rajzolnók fel a halloysit víztartalmát, a *van Bemmelen*-féle víztelenítési görbékhez teljesen hasonló képet nyernénk.

Oldási kísérletek. 1. *Hevítés tömény kénsavval.* A kaolin tudvalevően, kénsavval főzve, feltáródik, a halloysit természetesen még sokkal könnyebben, mert már hideg ásványi savakkal is erősen melegszik és felduzzad (ezt a jelenséget számos irodalmi adat említi). Az ásvány finom porát kénsavval rövid ideig főztem, a leszűrt és jól kimosott maradék még tetemes mennyiségű alumíniumot tartalmazott. A fel nem oldott, meg nem bontott Al-vegyület pontosabb megismerése végett egy újabb kísérletben 10 g halloysitből indultam ki és ezt kétszer főztem ki tömény kénsavval, utána egyszer sósavval, mindegyik művelet után 8—10-szer dekantáltam és azután még szűrőn mostam a rendkívül finom eloszlású, nagy adszorbeáló képességű kovasavat. Ezt a kovasavat 5%-os káliumkarbonát oldattal digeráltam vízfürdőn, majd a kovasav kiválásának megakadályozása végett 1 g KOH-ot hozzáadva, leszűrtem és forró vízzel néhányszor mostam. Ezt az alkálikarbonátos extrahálást még háromszor megismételtem, végül az oldatlan maradékot szűrőre vittem s a lúgos kémhatás eltűnése után is még hatszor mostam forró vízzel az esetleg még adszorbeált anyagok nyomainak biztos eltávolítása céljából. Ezután egy sósavas, majd egy lúgos extrahálás következett még.

Az oldhatatlan maradék mennyisége izzítás után 3,69% volt. Piszkosfehér, durvaszemű por, homokos tapintású, az üvegbot alatt csikorog. Összetétele a következő:

SiO ₂	79,8%
Al ₂ O ₃	16,4 "
CaO	0,4 "
MgO	1,6 "
	<hr/>
	98,2

Valószínűleg kvarc és valamely kénsavnak ellenálló szilikát (csillám?) keveréke e maradék.

Az oldhatatlan maradék és a karbonátok, meg a Ca-foszfát alkotórészeit a bruttoösszetételből levonva, megkapjuk a mechanikai szennyeződésektől mentes halloisitanyag összetételét.

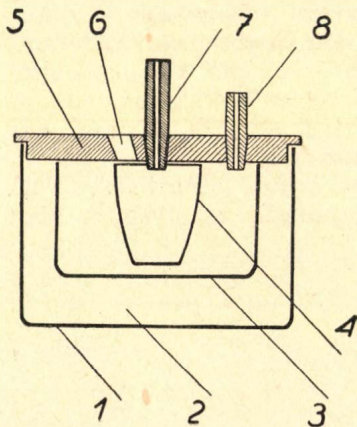
SiO ₂	36,41	0,606	1,93
Al ₂ O ₃	31,91	0,313	1
FeO	0,13	0,001	} 0,006
CaO	0,20	0,003	
MgO	0,07	0,002	
H ₂ O	31,28	1,736	5,53
	100,00		

2. *Híg sósav* hidegen, hetenkint megújítva, három hónap alatt összesen 30,85% Al₂O₃-ot és 4,12% SiO₂-ot oldott ki a friss ásvány finom porából. Ez arra enged következtetni, hogy majdnem az összes aluminium mint *hidroxid* van jelen, tehát nem kémiai kötessel, hanem csak fizikai erővel van a kovasavhoz „kötve”. Miután tömény kénsav is majdnem pontosan ugyanannyi aluminiumoxidot oldott fel, igen valószínűnek látszik az a feltevés, hogy az összes, kénsavval feltárt aluminiumoxid ilyen laza kötésben van jelen.

3. *Reakció fluórhidrogénnel.* Porrátört halloisit tömény fluórsavban gyorsan és tökéletesen feloldódik, gyengén opalizáló oldatot adva. Eközben annyi hő szabadul fel, hogy a keverék erősen felforr és kifut, ha az edényt nem hűtjük kellőleg; ilyen heves reakciót a tiszta kovasav ad fluórsavval. Ez a jelenség arra indított, hogy a reakcióhő mérése által kísérlelem meg a SiO₂ és Al₂O₃ közti kapcsolat szorosabb vagy lazább voltát kipuhatolni.

Az ezen célra összeállított kalorimétert vázlatosan a rajz mutatja be; 1 = a köpeny (kristályosító csésze), 2 = szigetelés (hullámpapír-rétegek), 3 = víztartó (krist. csésze), 4 = reakciótér (25 cm³-es platina-tégely), 5 = fedő (paraffinnal itatott keményfa), 6 = ólomtölcsér helye, 7 = eboniteső a belső keverő szárának vezetésére, 8 = üvegcső a víztér keverőjének a nyele részére. — Ezenkívül volt a fedőn még egy nyílás a hőmérő bevezetésére. A rézdrótból készített keverők kiálló végére vékony parafadugó volt húzva a kéz melegének visszatartása végett. A víztartó (üvegcsésze), a tégely (platina), tégelytartó (vörösréz) és a két keverő súlyából kiszámítottam a víztérteket és ezt tömény kénsav hígítási hőjének két sorozatban való meghatározása által ellenőriztem.

Számos előkísérlet után a következő módszer szerint dolgoztam: a vizsgálandó anyag porából egy gramm szárazanyag-nak megfelelő mennyiséget a platinatégelybe mértem, a készüléket összeállított-



tam és ugyanakkor 6 cm³ fluórsavat egy kalibrált ólomedénybe mérve, ezt vízbe állítással temperáltam. Az 5–7 percig tartó előkísérlet után a 6 cm³ fluórsavat az ólomtölcséren át egyszerre beleöntöttem a reakcióterbe és a belső keverőt is megindítottam. A keverést (most már mindkét keverővel) a termikus egyensúly beálltaig folytattam, majd az utókísérlettel befejeztem a meghatározást. A számítás menete ugyanaz, mint más kaloriméteres mérésnél.

Először tiszta kovasav és alumíniumhidroxid reakcióhőjét határoztam meg, azután kétféle halloysitét: egyik a fent leírt budamártonhegyi, másik a gömörmezei Lice³ községbeli előfordulás. A kovasavat vízüvegből ammoniumkloriddal választottam le, forró vízzel ismételten mostam, 100 C⁰-on szárítottam, szétdörzsölés után újból mostam forró vízzel és 100 C⁰-on megszáritottam. Szárítás után szobalevegőre terítve hagytam állni néhány napig. Az így nyert kovasav egy részét hosszabb ideig erősen izzítottam és ismét légszáraz állapotba hozva, használtam fel. A vizsgálatokhoz használt alumíniumhidroxid Merck-féle készítmény, amely évekig állt papírzacskóban és így teljesen állandó összetételű anyagnak tekinthető; 38%-nyi víztartalmából az Al(OH)₃ képlethez szükséges vízen felül még mintegy 7% a higroszkópos nedvesség. Ez utóbbi 100 C⁰-on való szárításkor eltávozik, de egy része lehűlés után csakhamar újra megjelenik. A 100 C⁰-on szárított anyag fluórsavban már nem oldódott fel teljesen, az izzított anyag még kevésbé.

T á b l á z a t.

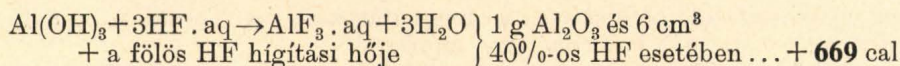
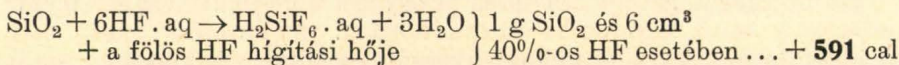
A megnevezett anyagok és fluórsav egymáshatásakor keletkező hőmennyiség (1 g szárazanyag és 6 cm³ 40%-os fluórhidrogén alkalmazása esetében).

Vizsgált anyag		Bemért mennyiség	Hőmérséklet-emelkedés	Reakcióhő	
SiO ₂ . aq	88·84% SiO ₂ 11·16% H ₂ O	1·126 g	3·46, 3·42	598 cal	
SiO ₂	98·63 „ 1·37 „	1·014 „	3·48, 3·53	609 „	
kovaföld	94·20% Al ₂ O ₃ 1·49% H ₂ O	1·015 g	3·16, 3·21	579 cal	durvaszemű maradék
Al(OH) ₃ . aq	62·23% SiO ₂ 37·77% H ₂ O	1·607 g	3·70, 3·66	641 cal	oldás tökéletes
Al(OH) ₃	65·58 „ 34·42 „	1·525 „	3·52	603 „	oldat tejszerű
Al ₂ O ₃	90·76 „ 9·24 „	1·102 „	1·43, 1·97	—	sok oldatlan maradék
Halloysit Buda	26·96% H ₂ O	1·369 g	3·44, 3·48	602 cal	tiszta oldat
Halloysit Lice	24·60 „	1·326 „	3·14, 3·04	539 „	kevés oldatlan MnO ₂

A táblázatban közölt eredmények természetesen nem a tiszta reakcióhőt adják, mert a reakció körülményeinek is tetemes befolyása van a felszabaduló hő mennyiségére. Az egy gramm szárazanyagra kapott hőmennyiség kovasavnál alig függ a nedvességi állapottól és 598, illetve 609 kalóriát tesz ki. Nem hevített alumíniumhidroxid 641

³ Tokody, Mathem. és Termtud. Ért. 60 (1934) 496. A kísérletekhez felhasznált anyag több szennyeződést tartalmazott, ezért tér el összetétele az idézett helyen közölt elemzési adatoktól.

kalóriát adott. Számítás útján meghatározva a keletkező hőmennyiséget, a következő eredményekhez jutunk:



A kovasavnál a mérés eredménye nagyobb, mint a számítás; ennek oka a szilikofluórsav hígítási hőjének elhanyagolása, bár az eltérés igen csekély (6, ill. 18 cal.). Az alumíniumhidroxid és fluórsav közömbösítési hője viszont alacsonyabbnak adódott a számításnál, ezt pedig az alumíniumfluorid le nem vont hígítási hője okozza. T. i. a thermochemiai táblázatok ezt a reakciót 2 literes hígításban hozzák, míg ezen kísérleti körülmények mellett egy grammegyenértékre csupán 102 cm³ térfogat jut; az AlF₃ hígítási hőjére vonatkozólag nem találtam adatokat az általam hozzáférhető irodalomban.

A halloysit reakcióhőjének kiszámításánál is a fennálló kísérleti körülményekhez kell alkalmazkodni, azért az alkotórészeknek *méréseim* útján talált reakcióhőjével számoltam.

Buda-mártonhegyi halloysit.

1 g szárazanyagban	0,5397 g SiO ₂ à 598 ...	322,7 cal
	0,4445 „ Al ₂ O ₃ à 641 ...	284,9 „
		607,6 cal (mérés 602 cal)

Licei halloysit

(83,64⁰/o halloysit-anyag, 16,34⁰/o CuCaMg karbonátok és MnO₂):

1 g szárazanyagban	0,3871 g SiO ₂ à 598	231,5 cal
	0,4282 „ Al ₂ O ₃ à 641	274,5 „
	0,1439 „ (CuOH) ₂ CO ₃ à 18 ^{kcal} /Mol	12,0 „
	0,0228 „ CaCO ₃ à 8,8 ^{kcal} /Mol	2,0 „
	0,0150 „ MgCO ₃ à 6,2 ^{kcal} /Mol	1,1 „
		521,1 cal (mérés 530 cal)

A számítások eredményei kielégítően egyeznek a mérési adatokkal. Halloysit és fluórsav reakciójánál felszabaduló hőmennyiséget a kísérleti hibák határain belül egyenlőnek találtam a főalkotórészekből a keverési szabály szerint számított reakcióhővel. Ez a jelenség szintén arra enged következtetni, hogy ezek az alkotórészek (t. i. a kovasav és az alumíniumhidroxid) a halloysitben nem egymással vegyülve, hanem mint fizikai keverék (ez benső kolloidkeverék is lehet) vannak jelen.

E dolgozat befejezése után jelent meg *Mehmel*⁴ közleménye a halloysit szerkezetéről. Röntgenometriás vizsgálatainak eredményét a következő szavakban foglalja össze: „... a halloysit a c₀ tengely irányában váltakozó H₂Si₂O₅ és Al(OH)₃ rétegekből épült fel, amelyek nem fővegyértékyszerűen vannak egymáshoz kapcsolódva és amelyek-

⁴ *Mehmel*, Z. f. Krist. **90** (1935) 35—43.

nek egymástól való távolsága megközelítőleg két $(\text{HO})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -rétegnek a kaolinitben levő távolságának felel meg.⁵ Ez a megállapítás teljesen összhangban van a fenti kísérletekből levont következtetésekkel és egy új fogalomhoz vezet, mely a vegyületnél lazább, de a keveréknél és elegynél szorosabb kapcsolatot jelent; a halloysit esetében olyan molekularácsnak felel meg, amely két különlemű rétegrács egymásba tolása által keletkezik.

A mártonhegyi dolomit elemzésének kiegészítése.

A halloysitban talált P_2O_5 és SO_3 nyomok arra készítették, hogy az ugyanazon lelőhelyen előforduló dolomitokat újabb vizsgálatnak vessen alá. Ennek folytán a már régebben közölt dolomitelemzések⁵ adatai némileg módosulnak:

	a)	b)	—	c)
	eredeti szikla a Denevér-utcából	fehér liszt a halloysit feküjéből (Tamás-árok)	(új elemzés) sárgásszínű liszt ugyanazon helyről (Tamás-árok)	vörös liszt a Szűnyog-utcából
CaO	31,41	31,83	30,92	31,39
MgO	20,10	20,79	21,44	20,66
FeO	0,18	0,03	0,13	0,02
CO ₂	46,33	46,26	46,60	46,57
P ₂ O ₅	0,03	0,01	0,08	0,02
SO ₃	—	0,03	0,05	0,04
SiO ₂	—	—	0,22	—
sósavban nem oldható SiO ₂	0,95	0,04	0,13	0,42
" " " Fe ₂ O ₃	—	—	—	0,38
" " " egyéb	—	—	0,15	—
H ₂ O (150°)	0,06	0,13	0,06	0,13
izz. veszt. (H ₂ O + org.)	0,77	0,99	0,30	0,70
	99,83	100,11	100,08	100,33

Halloysit und Dolomitmehl vom Mártonhegy (Martinsberg) zu Budapest.

Nachdem eine Bauschanalyse dieses Tonminerals durchgeführt wurde, wurden zur Ermittlung der Bindungsart zwischen den zwei Hauptbestandteilen Al_2O_3 und SiO_2 mehrere Versuche vorgenommen. Das Verhalten des Wassergehaltes entspricht fast vollkommen der, für typische Kolloide gültigen Entwässerungskurve *van Bemmelen's*. Mit Ausnahme eines kleinen unlöslichen Rückstandes (welcher wahrscheinlich aus Quarz und einem durch heisse conc. Schwefelsäure nicht aufschliessbarem Silikate besteht) ist der ganze Tonerdegehalt in heisser Schwefelsäure, sämtliche Kieselsäure in warmer Pottaschelösung löslich. Kalte verdünnte Salzsäure (wöchentlich erneuert) löst in einigen Monaten dieselbe Tonerdemenge auf, womit die äusserst lose Bindung derselben bewiesen ist.

Flussäure wirkt auf Halloysit ebenso heftig, wie auf reine Kieselsäure. Die Messung der Reaktionswärme ergibt, dass dieselbe sich rein additiv aus den Reaktionswärmen der Kieselsäure und der Tonerde (mit Flussäure) berechnen lässt. Dieses Ergebniss zeigt auch, dass die zwei Hauptbestandteile in Halloysit — abgesehen von den unwesentlichen Silikatbeimengungen — mit einander nicht chemisch, sondern nur physikalisch gebunden sind.

In Nachtrag folgt eine Ergänzung der früher schon veröffentlichten Dolomit- und Dolomitmehl-Analysen von demselben Fundort.

G. Vavrincez.

⁵ Vavrincez, Magy. Chem. Foly. 39 (1933) 55.

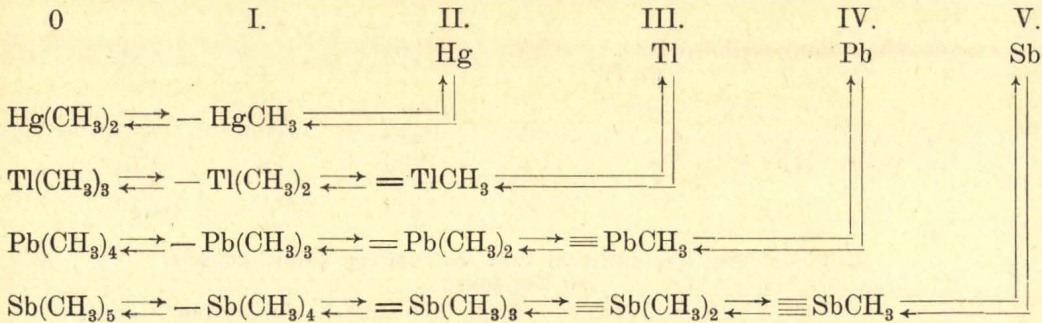
Az orgánófémekek és azok jelentősége mint chemo- therapiiai és fertőtlenítő anyagok.

Garzuly-Janke R.-től.

Érk. 1935. V. 28.

A fémek és nemfémek, hasonló kémiai és fizikai tulajdonságuk alapján a periodusos rendszerbe való összefoglalása, az egyes elemek egymáshoz való rokonságát tünteti fel. Kémiai és fizikai tulajdonságok hasonlóságán alapulnak a szerves vegyületeknél az ú. n. homolog sorok. Tisztán szervetlen és szerves vegyületek átmenetének tekinthetjük az u. n. orgánófémekeket; a fémek és szerves gyökök kapcsolódása útján keletkezett vegyületek szén és fém-atom között közvetlen kötést mutatnak. Ebben a vegyületes csoportban úgy kémiai, mint fizikai tulajdonságok szempontjából szabályszerűségek mutatkoznak. Így már *Anschütz*¹ megemlíti, hogy egyes alkylek eltávolításával keletkezett orgánófémgökök — HgCH_3 , — $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$, — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ nem különíthetők el, tulajdonságaikban alkalifémekre emlékeztetnek és hidroxideket adnak. Az orgánófémekek csoportjának, mai alapos megismerése folytán adódó szabályszerűsegeket a következő táblázat (1.) tünteti fel.

1. Táblázat.²



A balra irányuló nyilak által kifejezett eltolás azt jelenti, hogy x alkyl- vagy arylgyök (x = 1, 2, 3, 4, 5) kapcsolása útján keletkező orgánófémekek tulajdonságaiban a periodusos rendszerben x hellyel balra lévő elem tulajdonságaihoz hasonlóvá válik. Így pl. egy $\text{Me}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ képletű vegyület a periodusos rendszer első csoportjának hidroxidjaira vagy oxidjaira emlékeztet, ahogy azt a tetramethyl-stibonium-hidroxidnál $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$ látjuk, amely tulajdonságaiban hasonlít a kalium-hidroxidhoz. Ha viszont kiindulópontunk orgánógyökökkel teljesen telített orgánófémekek, ahogy azt a jobbra irányuló nyilak tüntetik fel, egyes alkyl- és arylgyökök kikapcsolódása révén létesült vegyületek tulajdonságaikban hasonlóak a periodusos rendszerben jobbra lévő elemek vegyületeihez. Ennek az eltolódási-szabályosságnak okát

¹ Anschütz: *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, I, 237 (1928).

² Garzuly-Janke: *J. prakt. Chem.* N. f. **142**, 141 (1935).

*Erlenmeyer*¹ az orgánikus gyökök (CH₃, C₂H₅, stb.) pseudohalogén természetében látja. Az orgánófémek előállítása két alapreakcióra vezethető vissza. Az egyik eset a fém és halogénalkyl vagy aryl reakciója, a másik esetben már meglévő orgánófém (Grignard-reakció) reagál fémmel vagy fémhalogénnel. A 2. táblázatban megjelölt fémek és nemfémek eddigi ismereteink alapján orgánó vegyületeket adnak. (As-t még a nemfémekhez számítom.)

2. Táblázat.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Li	Be	B	C	N	O
Na	Mg	Al	Si	P	S
K					Cr
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb					
Ag	Cd		Sn	Sb	Te
Cs					
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	

Nem lehet véletlen, hogy éppen azok a fémek, amelyek könnyen vagy legalább relatív könnyen adnak orgánóvegyületeket, a legértékesebb fertőtlenítő anyagokat, chemotherapeutikumokat és antiszeptikumokat szolgáltatják. Az orgánófémek bő köréből csak néhány elem vegyületeit próbálták ki állat- és növénykísérleteken; Hg, Sn, Pb és Bi orgánóvegyületei (a 2. táblázatban kurzívval jelölve) jelentőséggel bírnak úgy dezinfekció mint antiszeptika és chemotherapia terén. Az orgánófémek hatásának mechanizmusát az élősejtnél nem ismerjük, hogy ez a hatás a teljes sejtre, a protoplasmára vagy pedig a sejtmagra irányul, csak a jövő kísérletei fogják megmutatni.

Schöller és *Schrauth* az orgánó-higany-vegyületeket két csoportba osztja: teljes komplex és részben komplex higanyvegyületekre, aszerint, hogy a higany mindkét vegyértéke kapcsolódik szerves gyökhöz, vagy pedig az egyik vegyérték kapcsolódik csak, a másik ionogén kötést mutat. Az orgánó-higany-vegyületek e különböző molekulaszervezete a vegyületek fiziológiai hatását befolyásolja. A teljesen komplex vegyületeknél az egész molekula hatását észleljük, amely végül a középidegrendszer bénulásához és halálhoz vezet; a részben komplex vegyületek mérgező hatása kimondott fémhatás; a szerves maradéknak e vegyület-típusnál gyengítő, tompító ellenmérgek hatása van. Ebbe a csoportba tartoznak a leghasználtabb fertőtlenítő anyagok és antiszeptikumok.

¹ Erlenmeyer H. és Leo M.: *Helv. chim. Acta* 15. 1171 (1932).

Erlenmeyer H.: *Helv. chim. Acta* 17. 1558 (1934).

Az antimon orgánóvegyületei között is találunk teljesen komplex, azaz összes vegyértékeivel orgánikus maradékhoz kapcsolt vegyületeket és részben komplex, még ionogén kötést mutató vegyületeket. Trialkyl- és triaryl-stibinek erős mérgek, idegrendszer bénulást idéznek elő. R_4SbOH képlettel bíró stibonium-bázisok hatásukban az ammonium vegyületeire emlékeztetnek; már *Landolt* megemlíti, hogy ezek a vegyületek nem mutatnak antimon-fém hatást. A chemotherapeutikai szempontból értékes vegyületek itten is a részben komplex vegyületek csoportjában találhatók.

Az egyes vegyületeknek a testnedvekben való oldhatóságától függ úgy a chemotherapeutikai mint a fertőtlenítő hatás létrejötte. A használt anyag mennyiség és töménység szerint vagy fertőtlenítő anyag (minden csirát elpusztító), vagy mint antiszeptikum (a csíra fejlődését meggátló) hat. A fertőtlenítő folyamat lényege valószínűleg a dezinficiáló anyagnak és a sejt életfontosságú részének kapcsolódásában rejlik. Képletesen ezt *Ehrlich* az ő receptor-elméletében fejezte ki. Az egyes chemotherapeutikumok és fertőtlenítő anyagok a kémiai receptorok útján való hatáson kívül még biológiai hatást is mutatnak, amely az élő sejt véderejének fokozásában nyilvánul meg. A chemotherapeutikai anyagok minőségének meghatározása a chemotherapeutikai index segítségével történik: A chemotherapeutikai index a *dosis curativa*, a *c* (vagyis az a mennyiség mely egyszeri alkalmazásnál már teljes sterilizációt eredményez) és a *dosis tolerata* a *t* (mely névvel azt a mennyiséget jelöljük, amelyet a szervezet még éppen elbír) arányszáma. Minél kisebb a *c* és minél nagyobb a *t* ebben az arányban annál értékesebb egy chemotherapeutikai anyag.

Binz és *Bausch* voltak az elsők akik a chemotherapeutikai anyagokat a növényeknél alkalmazva, egyúttal a chemotherapeutikai index felállítását próbálták meg a különböző gabonabetegségeknél.

Az irodalomban ismertetett számos orgánóvegyületek közül e rövid összefoglalásban csak a legfontosabbakat, egyes vegyületcsoportra jellemző vegyületeket ismertettem névleg; a mellékelt bő irodalomban az újabb és fontosabb munkák bentfoglaltatnak.

A periodosus rendszer első csoportjának elemei közül a réz, ezüst és arany szerves sói és komplex-vegyületei értékes dezinficiáló anyagok. A réz és ezüst orgánóvegyületeinek bonyolult előállítását megnehezíti a chemotherapeutikai gyakorlatban való használatukat. A jól kristályosodó és oldódó arany-orgánóvegyületek chemotherapeutikai és fertőtlenítő hatásának kipróbálása biztosan értékes eredményhez vezetne.

A periodosus rendszer második csoportjának elemei közül a higany orgánóvegyületei a legértékesebb chemotherapeutikai és fertőtlenítő anyagok. A szerves higany-sók kiváló hatásánál érthető volt, hogy az elem orgánóvegyületei között reméltek oly anyagokat találni, amelyekben a higany sejtölő tulajdonsága mellett — az orgánikus maradék hatása alatt — a szerves higany-sók maró hatása nincs meg. *Schöller* és *Schrauth* — ahogy azt már említettem — a higany orgánóvegyületeit teljesen és részben komplex csoportba osztják. A higany és az ionogén kapcsolású maradék közötti erő nagyságától függ az egyes készítmények fertőtlenítő hatása; e vegyü-

letek fiziológiai hatása annál gyengébb, minél több affinitást igényel az ionogéneen kapcsolt maradék a higanytól. Az aromás orgánó-higany-vegyületeknek fertőtlenítő hatására a benzolgyűrű szubsztitúciója is befolyással van; halogénalkyl és oxyalkyl-csoportok növelik, carboxil-, hidroxil-, szulfo- és aminó-csoportok csökkentik az egyes preparatumok hatását.¹

A teljesen komplex higany-vegyületeknél nincsen dezinfekciós hatás, a vegyületek igen erős mérgek; dimethyl- és diethyl-higany gőzének belélegzése hosszú idő után az idegrendszer szétrombolásához és halálhoz vezet. A mérgezésnek ezt a tipikus fajtáját, amelyet a lipoidokban oldódó teljesen komplex higany-vegyületek adnak, mercurotropiának nevezik. A részben komplex higany-vegyületek hatása a higanyfém-hatására emlékeztet; tünetei: stomatitis, salivatio, erős vérzések és szívbénulás. Az egyes orgánó-higany vegyületek dezinfekciós és chemotherapiai hatása nem arányos a vegyületekben foglalt higany-koncentrációval. Schöller szerint a vegyületeknek a testben való szétesése és kiválási gyorsasága közötti arány az anyagok mérgező hatásának mértékét adja. Nagyszámú kísérlet alapján hasonló meggyőződéshez jutott *Schulemann* is.²

Az orgánó-higany-vegyületeknek nagy szerep jut a spirocheta kezelésnél. A hatás mechanizmusát illetőleg a nézetek eltérőek. Trypanozoma okozta betegségeknél, kronikus maláriánál, tifusznál, maltaláznál, szeptikus betegségeknél jó eredménnyel használják a különböző orgánó-higany-vegyületeket. Mint fakonzerválóanyagok, gabonafertőtlenítők, dezinficiáló szappanok és szénporok alkatrészeiként a higanyvegyületek nagy jelentőséggel bírnak.

A mercuri-alifás-vegyületek *R. Hg. X*, általános képletében az R szénhidrogént és az X szervesetlen maradékot jelent; értékes fa- és gabonafertőtlenítő anyagok, melyeket rendszerint más, közömbös anyaggal kevernek, (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ stb.) hogy ezáltal a készítmények vízdoldhatóságát növeljék.³

Ként tartalmazó mercuri-alifás-vegyületek, $(R. Hg)_2S$ és *R. Hg. S. R* összetétellel fungizid tulajdonságúak.⁴

Methyl-mercuri-klorid, $\text{CH}_3. \text{Hg. Cl}^5$, aethyl-mercuri-klorid,

¹ Walker E. L., Sweeney M. és Freedlander B.: Journ. Pharmacol. exp. Therap. 42. 17—; C. 1932. II. 3428.

² Schulemann W.: Med. u. Chem. Abh. med. chem. Forschungsst. J. G. Farben. 2. 39. C. 1934. I. 3616.

³ I. G. Farben.: Oe. P. 117.504; C. 1930. II. 1429.

E. I. du Pont de Nemours: F. P. 665.415; 668.482; 668.483; C. 1930. I. 2614. E. P. 329.672; C. 1931. I. 673.

Clayton E. C.: Bull. New-York State Agricult. Exper. 1931; C. 1932. I. 1418.

Chem. Fab. vorm. Heyden: D. R. P. 556.588. C. 1932. II. 2229.

Chem. Fab. L. Meyer: D. R. P. 578.548. C. 1933. II. 1241.

E. I. du Pont de Nemours: A. P. 1. 919.732; 1. 943.540; C. 1934. I. 595, 2341.

Imp. Chemical. Indust. Ltd.: E. P. 405.675; C. 1934. II. 318.

⁴ Waldo J. H.: Journ. Amer. Chem. Soc. 53. 992; C. 1931. I. 2744.

⁵ E. I. du Pont de Nemours: E. P. 331.494; C. 1930. II. 2687.

Chem. Fab. L. Meyer: D. R. P. 554.513; C. 1932. II. 2229.

$C_2H_5.Hg.Cl^1$ és aethyl-mercuri-hidroxiid, $C_2H_5.Hg.HO^2$, más indifferent anyaggal keverve gabonafertőtlenítő.

Oxi-mercuri-ecetsav, $HOOC.CH_2.Hg.OH^3$ ólom és réz-sója hajófestő anyag; a kevésbé mérgező bismut só jó hatású antiluetikum.

α - és β -oxi-mercuri-propionsavak $CH_3.CH(HgOH).COOH$, $OH.Hg.CH_2.CH_2.COOH$ közül Schrauth és Schöller munkája alapján az α -izomér erősebb mérgező és jobb dezinfekciós anyag, mint az állandóbb β -izomér.⁴

Az alifás higany-vegyületekhez hasonlóan a higany ciklikus vegyületei szintén jó gabonafertőtlenítő és fakonzerváló anyagok.⁵

Phenyl-mercuri-hidroxiid, $C_6H_5.Hg.OH$, fakonzerváló, gabonafertőtlenítő anyag, aminokarbonsavakkal keverten mint gyógyszerként is használják.⁶

Phenyl-mercuri-klorid, $C_6H_5.Hg.Cl$, thioglykolsavas nátriummal vagy káliummal vegyesen jó terapeutikum.⁷

Phenyl-mercuri-acetat, $C_6H_5.Hg.C_2H_3O_2$, és klorphenyl-mercuri-acetat gabonafertőtlenítő és fakonzerváló anyag.⁸

Tetra-, Hexa-, Dekahydro-naphthalin higany-vegyületeit különböző szerves oldószerekben növény dezinfekcióra használják.⁹

A phenolok higany-vegyületei erős fungizid hatásuk folytán értékes gabonafertőtlenítő és növényvédő anyagok; alkalikarbonát, földalkalioxid és hidroxiid,¹⁰ bórsav,¹¹ arzénessav,¹² gipsz¹³ és más anyaggal keverten kerülnek forgalomba; erős baktericid hatású szénpreparátumok¹⁴ és dezinficiáló szappanok készítésére használják.¹⁵

¹ I. G. Farben.: E. P. 323. 813; C. 1930. I. 3099; Ö. P. 117. 504; C. 1930. II. 1429.

² I. G. Farben.: E. P. 329. 987; C. 1930. II. 1760; D. R. P. 586. 352; C. 1934. I. 84.

Tisdale W.: Ind. Engin. Chem. 24. 745; C. 1932. II. 2515.

Kharasch M. S.: A. P. 1. 862. 896; C. 1932. II. 3786.

E. I. du Pont de Nemours: A. P. 1. 919. 936; C. 1933. II. 3611.

³ I. G. Farben.: D. R. P. 436. 780; C. 1926. I. 492; A. P. 1. 508. 603; C. 1927. I. 322.

Chawet M. L.: F. P. 711. 132; C. 1932. I. 572.

Chem. Fab. L. Meyer: D. R. P. 546. 695; C. 1932. I. 3338.

⁴ Schöller W. és Schrauth W.: B. 42. 782.

⁵ I. G. Farben.: F. P. 663. 356; C. 1930. I. 1569; Ö. P. 126. 995; C. 1932. I. 3338; D. R. P. 540. 609; C. 1932. I. 1575.

Dreyer G.: D. R. P. 552. 253; C. 1932. II. 1225.

⁶ I. G. Farben.: D. R. P. 535. 074; C. 1931. II. 3229.

Chem. Fab. L. Meyer: D. R. P. 569. 466; C. 1932. I. 993; Ö. P. 138. 225; C. 1934. II. 1835.

Klages A.: D. R. P. 569. 466; C. 1933. I. 4019.

⁷ Kharasch S. M.: A. P. 1. 589. 599; C. 1926. II. 1695.

⁸ I. G. Farben.: F. P. 663. 356; C. 1930. I. 1569; E. P. 325. 266; C. 1950. I. 3723; D. R. P. 515. 075; C. 1931. I. 1965.

Imp. Chem. Indust.: E. P. 406. 723; C. 1934. II. 1674.

⁹ Neumann E.: Ac. P. 100. 723; C. 1926. II. 1586.

¹⁰ E. I. du Pont de Nemours: Aust. P. 18916; C. 1919. IV. 637.

¹¹ Farbenfab. vorm. Fr. Bayer.: F. P. 610. 919; C. 1927. II. 1393.

¹² E. I. du Pont de Nemours.: E. P. 267. 968; C. 1929. I. 287.

¹³ I. G. Farben.: D. R. P. 442. 311; C. 1927. I. 3030.

¹⁴ Schöller W.: D. R. P. 387. 011; C. 1924. I. 2452.

¹⁵ Farbenfab. Fr. Bayer: D. R. P. 246. 880; C. 1912. I. 1938.

Oxiphenyl-mercuri-hidroxid, OH.Hg.C₆H₄OH. Az o- és p-izomér nátrium sója baktericid hatású, gabonafertőtlenítő és növényvédő anyag.¹

o- és p-klor- és diklor-mercuri-phenolok lúgos oldata 1 : 320.000 hígításban 15 perc alatt öli a pestisbacillust.²

Oxiphenyl-dimercuri-hidroxid (OH.Hg)₂C₆H₃OH, nátrium sója **PROVIDÓL** néven ismert; antiszeptikum patogén baktériumoknál, staphylokokkus, streptokokkus és tífuszbacillusnál.³ Schrauth és Schöller vizsgálatai alapján készített providolszappan, 1 % oxiphenyl-dimercuri-hidroxid tartalommal erős fertőtlenítő hatású.

o-klorphenyl-mercuri-hidroxid, OH.Hg.C₆H₃(Cl)OH, USPULUN⁴ néven ismert nátrium-sója nagyértékű növényvédő anyag. *Remy* használta (1913) elsőnek fusárium beteg gabonánál. Indifferens sókkal 20 % higanyvegyületre hígítva, kék festőanyaggal ellátva kerül a kereskedelembé. A gabonának egy órai kezelése 0,5 % uspulunoldattal elegendő minden kórokozó és csíra elpusztítására. *Niethammer* az uspulunnal kezelt gabonaszem héjában higanyt mutatott ki, a mag belseje és az embrio teljesen higanymentes legyen.

Oximercuri-klor-phenoxy-ecetsavas-nátrium, OH.Hg.C₆H₃.(Cl).O.CH₂.COONa, diethylbarbitursavval vegyesen **NOVASUROL** és **MERBAPHEN** néven ismert preparatum.⁵ Közömbös kémhatású vizes oldata fehérjével nem ad csapadékot. Felnőttnél, gyermeknél egyaránt használt antiszeptikum; neosalvarsannal, salvarsannal keverve is adják.⁶

Nagy diuretikus hatása van, a szervezetből vizet és nátrium-kloridot von el.⁷ Helyi antiszeptikum gyanánt is használják.

¹ E. I. du Pont de Nemours.: Aust. P. 18916; C. 1926. I. 3355.

I. G. Farbenind.: F. P. 610. 919; C. 1927. II. 1393.

² Caius J., Kamat S. és Naidu B.: Indian. Journ. Med. Res. 15. 327. (1927).

³ Schöller W. és Schrauth W.: Z. f. Hyg. u. Infekt. Krankht. 32. 279. (1916).

⁴ Köck G.: Z. f. landw. Versuchsw. in Dtsch. Öst. 22. 257. (1920).

⁵ Niethammer A.: Z. f. phys. Chem. Abt. A. 142. 309. (1930); Getreidewesen.

17. 18. (1930). Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz 39. 120; 40. 517. (1930, 1931).

Müller H., Molz C. és Müller K.: Dtsch. Zuckerind. 50. 258. (1925).

Reinhold: Landw. Jahrbuch. 68. Erg. B. I. 400. (1929).

E. I. du Pont de Nemours.: F. P. 609. 478; C. 1927. I. 347.

⁶ Ziegler K.: Münch. med. Wchsch. 64. 1257; C. 1917. II. 698.

⁶ Scherber G.: Wien. klin. Wchsch. 32. 281; C. 1919. III. 71.

von d. Porten: Dermat. Zbltt. 22. No. 10; C. 1919. III. 833.

Voigt: Therap. Halbmonatshft. 34. 263; C. 1920. III. 107.

Bruck C. és Becher H.: Münch. med. Wchsch. 67. 901; C. 1920. III. 498.

Schönfeld W.: Münch. med. Wchsch. 68. 197; C. 1921. I. 1023.

Engel St. és Jurk M.: Therap. Halbmonatshft. 35. 242; C. 1921. III. 190.

Kall K.: Dtsch. med. Wchsch. 47. 503; C. 1922. II. 895.

Krebs G.: Dtsch. med. Wchsch. 48. 158; C. 1922. II. 1243.

Markert H.: Arch. f. Dermat. u. Syph. 141. 244; C. 1923. I. 554.

⁷ Saxl P. és Heilig R.: Wien. klin. Wchsch. 33. 943; C. 1921. I. 188.

Nonnenbruch W.: Münch. med. Wchsch. 68. 1282; C. 1922. I. 105.

v. Mühlhling A.: Münch. med. Wchsch. 68. 1447; C. 1922. I. 299.

Hubert G.: Münch. med. Wchsch. 68. 1555; C. 1922. I. 373.

Nonnenbruch W.: Z. ges. exp. Med. 29. 547; C. 1923. I. 551.

Saxl P. és Heilig R.: Z. ges. exp. Med. 38. 94; C. 1924. I. 935.

Melville K. és Stehle K.: Pflügers Arch. Physiol. 128. 175; C. 1927. III. 1165.

Takahashi: Journ. exp. Med. 9. 478; C. 1928. II. 2379.

Saxl P. és Erlsbacher O.: Wien. klin. Wchsch. 42. 36; C. 1929. I. 1369.

o-Nitrophenyl-mercuri-hidroxid, $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$, forró vízben könnyen oldódó vörös kristályos anyag nátrium sóját **MERCUROPHEN** néven ismerik.¹ 1:100 hígításban is még erős kórölő; a szublimátot felülmúló baktericid és trypanocid tulajdonsággal bír. Kaolinnal keverve értékes gabonafertőtlenítő anyag.² Fungizid és baktericid tulajdonságú a szóbanforgó vegyület anhidridje is.³

Phenol-diszulfosavas-mercuri-hidroxid, $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2\text{OH}$, **HERMOPHENYL** néven ismert nátrium sója könnyen oldódik vízben; 40% higanyt tartalmaz, fehérjével nem ad csapadékot, kevésbé mérges, kitűnő antiszeptikum.⁴

A krezolok higanyvegyületei a phenolokhoz hasonlóan használatos fungizidok, növényvédők, gabonafertőtlenítő és fakonzerváló anyagok.⁵ Lúgos rézvegyülettel, káliumferró és ferriciániddal vegyesen is használják⁶. A mercuri-krezolok ciánvegyületei értékes gabonafertőtlenítő anyagok.⁷

Cián-mercuri-krezol-nátrium, $\text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{ONa}$, **GERMISAN**. Ez a kevésbé mérges, hatásában az uspulunra emlékeztető anyag, jó fungizid és gabonafertőtlenítő; különböző gabonabetegségek ellen használják.⁸

3, 5-Bisacetoximercuri-4-nitro-2-krezol, $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)-(\text{OH})\text{NO}_2$, **METAPHEN**, lúgban oldódó sárgásbarna por. Staphylokokkus és spirochetanál erős hatású; mint helyi antiszeptikum is használatos. Raiziss szerint még 1:2500 hígításban is 5 perc alatt csíraölő.⁹

Aromás aldehidek és ketonok higanyvegyületeinek vízben oldódó nátrium sói vannak; ezekből a vegyületekből lúgos és savas kondenzáció útján nyert termékek az u. n. **resolok** és **novolakkok** értékes gabonafertőtlenítő anyagok, antiszeptikumok és hintőporok alkotórészei.¹⁰

¹ Schamberg J. F., Kolmer J. R. és Raiziss G.: Journ. Pharm. et Chim. 21. (7) 93. (1920).

Hodgson H. H.: Journ. Amer. Chem. Soc. 49. 2840. (1927).

Winthrop Chem. Co.: Can. P. 287.079; C. 1932. I. 1804.

² E. I. du Pont de Nemours: F. P. 609. 478; C. 1927. I. 347; Aust. P. 18916; C. 1926. I. 3355.

³ I. G. Farben.: E. P. 287. 246; C. 1929. I. 287.

Janson: Med. Welt. 3. 1767. (1930).

⁴ Chemosan A. G.: D. R. P. 399. 394; C. 1924. II. 1485; 409. 136; 419.609; C. 1925. I. 2024; 1926. I. 1292.

⁵ I. G. Farben.: F. P. 634. 605; E. P. 271. 480; C. 1929. I. 287.

Abbot Lab. A. P. 1. 928. 436; C. 1934. I. 248.

⁶ Akt. Ges. f. Anilin-Fab.: D. R. P. 397. 836; C. 1925. I. 2724.

⁷ Klages A., Saccharinfab. A. G.: E. P. 188. 376; C. 1923. IV. 243.

⁸ I. G. Farben.: E. P. 317. 813; C. 1929. II. 3178; D. R. P. 484. 995; C. 1930. I. 1370.

⁹ Terényi: Fortschritt d. Landwirtschaft. 68. Erg. B. 1. (1929).

Neuweiler E.: Landw. Jahrbuch Schwz. 42. 296. (1929).

Schauder: Landw. Jahrb. 60. 162. (1924).

Gehring A. és Brothun G.: Landw. Ztg. 71. 281. (1922).

Müller H., Molz E. és Müller K.: Dtsch. Zuckerind. 50. 258. (1925).

¹⁰ Stephenson Th.: Pharmaceut. Journ. 112. 105. (1924).

Raiziss G. és Severac. M.: Journ. Lab. Clin. Med. 9. 71. (1924).

White E. C.: Ind. Engin. Chem. 16. 1034. (1924).

Raiziss G., Severac M. és Moetsch J.: Journ. Amer. Med. Assoc. 94. (1930).

¹⁰ Holzverkohlungsind. A. G.: D. R. P. 337. 061; C. 1921. IV. 217.

Winthrop. Chemical.; A. P. 1. 738. 197; C. 1930. II. 450.

Anilin termékek higanyvegyületei a phenoloknál erősebb fungizid és baktericid tulajdonságúak.¹ o- és p-nitranilin higanyvegyületei gabonafertőtlenítő anyagok; *De Witt* egynéhány e csoportba tartozó vegyületet a kísérleti tengerinyúl tuberkulózisnál jó eredménnyel próbált ki.

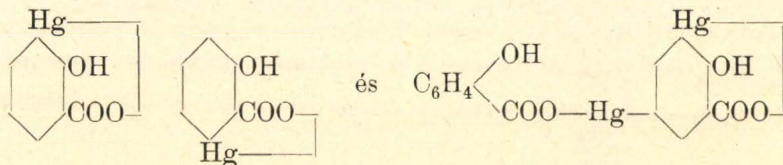
Aromás savak higanyvegyületei és éterszármazékai mint terapeutikumok ismertek.²

Oximercuri-benzoésav, OH.Hg.C₆H₄COOH,³ nátriumsója gyenge mérég, dosis tolerata 13 mg pro 1 kg nyúl. A sokkal mérgeesebb hatású anhidrid, diäthylbarbitursavas nátriummal vízben oldható. Az oximercuri-benzoésav ezüst-sója succinimidnátriummal vízben oldódó, értékes terapeutikum.⁴

A mercuri aromás savak vízben oldódó alkálisóval (Na₂SO₄) keverten gabonafertőtlenítő anyagok.⁵ Az ezüst-sók vizes kolloid oldatai nagy higany és ezüst tartalmuk folytán jó terapeutikumok.⁶ Schrauth és Schöller kísérletei mutatják, hogy a preparatumok dezinfekciós ereje aszerint változik, hogy a higany OH-csoportját Cl, Br, J, CN stb. csoporttal cseréljük ki.⁷

o-Oximercuri-p-N-acetyl-amino-benzoésav, OH.Hg.C₆H₃(NH.C₂H₃.CO)COOH, a fehér, vízben oldódó nátriumsót **TOXYNON** néven ismerik.⁸ Gyengén mérgező hatású, baktericid és fungicid tulajdonságaiban a higany-phenolokra emlékeztet.

Mercuri-salicilsav,⁹



fehér, vízben, alkoholban jóformán oldhatatlan por, *Gadamer* szerint a fönti képlettel bír. Sokféle anyaggal keverik, hogy vízben való oldhatóságát növeljék.

¹ Farbenwerke vorm. Bayer: F. P. 596. 552; C. 1927. I. 346.

E. I. du Pont de Nemours.: A. P. 1. 787. 630; C. 1931. I. 1812; A. P. 1.804. 145; C. 1932. I. 571; A. P. 1. 920. 311; C. 1934. II. 1005.

De Witt: Journ. infekt. Dis. **30**. 363 (1922); Amer. Rew. Tubercul. **8**. 234 (1925).

² Schöller W. és Schrauth W.: D. R. P. 339. 494; C. 1921. IV. 1224.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius.: Ö. P. 99. 678; C. 1926. I. 493.

Farbwerke vorm. Bayer: D. R. P. 407. 669; C. 1925. I. 1807; D. R. P. 413. 835; C. 1925. II. 611.

I. G. Farben.: Ö. P. 112. 624; C. 1929. II. 609.

³ Schrauth W. és Schöller W.: Z. Hyg. u. Infektionskrank. **82**. 279 (1916).

⁴ Farbenfab. vorm. Bayer: D. R. P. 261. 875; C. 1913. II. 395.

⁵ Farbenfab. vorm. Bayer: D. R. P. 312. 281; C. 1919. IV. 637.

⁶ Riedel A. G.: D. R. P. 364. 182; C. 1923. II. 981.

⁷ Schrauth W. és Schöller W.: Z. Hyg. u. Infektionskrank. **66**. 497.

⁸ Vereinigte Chem. Werke.: D. R. P. 264. 388; C. 1913. II. 1262.

Pharmaz. Ztg. **58**; C. 1913. II. 1770.

Blumenthal F. és Oppenheim K.: Biochem. Ztschr. **57**. 261 (1914).

⁹ Dimroth O.: B. **35**. 2872.

Farbenfab. vorm. Bayer: D. R. P. 227. 391; C. 1910. II. 1423;

EUCHARIN, 0,5 % acoint tartalmazó oximercuri-salicilsavas nátrium.

Bróm és jód-mercuri-salicilsav a szublimáttal egyenlően mérges hatású.

MERCURI-OLENAL, mercurisalicilsav, lanolin és olajsav emulsiója.

Oxi-mercuri-dinátrium-salicilacetát, $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa})\text{COONa}^1$ **MERCUROSAL**, fehér, vízben neutrális reakcióval oldódó vegyület, injekciókra használják. Egyike a legkevésbé mérges higanyvegyületeknek.

Cyan-mercuri-salicilsav, $\text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}$,² káliumsója **CYARSAL** néven ismert; o- és p-izomérnek keverékéből áll.³ Salvarsannal vegyesen használják.⁴

ASUROL,⁵ oxi-mercuri-salicilsavas nátrium és aminosav-sósav nátrium vízben oldódó kettős sója 40,39 % Hg tartalmaz

Az oxi-mercuri-salicilsav arzénvegyületei *Blumenthal* és *Oppenheim* szerint elsőrangú antiluetikumok. Így **ENESOL** és **MODENOL** néven ismert készítmények a methyl-arzinsav oximercuri-salicilsavas-esterei, vízben jól oldódnak, a higanyvegyületnél kevésbé mérgesek és jól elbírhatók. Hasonló hatásos antiluetikumok az oximercuri-salicilsav bizmut-sói.⁷

o-Oximercuri-toluylsavas nátrium, $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{COONa}$, **AFRIDOL** néven használt antiszeptikum és sebfertőtlenítő anyag.⁸ Főképp erős fertőtlenítő szappanok előállítására használják; 4 %-os afridólszappan furunkulosénál, bőrbetegségeknel használatos.⁹

Therapeutikus jelentőséggel bírnak a vízben és szerves oldószerekben alig oldódó phenol-sulfosavak higanyvegyületei. Succinimid e vegyületeket vízben oldhatóvá teszi, az ilyen oldatok injekciója nem fájdalmas, nem okoz helyi ingert.¹⁰

¹ Mentzel H.: Pharm. Zentralhalle **63**; C. 1922. IV. 344.

White E.: Ind. and Engin. Chem. **16**. 1034 (1924).

Rowe L. W.: Journ. Amer. Pharm. Assoc. **12**. 8; **14**. 317; (1923, 1925).

Parker, Davis Co.: A. P. I. 513. 115; C. 1925. I. 1530.

² Riedel A. G.: F. P. 534. 989; C. 1921. IV. 357; Ö. P. 92. 777; C. 1927. IV. 153.

Rupp E. Apoth. Ztg. **37**. 115 (1922).

³ Bödecker és Wunsdorf H.: Arch. d. Pharm. u. B. d. Pharm. Ges. **263**. 430 (1926).

Rupp E. és Gersch H.: Arch. d. Pharm. B. d. Pharm. Ges. **264**. 88; (1926).

⁴ Nagel W.: Dtsch. med. Wchschr. **48**. 835 (1922).

⁵ Neisser A.: Therap. Monatshefte **23**. 627 (1910).

⁶ Worms W.: Dtsch. med. Wchschr. **53**. 616 (1927).

⁷ Riedel A. G.: D. R. P. 406. 867; C. 1925. I. 1631.

Farbenwerb. vorm. Meister Lucius.: A. P. 508. 603; Ö. P. 97. 146; Schwz. P. 100. 807; C. 1926. I. 492.

⁸ Journ. Pharm. Chim. **18**. 139; C. 1919. II. 871.

⁹ Gins H.: Dtsch. Parfumerietzg. **7**. 59 (1921).

Hoffmann K. F.: Pharmaz. B. **5**. 118 (1930).

Schöller W.: D. R. P. 387. 011; C. 1930. II. 2407.

Schöller W. és Heck A.: Biochem. Ztschr. **140**. 28 (1923).

¹⁰ Saccharin Fab. A. G.: D. R. P. 321. 700; C. 1920. IV. 292.

Chemosan A. G.: D. R. P. 409. 136; 419. 609; C. 1926. I. 2024; 1926. I. 1292.

Chinoïn Fab.: D. R. P. 310. 213; C. 1919. II. 204.

Chemosan: D. R. P. 399. 394; C. 1924. II. 1485.

PHENEGOL, KRESEGOL, THYMEGOL néven ismert készítmények az o-nitrophenol-, -krezol-, -thymol-szulfosavak higanyvegyületeinek kálium-sói.¹

A naphthalin-szulfósavak higanyvegyületei hasonló jó hatású terapeutikumok.²

Oximercuri-salicil-szulfósavas nátrium, OH.Hg.C₆H₂(OH)-(COONa)SO₃Na, EMBARIN, antisiphilitikum; injekció céljából succinimid segítségével vízben oldják.³

m-Dijod-mercuri-salicil-di-o-szulfósavas zink, 2,5 % glicerines oldata **VETO** néven ismert; állatkísérletben, reccurens, spirocheta, staphylokokkus ellen használják.⁴

Oximercuri-fluorescein, C₂₀H₁₁O₅HgOH, vízben oldódó nátrium-sója **FLUMERIN**; a szublimátnál hatszorta kisebb a mérgező hatása.⁵

Oximercuri-dinátrium-dibróm-fluorescein, C₂₀H₇O₅Br₂Na₂.HgOH, MERCUROCHROM 220⁶; *Salkin* szerint e vegyület négy különböző összetételű dibrómfluorescein-higanyvegyületet tartalmaz.

Mercurochrom 220-t nagyon sokféle betegség gyógyítására használják.⁷ Douglas megfigyelése alapján e készítménynek a szervezetben sejtromboló hatása van.⁸

A mercuri-halogén-fluorescein- és -resorcin-ptalein-sulfosavak dezinfekciós anyagok és antiluetikumok, egyik sem bír oly jelentőséggel mint a mercurochrom.⁹

Pyridin-higany vegyületek erős baktericid hatásúak.¹⁰

Pyrazolon-higany vegyületek lúgban, savban oldódnak, kitűnő baktericid és spirillocid tulajdonsággal bírnak.¹¹

¹ Chem. Fab. v. Heyden.: D. R. P. 281. 009; C. 1915. I. 73.

² Akt. Ges. Anilinfab.: D. R. P. 143. 726; C. 1903. II. 474.

³ Blumenthal F. és Oppenheim K.: Biochem. Zt. 57. 261 (1914).

Chinoin Fab.: D. R. P. 310. 213; C. 1919. II. 204.

Klipstein J.: Klin. Wchschr. 1. 262 (1922).

⁴ Russ M.: Wien. Med. Wchschr. 72. 1284 (1922).

⁵ Stephenson Th.; Pharmaceutical Journ. 110. 82 (1923).

⁶ White C. E.: Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 2355 (1921).

Salkin: Journ. Lab. Klin. Med. 13. 130 (1928).

Eyre J., Notton H. és Pope W.: Brit. Med. Journ. II. 1928. 238.

⁷ Brady L. C.; Bull. John. Hopkins Hosp. 37. 400 (1926).

White C. E.: Amer. Journ. Publ. Health. 16. 153 (1926).

White C. E.: A. P. 1. 692. 237; C. 1927. II. 105.

Amecker; A. P. 1. 686. 062; C. 1929. I. 1584.

Macht D. J. és Harden W.: Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics. 32. 101.

(1928).

Hirschfelder K. és Wright H.: Pharmaceutical Journ. 110. (1930).

⁸ Douglas B., Awery R. és Pilcher: Journ. Lab. Klin. Med. 14. 822 (1930).

⁹ Hynson, Westcott és Dunning: A. P. 1861. 373; C. 1932. II. 896; A. P. 1863. 241; C. 1932. II. 1473; A. P. 1863. 268; C. 1932. II. 1474.

Pyro—Pach Prod.: A. P. 1862. 049; C. 1932. II. 1474.

Dunning F. és Farmholt L.: Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 804 (1929.)

¹⁰ Weickel E.: Ö. P. 112. 128; C. 1929. III. 652.

Farbwerke Meister, Lucius: Ö. P. 99. 678; C. 1926. I. 493.

¹¹ Givaudan L. és Scheitlin E.: D. R. P. 261. 081, 261. 082, 266. 572; C. 1913. II. 192.

Schrauth W. és Bauerschmidt: B. 47. 2736.

Schwz. Serum. u. Impfst.: D. R. P. 307. 893; C. 1918. II. 693.

Lab. Tasch A. G.: E. P. 301. 023; C. 1929. II. 1034.

Chinin és a többi **chinaalkaloida** higanyvegyületeit infekciós betegségeknel használják.¹

Oxi-mercuri-kámforsav mint fertőtlenítő anyag ismert.²

Oximercuri-ethoxichaulmoograsav lepránál volt kipróbálva.³

A periodosus rendszer harmadik csoportjának elemeivel sem dezinfekciós sem chemotherapiai kísérleteket nem végeztek.

A negyedik csoportba tartozó Sn és Pb orgánó-vegyületeivel *Krause*⁴ és munkatársai végeztek kísérleteket egér-ráknál. Mindkét fém alifás, hidroaromás és aromás gyökökkel szépen kristályosodó és oldódó vegyületeket ad. A chemotherapiai kísérletek a dosis tolerata meghatározásához vezettek; a különböző $R_3.Pb.X$ képpellett biró alifás vegyületek kb. egyenlő toxicitással bírnak; az aromás-sorozatnak megfelelő ólomvegyületek specifikus fémmre emlékeztető hatást mutatnak.

Gilman és *Gruhzt*⁵ Triäthyl-ólm-szalicilát-, -phenylacetát-, p-tuluoisulfáttal egéren és nyúlón végzett intravénás és intramuszkuláris kísérletei mutatták, hogy a vegyületek nagy toxicitásuk és az idegrendszerhez való affinitásuk folytán mint chemotherapiai és dezinfekciós anyagok nem használhatók.

A periodosus rendszer ötödik csoportjában találjuk a legtöbb chemotherapia és dezinfekció szempontjából értékes elemet. Az orgánó As vegyületek kitünő hatása érthetővé teszi, hogy az As homológjainál hasonló vegyületek után kerestek. Pharmakologiai hatásában As és Sb sokban egyenlő, az Sb vegyületek azonban, az elem erősebb fémtérmszeténél fogva, labilisabbak, a szén és fém közötti kapcsolat nem oly erős mint az As vegyületeinél. A prim., sec. és tert. aromás stibinek, ahogy azt *Flury* kutyán és nyúlón kísérletileg kimutatta, hosszú idő után bénulásához és halálhoz vezetnek. Alifás stiboniumvegyületek a motorikus idegvégződések bénulását okozzák. Chemotherapia szempontjából legnagyobb jelentőséggel a stibin-savak bírnak. Rendszeres kísérletekkel sikerült, az orgánikus alkatrészt variációja folytán, oly vegyületeket előállítani, amelyek kiváló gyógyhatásuk mellett nagyon csekély mértékben mutatnak mérgező hatást. *Uhlenhut* és iskolája nagyszámú aromás stibin-sav pozitív hatását mutatta trypanosoma és spirocheta infekciónál. Leishmania, venereás granulom, kala-azar, helminthenaffekció és számos más tropikus betegségnel kitünő eredménnyel használják az aromás stibinsavakat.

Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$,⁶ **triäthylstibin** $(C_2H_5)_3Sb$ ⁷ és **triäthylstibinoxid** $(C_2H_5)_3SbO$ ⁸ erős mérgek.

¹ Farbwerke vorm. Meister, Lucius: Ö. P. 86. 135; C. 1922. IV. 712; Schwz. P. 100. 410; C. 1924. I. 2206.

² Schlossberger E. és Friedrich G.: D. R. P. 275, 932; C. 1924. II. 367.

³ Dean A. L., Wrenshall D. és Fujimoto D.: Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 403 (1925).

Farbwerke vorm. Bayer: D. R. P. 245. 571; C. 1912. I. 1406.

⁴ Krause E.: B. 62. 135.

⁵ Gilman H. és Gruhzt G.: Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. (1931).

⁶ Morgan G. és Davies G.: Proc. Royal. Soc. London, Ser. A. 110. 523. (1926). I. G. Farben.: E. P. 303. 092; C. 1929. II. 2281.

⁷ Löwig és Schweitzer: A. 75. 327.

⁸ Merck A.: A. 97. 332.

Tetramethyl-stiboniumhidroxid $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$ és **Tetraäthyl-stiboniumhidroxid** $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbOH}$ quaternar lúg jellegének megfelelően motorikus idegek bénulását okozza.¹

Tribenzylstibin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{Sb}$, per os vagy intramuscular sziphilisnél használják.²

Triphenylstibinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbS}$, **SULFOFORM**, a szervezetből oxigént választ el. Ekcemánál, bőrbetegségeknel, trypanozoma és leihsmania okozta betegségeknel használják.³

Phenylstibin-diklorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Sb} \cdot \text{Cl}_2$ és **Diphenylstibin-klorid**, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$ a nyálkahártyára hat.⁴

p-tolyl-stibin-diklorid-thioglykolsavas kálium, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot (\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{K})_2$ jó terapeutikum.⁵

Phenyl-stibinsav, $[\text{3}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO}_2)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{nH}_2\text{O}$,⁶ alkálisói gyógyhatásúak, a nátriumsó **HEYDEN 336** néven ismert terapeutikum.

p-klor- és p-bromphenyl-stibinsav, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, **Br. C}_6\text{H}_4\text{SbO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O},⁷ **m-aminophenyl-stibinsav**, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbO}_3\text{H}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, gyenge gyógyhatású, alkyloxiddal, cukorral, ephidrinalkohollal való kondenzációs termékei vízben neutrális reakcióval oldódó, trypanosómánál, recurensnél, siphilisnél kipróbált anyag.⁸**

p-amino-phenyl-stibinsav, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SbO} \cdot \text{nH}_2\text{O}$, **STIBAMIN**, **ANTIMONATOXYL**. A jól oldódó vegyületnek valószínűleg trimolekulás az összetétele. Trypanosoma és spirocheta infekciónál használják.⁹ Nátriumsója alkalikus oldatban (nátriumsulfit és formaldehid kondenzációja után nyert) tartós, kevésbé mérgező hatású terapeutikum.¹⁰ Prim., sec. és tert. aminekkel előállított sóit kala-azarnál használják.¹¹

p-Aminophenyl-stibinsavas-diäthylamin, **NEOSTIBOSAN**.¹² majdnem szintelen, vízben jól oldódó, kala-azarnál és más tropikus betegségnél nagy eredménnyel használt anyag. *Napier*¹³ a kala-azar diagnosizálásánál használja, 10 perccel a terapeutikus dozis intravénás injekciója után t. i. a paraziták száma ekkor maximumot ér el a vérben.

¹ Oswald A.: Cem. Konst. u. pharmacol. Wrkg. 1927. 710.

² I. G. Farben.: D. R. P. 508. 667; C. 1930. II. 3195.

³ Kaufmann L.: Biochem. Ztsch. 28. 67; D. R. P. 520 306; C. 1931. I. 3289. Joseph M.: Dermat. Ztrbl. 14. 2, 34.

Dyson M.: Pharmac. Journ. 121. 5966.

⁴ Flury F.: Z. Ges. exp. Med. 13. 523 (1921).

⁵ Kharrasch S. M.: A. P. 1589. 599; C. 1926. II. 1692.

⁶ Chem. Fab. v. Heyden: D. R. P. 409. 331; E. P. 244. 746.

⁷ Schmidt H.: A. 421. 207.

⁸ Plimmer, Fry és Ranken: Proc. Roy. Soc. 84. B. 144 (1911).

I. G. Farben.: D. R. P. 226. 688; Schwz. P. 107.537; 107.538; C. 1925. II. 328. D. R. P. 430. 886; 433. 100; C. 1926. II. 1099, 2115.

⁹ Schmidt H.: Pharmac. Ztg. 65. 872 (1921).

Beck M.: Arbb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 34. 318.

¹⁰ I. G. Farben.: E. P. 298. 234; C. 1930. I. 1826.

¹¹ Niyogy S. Ch.: Journ. Indian. Chem. Soc. 5. 285 (1928).

I. G. Farben.: E. P. 309. 184; C. 1930. I. 585; Ö. P. 112. 784; C. 1929. I. 3121.

¹² Pharmac. Ztg. 74. 326. C. 1929. I. 2669.

Hörlein: Med. Chem. Abh. med. chem. Forschungsstätten I. G. Farben 1933. 7.

¹³ Napier E. és Das Gupta.: Indian. Journ. Med. Res. 17. 749 (1930).

Lloyd, Napier E. és Paul S.: Indian. Journ. Med. Res. 16. 1065 (1930).

Boyd T. C. és Roy A.: Indian. Journ. Med. Res. 17. 94 (1930).

GLUCOSE-STIBAMIN,¹ sárgás, vízben neutrális reakcióval oldódó anyag, tropikus betegségeknek és kala-azarnál használják. Stibamin äthylenoxiddal és származékaival, szintúgy alkylenoxidokkal kondenzálva a glucose-stibaminhez hasonló, jó hatású és tartós derivátokat ad.²

p-acetyl-amino-phenyl-stibinsav, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_3\text{H}_2$,³ nátriumsója **STIBENYL** vagy **STIBACETIN** néven ismert; vízben 10 % oldódik, 8–10 szerte kevésbé mérgező, sok oldalú hatással bíró anyag. Trypanosoma okozta infekciónál, kala-azarnál, leishmaniánál, állati naganánál szép eredményeket értek el stibenyl kezeléssel.

p-acetyl-amino-o-klorphenyl-stibinsav, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{SbO}_3\text{H}_2$,⁴ **STIBOSAN**, világosbarna, vízben oldódó por, stibenylnél hathatósabb és mérgezőbb anyag.

Napier 104 kala-azar beteg közül 90-et stibosannal gyógyított meg.⁵ Azonkívül trypanosoma infekciónál, maláriánál, lepránál használják.

p-acetyl-amino-methyl-, methoxy-, és klorphenyl-stibinsavak sóit per oral trypanosoma infekciónál adják.⁶

UREA-STIBAMIN,⁷ Brahmachari szerint a vegyület p-carbamino-phenyl-stibinsav ammonium sója. Vízben oldódó világosbarna por; Kala-azarnál kitűnő hatása van. Kala-azar betegek széruma 2,5 % urea-stibamin oldattal csapadékot ad, ezt a csapadékot használják a betegség kimutatására.⁸

Symm. diphenylcarbamid-4, 4-distibinsav, $[\text{H}_2\text{O}_3\text{SbC}_6\text{H}_4\text{NH}]_2\text{CO}$, vízben oldódó trypanocid hatású anyag.⁹

N-phenylglycinamid-p-stibinsav, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_3\text{H}_2$, **STIBGLYCINAMID**. Brahmachari egér-dourinnénál eredménnyel használta.¹⁰

¹ The Welcom Foundation Ltd.: E. P. 234. 677; C. 1926. I. 2512.

² Farbwerke vorm. Meister, Lucius.: D. R. P. 412. 171; E. P. 226. 686; C. 1925. II. 327–28. I. G. Farben. D. R. P. 430. 886; C. 1926. II. 1099.

³ Schmidt H.: Pharm. Ztg. 65. 872.

Manson—Bahr: Brit. Medical. Journ. 1920. II. 236.

Kuhn P.: Arb. d. Reichsgesundheitsamt 57. 733.

Hugel G.: Compt. rend. Soc. Biol. 99. 1581 (1929).

Foti P. és Javarone N.: La Pediatria vol. 4. Fasc. 29. 1 (1921).

⁴ Chem. Fab. v. Heyden: E. P. 244. 746; C. 1926. II. 1691.

Niyogy S. Ch.: Quarterly Journ. Indian. chem. Soc. 4. 96 (1927).

Dyson M.: Pharm. Journ. 121. 591 (1929).

⁵ Napier L. B.: Indian. Journ. Med. Res. 14. 263 (1927).

Schochaert J.: Compt. rend. Soc. Biol. 99. 654 (1928).

I. G. Farben.: E. P. 311. 784; C. 1929. II. 1590.

Hoffmann W. H.: Arch. f. Schiffs. Tropenhyg. 31. 139 (1928).

⁶ I. G. Farben.: D. R. P. 518. 208; C. 1931. I. 2674.

⁷ Brahmachari U. N.: Indian. Journ. Med. Res. 11. 393; 12. 423 (1925).

Stephenson Th.: Pharmaceutic. Journ. 110. 82 (1923).

Niyogy S. Ch.: Journ. Ind. chem. Soc. 5. 753 (1929).

Ghosh S., Chopra R. és Chatterjee R.: Ind. Journ. Med. Res. 16. 461 (1931).

Gray W., Trevan J., Bainbridge H. és Attwood A. Proc. Roy. Soc. London Ser. B. 108. 54 (1932).

⁸ Hodgson E., Sen R. és Das C.: Indian Journ. Med. Res. 16. 31 (1928).

Shortt H., Graighead A. Smith R. D., Silva H. és Das C.: Indian. Journ. Med. Res. 17. 907 (1930).

⁹ Wellcome Foundation Ltd.: E. P. 357. 860; C. 1932. I. 192.

¹⁰ Brahmachari U. N.: Indian, Journ. Med. Res. 10. 510 (1922).

AMINOSTIBUREA, $C_6H_{11}O_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4SbO \cdot OH \cdot ONH_4$, urea-stibamin és glucose vegyülete, kala-azarnál használják.¹

Aminophenyl-stibinsav diazotálása útján, naphthollal, naphthylamin mono- és diszulfósavval előállított vegyületei többé-kevésbé trypanoxid hatásúak ha a komplexben az antimonon kívül legalább egy amino- és szulfósav maradék van.²

Chinolin-5- és 6-stibinsav; mind két vegyület nátriumsója trypanozoma okozta fertőzésnél hatásos.³

2-oxypyridin -5-stibinsav alkálisói gyengén mérgezők, tartós jó therapeutikumok.⁴

Benzimidazol-stibinsavakat protozoa okozta betegségeknel használják.⁵

Diamino-stibiobenzol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Sb = Sb \cdot C_6H_4NH_2$ o-vegyülete gyenge hatású, glucoseval a m-vegyület vízben oldódó therapeutikum.⁶

3, 3'-diamino-4, 4'-dioxy-stibiobenzol, $[OH \cdot (NH_2)C_6H_3 \cdot Sb]_2$, ephyrinalkohollal előállított oldata tartós, vízben oldható therapeutikum.⁷

Phenylstibin-arsin-oxid, $O \cdot As \cdot C_6H_4 \cdot SbO$ és **phenyl-stibin-arsinsav**, $(C_6H_4AsO_2 \cdot SbO_2 \cdot H_2O \cdot 4H_2O)$, therapeutikumként szerepelnek.⁸

A megfelelő oxiphenyl- és aminophenyl-stibin-arsinsavak spirocheta okozta betegségeknel gyógyhatásúak.⁹

A bizmut úgy elem formájában, mint sóiban értékes fertőtlenítő és chemotherapiiai anyag. Hatásában a higanya emlékeztet, csakhogy kevésbé mérges. Már *Ehrlich* foglalkozott a Bi-organóvegyületekkel és kísérletezése egy használható és hatásos Bi-vegyület előállítására irányult; *Karrer*-rel előállított Bi-vegyületek (R. As = Bi. R összetétellel) kevésbé stabil voltuknál fogva chemotherapiiai szempontból nem alkalmasak. A Bi organóvegyületei közül eddig csak egy talált chemotherapiiai értékesítést. Triphenyl-bizmut *Giemsa*¹⁰ kutatásai alapján, állat kísérletben úgy spirocheta mint nagana-trypanosoma infekciónál gyógyhatással van.

Levaditi szerint a Bi-vegyületek a szervezetben testnedvekkel úgynevezett bizmoxyl képződéshez vezetnek. Ezek a Bi-protein-vegyületek, amelyekben a fém csak gyengén kapcsolódik az organikus komplexhez, a chemotherapiiai hatás okozói legyenek.

Triphenyl bizmut $(C_6H_5)_3Bi$, lipidokban oldódó, szintelen kristályos anyag; 10 %-os olaj szuszpenzióban intramuscular vagy bőrre kenve eredménnyel használják.

¹ Napier E.: Indian. Journ. Med. Res. **16**. 141 (1930).

² Dunning F. és Reid E.: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**. 2869 (1928).

Dunning F. és Macht D.: Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics. **32**. 205. (1930).

³ Morgan G. T. és Cook J. H.: Journ. Chem. Soc. London 1930. 737.

⁴ Binz A. és Rāth C.: E. P. 250. 287; C. 1927. I. 1749.

Dtsch. Gold u. Silber-Scheideanst.: Aust. P. 21. 081; C. 1927. I. 1750.

⁵ I. G. Farbenind.: D. R. P. 510. 437; 511. 738; 513. 026; C. 1931. I. 970.

⁶ Farbwrk. vorm. Meister, Lucius: D. R. P. 413. 381; C. 1925. II. 430.

I. G. Farbe.: D. R. P. 430. 886; C. 1926. II. 1099.

⁷ Farbwrk. vorm. Meister, Lucius: D. R. P. 412. 171; C. 1925. II. 327.

⁸ Chem. Fab. v. Heyden: D. R. P. 397. 151; C. 1924. II. 761.

⁹ I. G. Farbenind.: D. R. P. 567. 274; C. 1933. I. 2979.

¹⁰ Giemsa G.: Z. angew. Chem. **37**. 765 (1924). Dermatolog. Wchschr. **79**. 1567. Med. Klin. **1926**.

Die Organometalle und ihre Bedeutung als Desinfektionsmittel und Chemotherapeutika.

Die Organometalle kann man als Verbindungsglieder zwischen rein anorganischen und organischen Verbindungen betrachten. Mit steigender Kenntnis dieser Art Substanzen, die als Charakteristikum eine direkte Kohlenstoff-Metall-Bindung aufweisen, wurden gewisse Regelmässigkeiten beobachtet die zur Aufstellung der I. Tab. führten.¹ Darstellung und Eigenschaften der Organometalle sind ausführlich in R. Garzuly, Organometalle² besprochen.

In der vorliegenden Abhandlung werden diejenigen metallorganischen Verbindungen charakterisiert die eine chemotherapeutische, desinfektorische oder antiseptische Wirkung zeigen.

Bei der Aufzählung der einzelnen Metalle wird nachstehend die Reihenfolge des periodischen Systems eingehalten.

Die organometallischen Verbindungen von Cu, Ag und Au sind weder auf chemotherapeutische noch auf desinfektorische Eigenschaften untersucht. In der zweiten Gruppe des periodischen Systems sind die Hg-Verbindungen von Bedeutung.

Schrauth und Schöller teilen diese Verbindungen in zwei Gruppen ein und sprechen von halbkomplexen und bikomplexen Verbindungen. In den Ersteren ist das Hg mit einer Wertigkeit organisch abgesättigt, die andere weist ionogene Bindung auf. Diese halbkomplexen Verbindungen wirken nicht ätzend und fällen kein Eiweiss. Die Festigkeit der Bindung der zweiten Valenz an das Hg ist von entscheidendem Einfluss auf die Desinfektionskraft; je mehr Affinität für diese zweite Bindung vom Hg beansprucht wird umso geringer ist die Wirkung dieses Präparates. Im Ammonsulfid hat man ein Mittel in der Hand, die Festigkeit der Metallbindung zu prüfen: je rascher die Zersetzung erfolgt, um so schneller wird die Verbindung auch den zersetzenden Einflüssen der Körpersäfte nachgeben und das Hg aus dem Molekülverband abgespalten werden.

Wird bei den Oxy-mercuri-aryl-Verbindungen die am Hg sitzende OH-Gruppe durch Cl, Br, J, CN oder S-Reste ersetzt, so nimmt die Desinfektionskraft in dem Masse ab, als die Fähigkeit zum Abspalten von Hg-Ionen geringer wird. Die Substituenten des Benzolkernes üben auf die Desinfektionskraft dieser Verbindungen auch eine gewisse Rolle aus. Alle diese Verbindungen zeigen Metallwirkung. Die Vergiftungserscheinungen, wie Stomatitis, Salivation, starke Blutungen führen zu den für Hg-Verbindungen typischen Gefäss- und Herzlähmungen und zum Tode.

Ist das Hg mit beiden Valenzen organisch abgesättigt, so spricht man von bikomplexen Verbindungen. Mit dem Schwinden der Restaffinität ist auch die Desinfektionskraft dieser Verbindungen erloschen. Diese Verbindungen dürfen aber doch nicht für ungiftig gehalten werden. Lipoidlösliche Verbindungen zeigen ein eigenes pharmakodynamisches Verhalten, Mercurotropie genannt, es ist eine Wirkung auf das Zentralnervensystem.

Nach Schöller hängt bei Warmblütern die Giftwirkung der organischen Hg-Verbindungen von dem Verhältniss der Zersetzlichkeit zur Ausscheidungsgeschwindigkeit ab. Unter Zersetzlichkeit wird der Reziprokwert der Stabilität der Komplexbindung verstanden und die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist vom Teilungskoeffizienten Wasser-Lipoid abhängig.

Die Verweildauer der Hg-Verbindungen im Organismus beeinflusst ebenfalls die Wirkung dieser Präparate.

Im Kampfe gegen Spirochäten leisten die Hg-Verbindungen gute Dienste. Ausser dem versucht man die metallorganischen Hg-Verbindungen zur Heilung bei Trypanosomen-Erkrankungen, chronische Malaria, Thyphus, Maltafieber septische Erkrankungen. Als Saatgutbeizen, Pflanzenschutzmittel, Holzkonservierungsmittel und als Bestandteil desinfizierender Seifen und Kohlepräparate finden die Organo-Hg-Verbindungen ebenfalls Verwendung.

Mit den Organo-Verbindungen der III. Gruppe des periodischen Systems wurden bis jetzt keine therapeutischen und desinfektorischen Versuche unternommen.

Hingegen liegen in der IV. Gruppe des Systems mit Zinn- und Blei-Organoverbindungen Arbeiten vor. Krause und Mitarbeiter versuchten solche Verbin-

¹ Garzuly-Janke R.: Journal. f. prakt. chem. N. f. 142. 141 (1935).

² Garzuly R.: Organometalle, Sammlg. chem. u. chem. Techn. Vorträge. 1927.

dungen bei dem experimentellen Mäusecarcinom. Beide Elemente geben sowohl in der aliphatischen als auch in der aromatischen Reihe wohl definierte, beständige Verbindungen. Erwähnt soll werden die Arbeit von Gilman und Gruhitz mit Träthyl-Blei-Salizylat, -Phenylacetat, -p-Toluolsulfonat, -Phosphat; an Ratten und Kaninchen, intravenös und intermusculär injiziert, zeigen diese Verbindungen hohe Toxizität und beträchtliche Affinität zum Nervensystem, was ihre therapeutische Anwendung wahrscheinlich hindert.

Die V. Gruppe des periodischen Systems ist wohl am reichsten an Elementen die chemotherapeutische und desinfektorische Eigenschaften zeigen. In ihrem pharmakologischen Verhalten sind sich die Arsen- und Antimonverbindungen sehr ähnlich, doch ist durch die schwächere Metall-Kohlenstoff-Bindung bei den Antimonpräparaten eine leichtere Spaltbarkeit und grössere Labilität vorhanden.

Die Versuche von Flury mit prim., sec. und tert. aromatischen Stibinabkömmlingen an Hunden und Kaninchen haben nach langer Latenzzeit zu Lähmungen und dann zum Tod geführt. Die aliphatischen Stiboniumverbindungen verursachen, ähnlich den Ammoniumsalzen, Lähmungen der motorischen Nervenendungen; in diesen Verbindungen hat das Antimon seine charakteristischen Eigenschaften verloren. Die grösste Verwendungsmöglichkeit kommt den Stibinsäuren zu. Systematische Versuche haben gezeigt, dass man bei diesen Verbindungen durch geeignete Variierung des organischen Teiles zu Präparaten gelangen kann, die eine gesteigerte Heilwirkung und gleichzeitig eine geringe Toxizität aufweisen. Uhlenhuth und seine Mitarbeiter haben in einer grossen Zahl von Abhandlungen ihre Erfahrungen bei der Verwendung aromatischer Antimonverbindungen bei Trypanosomen- und Spirochäten-Erkrankungen niedergelegt. Heilwirkung mittels Organo-Antimon-Präparaten wird auch bei venerischen Granulom, Leishmaniainfektionen (Hautleishmaniose, Orientbeule, südamerikanische Haut- und Schleimhautleishmaniose, tropische Splenomegalie und Kala-Azar) Helminthenaffektionen, Bilharziosen und bei multipler Sklerose beobachtet.

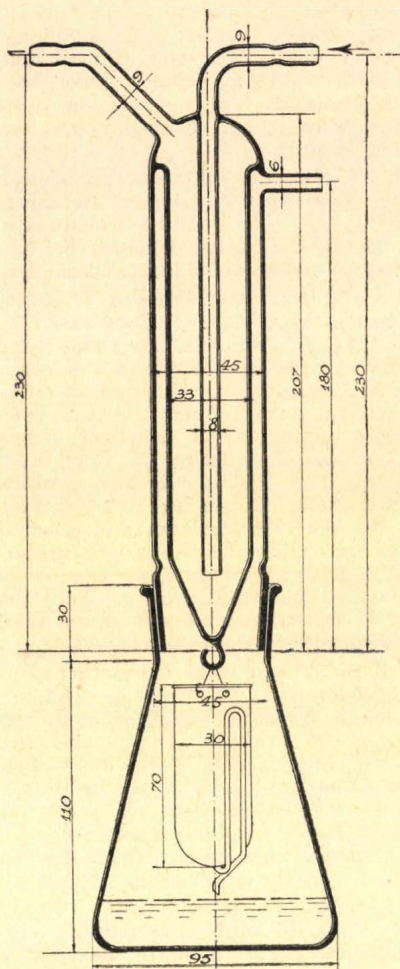
Das Wismut, das schon in elementarer Form ein wertvolles Chemotherapeutikum und Desinfektionsmittel ist, erinnert in vieler Hinsicht an das Quecksilber, ist aber viel weniger giftig. Ehrlich hat schon Versuche unternommen, um therapeutisch brauchbare Wismut-Verbindungen zu erhalten. In gemeinsamer Arbeit mit Karrer dargestellte Verbindungen der allgemeinen Form $RAs=BiR$ sind wegen ihrer geringen Stabilität für chemotherapeutische Versuche wenig geeignet. Von metallorganischen Verbindungen des Wismuts steht bis jetzt nur eine einzige in der chemotherapeutischen Praxis in Verwendung. Das Triphenylwismut ist nach den Untersuchungen von G. Giemsa, bei Lues, Rückfallfieber, Nagana-Trypanosomeninfektion der Versuchstiere von ausgezeichnetem Heileffekt.

Erwähnt seien noch die Arbeiten von Levaditi und seiner Schule, die es wahrscheinlich machten das As, Sb und Bi nicht in ihrer ursprünglich eingeführten Form im Organismus zur Wirkung kommen. Mit gewissen Organextrakten (Leber, Niere) geben diese Elemente Proteinverbindungen, in denen eine sehr lockere Metall-Eiweiss-Bindung anzunehmen ist. Diese Verbindungen, die sich auch im Organismus bilden können, sollen die Träger der chemotherapeutischen Wirkung sein.

Anschliessend die Besprechung der einzelnen Organometall-Verbindungen die als Chemotherapeutika, Saatgutbeizen, Holzkonservierungsmittel etc. Verwendung finden.

Inst. f. biochemische Technologie der Technischen Hochschule, Wien.

R. Garzuly-Janke.



Extraháló készülék.

Sólyom Barna Zoltán-tól.

Érk. 1935. VI. 8.

Az extraháló készülék három részből áll, ú. m. egy Erlenmeyer-féle lombikból, annak szájába köszőrüléssel beillesztett hűtőből és a hűtő horgos végére platinadróttal felakasztott szivornyával ellátott edénykéből. Az extraháló anyagot a szűrőpapírsákba elhelyezve, vattával letakarva, a szivornyával ellátott edényben helyezük el, a hűtőn lévő horogra ráakasztjuk. A lombikot az extraháló folyadékig feltöltjük és a készüléket összeillesztjük. A hűtőben a hűtővizet a nyíljal jelzett irányban keringeltatjuk és a készüléket gőzlapon melegítjük. Ezen extraháló készüléknek előnye, hogy könnyen illó folyadékok esetében, pl. acetonnál, az extraháló anyag öblítése 10 percenként megismétlődik és az extraháló anyag az extraháló folyadék gőzterében lévén elhelyezve, az oldás melegen történik.

A készülékből a gázok a hűtő oldalnyílásán távozhatnak el.

Foszforos pipetta oxigénmeghatározáshoz.

Sólyom Barna Zoltán-tól.

Érk. 1935. VI. 8.

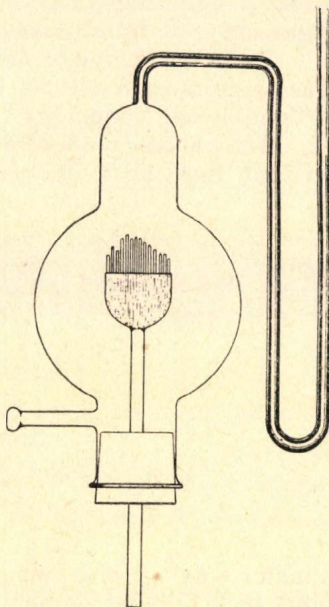
Az eddig használatos foszforos pipetták hátránya — mint általánosan ismeretes — az, hogy oxigénben dús gázkeverék meghatározásánál a foszfor meggyulladhat és ez elég kellemetlen következményekkel jár.

Az általam szerkesztett foszforos pipetta körtealakú, mint az a rajzban látható. A foszfort egy üvegrúdra felforrasztott pohárkába, vékonyabb rudak alakjában helyezük el orgonasípok módjára. A foszforrudakat a pohárkával együtt a pipetta alsó száján át vezetjük be a pipetta belsejébe és egy egyfuratú gumidugó segítségével a pipetta

alsó nyílását lezárjuk oly módon, hogy a pohárka szára azon túl nyúljon. A nyak részén lévő oldalnyíláson át a pipettát a szokásos módon vízzel töltjük meg.

Mielőtt az elemzendő gázt a pipetába bevezetnénk, a foszforrudakat a pohárkával együtt a száránál fogva a lehető legmélyebb állásba húzzuk le. Könnyebb csúszás elérése végett célszerű a szárat glicerinnel megkenni és a pipetta szájában lévő gumidugót, kiesés ellen, lekötéssel biztosítani. Az elemzendő gázt a pipetába áthajtjuk. Foszforos pipettánk ürtartalmát olyan nagyra kell megszabnunk, hogy az áthajtott gázmennyiségnél a foszforpálcikák még teljesen víz alatt legyenek. Ha a gáz a pipetában van, a pohárkában lévő foszforrudakat a pohárka száránál fogva lassan a gáztérbe toljuk, figyelve azt, hogy a foszfor kiálló részei nem kezdenek-e olvadni. Amennyiben olvadást észlelünk, a rudakat ismét víz alá mártjuk.

Ily módon oxigénben dús gázkeverékekből is gyulladás veszélye nélkül távolíthatjuk el az oxigént. Befejezésül a foszfort teljesen a gáztérbe tolva, a gázt a bürettából a pipetába kétszer-háromszor áthajtjuk, az oxigént a keverékből eltávolítjuk.



A Raman effektusról kémiai szempontból.¹

Szarvas Pál-tól.

— Előadott a III. sz. Kémiai Intézet fizikai-kémiai kollokviumán 1935. V. 3-án. —

Érk. 1935. VI. 19.

Közismert jelenség, midőn a szobánk ablakán besüt a napsugár és a porszemecskék csillogva-villogva lebegnek, táncolnak a sugárnyalásban. Ez a *Tyndall-féle tűnemény* már többször állott az érdeklődés középpontjában, pl. mikor Zsigmondy és Siedentopf megalkották ennek alapján az ultramikroszkópot.

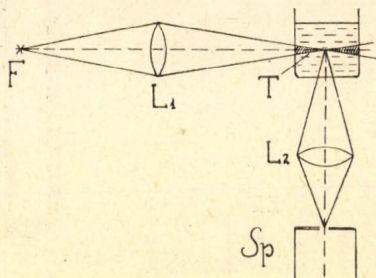
Arra, sajnos nem igen van remény, hogy magukat az atomokat és a molekulában való elhelyezkedésüket mikroszkóp alatt láthassuk; hogy szerkezetükről mégis igen sokat megállapíthatunk, ezt nagy részben a spektroszkópiának köszönhetjük. Míg a látható és az ibolyántúli színképtartományba eső frekvenciák főleg az atomszerkezetre derítenek fényt, a molekulaszervezet kutatásánál az ultravörös színképeknek van nagy jelentőségük. Itt pedig tudvalevőleg elég nagy

¹ Összefoglaló ismertetés K. W. F. Kohlrausch, A. Smekal etc. munkái alapján.

kísérleti nehézségekkel kellett megküzdeni s az eredmények pontossága sem volt mindig kielégítő.

1928 óta azonban az ultravörös spektroszkópai kutatásnak hatalmas segítőtársa akadt: a *Raman effektus*, melynek alapja ugyancsak a Tyndall-féle tűnemény.

Ha valamely fényforrás (F) képét lencse (L_1) segítségével egy átlátszó test (pl. tiszta folyadék) belsejébe vetítjük, akkor oldalról



1. ábra.

tekintve a fénysugár útját megfigyelhetjük az ú. n. „Tyndall-kúp“ (T) alakjában, még akkor is, ha teljesen homogén, lebegő részecskéktől mentes anyagot használunk. A megvilágításra fehér fényt alkalmazva, ennek az oldalra szórt fénynek a színe kissé kékes. Ez régi tapasztalat, melynek okát már Rayleigh megadta, hogy t. i. a szórt sugárzás intenzitása a hullámhossz negyedik hatványával fordítva arányos és így a szórt fényben a rövidebb hullámhosszúságú sugarak fognak dominálni. (Az ég kék színe is ennek köszönhető.) Egyébként a primér fény spektrális összetétele nem változik. Ez a régen ismert Tyndall—Rayleigh-féle fényszóródás jelensége.

Alkalmazzunk azonban primér fény gyanánt monokromatikus fényt, mint azt *C. V. Raman* 1927-ban először tette s az oldalt szórt fényt analizáljuk pl. úgy, hogy egy másik lencse (L_2) segítségével a Tyndall-kúp legvilágosabb pontját spektrográf (Sp) részére vetítjük, akkor igen hosszú ideig (40—100 óráig) tartó expozíció után a lemezt előhíva, azt tapasztaljuk, hogy *a primér frekvencián kívül más vonalak is fellépnek a szórt fény spektrumában, melyeknek száma, helyzete és intenzitása aszerint változik, hogy milyen anyagot alkalmazunk szóró közegként.* Természetesen használhatunk bármely nem folytonos színeképet adó fényforrást (többnyire higanygőz-lámpát alkalmaznak) s ekkor is azt tapasztaljuk, hogy a beeső, primér fény legnagyobb része változatlanul marad a szórt szekundér fényben is és csak kis része változik meg s adja az új eltolódott Raman vonalakat.

A Raman sugárzás intenzitása változik aszerint, amint szilárd kristályon, folyadékon vagy pedig gázalakú testen történik a fényszóródás. *Pringsheim*¹ szerint a *Raman sugárzás intenzitása* kristályokban mintegy fele, folyadékokban 1⁰/₀-a, gázokban pedig csak 1⁰/₀₀-e a klasszikus Rayleigh-féle szórt sugárzásnak. A primér fényt tehát erősen túl kell exponálni, hogy ezek a gyenge vonalak észlelhetők legyenek. Ebben a körülményben található az oka annak, hogy ezen effektus felfedezése ilyen sokáig váratott magára, holott lehetőségét már évekkel ezelőtt megállapították.

Smekal Adolf hallei elméleti fizikus volt az, aki először utalt ezen effektus lehetőségére s ezért sokan Smekal—Raman effektusnak is nevezik e jelenséget (pl. Kohlrausch²). Sőt kvantumelméletét is

¹ Hb. d. Phys. 21. 620 (1929).

² K. W. F. Kohlrausch: Der Smekal—Raman-Effekt (Berlin, 1931).

annyira kidolgozta, hogy ehhez az effektus tényleges felfedezése után sem igen lehetett újat hozzátenni.

A Raman effektus elemi kvantumelmélete.¹

A sugárzás és az anyag közti kölcsönhatás elemi folyamatait legegyszerűbben kvantumelméleti alapon tárgyalhatjuk. Röntgensugarakon 1922-ben észlelte Compton² a róla elnevezett jelenséget, hogy t. i. a különböző anyagokon való szóródás következtében azok lágyabbá válnak, azaz hullámhosszváltozást szenvednek. A kvantumelméleti magyarázata e jelenségnek Compton és Debye szerint a következő: a fénykvantumok és a praktikusán szabadnak tekinthető egyes elektronok ütközésekor a kvantumok energiát és impulzust adnak át az elektronoknak, úgyhogy a szórt sugárzás kvantumjai csökkent energiával és impulzussal rendelkeznek a primér sugárzás kvantumjaihoz képest, vagyis hullámhosszuk megnövekedett. A lehetséges hullámhossznövekedés a szóródási szög függvénye és oly csekély mértékű, hogy a jelenség csak szórt röntgensugarakon észlelhető. Ha a sugárzás szóródása nem szabad elektronokon, hanem atomokon és molekulákon következik be, minthogy ezek aránylag nagy tömegek a beeső kvantumokhoz képest, a kvantumok energiavesztése oly csekély lesz, hogy észlelhető hullámhosszváltozás nem jön létre. Tehát ez esetben a fényszóródás megfelel az ismert Rayleigh-féle szórt sugárzásnak: a beeső s a szórt fény hullámhossza egyenlő.

Figyelembe kell azonban vennünk, hogy a molekulák, melyeken a szóródás végbemegy, mint atomrendszerek, maguk is képesek abszorpcióra, illetve emisszióra. A molekulában ugyanis az atomokat a vegyértékek egymástól bizonyos távolságban egyensúlyi helyzetben tartják s ezen egyensúlyi helyzet körül az atomok rezgéseket végezhetnek, mégpedig nem akármilyen, hanem csak bizonyos *stacionárius frekvenciákkal*, analóg módon, mint az atomokban az elektronok, melyek szintén csak bizonyos stacionárius pályákon keringhetnek az atommag körül. Már most, ha sugárzás ér egy ilyen atomrendszert, az zavart okoz ebben s épúgy gerjesztheti ezt, mint az egyes atomokban az elektronokat s a közben abszorbeált, illetve emittált sugárzás frekvenciáját ugyancsak a Bohr-féle frekvenciafeltétel szabja meg, mely szerint:

$$+ h \nu_i = E_m - E_n$$

ahol E_m és E_n a stacionárius energianívókat jelentik, melyeknek különbségei ezen egyenlet szerint szabják meg a lehetséges ν_i sajátfrekvenciákat. A fényszóródás folyamata tehát úgy jellemezhető, hogy közben abszorpció és emisszió történik, mégpedig olyan energiamennyiségek abszorpciója, illetve emissziója, melyek az illető molekulára (atomrendszerre) jellemzőek.

Legyen az atomrendszer E_m energianívón. Ejtsünk most rá monokromatikus sugárzást, melynek frekvenciája ν_p . A szórt fény frekvenciáját jelöljük ν_s -el s az atomrendszer a szórás után legyen E_n energianívón. Akkor az energia tétele szerint: a beeső kvantum

¹ A. Smekal: Zschr. f. Elektrochem. **36**. 618 (1930).

² Phys. Rev. **21**. 483 (1922).

energiájának és az atomrendszer energiájának összege a szórás előtt, egyenlő kell, hogy legyen a szórt kvantum energiájának és az atomrendszer energiájának összegével a szórás után, azaz:

$$h \nu_p + E_m = h \nu_s + E_n$$

Tehát a szórt fény frekvenciája általában más lesz, mint a primér fényé éspedig, mint látható, a szóró közeg atomrendszerének sajátosságaitól függőleg. Mivel az energianívók különbségei az előbb felírt Bohr-féle frekvenciatétel értelmében megszabják a ν_i sajátfrekvenciákat, ezt a fenti egyenletbe helyettesítve és a Planck-féle állandóval egyszerűsítve lesz:

$$\begin{aligned} \nu_s &= \nu_p - \nu_i \quad . \quad . \quad . \quad 1. \text{ ha } E_m < E_n \\ \text{vagy } \nu_s &= \nu_p + \nu_i \quad . \quad . \quad . \quad 2. \text{ ha } E_m > E_n \end{aligned}$$

(Az atomrendszer és a kvantumok impulzusváltozása nem szolgáltat mérhető effektust s így elhanyagolható. Ennek következménye az is, hogy a primér és a szekundér fény frekvenciakülönbsége a szóródási szögétől független.)

Amint látjuk, a szórt fény frekvenciája additív, illetve szubtraktív módon adódik a primér sugárzás frekvenciájából és a szóróanyag sajátfrekvenciájából. A primér- és a sajátfrekvenciákat kombinálva, kapjuk a szórt frekvenciát, ezért nevezik a szórt sugárzásnak ezt a faját *kombinációs szórásnak*. Mivel a primér és a szekundér fény frekvenciái általában véges értékekkel különböznek, a klasszikus kohérens Rayleigh-szóródással szemben a *kombinációs szórás inkohérens szórt sugárzás* s általában nem létesít interferenciajelenséget.

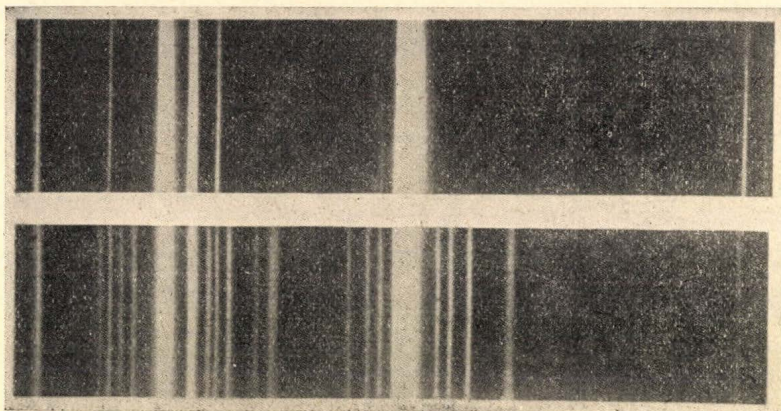
A fluoreszcencia analógiájára 1. esetben, vagyis mikor a Raman vonal a gerjesztővonalától a vörös felé tolódott el, a ν_s -et „Stokes“-féle szórt frekvenciának, 2. esetben, vagyis az ibolya felé eltolódott vonalat „anti-Stokes“ frekvenciának nevezzük. 1. esetben kell, hogy $\nu_p > \nu_i$ legyen s a szóródás energianövekedést jelent: az atomrendszer gerjesztését, úgyhogy a „Stokes“-féle szórás lehetséges már alaptermen levő, nem gerjesztett atomrendszereken. „Anti-Stokes“ frekvenciák esetében ν_p -re nézve nincsen megszorítás, azonban világos, hogy csak gerjesztett atomrendszereknél léphetnek fel, miközben ezek alacsonyabb energianívóra mennek át. A $\nu_p = \nu_i$ mint speciális eset, jelenti a közönséges abszorpciót, illetve emissziót.

Általában tehát kimondható, hogy a fényszóródás atomrendszereken megy végbe. Az első kísérleti bizonyítékot az inkohérens szórt sugárzás lehetőségére a Compton effektus szolgáltatta. Ez a kombinációs szóródásnak egy speciális esete, midőn a ν_i sajátfrekvencia az atomrendszer folytonos Röntgen-abszorpciós-spektruma sajátfrekvenciáinak felel meg. Hogy diszkrét ν_i sajátfrekvenciákkal kapcsolatban is létrejöhet kombinációs szóródás, ezt 1928 februárjában sikerült először kimutatnia Raman-nak Calcuttában.

Az effektus felfedezése.

Ezek a kísérletek mintegy öt évre nyúlnak vissza. 1928-ban Ramanathan, majd rá két évre Krishnan, akik pormentes folyadékok által szórt fény tulajdonságait vizsgálták, főleg polarizáció szempont-

jából, észrevették, hogy ezek az anyagok gyenge fluoreszcenciát mutatnak. Mikor Raman értesült Compton felfedezéséről, hogy t. i. Röntgensugarak elektronokkal való ütközésekor hullámhosszváltozást szenvedhetnek, megerősödött az a régebbi gyanuja, hogy az előbb említett fluoreszcencia tulajdonképpen egy újfajta szekundérsugárzás. Újból felvették a kísérleteket és Krishnannal együtt mintegy 80 különböző folyadékot vizsgáltak meg *a komplementér színszűrők módszerével*. Ez abban állott, hogy a folyadékra egy szűrőn (pl. kékesibolya) keresztül napsugarat ejtettek s a szórt fény útjába az előbbi szűrőnek megfelelő komplementér színű szűrőt tették (pl. megfelelő zöld). Ezen az utóbbi szűrőn tehát csak akkor haladhatott át fény, ha a szórt fényben más hullámhosszak is előfordultak, mint a beeső fényben. S tényleg valamennyi folyadék világosan mutatta ezt a jelenséget. Vizsgáltak ezután kristályokat, gázokat s ez a „ráadás sugárzás“ valamennyinél általánosan mutatkozott.

2. ábra.¹

Ezekből a kvalitatív kísérletekből természetesen bajos volt bármilyen bizonyítékot találni a sugárzás természetére vonatkozólag s hogy csakugyan nem fluoreszcenciáról, hanem egy újfajta szekundérsugárzásról van szó, ez az első kvantitatív kísérletnél bizonyosodott be, mikor ugyanis a folytonos színekű fényforrás helyett monokromatikus, illetve diszkontinuális spektrumot adó fényforrást: Hg-gőz lámpát alkalmaztak s a szórt fényt spektrográffal vizsgálták. Akkor, mint említettem, 40—100 órás expozíció után a lemezen láthatók lettek a primér, gerjesztő Hg vonalakon kívül más vonalak is, melyeknek száma, helyzete és intenzitása a szóróanyag természetétől függ.

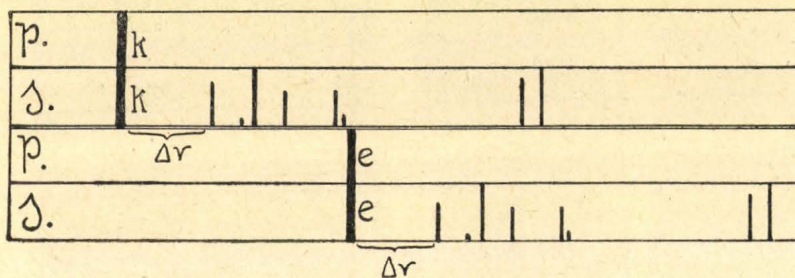
A 2. ábrán láthatunk egy jellegzetes Raman spektrumot. A felső a Hg lámpa, az alsó pedig a széntetraklorid által szórt fény spektruma. A nagyobb intenzitású, erősen túlexponált Hg vonalaktól jobbra és balra látszanak a jóval gyengébb Raman vonalak.

¹ Kohlrausch után, loc. cit. Raman—Krishnan felvétele.

A Raman spektrum szerkezeté.

Nézzük a spektrum szerkezetét. Az előbbi ábrán több gerjesztő vonal is szerepelt. Egyszerűség kedvéért válasszunk ki a Hg lámpa spektrumból egyetlen vonalat, a többit szűrők segítségével tartssuk vissza. Ilyen gerjesztésre alkalmas erős Hg vonal pl. a 4047 Å hullámhosszu ú. n. „k” vonal. Ejítsük ezt az erős ibolya vonalat pl. benzolra s a szórt fényt vezessük spektrográfba. A primér spektrum természetesen egyetlen vonalból fog állni, a szórt spektrumban pedig ezen kívül mintegy nyolc vonal látható.

A 3. ábrán egyszerűség kedvéért csak a jobbra eltolódott vonalakat tüntettem fel. A vonalak hosszával körülbelüli intenzitásukat szokás jelezni. Ha most ezt a kísérletet megismételjük egy másik Hg vonallal, pl. a 4358 Å hullámhosszu „e”-vel, akkor teljesen hasonló spektrumot kapunk, csak eltolódva annyival, mint a „k” és „e” vonalak frekvenciakülönbsége. Tehát a Raman vonalak úgy foghatók fel, mint a primér vonalak eltolódásai s ez az eltolódás, tehát a *primér és a Raman vonal frekvenciáinak különbsége, melyet $\Delta\nu$ -vel szoktak jelölni,*



3. ábra.

teljesen független attól, hogy milyen frekvenciájú gerjesztővonalat alkalmaztunk. Tehát ez a $\Delta\nu$ jellemző az anyagra, melyen a szóródás végbement s nem a Raman vonalak abszolút frekvenciája. Ha most ezeket a $\Delta\nu$ értékeket lemérjük s az előbbi módon felrajzoljuk, akkor kapjuk a tulajdonképeni, az anyagra jellemző Raman spektrumot.

Természetesen, ha több gerjesztővonal szerepel egyidejűleg, mint általában így is szokott lenni, az egyes spektrumok szuperponálódnak s meg kell állapítani, hogy a szekundér spektrum egyes vonalai melyik gerjesztővonalhoz tartoznak. Erre külön módszerek vannak, melyekkel ezt el is lehet érni, ha nem is mindig a legnagyobb könnyűséggel. A több gerjesztővonal alkalmazásának ezzel a hátrányával szemben előnye, hogy a $\Delta\nu$ többször határozható meg, továbbá biztosabban megkapjuk valamennyi Raman vonalat, tekintve, hogy egyes frekvenciák nem minden gerjesztővonalnál lépnek fel egyenlő erősséggel.

Mivel a primér és a szekundér fény inkohérens, a vonalak intenzitása — ceteris paribus — a molekulák számával arányos, tehát lényegében a sűrűséggel s nem mint a klasszikus szóródásnál: a sűrűség-ingadozással. Ezért, mint említettem, a legerősebbek a Raman vonalak a kristályoknál és leggyengébbek a gázoknál.

Smekal elméletével jól és egyszerűen magyarázható a Raman effektus. A primér és a szekundér frekvenciák különbségei, tehát a $\Delta\nu$ értékek felelnek meg a molekulában az atomcsoportok sajátfrekvenciáinak. Itt két esetet különböztettünk meg: 1. a „Stokes“- és 2. az „anti-Stokes“-féle szóródást. Az elsőnél $\nu_s = \nu_p - \nu_i$, a másodiknál pedig $\nu_s = \nu_p + \nu_i$. Ez a két eset nem egyenlő valószínűséggel következik be, mert hiszen az első eset már alaptermen lévő rendszereknél lehetséges, míg a második csak gerjesztett rendszereknél fordulhat elő. Tehát a „Stokes“ és „anti-Stokes“ vonalak intenzitásának viszonyát elsősorban az fogja megszabni, hogy mennyi a molekulák száma nem gerjesztett és gerjesztett állapotban. Ez a viszony a Maxwell—Boltzmann—Einstein eloszlási törvény szerint:

$$r = \frac{N_{E+\Delta E}}{N_E} = \frac{I_{\text{ibolya}}}{I_{\text{vörös}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{h\Delta\nu}{kT}}$$

ahol k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet. Mivel közönséges hőmérsékleten általában túlnyomó a nem gerjesztett állapotban lévő molekulák száma, a „Stokes“, tehát a vörös felé eltolódott vonalak sokkal erősebbek, mint az ibolya felé eltolódott „anti-Stokes“ vonalak. Sőt ez utóbbiak igen gyakran alig lépnek fel észlelhető erősséggel. Pl. a benzol $\Delta\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$ -es vonalára, szobahőmérsékleten $r = 1/120$. A 2. ábrán, a CCl_4 Raman spektrumában jól láthatók az aránylag intenzív „anti-Stokes“ vonalak is, a gerjesztővonalaktól balra. A középső Hg vonalnál különösen szépen látható a „Stokes“ és „anti-Stokes“ vonalak szimmetrikus elhelyezkedése a gerjesztővonal mellett. Ezek a $\Delta\nu$ értékek olyan nagyságrendűek, hogy a távoli ultravörös frekvenciáknak felelnek meg. (3—50 μ hullámhossz, illetve 100—3500 cm^{-1} hullámszám.) Ez az a frekvenciatartomány, melyben az atomok, illetve atomcsoportok a molekulában rezeghetnek. Kémiai szempontból éppen ebben áll a Raman effektus legnagyobb jelentősége, hogy új lehetőséget ad a molekulaszpektrumok meghatározásához.

Ezt már maga Raman azonnal felismerte s első közleményében azt mondja:¹ „Ha a kvantumelmélet nyelvén akarjuk megvilágítani a jelenséget, ezt mondhatjuk: a beeső kvantumot a molekula részben abszorbeálja és a nem abszorbeált maradékot szétszórja, vagyis a beeső és a szórt kvantum különbsége a molekula abszorpcióskvantumának felel meg. A fellépő frekvenciák kimérésével tehát új út nyílik a molekulaszpektrumok kutatásához. És ez az új út sokkal pontosabb eredményeket is szolgáltat, mint egyéb módszerek, mert hiszen az ultravörös frekvenciáknak mintegy áthelyezését teszi lehetővé a közönséges fény rezgésszámának megfelelő tartományba s így ezek kényelmesen s optikai pontossággal mérhetők. De nem teszi fölöslegessé az ultravörös kutatás egyéb módszereit, hanem csak kiegészíti. A különböző anyagok Raman- és ultravörös frekvenciáit összehasonlítva, kitűnik ugyanis, hogy ezek csak részben egyeznek egymással, ellenben előfordulnak az ultravörös frekvenciák közt olyan vonalak is, melyek a Raman spektrumban nem lépnek fel és viszont.

¹ Raman C. V. Indian J. of Phys. 2. 387 (1928).

A Raman spektrum alapján megállapított sajátfrekvenciából a molekulák szerkezetére vonatkozólag sokat megállapíthatunk. Nézzük, hogyan történik ez? Az atomrezgéseknek megfelelő $\Delta\nu$ értékek számát és helyét megszabják a rezgő tömegek, a tömegek között működő erők és az egész rendszer térbeli felépítése. Hogy ezekre vonatkozólag értékesíthessük a Raman effektust, minden vonalról meg kell állapítanunk, hogy a molekula mily speciális sajátságai hozták létre, összes tulajdonságaival együtt. (Rezgésszám, intenzitás, polarizáció, szélesség stb.) Természetesen ezt könnyebb kimondani, mint véghezvinni. A legnagyobb nehézség a számítások alapjául szolgáló molekula-modell általános tulajdonságainak bizonytalansága. A molekula részeit összetartó erőkről ugyanis csak annyit tudunk, hogy a rugalmas erőkhöz hasonlóan a molekulát összetartják, deformációkkal szemben ellenállást fejtenek ki s rezgéseket tesznek lehetővé. Ezen erők irányáról és egyéb tulajdonságaikról azonban jóformán semmi biztosat nem tudunk, közelítő nagyságuktól eltekintve. Például hogy ezek olyan rugalmas erők-e, melynek értéke a nyugalmi helyzetben zérus (Radakovic), vagy pedig ezeken kívül más olyan rugalmas erők is vannak-e jelen, melyek a nyugalmi helyzetben feszültségben vannak (Dennison)? A Raman effektus eredményeinek egyszerű áttekinthetőségével hivatott arra, hogy megmutassa az utat, melyen haladva egy racionális molekulamodellhez juthatunk.

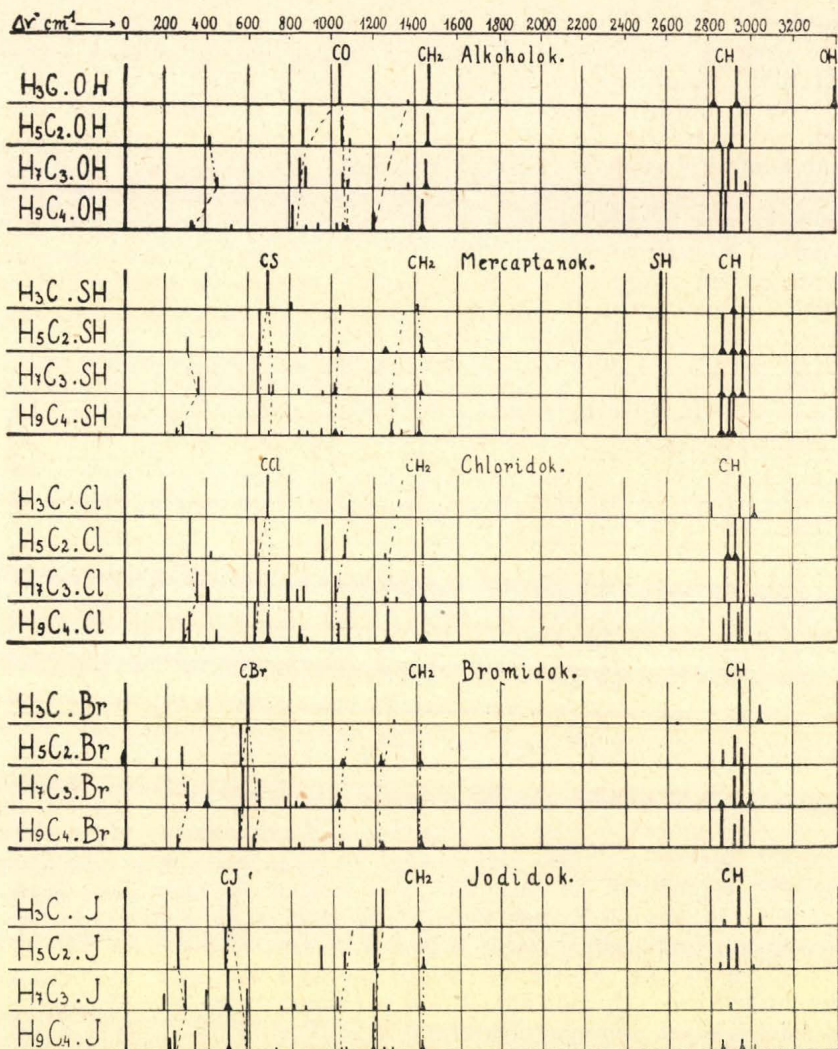
A Raman spektrumokban fellépő törvényszerűségek.

Amint említettem, a tulajdonképeni Raman spektrumot úgy kapjuk, hogy az eltolódásokat, a $\Delta\nu$ értékeket rajzoljuk fel egy skála mentén. Rendesen hullámszámban, cm^{-1} -ben kifejezve. (A körülbelüli intenzitást a vonal hosszával, ha igen erős, az egész vonal vastagságával jelölik. Diffúz vonalakat a vonal talpának vastagításával vagy vonalkázással szokás jelölni.) A különböző vegyületek így feltüntetett Raman spektrumát összehasonlítva, ezekben bizonyos törvényszerűségek állapíthatók meg. Ezek közül az első: *hasonló szerkezetű molekuláknak hasonló típusú Raman spektrumok felelnek meg.*

Ennek megvilágítására a 4. ábrán láthatjuk a metan-sorozat négy első tagjának, alkohol-, mercaptan- és monohalogénszármazékainak Raman spektrumát. Már egyszerű ránézésre is jól látható a hasonlóság az egyes spektrumok közt s tüzetesebben megfigyelve láthatjuk, hogy még apróságokban is milyen pontosan megtalálhatók ugyanazon törvényszerűségek az egyes csoportok között. Például a methyl-származékoknál a 200—500 hullámszám közt nincs vonal, az aethylnél fellép, a propylnál jobbra tolódik el s a butylnál balra. S ez valamennyi csoportnál pontosan bekövetkezik. Vagy pl. a CO, CS, CCl stb. felírású vonal, mely a methylszármazékoknál egy erős vonalból áll, hogyan oszlik ketté a továbbiakban s ennek a bal ága hogyan tolódik el balra a szubsztituens súlyától függőleg. Figyelemre méltó, hogy mennyire állandó a CH₂ felírású vonal helyzete vagy az SH-é. Sőt az első pillantásra rendszertelennek tűnő CH felírású csoport is jobban megfigyelve, kétségtelen analógiákat mutat.

Számos vegyület Raman spektrumának összehasonlításakor kitűnt, hogy bizonyos frekvenciák csak akkor lépnek fel a Raman spektrum-

ban, ha az illető vegyületben bizonyos atomcsoportok szerepelnek: azaz egyes frekvenciák egyes atomcsoportokhoz hozzárendelhetők. Az atomcsoportok ú. n. „belső rezgései” a különböző molekulákban

4. ábra.¹

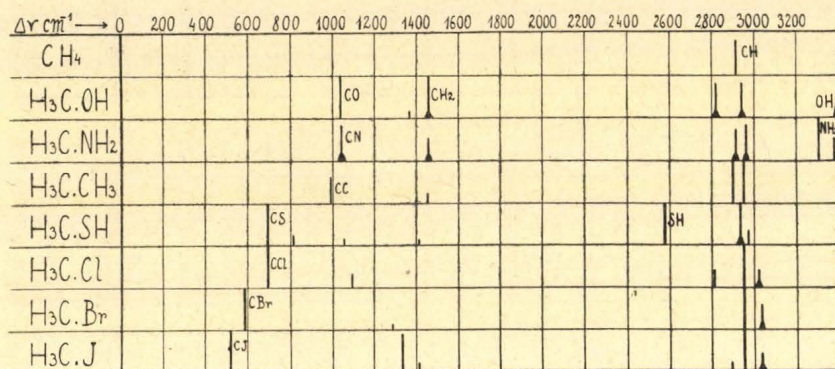
első közelítésben állandóak maradnak, „külső rezgései” pedig a rezgő társ súlyától függenek és pedig a súly növekedésével a kisebb rezgésszámok felé tolódnak el.

Tehát éppen úgy, mint a kémiában, egy atomcsoport gyökként szerepelhet, mely mennyisége és minősége megtartásával léphet át

¹ Kohlrausch után, loc. cit.

egyik vegyületből a másikba, a molekula rezgésében is egy ilyen atomcsoport megtartja az ő mechanikai önállóságát s képes mint egy egység a szomszédos atomok- vagy atomcsoportokkal szemben rezgéseket végezni, ezek az előbb említett „külső rezgések“. A csoport alkatrészei egymáshoz képest szintén végeznek rezgéseket, ezek az illető csoport „belső rezgései“, melyek nagyjából függetlenek a molekula többi részének felépítésétől.

Az 5. ábrán mutatok be néhány példát a fentiek igazolására. Ezek methylszármazékoknak Raman spektrumai. E vegyületekben tehát a methyl csoport rezeghet különböző egy vegyértékű gyökökkel szemben, úgymint OH, NH₂, CH₃, SH, Cl, Br, J. Látható, hogy ha a metán egyik hidrogénatomját egy nehezebb atommal vagy atomcsoporttal helyettesítjük, az 1100 cm⁻¹ hullámszám alatti frekvenciatartományban megjelenik egy többnyire igen erős vonal, melynek helyzete a szubsztituens súlyának növekedésével egyre kisebb frekven-

5. ábra.¹

cia értékek felé tolódik el. Ez a frekvencia tehát úgy fogható fel, mint a methyl csoportnak a szubsztituensekkel szemben való „külső rezgése“. Ezek a „külső rezgéseken“ kívül előfordulnak még „belső rezgések“ is, melyek az OH, NH₂ stb. csoportok tagjainak egymás közti rezgése folytán jönnek létre. Ezek nagyjában megtartják az ő frekvenciatartományukat, mint már a 4. ábrán láttuk. (Az SH különösen állandó.) Az előforduló különbségek konstitutív befolyásokra vezethetők vissza. A molekula többi részeinek befolyása ugyanis csak első közelítésben elhanyagolható.

Egy további érdekes törvényszerűség, hogy az egyes kötési módoknak bizonyos frekvenciatartományok felelnek meg. Erre vonatkozólag is bemutatok néhány példát.

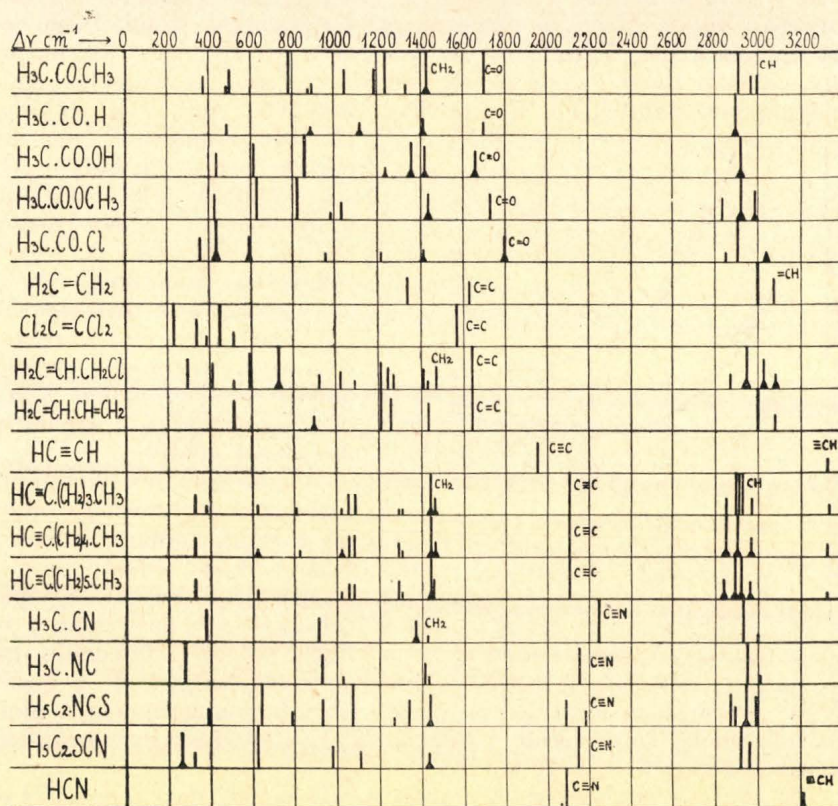
A 6. ábrán láthatók keton, aldehyd, carsbav és észterek Raman spektrumai; valamennyi tartalmazza a carbonyl csoportot, melynek frekvenciája 1700 cm⁻¹ körül van. Aethylen és aethylen-származékok a kétvegyértékkel kapcsolódó szénatomokat: C=C tartalmazzák, ennek a kötésnek a frekvenciája 1600 cm⁻¹ körüli érték.

¹ Kohlrausch után, loc. cit.

Hasonlóképpen acetilen- és ciánvegyületekre, illetve a $C \equiv C$ és a $C \equiv N$ kötésekre jellemzőek a 2100, illetve 2200 cm^{-1} körüli rezgésszám-tartományok.

Ami tehát ezeket a „*vegyértékrezgéseket*“ illeti (l. alább), ezek rezgésszámára nagyjában a következő beosztás áll fenn:

X—H rezgés:	2600—3400 cm^{-1}
X—X	„ kisebb 1200 cm^{-1} -nél,
X=X	„ 1200—1800 cm^{-1}
X≡X	„ 1800—2600 „

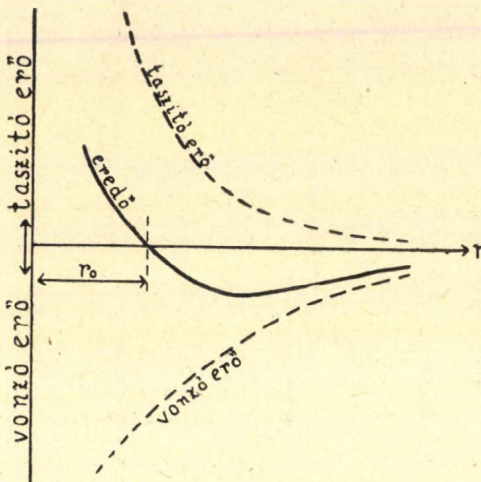
6. ábra.¹

Látható, hogy azok a rezgések, melyekben a legkönnyebb atom, a hidrogénatom is részt vesz, különleges helyzetet foglalnak el. Az ismertetett szabályokat számos, mintegy 500 vegyületen végzett vizsgálat megerősíti s bár nem szigorú törvényről, hanem csak többé-kevésbé kvalitatív természetű szabályokról van szó, ezek nagyon megkönnyítik a tájékozódást a különböző vegyületek Raman-spektrumában.

¹ Kohlrausch után, loc. cit.

A vegyérték erők közelítő kiszámítása.

Azokban a rezgésekben, melyekre egy több atomos molekula képes, természetesen valamennyi atom részt vesz, azonban nagyon különböző mértékben. Láttuk, hogy gyakoriak olyan rezgések, melyek csak a molekula bizonyos részeihez, egyes atomcsoporthoz tartoznak s a molekula egyéb részeinek a befolyása első közelítésben elhanyagolható. Hogyha az ilyen belső rezgések valamely kétatomos csoporthoz tartoznak, akkor ezt az illető csoport „vegyértékrezgésének“ (Valenzschwingung) nevezzük. Robert Mecke adta ezt a találó nevet. Ez az a rezgés, melyet a csoport a két atomot összekötő egyenes irányában végez. Másfajta rezgésre egy pusztán két atomból álló csoport nem is képes. Természetesen a legbiztosabban akkor állíthatjuk, hogy valóban ilyen vegyértékrezgésekről van szó, ha maga az egész molekula két atomból áll. Egyszerűbb esetekben, mikor a molekula



7. ábra.¹

pl. két csoportból van felépítve; $\text{CH}_3 - \text{Cl}$, $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ stb., szintén jól megállapítható, hogy valamely rezgésszám e csoportok vegyértékrezgésének felel meg.

Ezekből a frekvenciákból már most *első közelítésben egyszerű módon számíthatjuk ki az atomokat, illetve atomcsoportokat összetartó rugalmas erőket.*

Legyen egy kétatomos molekula, melyben az m_1 és m_2 tömegű atomok, vonzó és taszító erők hatása alatt r_0 távolságban vannak egymástól. Úgy a vonzó, mint a taszító erőnek csökkennie kell az r távolsággal, de a taszító

erőnek gyorsabban, mint a vonzónak, mert hiszen különben a molekula szétesnék. Tehát, mint r -nek a függvényét kb. így ábrázolhatjuk ezt a két erőt (l. a 7. ábrát).

E két erő eredője egy bizonyos r_0 -nál metszi az r tengelyt s ott a két erő egyensúlyt tart egymással. Ha ezt az r_0 távolságot csökkentjük, taszítóerő lép fel, ha növeljük, vonzóerő, melyek arra törekszenek, hogy a két atomot ismét r_0 távolságra vigyék egymástól. Tehát az r_0 távolság körül a két atom rezgést végezhet. Végtelen kis amplitudók esetén feltehetjük, hogy a fellépő erők arányosak az x elon-gációval: $P = f \cdot x$. Akkor a mechanika szerint a frekvencia:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \dots \dots \dots 1.$$

ahol μ az ú. n. redukált tömeg:

¹ A. Dadiou—K. W. F. Kohlrausch: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 63. 269 (1930).

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

1.-ből $f = 4\pi^2\omega^2\mu$, ha a frekvenciát sec^{-1} és a tömeget g-ban fejezzük ki, ha pedig a rezgésszám helyett hullámszámot: cm^{-1} -et használunk és a tömeget atomsúlyegységekben fejezzük ki, akkor osztva a Loschmidt-féle számmal (N) és szorozva a fénysebesség négyzetével (c^2):

$$f = C \cdot \omega^2\mu \quad \text{ahol } C = \frac{4\pi^2c^2}{N} = 5,863 \cdot 10^{-2}$$

Az amplitudót pedig megkapjuk, ha meggondoljuk, hogy a rendszer rezgési energiájának egyenlőnek kell lennie az őt létrehozó $h\omega$ energiakvantummal, azaz

$$\frac{\mu}{2} (2\pi\omega a)^2 = h\omega$$

$$\text{ebből } a = C' \sqrt{\frac{1}{\mu\omega}} \quad \text{ahol } C' = \sqrt{\frac{hN}{2\pi^2c}} = 8,187 \cdot 10^{-8}$$

Mivel pedig a rugalmas erő 0-tól ($x=0$ esetére) $f \cdot a$ -ig ($x=a$) lineárisan változik, a rezgés tartama alatt fellépő közepes rugalmas erő:

$$K = \frac{f \cdot a}{2} = \frac{1}{2} CC' \sqrt{\mu\omega^3} = 24,0 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\mu\omega^3} \text{ dyn}$$

Az amplitudók kb. 0,1 Å körül ingadoznak.

Ezeket a rugalmas erőértékeket kiszámítva a következő számokat kapjuk néhány kötésre:¹

	K	
Cl—Cl	1,32 · 10 ⁻⁴	Dyn
C—C	2,05	" "
H—J	2,52	" "
H—Br	2,94	" "
H—H	4,55	" "
C=C	3,88	" "
O=O	4,14	" "
C=O	4,49	" "
C≡C	6,32	" "
C≡N	6,17	" "

Láthatjuk, hogy ha nem is áll fenn szigorú arányosság a kötés többszörössége és a fellépő rugalmas erők között, mégis nagyjában a kémiai kötés egyszerű voltára, illetve többszörösségére jellemzőek ezek a számok, amennyiben értékük egyszerű kötésekre 2,2, kettős kötésekre 4,2, hármas kötésekre pedig 6,3 körül ingadozik, azaz közelítőleg úgy aránylik egymáshoz, mint 1:2:3. Közelfekvő volt tehát az a gondolat, hogy ezek a K értékek első közelítésben az atomokat összetartó vegyértékerőknek kvantitatív mértékéül tekint-

¹ Kohlrausch után, loc. cit.

hetők. S ezek a K értékek nemcsak ugyanazon atompárnál tevődnek össze additív módon a kötés többszörösségének megfelelőleg, hanem mint Kohlrausch megfigyelte, a különböző atomokhoz „*atomos kötőerő-komponensek*“ rendelhetők hozzá, melyekből additív módon tevődik össze az illető atomok közti K érték. Tehát ha pl. az X atomhoz, mint ránézve jellemző érték, hozzárendelhető K_x , Y -hoz pedig K_y , akkor az $X-Y$ molekulában fellépő K értéket a kettő összeadásával nyerjük: $K_{xy} = K_x + K_y$.

1. táblázat.¹

Atom	$K_x \cdot 10^4$	$X.Y$	$K_{szám.}$	$K_{talált}$	$X.Y$	$K_{szám.}$	$K_{talált}$
H	2,8	HJ	2,8	2,5	CJ	0,9	1,1
O	1,5	HBr	3,0	2,9	CBr	1,1	1,2
N	1,4	HS	3,2	3,1	CS	1,3	1,4
C	0,9	HCl	3,5	3,5	CCl	1,6	1,5
Cl	0,7	HC	3,7	3,6	CC	1,8	2,1
S	0,4	HN	4,2	4,5	CN	2,3	2,2
Br	0,2	HO	4,3	4,6	CO	2,4	2,3
J	elhanyag.	HH	5,6	4,6	Cl. Cl	1,4	1,3

Az 1. táblázatban fel van tüntetve néhány atomnak hozzárendelt atomos kötőerőkomponens értéke s néhány kötésre a számított és észlelt K értékek, melyek jó megegyezést mutatnak, a H—H molekula kivételével. Természetesen itt csak durva, első közelítésről van szó, mert hiszen a $\Delta\nu$ értékek nem egészen függetlenek a molekula többi részének felépítésétől s ezeket a konstitutív befolyásokat mind pontosan tekintetbe venni már jóval komplikáltabb feladat. A disszociációs energiát is meg lehet határozni közelítőleg, de ehhez szükséges a rezgés anharmonicitásának ismerete is ultravörös spektroszkópiai mérésekből s ezek az értékek csak kezdetleges önkényes feltevések alapján számíthatók és így meglehetősen bizonytalanok, miért is erre nem térek ki részletesen.

Speciális problémák.

Jól felhasználható a Raman effektus speciális kémiai, főleg szerkezeti problémák tanulmányozására. Például kettős, illetve többszörös kötések előfordulása, mint láttuk, egyszerűen felismerhető az illető vegyület Raman-spektrumában. Izomériák, tautomer alakok létezésére, sőt az elektrolites disszociációra vonatkozólag is értékes felvilágosításokat kaphatunk. Néhány ilyen speciális példát kívánok röviden ismertetni.

Elsőnek itt a *benzol problémája*. A benzol Raman spektroszkópiai szempontból is a leggyakrabban vizsgált anyagok közé tartozik. Ügyszólván minden kutató, aki Raman spektrumokkal foglalkozik, felvette a benzol Raman spektrumát. Többben helium gerjesztéssel is dolgoztak. A benzol Raman spektruma nagyjában a következő 9 vonalból áll: $\Delta\nu = 605, 849, 991, 1178, 1584, 1605, 2947, 3047, 3060 \text{ cm}^{-1}$. Ezen frekvenciák közül a 849 és a 2947-es vonalakra jellemző, hogy

¹ Kohlrausch után, loc. cit.

ezek a szubsztituált benzolban nem lépnek fel, hacsak maga a szubsztituens nem hoz egy vonalat erre a helyre, ami megtörténhetik pl. a 2947-es vonallal, ha a szubsztituens egy methyl- vagy methylen-csoportot tartalmaz, mert mint láttuk, az alifás C—H kötésnek megfelelő frekvenciák ebbe a tartományba esnek. Ez a tény, hogy a benzol Raman spektrumában fellép egy alifás C—H kötésnek megfelelő vonal, mely a szubsztituált benzolban eltűnik, feltűnő volt s Dadiou és Kohlrausch¹ beható vizsgálat alá vették. Kimutatták, hogy még a leggondosabban tisztított benzolnál is fellép ez a vonal, tehát valami szennyezésnek sem tulajdonítható. Magyarázataára tehát kétféle lehet feltennünk: vagy hogy az egyik H atom gyengébben (mintegy alifás módon) van kötve, mint a többi öt s ez adná a 2947-es frekvenciát, mikor is érthető, hogy ez szubsztituáltatik elsőnek s a klórbenzolban pl. már nem lép fel ez a vonal. Azonban a benzol egész kémiai viselkedése alapján nem valószínű a benzolnak ilyen aszimmetriája. Vagy pedig azt kell feltennünk (Radakovic), hogy ez a 2947-es frekvencia éppen a benzol szimmetriájának köszönhető s eltűnik, mihelyt a szimmetriát szubsztitúcióval megzavarjuk. S hogy ez a vonal megegyezik az alifás C—H vonallal, az nem egyéb pusztán véletlennél. Dadiou és Kohlrausch ki is mutatták, hogy ez a nézet első közelítésben kvantitativ is helytálló. Ami a benzol többi frekvenciáit illeti, ezek a monoderivátumokban is megmaradnak, legfeljebb a szubsztituensből függőleg kissé eltolódott értékkel.

Kétszeres szubsztitúciónál ortho állás esetén a 991-es vonal eltűnik és 1026-nál lép fel egy igen erős vonal, mely magánál a benzolnál nem fordul elő, de derivátumaira jellemző. *Meta* állásnál a 991-es vonal erős, 1026 gyenge, *para* helyzetben pedig úgy 1026, mint 991 eltűnik. A *para* derivátumok egyébként is érdekesen viselkednek: jóval kevesebb vonalat adnak, — ez még érthető, mert a szubsztituensek távol lévén egymástól, nem rezeghetnek egymással szemben — azonban magának a szubsztituensnek a vonalait is erősen befolyásolja, hogy *para* helyzetben vannak, ami eléggé érthetetlen. *Háromszoros szubsztitúciónál* az 1178 és a 605 vonal hiányzik.

Látható tehát, hogy a benzolgyűrű Raman spektrumára nézve mérvadó, hogy helyettesítés történt-e vagy sem, ha igen, akkor az egy-kettő-háromszoros, illetve kétszeres esetében o, m vagy p—e. Hogy a helyettesítő gyök maga mi, ez a *színképtípusra nézve mindegy*. A speciális befolyás csak kisebb frekvenciaeltolódásokban nyilvánul, ezeknek törvényszerűsége pedig még ezidő szerint áttekinthetetlen. Az egyes frekvenciákat természetesen itt a benzol spektrumában is megpróbálták a különböző atomok különböző rezgéseihez hozzárendelni, erre nézve azonban a vélemények még eléggé eltérők, úgyhogy biztos eredmény nincsen.

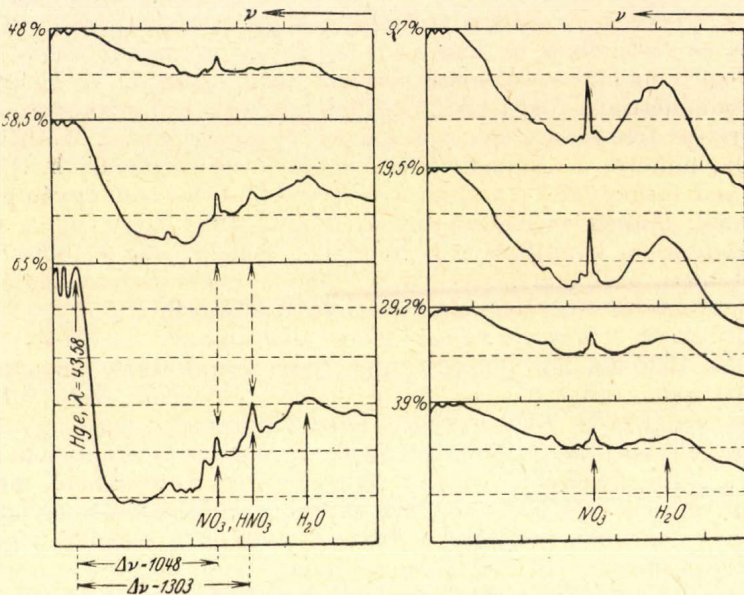
Mint érdekességet, meg kell említenem *Kettering—Shutts—Andrews*² kísérletét, akik *mechanikus modelleket* állítottak elő acélgolyókból és ezeket összekötő rúgókból többek között a benzolmolekulára is és ezek lehetséges rezgéseit tanulmányozták oly módon,

¹ Pl. Monatshefte f. Chem. 53—54. 282 (1929).

² Phys. Rev. 36. 531 (1930).

hogy ismert frekvenciával rezgésbe hozták a rendszert. A frekvenciát változtatva, ha az megegyezett a rendszer saját frekvenciájával, rezonancia lépett fel s a hozzátartozó rezgésalakot stroboszkópos megfigyeléssel állapították meg. Érdekes, hogy éppen a Kekulé modellnek a sajátfrekvenciái teljesen hasonló típusú spektrumot adnak, mint a benzol Raman spektruma, sőt tűrhető kvantitatív megegyezés is van a számított és a kísérleti eredmények között, ez pedig nem valószínű, hogy pusztán véletlen lenne.

Éppen ezeknek a ma már klasszikusnak mondható kísérleteknek nyomán újabban nagy érdeklődés mutatkozik az ilyen mechanikus modellek iránt és egyre-másra jelennek meg a dolgozatok egyrészt



8. ábra.

elméleti térről a különböző modellek lehetséges frekvenciáinak kiszámításáról, másrészt kísérleti térről, amennyiben ezeket a modelleket összeállítva megfelelő gerjesztő berendezéssel rezgésbe hozzák s a rezonancia fellépésekor megállapítják a rezgésszámot és alakot, ma már többnyire fotografikus úton. (Kohlrusch-ék is most kezdtek a Phys. Zschr.-ben egy ilyen sorozatot.²) Természetesen az ilyen kísérleteknek nagyon szemléletes voltuknál fogva nagy meggyőző erejük van.

Az elektrolites disszociációnak a Raman spektrumban való megnyilvánulására is szeretnék példát említeni. Egyes erős savaknál megfigyelték, hogy a disszociáció folytán keletkező ionok hatása a Raman spektrumban új vonalak fellépésében nyilvánul. Ezt nemcsak kvalitatíve sikerült megfigyelni, hanem az adatokból még kvantitatív következtetéseket is lehet vonni a disszociáció fokára vonatkozólag.

² Trenkler: Phys. Zschr. 36. 162 (1935).

Többen vizsgálták a salétromsavat ilyen szempontból. Elsők közt *Carelli—Pringsheim—Rosen*,¹ később *Schaefer—Matossi—Aderhold*,² *Woodward*,³ *Dadieu—Jele—Kohlrausch*⁴ stb. A 65⁰/_o-os HNO₃ vonalai a következők: 635, 686, 949, 1047, 1302, 1625, 1668 cm⁻¹ és még három bizonytalan vonal. Ezek közül az 1047-es az ú. n. nitrát vonal, mely minden nitrátban fellép akár kristályos, akár oldott állapotban, tehát a NO₃ csoport belső rezgéseként fogható fel. Hogyha a salétromsavat fokozatosan hígítjuk, Raman spektruma megváltozik. Egyrészt fellép egy erős folytonos alap, de ettől eltekintve is az egyes vonalak relatív intenzitása nagyban változik. Az egyes szerzők adatai a vonalak intenzitásának változásáról eléggé különbözőek, abban azonban valamennyien megegyeznek, hogy az előbb említett 1047-es nitrát vonal intenzitása a fokozatos hígításnál először nő, majd további hígítások ismét csökken.

A 8. ábrán láthatunk néhány fotométergörbét *Rao*-tól,⁵ melyek a különböző hígítású HNO₃-ra vonatkoznak. Az ábrák bal felső sarkában látjuk a gerjesztő Hg vonalat. Ennek a magassága jelzi a lemez teljes feketedését. A Raman vonalak által előidézett feketedés tehát annál nagyobb, minél közelebb van ehhez a nivóhoz. Természetesen ez nem jelenti közvetlenül magának a vonalnak az intenzitását, mert hogy ezt megkapjuk, helyesbíteniünk kell a különösen nagyobb hígításoknál fellépő erős folytonos alapot. Annyit azonban kvalitatíve közvetlenül is kiolvashatunk e görbékéből, hogy míg a HNO₃-al jelzett vonal intenzitása a hígításnál állandóan csökken, a H₂O sávé pedig növekszik, az NO₃ jelzésű vonal intenzitása kezdetben nő, majd erősebb hígításnál ismét csökken, mivel itt a disszociáció növekedése már nem képes ellensúlyozni a koncentrációcsökkenést.

Ami a kvantitatív értékeket illeti, összehasonlítva a vezetőképességéből számított relatív disszociációfokokat a Raman effektusból számítottal, kis eltérés adódik, amelynek oka a Raman vonalak intenzitás-meghatározási bizonytalanságán kívül *Rao* szerint az egyéb módszerek számításainak alapvető bizonytalansága is.

*Woodward*⁶ *kénsavval* végzett hasonló kísérleteket, melyekből inkább csak kvalitatíve lehet következtetni fokozatos hígításnál a HSO₄⁻ ion, majd nagyobb hígításnál a SO₄⁼ ion fellépésére.

Az izomériák közül különösen a *cis-trans izoméria* érdekes Raman spektroszkópiai szempontból, mert várható, hogy legalább részben feleletet fog adni azokra a kérdésekre, melyek a molekula térbeli felépítése és a rezgésalakok közti összefüggésre vonatkoznak.

A 9. ábrán mutatok be néhány egyszerű példát. A dichlor-, dibromaethylen, stilben *cis* és *trans* alakjainak Raman spektrumát. (A stilben spektrumából a benzolmaghoz tartozó jól ismert frekvenciák ki vannak hagyva.) Világosan látható, hogy a *trans forma* spektruma lényegesen szegényebb vonalakban, mint a *cis* alak.

¹ Zschr. f. Phys. 51. 511 (1928).

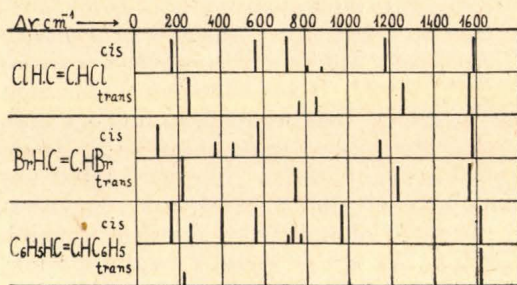
² Zschr. f. Phys. 65. 289 (1930).

³ Nature 126. 58 (1930).

⁴ Wien. Ber. 140. (1931).

⁵ Proc. Roy. Soc. Lond. 127. 279 (1930), Kohlrausch után.

⁶ Phys Zschr. 32. 212 (1931).

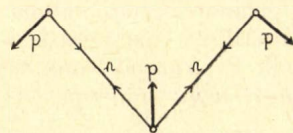
9. ábra.¹

ugyanis nagy szerepük van az ú. n. „deformációs rezgéseknek”. A vegyértékrezgésekkel szemben, melyek a vegyértékerők „rúgóit” veszik igénybe, a *deformációs rezgések* a vegyértékek által bezárt szöveget tartó erők „rúgóit” lazítják, illetve feszítik.

A 10. ábrán látható egy egyszerű eset (ν = vegyértékrezgések, d = deformációs rezgések). Itt pedig még ilyen kérdések felett is nagy viták vannak, hogy valamely rezgésszám vegyérték- vagy deformációs rezgésnek felel-e meg?

Érdekes eredményre jutott *Siva Rao*⁴ az oxálsav vizsgálatánál. Kristályos és oldott állapotban vette fel az oxálsav Raman spektrumát. (Megolvasztott állapotban is szándékában van, de eddig még nem sikerült, mert heves gázfejlődés közben bomlik és a buborékok miatt fellépő Tyndall szórás elfedi a Raman vonalakat.) A talált rezgésszámok legnagyobb részét jól hozzárendelhetők a molekula külső és belső rezgéseire. Talált azonban két vonalat, 1650 és 1750 cm^{-1} -nél, melyek nem származhatnak máshonnan, mint a $\text{C}=\text{O}$ csoporttól. Az oxálsavról még eddig nem észlelték, hogy a két carbonyl csoportja különbözőképpen viselkednék. Ebben az esetben azonban csak egy frekvencia várható 1650 körüli értékkel, mint az a zsírsavaknál így is van. Közül egy táblázatot, melyben fel van tüntetve a zsírsavak $\text{C}=\text{O}$ frekvenciája, mely 1650 körül ingadozik, míg az esterek, aldehidek és ketonok 1700 cm^{-1} feletti értékeket adnak. Mivel az oxálsavnál mind a két frekvencia előfordul, ez arra mutat, hogy az oxálsav két COOH csoportjában lévő $\text{C}=\text{O}$ kötés nem viselkedik egyenlően.

Meg kell még említenem, hogy *rotációs frekvenciák* is fellépnek a Raman spektrumban. Ezeknek a felvétele azonban már jóval nagyobb kísérleti technikát igényel, részben mert igen közel esnek a gerjesztő primér vonalhoz, mely túlexpozíciója és kiszélesedett volta miatt elfedi azokat, továbbá éppen a gázoknál, ahol ilyen rotációsfrekvenciákról szó lehet,



10. ábra.

¹ Kohlrausch: Z. f. Elektrochem. 40. 434 (1934).

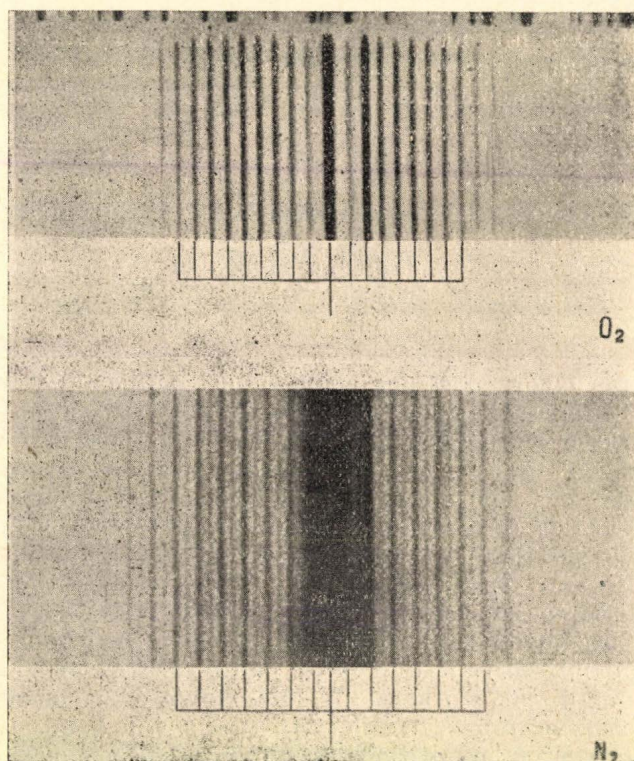
² Hb. d. Radiologie Bd. VI. 2. 316. old. (1934).

³ Cis-trans isom., I. még pl. Paulsen: Z. f. phys. Chem. B. 28. 123 (1935).

⁴ Z. f. Phys. 94. 536 (1935).

mint láttuk, az effektus intenzitása nagy mértékben csökken a molekulák számának csökkenése miatt, míg a Tyndall szóródás intenzitása itt nagyobb. Úgyhogy aránylag kevés ilyen felvétel van, mely a rotációs frekvenciákra vonatkozik.

Különösen szépek *Rasetti* felvételei a N_2 és O_2 rotációs Raman spektrumáról, melyeket a 11. ábrán láthatunk. Az O_2 -nél a primér vonal intenzitását azzal a fogással sikerült ennyire csökkenteni, hogy a felvevő spektrográf csövét Hg gőzzel telítette, mely abszorbeálta a Hg frekvenciát. A rotációs frekvenciák egyelőre még inkább fizikai szempontból érdekesek.



11. ábra.¹

A Raman vonalaknak frekvenciájukon és intenzitásukon kívül egyéb tulajdonságaikkal is foglalkoznak, úgymint *polarizációs viszonyaikkal, szélességükkel*, továbbá a *primér vonalak aszimmetrikus kiszélesedésével*, mely nem magyarázható kizárólag a túlexpozícióval. Ezeknek jelenleg szintén még inkább csak fizikai szempontból van jelentőségük. Kis mértékben *befolyásolják a Raman vonalakat még a halmazállapotváltozás, hőmérséklet*, oldott állapotban valószínűleg a

¹ Z. f. Phys. 61. 598 (1930).

szolvatáció; elegyek Raman frekvenciái is kisebb eltolódásokat mutatnak. Ezeknek törvényszerűsége is még ezidőszertint áttekinthetetlen.

A dolgozatok egymásután jelennek meg és az első évek rendszertelen vizsgálatai után most már egyre szisztematikusabbak. Az elv: egyszerű összetételű molekulákból kiindulva, fokozatosan vizsgálni az összetettebb, bonyolultabb molekulákat. Jelenleg már több atomos molekulák spektrumát is sikerül a felállított modellek alapján elég jó közelítéssel kiszámítani s így a Raman spektroszkópia nagyban hozzájárul ahhoz, hogy a bonyolultabb molekulák szerkezetét is a valóság-nak megfelelően ismerhessük meg.

Über den Raman-Effekt, von chemischen Standpunkte.

Zusammenfassender Bericht über das Wesen, elementare Quantentheorie und Verwendbarkeit des Raman-Effektes zur chemischen Konstitutionsforschung. Nach Arbeiten von K. W. F. Kohlrausch, A. Smekal etc.

Paul Szarvas.

A sütőtök festékei: „cucurbiten“ és „cucurbitaxanthin“.

Tuzson Pál-tól.

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1935. VI. 26.

Gyakran tapasztalhatjuk, hogy egyes kutatók a természetben sok helyen előforduló egyazon vegyületet, többé-kevésbé tiszta állapotban kinyerve azt, más néven írják le. A carotinoidok vizsgálatának százéves története is sok példát nyújt erre. A carotint ($C_{40}H_{56}$) Wackenroder 1831-ben sárgarépából (*Daucus carota*) állította elő, de még a tapasztalati képlet helyes megállapítása is csak sokkal később sikerült.¹ Közben néha még azt is kétségbevonták, hogy szénhidrogénről van szó és pl. Husemann szerint (1861) $C_{18}H_{24}O$ volna az összetétele. Még nehezebben sikerült annak a felismerése, hogy a később mind több növényben megtalált festék azonos a sárgarépa carotinjával és csak Willstätter megállapítása² tette feleslegessé a sok külön elnevezést, mint pl. erythrophyll (*Ch. Bougarel*), chrysophyll (*E. Schunck*), xanthocarotin (*H. Molisch*), etiolin (*N. Pringsheim*).

A carotinoidok autoxidációs hajlamán kívül a természetes anyagok nehezebb tisztíthatósága hasonló zavarnak az oka. Nem mindig egyszerű feladat a rendszerint keverten előforduló polyenek szétválasztása, ami tökéletesen csak az *M. Tswett* chromatografikus adszorpciójával szokott sikerülni.

Így történt meg négy év előtt, hogy *H. Suginome* és *K. Ueno*³ is bevezetett két új nevet az irodalomba: „cucurbiten“ és „cucurbitaxanthin“. A sütőtök (*Cucurbita maxima* Duch.) terméséből vonták ki a festékeket és az elsőt mint a carotin, az utóbbit mint a xanthophyll,

¹ *R. Willstätter—W. Mieg*: Über die gelben Begleiter des Chlorophylls. Ann. d. Chem. 355, 1 (1907).

² *R. Willstätter—A. Stoll*: Untersuchungen über Chlorophyll (1913), 232. o.

³ Bull. chem. Soc. Japan, 6, 221 (1931).

más néven lutein ($C_{40}H_{56}O_2$) új izomerjét írták le. A chromatografiával végzett ellenőrzés azonban ezt a két nevet is feleslegessé tette.

A polyen-szénhidrogén esetében az adhatott okot a félreértésre, hogy a japán szerzők a cucurbitent répa-carotinnal hasonlították össze, amelyben az inaktív β -izomer mellett tekintélyes mennyiségű (10—20%) α -vegyület is van. A sütőtök carotinja pedig majdnem teljesen az előbbiből áll és a készítmény a forgatóképesség alapján legfeljebb 2% α -t tartalmaz, amit a benzines oldatból égetett mézsen⁴ végrehajtott adszorpciós analízis is igazolt. Sem a hangyasavval végzett, a rendestől állítólag eltérő színreakció, sem az autoxidációval szemben tanúsított nagyobb ellenállás nem bizonyult helytállóknak. A szilárd készítmény oxigénfelvétele a kristályok felületével lévén arányos, különbség mindenestre mutatkozhatott akkor, ha a két összehasonlított carotin nem egyforma nagy kristályokból állt.

A „cucurbitaxanthin“ Suginome és Ueno szerint eltér a luteintól (xanthophyll) főleg olvadáspont és forgatás tekintetében. A kellően tisztított festéknél azonban semmi ilyen eltérést nem találtam. A xanthophyll-rész egyébként nemcsak luteinból áll, hanem az oxigénben gazdagabb violaxanthin ($C_{40}H_{56}O_4$) is előfordul benne.⁵ E két polyen elválasztása kristályosítással nehéz és e körülmény magyarázza meg az olvadáspontok eltérését.

Kísérleti rész.

A külső zöld héjtől és a magháztól megtisztított és megdarált tököket kilónként 5—10 g K_2CO_3 -al alaposan eldörzsöltem, hogy a szabad savaknak a polyenekre gyakorolt káros hatását kiküszöböljem. Víztelenítés céljából alkoholba került a pép (összesen 50 kg). A carotinoidek nem oldódnak ki. Az alaposan kiperéselt és 40°-on szárított anyagból a festékek kioldása finomra való őrlés után (5,8 kg) 8 liter éterrel való áztatással történt. A leszűrt kivonatot 1—2 napon át elszappanosítottam tömény metanolos kálilúggal, nitrogén alatt. Kimosás után az oldat tisztasági foka oly nagy volt, hogy bepárlás közben a carotin kristályosodni kezdett. A másfél literre besűrített éteres oldatot 2 liter petroléterrel elegyítve, 4 ízben 8—900 cm³ 90%-os methylalkohollal átráztam, amiben az oxigéntartalmú pigmentek jól oldódnak és így a carotintól elválaszthatók („Entmischung“).

Az így elkülönített két festékoldat koloriméteresen mérve 1,0 g carotint, illetve 0,95 g xanthophyll-keveréket tartalmazott (utóbbit egészében luteinre számítva).

Carotin. A CS_2 + alkoholos kristályosítás és benzol + metanolos átkristályosítás után kinyert carotin súlya 0,90 g, kevés túalakú szintelen anyaggal szennyezve. Az anyalúg szénkénes spektruma tiszta β -carotint mutat (520, 485,5 $\mu\mu$). A kristályos készítmény további tisztítása benzines oldatból kalciumhidroxidon való adszorpcióval történt. A β -carotinnak megfelelő széles narancsvörös csík alatt az α -izomer halványabb kis gyűrűjét lehetett megfigyelni. Ebből kristá-

⁴ P. Karrer—O. Walker: Helv. chim. Acta 16, 641 (1933).

⁵ R. Kuhn—A. Winterstein: Ber. d. d. chem. Ges. 64, 326 (1931).

lyosítással (benzol + methanol) egy kevés, α -izomerben gazdag carotint készítettem, melynek forgatása benzolban a következő:

$$[\alpha]_c^{20} = + (100 \times 0,04^0) : (1 \times 0,017) = + 235^0 (\pm 25^0/0).$$

Adszorpciós maximumok CS_2 -ben: 511, 479 $\mu\mu$.

A β -carotin jellegzetes romboederes kristályai (CS_2 + alkoholból) 182–183°-on olvadtak. Keverékolvadáspont (paprika-carotinnal) ugyanaz. Abszorpciós maximumok CS_2 -ben: 520, 486 $\mu\mu$. Analízis:

3,546 mg anyag: 11,611 mg CO_2 , 3,330 mg H_2O .

$C_{40}H_{56}$. Számított: 89,48% C és 10,52% H.

Talált: 89,30% C és 10,51% H.

Polyen-alkoholok: a 90°-os alkoholból éterbe átvitt és szárított oldat lepárlásánál sötétvörös, kenőcsös anyag maradt vissza. Kevés kloroformban felvéve, sok petroléter hatására, apró kristályokban vált ki a nyers xanthophyll-keverék, mely a koloriméteresen mért festék 80°-át képviselte. Methyalkoholban való fracionálásnál kitűnt, hogy legalább két kristályosítható polyen-alkoholról van szó.

I.: 105 mg Spektrum (CS_2): 504, 472,3 $\mu\mu$. 25°-os HCl-el: erős kék reakció.

II.: 92 mg Spektrum (CS_2): 505, 473 $\mu\mu$. 25°-os HCl-el: világoskék.

III.: 33 mg Spektrum (CS_2): 508, 473 $\mu\mu$. 25°-os HCl-el: gyenge színeződés.

Anyalúg: Spektrum (CS_2): 508, 475 $\mu\mu$.

A három frakció szénkéneges oldatát kalciumkarbonát-oszlopon adszorbeáltatva, mindegyikük két részre bomlott: egy felső barnás-sárga és egy alatta kialakuló narancs-sárga gyűrűre. A felül megtapadt festék mennyisége legtöbb volt az első frakcióban, a többiben fokozatosan kevesebb.

Lutein. Az alsó csíkokat eluálás (methanolos éterrel) után együtt dolgoztam fel. Methanolból többször átkristályosítva, 78 mg-ot lehetett kinyerni. Mikroszkóp alatt a szokásos hosszúkás prizmák, fecskéfark-alakú bevágásokkal, színük sárga, keresztelési helyeken vörös. Sósavval éteres oldatban nem színeződik a készítmény. Olvadáspont: 193° (korr.). Csalánból készült luteinnel együtt chromatografálva, elválást nem lehetett látni: a két festék tehát chromatografikusan is azonos.

Az abszorpciós színekép súlypontja CS_2 -ben: 508, 475,5 $\mu\mu$.

Analízis:

2,982 mg anyag: 9,212 mg CO_2 , 2,700 mg H_2O .

$C_{40}H_{56}O_2$. Számított: 84,45% C és 9,92% H.

Talált: 84,25% C és 10,13% H.

$$[\alpha]_c^{20} = + (100 \times 0,18^0) : (1 \times 0,124) = + 145^0 (CHCl_3).$$

Violaxanthin. A barnás-sárga felső zóna methanolból kristályosított festéke nem csillog, mikroszkóp alatt pedig hajlott, kévékké csoportosuló sárga tűkből áll. A sósavreakció erős. Olvadáspont: 198–199° (korr.).

Abszorpciós színekép CS_2 -ben 500,5, 469 $\mu\mu$. Analízis:

3,025 mg anyag: 8,839 mg CO_2 , 2,670 mg H_2O .

$C_{40}H_{56}O_4$. Számított: 79,93% C és 9,40% H.

Talált: 79,69% C és 9,87% H.

$$[\alpha]_c^{20} = + (100 \times 0,08^0) : (1 \times 0,208) = + 38^0 (CHCl_3).$$

Zusammenfassung.

Die von *Suginome* und *Ueno* aus dem Fleisch des Riesen Kürbisses (*Cucurbita maxima* Duch.) isolierten Farbstoffe Cucurbiten und Cucurbitaxanthin haben sich in Wege der chromatographischen Adsorptionsanalyse als β -Carotin ($C_{40}H_{56}$), bzw. Lutein (Xanthophyll: $C_{40}H_{56}O_2$) erwiesen. Die neuen Benennungen sind demnach entbehrlich. Der Riesen Kürbis enthält etwas Violaxanthin ($C_{40}H_{56}O_4$). Vergl. den, in deutscher Sprache veröffentlichten Aufsatz: *L. Zechmeister* und *P. Tuzson*, Ber. d. d. chem. Ges. 67, 824 (1934).

P. Tuzson.

Egy új, lycopin-spektrumú polyen-festék.

vitéz Cholnoky László-tól.

— A pécsi egyetemi chemiai intézetben készült dolgozat. —

A természetben előforduló polyen-typusok praeparativ felkutatására irányuló kísérleteink alkalmával azt találtuk,¹ hogy a *Solanum dulcamara* (édes-keserű csucsor) érett terméséből előállított nyers lycopin csak többszöri átkristályosítással tisztítható meg. A paradicsomból (*Lycopersicum esculentum*), vagy erdei szulákból (*Tamus communis*) nyert, hasonló nyers termék legtöbbször már egy-két kristályosítás után éles és állandó olvadáspontot (172°) mutat, spektruma nem változik és összetétele a $C_{40}H_{56}$ képletnek felel meg. Ezzel ellentétben a *Solanum dulcamara* festékének olvadáspontja, hosszas tisztítás után is, néhány fokkal alacsonyabb marad. A helyes olvadáspont és összetétel csak akkor érhető el, ha az egymás után következő, sorozatos kristályosítást úgy irányítjuk, hogy az anyag nagy része (kb. a fele) az anyalúgban elmaradjon; az így véghezvitt tisztítás azonban már nem egyszerű kristályosítás, hanem frakcionálás.

Már ekkor felvetődött az a gondolat, hogy a bogyóban előforduló lycopint (mint főfestéket) kis mennyiségben egy másik lycopin-spektrumú, de vele nem azonos mellékfesték kísérheti. Ezt a feltevést bizonyítani látszott az a tény, hogy már a nyers-termék is jellegzetesen éles lycopin-spektrumot mutatott, de belőle tiszta lycopin mégis csak az előbb vázolt hosszadalmas módon, nagy veszteség árán volt kinyerhető.

Ezelőtt pár évvel a feltételezett új festék elkülönítése nem sikerült. Nem ismertünk ugyanis olyan finom módszert, amely egész közeli rokon-szerkezettel bíró anyagok elválasztására alkalmas lett volna. Azóta ezt a nehézséget teljes sikerrel megoldotta a *Tswett*-féle frakcionált adsorptiónak praeparativ méreteken való alkalmazása. Most tehát időszerűvé vált a *Solanum*-ban előforduló mellékfesték vizsgálata és előállítása. A feladat annál is inkább érdekesnek látszott, mert lycopinnal azonos spektrumú más polyen előfordulása eddig nem volt ismeretes.

Mivel friss dróg nem állott rendelkezésre, az 1930-ban *Solanum*-ból előállított nyers készítményt vettem alá frakcionált adsorptiónak, benzolos oldatban, $Ca(OH)_2$ -on. A benzollal való bőséges „utánmosás”-nál a chromatogrammon, a lycopin felett, ezzel teljesen azonos színű, élesen elhatárolt új festék-réteg képződött. A festék-

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 63, 787. (1930.)

rétegek szélességi aránya 25:1, a lycopin javára. Spektrumaik benzinenben: az új festéke I 502 II 471 III 443, a lycopiné I 503 II 472 III 443 $\mu\mu$. Az adsorbensen megtapadt festékeket szétválasztva, methanolos benzollal eluáltam s az alkohol kimosása és a benzolos oldat megszáritása után, az adsorptiót még kétszer megismételtem. A harmadik műveletnél már mindkét festék teljesen egységesnek bizonyult: külön rétegződés bőséges „utánmosás“ mellett sem volt észlelhető. Forró benzol-methanolból való kristályosításnál a két festék között lényeges különbség alig mutatkozik; mindkettő négy-szöges, lilás árnyalatú hasábokban válik ki. A lycopin kristályai talán hosszúkásabbak az új festékénél. Oldékonysága sem különbözik lényegesen a lycopinétól. „Entmischung“-nál a benzines rétegbe vándorol. Éteres oldata tömény sósavval nem színeződik. Olvadáspontja a lycopinnal szemben (172⁰) alacsonyabb (151⁰). A két anyag keverékének olvadáspontja erős depressiót ad. Spektrumaik (a mérések rács-spektroszkópon történtek):

	<i>Lycopin:</i>	<i>Új festék:</i>
szénkénegben	I 547 II 507 III 473	I 547 II 506 III 473
benzolban	I 522 II 487 III 452	I 521 II 486 III 455
hexanban	I 503 II 472 III 443	I 502 II 471 III 442
alkoholban	I 503 II 471 III 443	I 502 II 470 III 441

Mint az optikai súlypontok mutatják, az új festék chromoforjának teljesen egyezőnek kell lennie a lycopinével. Hogy a festék mégsem azonos vele, azt bizonyítja a tőle különböző alacsony olvadáspont és főleg az a körülmény, hogy paradicsom-, Tamus-, vagy Solanum-lycopinnal összekeverve, az utóbbiaktól frakcionált adsorptiókor, a chromatogrammon élesen határolt rétegben elválik.

Részben az irodalmi adatokra támaszkodva, a Solanumban előforduló két, azonos spektrumú anyag szerkezete a következőkben található magyarázatot:

1. Molekulája a lycopinnal szemben rejtett hydroxylt tartalmaz. A természetben több olyan vegyület-család ismeretes, melyben az egyes tagok chromoforja (tehát a spektruma is) azonos; ilyenek pl. a β -carotin, zeaxanthin, kryptoxanthin. E feltevés jól összeegyeztethető az eddig ismert tulajdonságokkal: a lycopinál nagyobb adsorptió affinitás, „Entmischung“-nál való viselkedés stb. Végül arra is magyarázatot adna, hogy miért kellett régebben a nyers festéket, más drogokból nyert lycopinnal szemben, olyan hosszadalmas módon tisztítani, amíg végül oxigénmentesnek bizonyult a készítmény.

2. Cis-trans isoméria (lásd bixin és crocetin).²

3. A conjugált kettős-kötésrendszerrel közvetlenül össze nem függő, telítetlen kétés csekély eltolódása a lycopin-molecula analog részéhez viszonyítva.

E lehetőségek közül csak újabb kísérletek útján lehet majd a tényleg fennállót kiválasztani.

² R. Kuhn u. A. Winterstein, Ber. d. d. chem. Ges. 66, 209 (1933), 67, 344 (1934). P. Karrer, A. Helfenstein, R. Widmer u. Th. B. van Itallie, Helv. chim. Acta 12, 741 (1929).

Zusammenfassung.

Ein neuer Polyeen-Farbstoff mit Lycopin-Spektrum.

Die reifen Früchte des *Solanum dulcamara* enthalten neben dem Hauptfarbstoff Lycopin, kleinere Mengen eines krystallisierbaren Nebenfarbstoffs, der in allen untersuchten Lösungsmitteln die optischen Schwerpunkte des Lycopins zeigt, jedoch davon deutlich verschieden ist. Schmelzpunkt 151° (statt 172°); Mischschmelzpunkt viel tiefer. In deutscher Sprache ist eine kurze Notiz erschienen: L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, *Naturwissenschaften* **23**, 407 (1935).

L. v. Cholnoky.

Aluminiumoxid előállítása bauxitból.

Pap Jenő-től.

(Folytatás.)

A kapott szuszpenziót egy 325 cm^3 belső térfogatú ólombélésű autoklávba öntöttem* és 180°C -ra hevítve egy óráig tartottam ezen a hőmérsékleten. Hevítés után az autoklávot vízzel lehűtöttem, kinyitottam, majd a kivált csapadékot leszűrtem és kiforralt, desztillált vízzel kimostam. Az oldatot s a szilárd részt külön-külön megelemeztem. A kapott eredményeket az I. táblázatban foglaltam össze.

I. Táblázat.

Bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződés vastartalmú aluminiumszulfát oldatból. 180°C -on. 1 óra alatt.

Kísérlet-szám	Oldathoz adott $\text{cc. NH}_4(\text{OH})$ ($\text{fs} = 0.906$) cm^3	1 Al_2O_3 -ra eső szabad SO_3 mol-okban a redukció és az NH_3 hozzáadás után	Al_2O_3 kiválás az összes $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ -ában	Fe_2O_3 kiválás az összes $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ -ában	Az oldhatatlan rész Fe_2O_3 tartalma. Kivált $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$
1.	9.5	2.34	62.0	0.66	0.13
2.	17.3	2.06	85.4	2.8	0.41
3.	26.5	1.72	98.0	6.6	0.89
4.	43.2	1.11	99.4	44.2	5.65

Az oldat SiO_2 és TiO_2 tartalmának változását a táblázatban nem tüntettem fel. A TiO_2 és SiO_2 ugyanis minden esetben a bázisos ammoniumaluminiumszulfáttal együtt csaknem teljesen (80–100%-ig) kiváltott. A táblázat adataiból látható, hogy az 1., 2., és 3. kísérleteknél a kivált bázisos só vastartalma az oldat vastartalmához viszonyítva jelentős mértékben csökkent.

A vasban legszegényebb bázisos sót az 1. kísérletnél kaptam, de az alacsony Al_2O_3 kiválás miatt ezt az eredményt (99%-os vastalanítás) a vastalanítás mértékének elbírálása szempontjából nem vehettem figyelembe. A 2. és 3. kísérleteknél az aluminiumszulfát elbomlása már majdnem teljes (85.4–98.0%). Ekkor azonban a kivált rész vastartalma is az aluminiumoxid megengedett vastartalmánál jóval magasabb, de a vastalanítás mérve így is jelentős, hisz az összes vasnak csak 2.8–6.6%-a került a csapadékba.

* Az autoklávban ekkor kb. $100\text{--}120 \text{ cm}^3$ levegő is került, amely utólag a vas egy részét oxidálta volna, azért az autoklávba mindig egy kevés (0.4 g.) hidrazinszulfátot tettem, hogy ez az esetleg oxidált vasat ismét redukálja.

A vastalanítás e mértékéből valószínűnek látszik, hogy alacsonyabb vastartalmú oldatból kiváló bázisos ammoniumaluminiumszulfát vastartalma a technikailag megengedett határ alá csökkenhet. Ebben az esetben az elválasztásnak gyakorlati lehetősége lenne. A következőkben ezért részletesen megvizsgáltam a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződési viszonyait.

2. Az Al_2O_3 leválasztása bázisos ammoniumaluminiumszulfát alakjában.

a) Amonióval részlegesen közömbösített aluminiumszulfát oldat termikus hidrolízise.

1. Az ammonia mennyiségének befolyása: A bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződéséhez szükséges NH_3 mennyiség megállapítására már az I. táblázat ad némi felvilágosítást. Egy mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ elbontásához $\text{Al}(\text{OH})_3$ képződés esetében 6 mol. NH_3 szükséges. Bázisos só képződésénél ferroszulfát jelenlétében, ha a ferroszulfát nagyobb mérvű bomlását el akarjuk kerülni, max. félannyi, tehát 3 mol. NH_3 -t lehet adni. Viszont 1·88 mol. NH_3 hozzáadás esetén az Al_2O_3 kiválás 180 C°-on 85·4% volt (lásd 2. kísérlet.), tehát, ha nagymértékű Al_2O_3 kiválást akarunk elérni, szükséges, a közömbös aluminiumszulfátnál 1 mol. Al_2O_3 -ra legalább kb. 2 mol. NH_3 -t adni.

A kísérleteket a következőképen végeztem: 20 g Al_2O_3 -t tartalmazó $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -ot (123·2 g.) 100 cm³ forró vízben feloldottam és a még forró oldathoz (lehűtésnél az aluminiumszulfát ismét kikristályosodna) erős keverés közben kísérletenként változó mennyiségű cc. NH_4OH -t adtam. Természetesen ily körülmények között a hozzáöntésnél az ammonia egy részének elpárolgását nem lehetett elkerülni. Az így elpárolgó NH_3 az egyes kísérleteknél az összes NH_3 -nak 9·4—10·6%-t tette ki. Az NH_4OH hozzáadása után az oldatot autoklávba öntöttem és 120 vagy 180 C°-ra melegítettem. Utána a kivált bázisos ammoniumaluminiumszulfátot leszűrtem, forró vízzel kimostam, 110 C°-on megszáritottam és lemértem, a szüredéket pedig megelemeztem. Ezeket az adatokat adja meg a II. táblázat.

II. Táblázat.

Ammonia hatása a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésére.

Kísérleti idő 2 óra,

Oldat összetétel a kísérlet elején: 123·2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 100 cm³ H_2O .

Kísérlet száma	Egy mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -ra adott NH_3 g aequivalensben	Kísérleti hőmérséklet C°	Al_2O_3 kiválás az összes Al_2O_3 %-ában	Oldat összetétel a kísérlet végén g/100 g oldat		
				$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2SO_4
5.	3·0	120	94·6	1·72	13·0	3·92
6.	2·5	"	82·0	5·69	10·6	3·99
7.	2·0	"	67·4	11·78	8·4	2·83
8.	3·0	180	99·2	0·25	13·1	4·78
9.	2·5	"	96·7	1·02	10·4	6·77
10.	2·0	"	87·7	4·05	8·4	7·63

A tiszta aluminiumszulfáttal végzett kísérletek tehát az I. táblázat adataiból levont következtetéseket minden tekintetben igazolták.

2. A hőmérséklet hatását a bázisos sók képződésére a III. táblázat mutatja.

III. Táblázat.

A hőmérséklet hatása a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésére.

Kísérleti idő 2 óra.

Oldat összetétel a kísérlet elején: $123.3 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} + 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Kísérlet száma	Egy mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -ra adott NH_3 g aequivalensben	Kísérleti hőmérséklet $^\circ\text{C}$	Al_2O_3 kiválás az összes Al_2O_3 %-ában	Oldat összetétele a kísérlet végén g pro 100 g oldat		
				$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2SO_4
5.	3.0	120	94.6	1.72	13.0	3.92
11.	"	140	97.1	0.92	13.0	4.39
12.	"	160	98.0	0.63	13.0	4.55
8.	"	180	99.2	0.25	13.1	4.78
6.	2.5	120	82.0	5.69	10.6	3.99
13.	"	140	90.7	3.00	10.5	5.61
14.	"	160	95.9	1.34	10.4	6.61
9.	"	180	96.7	1.02	10.4	6.77

Tehát a hőmérséklet növelésével a bázisos aluminiumszulfát kiválás erősen nő, ennek következtében természetesen az oldat kénsvartartalma nő, aluminiumszulfát tartalma pedig csökken.

3. *Hevítés időtartalmának befolyása.* Kísérleteket végeztem továbbá a bázisos sók kiválási sebességének meghatározására is, és pedig a vizsgált legalacsonyabb hőmérsékleten, 120°C -on. Magasabb hőmérsékleten u. i. részben a kiválás gyorsul, részben pedig a felhevítéshez és lehűtéshez több idő szükséges. Ez esetben tehát az idő meghatározása kevésbé pontos lett volna. Kísérleteim körülményei között 100°C — 120°C -ra felmelegítés kb. 3 percig, a lehűtés pedig kb. 1 percig tartott. Egy mol. Al_2O_3 -ra 2.5 mol. NH_3 -t vettem. Az eredményt a IV. táblázat foglalja össze.

IV. Táblázat.

Bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződési sebessége 120°C -on.

Oldat összetétel kísérlet elején:

$123.2 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} + 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 34.5 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ (fs = 0.906)

Kísérlet száma	Kísérleti idő órákban	Al_2O_3 kiválás az összes Al_2O_3 %-ában	Oldat összetétel a kísérlet végén g/100 g oldat			
			$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2SO_4
15.	1/2	56.3	12.44	0.30	10.9	—
16.	1	72.4	8.55	—	10.7	2.28
6.	2	82.0	5.69	—	10.6	3.99
17.	4	86.6	4.29	—	10.5	5.29

Az egyensúlyi helyzet tehát 2 óra alatt már majdnem beáll. Minthogy pedig a kiválási sebesség 120 C⁰-on a legkisebb, *feltehető, hogy magasabb hőmérsékleten a kétórás kísérletek oldatösszetételei közelítőleg az egyensúlyi koncentrációkat mutatják.*

4. *A kivált só összetétele.* Megvizsgáltam a kivált bázisos só összetételét is. Több kísérletből kapott átlagminta elemzési adatai azt mutatják, hogy a kivált termék összetétele nem felel meg teljesen a *Zaleski* által megadott képletnek, hanem legjobban a következő képlettel fejezhető ki: $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SO}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. A termék összetétele ugyanis a következő volt:

	kapott bázisos só átlagmintájának összetétele %-ban	a 15. sz. kísérlet (140 C ⁰ , 2'5 NH ₃) csapadékának össze- tétele %-ban	$6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ képlet alapján számított összetétel %-ban
Al ₂ O ₃	34.80	34.90	34.77
SO ₃	41.22	41.45	40.91
NH ₃	3.88	3.97	3.87
H ₂ O	20.10	19.68	20.45

b) *Aluminiumszulfát és vasszulfát-oldat együttes hidrolizisének vizsgálata.*

A ferroszulfát befolyásának megvizsgálására a 13. sz. kísérlet körülményeinek betartása mellett (123.2 g. Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O, 100 cm³ H₂O, egy mol. Al₂O₃-ra 2.5 mol. NH₃, 140 C⁰, 2 óra) az oldathoz az ammoniumhidroxid hozzáadása előtt különböző mennyiségű szilárd FeSO₄ · 7H₂O-t adtam. A Fe⁺⁺⁺ nyomok redukálására pár csepp Na₂S₂O₄ oldatot, az autoklávban lévő levegő-oxigén lekötésére pedig 0.4 g. hidrazinszulfátot tettem az oldathoz. A kísérleti eredményeket az V. táblázat mutatja.

V. Táblázat.

FeSO₄ befolyása a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésére.

Kísérleti idő 2 óra. Hőmérséklet 140 C⁰.

Oldat összetétel a kísérlet elején:

123.2 g Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O + 100 cm³ H₂O + 34.5 cm³ (NH₄)OH (fs = 0.906)

Kísérlet száma	Eredeti oldat vastartalma		Al ₂ O ₃ kiválás az összes Al ₂ O ₃ %-ában	Fe ₂ O ₃ kiválás az összes Fe ₂ O ₃ %-ában	A csapadék Fe ₂ O ₃ tartalma Al ₂ O ₃ = 100
	Fe ₂ SO ₄ g/100 g oldat	Fe ₂ O ₃ -ban Al ₂ O ₃ -ra vonat- koztatott %-ban			
13.	—	—	90.7	—	—
18.	0.15	1	89.2	5.0	0.056
19.	0.74	5	89.4	4.5	0.25
20.	1.46	10	90.1	5.8	0.64
21.	6.61	50	88.9	3.1	1.70

Az eredményekből kitűnik, hogy 1. *ferroszulfát hozzáadása az aluminiumszulfát termikus bomlását nem befolyásolja*, 2. *az oldhatatlan rész vastartalma az oldott vas koncentrációjával közel*

arányos. (Nagyobb eltérést csupán a legtöbb vasat tartalmazó oldat mutat, amikor aránylag kevesebb vas váltott ki.)

Vizsgálat tárgyává tettem még a vaskiválás és a hőmérséklet kérdésének összefüggését is. Ezért a 20. kísérlet körülményei között (10% Fe_2O_3 és egy mol. Al_2O_3 -ra 2.5 mol. NH_3) kísérleteket végeztem 120–180 $^\circ\text{C}$ -on a vastalanítás mértékének meghatározására. Az eredményeket a VI. táblázat adja meg.

VI. Táblázat.

A hőmérséklet és a vaskiválás közötti összefüggés a bázisos ammonium-aluminiumsulfát képződésénél. Kísérleti idő 2 óra.

Oldatösszetétel a kísérlet elején:

123.2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} + 34.5 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH} + 6.95 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Kísérlet száma	Kísérleti hőmérséklet $^\circ\text{C}$ -ban	Kivált Al_2O_3 az összes Al_2O_3 %-ában	Kivált Fe_2O_3 az összes Fe_2O_3 %-ában	Az oldhatatlan rész Fe_2O_3 tartalma $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$
22.	120	79.6	5.3	0.67
20.	140	90.1	5.8	0.64
23.	160	95.2	5.9	0.62
24.	180	96.7	5.2	0.54

Tehát a kísérletek azon meglepő eredményt mutatják, hogy a vaskiválás az alumíniumkiválással ellentétben a hőmérséklet emelésével nem emelkedik, így magasabb hőmérsékleten alacsonyabb vastartalmu bázisos alumíniumsó állítható elő.

Mi okozhatja az alumínium és a vas viselkedése között ezt az éles különbséget? Erre igyekszem a következőkben feleletet adni.

Mint hogy a hidrolízisnél kiváló bázisos alumínium- és vassulfátok koncentrált savakban oldódnak, mindkét reakció reverzibilis. Mint az I. rész 3. fejezetében láttuk, az Al^{+++} kiválás sebessége a reakció folyamán gyorsan csökken, egyrészt az Al^{+++} koncentráció csökkenése, másrészt a H^+ koncentráció növekedése miatt. Más a helyzet a ferrosulfát hidrolízisének sok alumíniumsulfát jelenlétében. A vaskiválás u. i. aránylag csekély (kb. 5% az összes Fe^{++} -nek), másfelől pedig a víztartalmú alumíniumsó kiválással az oldat össz-mennyisége csökken, így a vas koncentráció a kísérlet alatt lényegesen nem változik, tehát állandónak vehető. Azonos hőmérsékleten a vaskiválás sebessége tehát csak a H^+ koncentrációtól függ és pedig a H^+ koncentráció emelkedésével erősen csökkenő irányú.

E körülmény magyarázza meg a Fe^{++} -nek az Al^{+++} -tól eltérő viselkedését. Magasabb hőmérsékleten nő ugyan a vas hidrolízis-sebessége, azonban ugyanakkor az Al^{+++} kiválási sebessége is gyorsul, ez pedig a H^+ koncentráció gyors emelkedését okozza. A két ellenkező hatás közül a kísérlet adatai szerint a H^+ hatása valamivel erősebb. Így a vaskiválás a hőmérséklet emelkedésével csökkenő tendenciát mutat.

Az eddigi kísérletek, bár nagymérvű vastalanítást adtak, technikai szempontból mégsem teljesen kielégítők, hisz a termék vastar-

talma (Fe_2O_3) csak abban az esetben csökkent a gyakorlatban megengedett $0.1^0\%$ alá, ha az eredeti oldatban a vastartalom Al_2O_3 -ra vonatkoztatva $2^0\%$ -nál nem több. Pedig a legtöbb számításba vehető nyersanyag, de különösen a Magyarországon lelhető bauxitok ennél lényegesen több vasat tartalmaznak (pl. a vasszegény bauxit is kb. $10^0\%$ Fe_2O_3 -t tartalmaz).¹ Ez a vastartalom a kénsavas feltárásnál legnagyobb részben szintén oldatba kerül. Kérdés tehát, mi módon lehetne a vaskiválás mértékét tovább csökkenteni?

A fenti elméleti megfontolások itt is hasznos útmutatást adnak. A vaskiválás, amint látjuk, állandó hőmérsékleten csak a H^+ koncentrációtól függ. Tehát ha minimális vaskiválást akarunk kapni, a H^+ koncentrációnak állandóan nagyinak kell lennie.

Miképpen érvényesül ez az elv a kísérleti körülményeink mellett? A szükséges NH_3 -t a kísérlet elején adtam az oldathoz. A H^+ koncentráció ennek következtében lényegesen lecsökkent. A kísérlet alatt a H^+ koncentráció a bázisos só kiválása következtében eleinte (míg az oldat $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t tartalmazott), lassan, majd később gyorsan emelkedett, az alumíniumszulfát bomlás egyensúlyi koncentrációjáig. Tehát a kísérlet elején a körülmények a vaskiválásra kedvezőek voltak. A H^+ koncentráció e csökkenését úgy lehetne elkerülni, ha a szükséges NH_3 -t nem egyszerre adnánk az alumíniumszulfáthoz, hanem fokozatosan, csak a bázisos alumíniumszulfát kiválásánál képződött kénsavat kötnénk le.

c) *Az ammonia adagolásának hatása a vastalanításra a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésénél.*

Az elméleti megfontolások arra mutatnak, hogyha a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződést nagymérvű vastalanítással akarjuk egybekötni, akkor az ammoniát a megbontás közben, tehát nyomás alatt, több részletben kellene az oldathoz adagolni.

Ennek nagybani megoldása nem okozna nehézséget, azonban, oly autokláv, melyben a nyomás alatti ammonia adagolás lehetséges lett volna, nem állt rendelkezésemre. Ezért először két egymásután végzett kísérlettel próbáltam meg az elméleti következtetések helyességét igazolni.

Az első kísérletben (25. a. kísérlet) a 20. kísérlet körülményei betartása mellett ($10^0\%$ Fe_2O_3 , 140°C) csak 1.5 Mol. NH_3 -t adtam egy Al_2O_3 -ra, aztán az autoklávot a szokásos módon két óráig 140°C -ra melegítettem. Kivált ekkor az összes Al_2O_3 -nak $51.8^0\%$ -a, $0.12^0\%$ Fe_2O_3 tartalommal.

Az oldat összetétele pedig e kísérlet végén a következő volt:

57.8 g.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
6.91 "	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15.2 "	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4.63 "	H_2SO_4
124.8 "	H_2O

¹ A magyarországi bauxitok ismertetését lásd: *E. Dittler*: Die Bauxit-lagerstätte von Gánt in Westungarn. Berg und Hüttenmänn. Jahrbuch 78. (1930) 45—51. l. *Vitalis István*: Halimbai bauxit és értékesítése. Bányászati és kohászati lapok 65. (1932) 362—368. l. *Gedeon Tihamér*: A gánti bauxit járulékos alkotórészei. Magyar Chemiai Folyóirat. 38. (1932) 134—140. l.

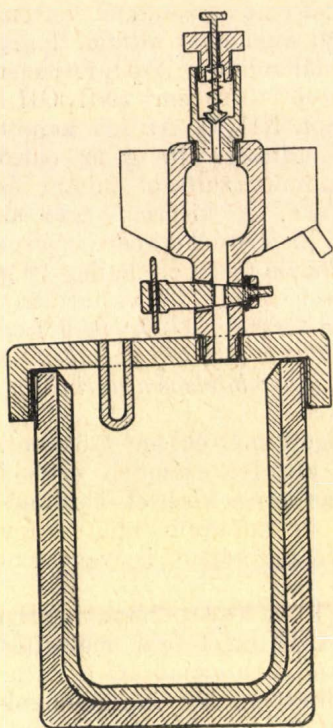
A következő kísérletnél (25. b.) az oldat eme összetételét vettem kiindulási alapul és ehhez az oldathoz annyi ammoniát adtam, hogy az az összes szabad savat lekösse és azon felül minden Al_2O_3 -ra ismét 1.5 mol. NH_3 -t. (Tehát a két kísérletben együtt 37.5 cm^3 $(\text{NH}_4)\text{OH}$ -t adtam az oldathoz, azaz 1 mol Al_2O_3 -ra 2.71 mol. NH_3 -t). Az így kapott oldathoz még a bázisos só kiválásának elősegítésére 10 g az előző kísérleteknél kapott bázisos ammoniumaluminiumsulfátot adtam és ugyancsak 140 C° -on két óráig melegítettem. A kísérlet végén az oldatban összesen 1.08 g Al_2O_3 maradt. A b. kísérletnél kapott bázisos só súlya 33.8 g. volt, Fe_2O_3 tartalma 0.53 %, de mert eredetileg 10 g vasmentes sót is adtam hozzá a ténylegesen kivált só vastartalma 0.75 %. A két kísérletben együtt *tehát az összes Al_2O_3 94.6 %-a váltott ki, míg az átlagos vastartalom 0.39 %-t tett ki, szemben a 20-s kísérlet 90.1 %-os, 0.64 % Fe_2O_3 -t tartalmazó bázisos alumínium-sulfát kiválásával.*

A vastartalom tehát tényleg lényeges mértékben csökkent. Az V. és VI. táblázat adataival azonban e kísérlet számbeli értékei közvetlenül nem hasonlíthatók össze, mert az egyes kísérleti körülmények nem voltak egyezők. (Több ammonia és hosszabb idő.) Hogy összehasonlítható adatokat kaphassak, következőképen is végeztem kísérleteket.

A 20-as kísérlet körülményei mellett (10 % Fe_2O_3 , 2.5 mol. NH_3) először csak 1.5 mol. NH_3 -t adtam egy Al_2O_3 -ra, 1 órai melegítés után azonban az oldatot 100 C° alá hűtöttem és hozzáadtam a maradék NH_3 -t is. Utána ismét egy óráig hevítettem. Ily körülmények mellett 140 C° -on az Al_2O_3 85.9 %-a vált ki 0.28 % Fe_2O_3 tartalommal, míg 180 C° -on 94.1 % Al_2O_3 vált ki, a Fe_2O_3 tartalom pedig 0.30 % volt. (26, 27 kísérletek.) Tehát amíg az Al_2O_3 kiválás csak kis mértékben változott, addig a vasoxid tartalom 140 C° -on 0.64 %-tól 0.28 %-ra, 180 C° -on pedig 0.54 %-ról 0.30 %-ra csökkent. *Igy az a körülmény, hogy a szükséges ammoniát nem egyszerre, a kísérlet elején, hanem megosztva, két részletben adjuk az oldathoz, a kiváló vas mennyiséget kb. a felére csökkenti le.*

Felvetődik ezek után a kérdés, mennyire lehet a vaskiválást az ammonia adagolásának helyes megválasztásával visszaszorítani? Ennek kísérleti megállapítása csak oly autokláv segítségével lehetséges, melyben az NH_3 gáz, ill. a koncentrált NH_4OH a kísérlet alatt folytonosan adagolható. Megközelítőleg megállapíthatjuk azonban az optimális viszonyokat akkor is, ha a folytonos ammonia adagolás helyett az ammoniát részletenként, de ugyancsak a kísérleti hőmérséklet megváltoztatása nélkül adagoljuk. Ez utóbbi laboratóriumi kísérleteknél egyszerűbben megoldható s ezért ezt a megoldást választottam.

Az ammonia szakaszos adagolása ugyanis az autokláv fedelére rászertelt edénykével, ha nem is kielégítő módon, megoldható. Az autokláv tetőt oly módon kell kiképezni, hogy azon egy ugyancsak nyomásálló adagoló edény legyen, mely egy csap segítségével az autokláv belső terével érintkezik. Felső töltő nyílása pedig csavarral (célszerű az elzáró csavart biztosító szeleplenek kiképezni) zárható. Kísérlet közben az edénykét cc. NH_4OH -val megtöltjük, utána a



töltőnyílást elzárjuk, a csapot pedig kinyitjuk, akkor mindaddig a vízgőz fog a felső edénybe az ammoniához áramlani és lecsapódni, míg az ammonia nyomása az autoklávban lévő nyomást el nem éri. Minthogy azonban az ammonia nyomása nagyobb, mint az azonos hőmérsékletű víz telített gőznyomása, az ammoniá-oldat nyomása még továbbra is emelkedni fog. Így rövidesen az ammoniát tartalmazó edényben a nyomás nagyobb lesz, mint az autoklávban, a túlnyomás pedig az ammoniát beszorítja az autoklávba. Ezen elv alapján készített autokláv vázlatos rajza az ábrában látható.

Az ólommal bélelt autokláv belső térfogata kb. 1500 cm^3 volt, az ammonia adagoló edénykéé 46 cm^3 , az elzáró csap fúratának átmérője pedig 8 mm . A felső elzáró csavar biztosító szelepnek volt kiképezve. Az adagoló edényke hűtőburok segítségével kísérlet közben vízzel hűthető.

Ebben az autoklávban kísérletet meg 160 C^0 -on a vastalanítás optimális körülményeinek megállapítását. A kísérleteknél oly vastartalmú alumínium-

sulfát-oldatból indultam ki, mely 12% Al_2O_3 -t, és 1.2% Fe_2O_3 -t (FeSO_4 alakban) tartalmazott. Egy-egy kísérlethez 1200 g oldatot használtam, a forró oldathoz vízűtés és erős keverés közben $110 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ -t adtam. (Az összeöntésnél természetesen a párolgás folytán mindig NH_3 veszteség lépett fel, ami 14.6 — 15.2% -t tett ki.) Ezt az oldatot öntöttem az autoklávba, az autoklávot lezárva 160 C^0 -ra hevítettem s e hőmérsékleten tartottam egy óráig, miközben természetesen az alsó csap állandóan zárva volt. Az ammoniaadagolásnál először az adagoló edénykét hűtöttem le szobahőmérsékletre, aztán az edénykét cc. NH_4OH -val megtöltöttem és a töltőnyílást gyorsan elzártam. Ezután a hűtővizet leeresztve az alsó csapot kinyitottam. 20 perc után a csapot ismét elzártam, a felső csavart kinyitottam és az edénykét vízzel lehűtve, az ammonia-adagolást megismételttem. Ily módon a szükséges ammoniát négy-öt részletben 30 perces időközökben adagoltam az alumíniumsulfát-oldathoz, anélkül, hogy az oldat hőmérséklete lényegesebben változott volna. A hőmérséklet ingadozás maximum $\pm 5 \text{ C}^0$ volt. Az utolsó NH_3 adagolás után fél órával az autoklávot vízzel lehűtöttem, kinyitottam és a képződött bázisos ammoniumalumíniumsulfátot leszűrtem, forró vízzel kimostam. Az oldatot és a bázisos ammoniumalumíniumsulfátot külön-külön megelemeztem. Az elemzési adatok a VII. táblázatban láthatók.

VII. Táblázat.

Az ammonia adagolásának hatása a vastalanításra bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésénél.

Kísérlet száma	Kísérleti idő 160 C ^o -on órákban	Oldat vastartalma Fe ₂ O ₃ -ban, Al ₂ O ₃ = 100-ra vonatkoztatva	Az oldathoz adagolt NH ₄ OH cm ³	1 Mol Al ₂ O ₃ -ra adagolt összes NH ₃ g aequivalensben az elemzési adatokból kiszámítva	Al ₂ O ₃ kiválás az összes Al ₂ O ₃ %-ában	Oldhatatlan rész Fe ₂ O ₃ tartalma Al ₂ O ₃ %-ában	Oldat összetétel a kísérlet végén g/100 g oldat			
							Al ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
28.	3	10	110+4×44	1·85	87·1	0·16	6·35	2·72	6·97	12·40
29.	3·5	10	110+5×44	2·33	95·2	0·24	2·15	2·65	6·49	15·48
30.	3	5	110+4×44	1·82	85·3	0·10	7·45	1·43	6·64	12·60
31.	3	10	110+4×44	1·90	88·2	0·18	6·02	2·70	6·84	12·80
32.	3	20	110+4×44	1·92	87·2	0·34	5·94	5·25	6·74	12·62

Sok nehézséget okozott a kísérleteknél az NH₃ helyes adagolása, mivel az adagolásnál a veszteség elkerülhetetlen, pedig ezt is figyelembe kell venni. Ammonia veszteséget okoz a kísérlet folyamán elsősorban a párolgás. Az adagoló nyílás elzárása közben a vízhűtés dacára is elég nagy mennyiségű ammonia párolog el. A párolgás azonban minden adagolásnál kb. azonos mennyiséget tesz ki, így egy vak kísérletben megállapítható és utána számításba vehető. Más a helyzet azonban, ha az ammonia az adagoló edényből valamilyen okból nem folyhat be teljesen az autokládba. Nyitáskor az adagoló edényben maradt ammonia elpárolog s így veszteséget okoz. Ez az eset a kísérletek folyamán még abban az esetben is gyakran előfordult, ha a két adagolás közti időt hosszabbra (40—50 perc) vettem. Ezt a veszteséget természetesen az ammonia adagolásánál előre számításba venni nem lehetett. Így az előre meghatározott NH₃ mennyiség adagolása különösen a kísérlet végén csak nehezen volt lehetséges, pedig épen a kísérlet végén már aránylag kis ammonia fölösleg hatására is nagy mérvű vaskiválás indult meg. Ezért le kellett mondanom, hogy közel kvantitatív (99% feletti) alumíniumoxid kiválás mellett a vastalanítás mértékét részletesebben tanulmányozhassam. *A kapott kísérleti eredmények azonban így is mutatják, hogy a vastalanítás minden esetre eléri a 98%-t és hogy a bázisos ammoniumaluminiumszulfát vastartalma az oldat vastartalmával közelítőleg arányos marad. Tehát olyan alumíniumszulfát oldatból, mely 5% Fe₂O₃-t (Al₂O₃ egyenlő 100%-ra vonatkoztatva) tartalmaz, közvetlenül 0·1% Fe₂O₃ tartalmu bázisos ammoniumaluminiumszulfátot lehet előállítani.*

3. SiO₂ és TiO₂-től mentes bázisos ammoniumaluminiumszulfát előállítása.

a) SiO₂ viselkedése a bauxitok kénsavas feltárásánál.

A bauxitok Al₂O₃ és Fe₂O₃ mellett mindig tartalmaznak nagyobb mennyiségben SiO₂-t és TiO₂-t is. Az előző kísérletek pedig azt

mutatták, hogy a bauxitfeltárásnál TiO_2 és SiO_2 tartalmának oldatba kerülő része a bázisos ammoniumaluminiumszulfát képződésnél mindig az alumíniummal együtt válik ki.¹ Ezért ha tiszta Al_2O_3 -t akarunk a bázisos szulfát segítségével előállítani, a kénsavas feltárást lehetőleg oly körülmények között kell végezni, hogy SiO_2 és TiO_2 ne kerülhessen az oldatba.

A SiO_2 kénsavval nem képez sókat, így a többi alkotórész oldásakor csak mind kolloid kerülhet az oldatba. A kísérleteknél a szűrést vízzel melegíthető tölcserben, redős szűrővel végeztem, mikor is a tölcserből először lefolyó pár csepp zavaros oldat után minden esetben átlátszó, fényesre szűrt oldatot kaptam. De ez az oldat mindig tartalmazott kevés kolloidosan oldott SiO_2 -t és pedig az oldat SiO_2 tartalma az összes Al_2O_3 %-ban kifejezve $0.05-0.10\%$ között mozgott. (Részletes elemzési adatok a VIII—X. táblázatban a TiO_2 vizsgálataánál találhatók.)

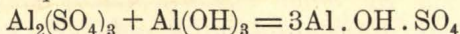
b) TiO_2 viselkedése a bauxitok kénsavas feltárásnál.

A titándioxid a szilíciumdioxiddal ellentétben kénsavval sót képez és mint $Ti(SO_4)_2$ vagy $TiO \cdot SO_4$ oldódik. A TiO_2 oldatba jutásának megakadályozását, illetve a titánszulfátnak az oldatból való eltávolítását a vas-alumínium elválasztásához hasonlóan ugyancsak a különböző bázis-erősségi viszonyok alapján próbáltam meg. Minthogy az Al^{+++} és Ti^{++++} között a Ti^{++++} kevésbé pozitív jellegű, oly körülmények között próbáltam a bauxitot feltárni, melyeknél a titánszulfát már elbomlik.

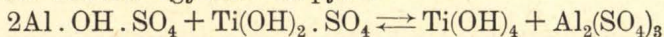
A titánszulfát híg oldatban forralva elbomlik a $Ti(SO_4)_2 + 4HOH = Ti(OH)_4 + 2H_2SO_4$ reakció szerint. A bauxit feltárásnál nyert oldatban azonban a titánszulfát hidrolizisét a nagy fölöslegben oldott alumíniumszulfát lényegesen megváltoztatja. Ugyanis az alumíniumszulfát oldatban a hidrolizises bomlás miatti magas H^+ koncentráció a titánszulfát elbomlását akadályozza, ezért titántartalmú tömény alumíniumszulfát oldatból forralásnál a titán nem válik le mennyiségileg.

A hidrolizist elő lehet segíteni H^+ koncentráció csökkentésével vagy magasabb hőmérséklet alkalmazásával.

1. H^+ koncentráció csökkentésének befolyása. Tömény alumíniumszulfát oldat H^+ koncentrációja a legegyszerűbben úgy csökkenthető, hogy az oldatot $Al(OH)_3$ -al vagy könnyen oldható Al_2O_3 -al forraljuk. Ekkor ugyanis vízben ugyancsak jól oldódó egyszer bázisos alumíniumszulfát $Al(OH) \cdot SO_4$ keletkezik.



A bázisos szulfát oldat H^+ koncentrációja természetesen alacsonyabb, mint a normális szulfaté, így a titánszulfát részben elbomlik a következő reakció egyenlet alapján:



A titánszulfát elbomlásának mértékét a következőképpen határoztam meg: A már ismertetett összetételű gánti bauxitból indultam ki

¹ Így pl. a bázisos alumíniumszulfát kiválasztása után az 1. kísérletnél az anyalúg 100 cm^3 -e 0.0022 g SiO_2 -t és 0.0024 g TiO_2 -t, a 2. kísérletnél pedig 0.0014 g SiO_2 -t és 0.0012 g TiO_2 -t tartalmazott az eredeti oldat 0.01 g SiO_2 , illetve 0.03 g TiO_2 tartalmával szemben.

(lásd 63. oldal). E bauxitot számított mennyiségű kénsavval (1 Mol R_2O_3 -ra 3 Mol. H_2SO_4 -t) és annyi vízzel, hogy egy Al_2O_3 -ra 18 H_2O essék, négy óráig forraltam. Az elpárolgó vizet időnként pótoltam. A feltárás után még annyi vizet adtam hozzá, hogy az oldat kb. 10% Al_2O_3 -t tartalmazzon (33. kísérlet). A feltárás után az oldat összetétele a következő volt:

	oldatösszetétel %-ban	oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$
Al_2O_3	9·95	100
Fe_2O_3	1·57	15·8
TiO_2 ¹	0·031	0·31
SiO_2	0·008	0·08
SO_3	28·18	—
H_2O	60·29	—
H_2SO_4	3·09	—

A feltárásnál nyert szuszpenzióból 200—200 cm^3 -t, anélkül, hogy az oldhatatlan részt előzőleg leszűrtem volna, 15 g kalcinált bauxittal (izzítási veszteség 3·66%) 2, illetve 4 óráig visszacsepegő hűtővel forraltam. Forralás után az oldatot leszűrtem és elemeztem. Hogy a titánszulfát elbomlás maximális mértékét is megállapíthassam, a következő kísérletben a már leszűrt nyers aluminiumszulfát oldat 200 cm^3 -ét 20 g vegytiszta $Al(OH)_3$ -al és 50 cm^3 vízzel forraltam ugyancsak 2 óráig.

A TiO_2 csökkentésére vonatkozó adatokat a VIII. táblázat adja meg. A táblázatban könnyebb áttekinthetőség kedvéért az egyes oxidok mennyiségét az oldatban lévő Al_2O_3 -ra vonatkoztatott %-ban adtam meg.

VIII. Táblázat.

Nyers aluminiumszulfát oldat titántartalmának változása Al_2O_3 -al való forraláskor. Kiindulási oldat: 33-as kísérlet oldata.

Kísérlet száma	Kísérleti körülmények	$(Al_2O_3 + Fe_2O_3) : SO_3$ arány az oldatban	Oldat összetétel a kísérlet végén oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$			
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2
34.	Kalcinált bauxittal 2 ó-ig forralva	1:2·65	100	15·6	0·21	0·05
35.	Kalcinált bauxittal 4 ó-ig forralva	1:2·59	100	15·4	0·21	0·06
36.	$Al(OH)_3$ -al 2 ó-ig forralva	1:2·51	100	7·1	0·12	0·07

¹ A titán H_2O_2 -s koloriméteres meghatározásánál mindig figyelembe kell venni az esetleg jelenlévő vanádiumot, mert ez a meghatározást zavarhatja. A fenti (gánti) bauxit 0·08% V_2O_5 -t tartalmazott.

(Folyt. köv.)

Diffúziós potenciál és az ionaktivitási koefficiens.

Válasz *Urmánczy Antal* közleményére, Magyar Chemiai Folyóirat
XLI. évf. 1—5. f.

Szabó Zoltán-tól,

Egy „előzetes közleményben“¹ olyan új eljárás elvi alapjait írtam le, mely módot nyújt arra, hogy a közép- és az ionaktivitási koefficiensek egymáshoz való viszonyát megvizsgáljuk. E közleményemben bejelentett kísérleti vizsgálatokat rajtam kívül álló okokból csak 1934 őszén kezdhettem el. Ezen újabb vizsgálataimmal az előzetes közleményben körvonalazott elveket részletesen kifejtettem és az eljárást sósav-sósav-láncokra alkalmazva, az eredményeket és értelmezésüket két dolgozatban írtam le, melyek a Magyar Tudományos Akadémia III. osztályának f. évi május hó 13-án tartott ülésén kerültek bemutatásra.²

Előzetes közleményem lényegét *Urmánczy Antal* sajnálatosan félreértette, mert a középaktivitási koefficiensek bevezetésével nem az volt a célom, hogy *Büchi* eljárását utánozzam, mely az én munkámmal semmiféle összefüggésben nincsen.

A *Debye—Hückel*-elmélet csak igen nagy hígításoknál ad felvilágosítást az ionaktivitási és a középaktivitási koefficiensek viszonyára. Nem következik azonban ebből az elméletből az, hogy kétféle aktivitási koefficiens viszonya nagyobb koncentrációknál nem határozható meg.

Altalam E_{sz} -szel (*Urmánczynál* E') jelölt számított elektromotoros erőt a talált E_t elektromotoros erőből kivonva, az

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1 \gamma_2}{f_2 \gamma_1} + \varepsilon = E_t - E_{sz}$$

egyenlethez jutunk, melynek vizsgálatából kiderült, hogy sósav esetében a logaritmikus tag 0.2 mol koncentrációig zérussal egyenlő, vagyis

$$\varepsilon = E_t - E_{sz}$$

A vonatkozási koncentrációt alkalmasan megválasztva, az $E_t - E_{sz} = F(\log m)$ függvényt egy bizonyos koncentrációig egyenesnek találtam, tehát az összefüggés alkalmas a diffúziós potenciál, illetőleg az ionaktivitási koefficiensek kiszámítására. Ez az eljárás minden konvenciótól és feltevéstől mentes.

További vizsgálataim alapján feltételezhető, hogy a fentebbi függvénynek 0.2 mol koncentráció felett az egyenestől való eltérése elsősorban az ionaktivitások egymástól való eltéréséből adódik, a diffúziós potenciál a görbülettséghez csak kisebb mértékben járul hozzá. Ily módon első közelítésben 0.2 mol koncentráció fölött is kiszámíthatjuk az ionaktivitási koefficiensek értékét az

$$f = \gamma \text{ num } \log \frac{\Delta E \cdot nF}{RT}$$

¹ *Szabó Zoltán*: Magyar Chemiai Folyóirat, 39. 145 (1933).

² Megjelennek a Matematikai és Természettudományi Értesítőben.

képlet alapján, hol ΔE az $E_t - E_{sz} = F(\log m)$ függvénynek az extrapolált egyenestől való eltérését jelenti. Az eljárás részleteit, valamint a mérési adatokat illetőleg utalok az Akadémián bemutatott dolgozataimra. Itt csak arra mutatok rá, hogy vizsgálataim eredménye szerint sósavban a H és a Cl ionaktivitási koefficiensei 0.2 mol koncentrációig egymással azonosak. Másrészről pedig lehetségessé vált egy oly képlet megadása, melynek segítségével különböző koncentrációjú sósavoldatok között előálló diffúziós potenciál pontosan kiszámítható.

Urmánczy a *Henderson* és a *Planck*, továbbá a *Lewis* és *Sargent*-féle egyenletek alapján megoldottnak tekinti híg oldatokban az ionaktivitások és a diffúziós potenciálok kérdését. Azonban maga *Lewis* és *Randall*,³ továbbá *Schottky*⁴ sem tartják eléggé biztosnak ezeket az eljárásokat arra, hogy segítségükkel az ionaktivitások kiszámíthatók legyenek. Hogy az említett szerzők tartózkodó álláspontja a fenti elméleti képletekkel szemben (melyek mind önkényes egyszerűsítő feltevésekből indulnak ki) mennyire indokolt, azt, szembetűnően mutatják *Sitte*⁵ nagyjelentőségű újabb vizsgálatai. Ő a különböző oldatok érintkezésénél kialakuló diffúziós rétegek szerkezetét optikai úton vizsgálva, arra a megállapításra jutott, hogy sem a *Henderson*-, sem a *Planck*-féle egyenlet alapjául szolgáló koncentrációeloszlás nem következik be szigorúan, tehát az egyenletek csak közelítő értékeket adhatnak. Fenti vizsgálataimból kiderül, hogy sósav esetében a *Henderson*-képlet a valóságtól mintegy 3%-kal eltérő eredményt ad. Hasonló eredményre jutott más úton *Taylor* is.⁶

Tekintettel arra, hogy potenciálméréseim kísérleti hibája 0.02 mV, vagyis 0.1%-nál kisebb, e talált 3%-os eltérés a kísérleti hibahatáron messze kívül esik és így az első kísérleti bizonyítéka a *Henderson*-féle egyenlet közelítő jellegének.

Mindazonáltal *Urmánczy*,⁷ továbbá *Kiss* és *Urmánczy*⁸ lehetségesnek gondolják ionaktivitások meghatározását oly módon, hogy a diffúziós potenciál *Henderson* szerint számítják. Bár megjegyzik, hogy az így számított diffúziós potenciál közelítő érték, melynek hibáját még becsülni sem lehet, figyelmen kívül hagynak két tényezőt:

1. különböző oldatok között állandó és reprodukálható diffúziós potenciál csak az átmeneti réteg hengeres szimmetriájának szigorú betartásával kapható, ilyenkor pedig a stacionárius állapot közelebb áll a *Planck*-féléhez;

2. *Kiss* és *Urmánczy* jelzett dolgozatában így az elért kísérleti pontosság elégtelen az ionaktivitások meghatározására.

F. Hovorka és *W. C. Dearing*⁹ kimutatják *Kiss* és *Urmánczy* dolgozatáról, hogy a diffúziós összeköttetésükön a potenciál ingadozott. Emiatt és mert diffúziós potenciál valódi értékét kiszámítani nem tudták, az eredményük hibás.

³ *Lewis* és *Randall*: Thermodynamik. 330. old.

⁴ *W. Schottky*: Thermodynamik. Berlin. 1929. 601. oldal.

⁵ *K. Sitte*: Ztschr. f. Phys. 91. 622., 642., 651. (1934).

⁶ *P. B. Taylor*: Journ. of phys. Chem. 31. 1478 (1931).

⁷ *Urmánczy A.*: Magy. Chem. Folyóirat. 39. 125 (1933).

⁸ *A. v. Kiss* és *A. Urmánczy*: Ztschr. f. phys. Chem. A. 169. 31 (1934).

⁹ *F. Hovorka* és *W. C. Dearing*: Journ. Amer. Chem. Soc. 57. 446 (1935).

Mindezek alapján tehát megállapítható, hogy az Urmánczy által felhozott észrevételek nem döntik meg az általam megadott elven alapuló ionaktivitási koefficiensek meghatározására szolgáló eljárást. Egyébiránt pedig az általa képviselt álláspont az elektrokémia újabb eredményeivel ellentétben állván, helytelen utakon keresi az ionaktivitások kérdésének megoldását, miáltal téves és bizonytalan eredményekhez jut.

Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

Befejező hozzászólás.

Urmánczy Antal-tól.

Cikkemben¹ rámutattam a Szabó Z.² által ajánlott eljárás mód hibáira. Az ott elmondottak további magyarázatra nem szorulnak és így az előző cikkemben foglaltakat teljes egészében fenntartom. Válaszára a következő megjegyzéseim lennének:

Nem állítottam azt, hogy Szabó Z. utánozza Büchi³ eljárás módját, de rámutattam arra, hogy a közép aktivitási tényezőt ott, ahol az elméletileg megengedett, már megpróbálták a diff. pot. vizsgálatánál alkalmazni. Ha ez nem lenne így, akkor Szabó Z. érdeme lenne, hogy felismerte a közép aktivitási tényezőnek híg oldatokra való alkalmazhatóságát.

Szabó Z. jelen dolgozatának első egyenlete azt jelentené, hogy a logaritmikus tag elválasztása ϵ értékétől kivihető. Ez a tulajdonképeni probléma megoldása volna, ezt azonban Szabó Z. eljárásával elérni nem lehet. Erre cikkemben rámutattam. Hogy mi módon bizonyítja Szabó Z. azt, hogy 0.2 mol sósavban még azonos a közép aktivitási tényező (γ_{HCl}) a hidrogén ion aktivitási tényezőjével (f_{H}), azt csak a megjelenés alatt álló dolgozatából lehetne megtudni. Cikkemben világosan kifejtettem, hogy a lineáris összefüggés még egyáltalában nem jelenti azt, hogy a kérdés megoldásához közelebb jutottunk. Még kevésbé jelenti azt, amit Szabó Z. válaszában dült betűkkel szedett. Szabó Z. önkényesen mondja ki, hogy nem ϵ okozza az egyenestől való eltérést és ezzel a feltevessel számol. Bizonyításul ismét a még meg nem jelent dolgozatára hivatkozik és így ezt nincs módomban ellenőrizni.

Szabó Z. válaszában további részében nekem⁴ és Kiss professornak⁵ is olyan álláspontot tulajdonít, ami az idézett dolgozatokból ki nem olvasható. Ezek a sorai, azt az olvasót, aki csak az ő jelen válaszát ismeri könnyen megtéveszthetik.

Havorka és Dearing⁶ dolgozatában a Szabó Z. által e szerzőknek

¹ Magy. Chem. Foly. **41**, 1935. 19.

² Magy. Chem. Foly. **39**, 1933. 145.

³ P. F. Büchi Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 1924. 443.

⁴ Urmánczy A. Magy. Chem. Foly. **39**, 1933.

⁵ A. v. Kiss és A. Urmánczy. Zeitschr. phys. chem. **A. 169**, 1934. 31.

⁶ F. Havorka és W. C. Dearing. Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 1935. 446.

tulajdonított megállapítások nem foglaltatnak.⁷ Havorka és Dearing kontrollmérései az idézett dolgozatnak az adataival igen jó megegyezést mutatnak, míg Szabó Z. soraiból azok erősen hibás voltak, illetőleg használhatatlanságát állapíthatná meg az olvasó.

Teljesen indokolatlan Szabó Z.-nak a tömény sóoldatoknál a diff. pot. kiszámításánál általam követett eljárás módjára ellen intézett támadása is. Ennek az eljárás módjának az általa felsorolt hibái előttem is jól ismeretesek és az általa kifogásolt dolgozatban erősen hangsúlyozottak. Szabó Z. ily irányú támadását különösen az a körülmény teszi érthetlenné, hogy legújabban megjelent dolgozatában⁸ ő is ezt a kifogásolt eljárás módját használja, sőt továbbmenve helyteleníti, hogy Haas és Jellinek⁹ egy korábbi dolgozatukban nem vették figyelembe ily módon számolva a diffúziós potenciált.*

⁷ Ezenkívül a szerzők csak a magyarnyelvű (Urmánczy A. Magy. Chem. Foly. **39**. 1933. 125.) dolgozatról tesznek említést, míg a részletesebb német dolgozat (Á. v. Kiss és A. Urmánczy, Zeitschr. phys. Chem. A. **169**. 1934. 31.) elkerülte a figyelmüket.

⁸ St. v. Náray-Szabó és Z. Szabó, Zeitschr. phys. Chem. **173**. 1935. 103.

⁹ K. Haas és K. Jellinek, Zeitschr. phys. Chem. **166**. 1932. 153.

* Ezzel a szerkesztőség a vitát lezárja.

Barnaszénkátrányolajok savanyúolaj tartalmának meghatározásáról.

Fridli Rezső és v. Raffay Bélától.

Dr. Makray Imrének kritikai cikkére¹ elsősorban megállapítjuk, hogy az ugyane folyóiratban megjelent dolgozatunk² megírására az irodalmi adatokkal nem egyező eredményeink érdekessége készített bennünket és más üggyel való kapcsolata már csak az időrendi eltérések miatt is kizárt.

Dr. Makray kifogásolja, hogy a gázgyári olaj vizsgálatánál nem „az egyedül helyénvaló módszert” alkalmaztuk és az eltéréseket az okozta, hogy különböző módszereket alkalmaztunk. Mi ugyanis a különböző módszerekkel egy és ugyanazon anyagnál lényegesen eltérő eredményeket kaptunk. Ezért első kísérletsorozatunk célja éppen az volt, hogy megállapítsuk, miszerint az eltéréseket az alkalmazott lúg töménysége, mennyisége vagy a hígításra használt benzol jelenléte okozza-e, vagyis kerestük „az egyedül helyénvaló módszert.”

Az első és második táblázataink eredményeiből Dr. Makray azt következteti, hogy a gázgyári olajnál a „15%-os vagy esetleg még hígabb lúg” volt a legalkalmasabb. A lúg koncentrációjának ilyen tág határok közötti meghatározása nem vezethet helyes eredményre, hisz a 15%-os lúggal 44·2, a 10%-ossal pedig 35·2% savanyúolaj-tartalmat kapunk, vagyis az eredmények 9%-os eltérést mutatnak. A helyes lúgkoncentráció 14% volt, mellyel az eredmény 41·5%. Ese-

¹ M. Ch. F. **41**. 48.

² M. Ch. F. **40**. 125.

tünkben tehát az egyedüli helyes módszer nem a 10—15 %-os, hanem kizárólagosan a 14 %-os lúg alkalmazása volt. Ez is világosan bizonyítja, mint azt az összefoglalásunk első pontjában kimondottuk, hogy helyes eredmény csakis kísérleti úton megállapított megfelelő töménységű lúggal érhető el.

Helytelen azon állítás, hogy mi magas kreosotttartalom meghatározására tömény-lúg használatát tartjuk helyesnek. Az összefoglalás 2-ik pontjában kimondjuk, hogy kreosotszegény olajnál híg, dúsabbnál *töményebb* lúgra van szükség. Dr. Makray előbbi megállapítása tehát nem helytálló, hisz az általunk használt helyes eredményeket szolgáltató lúg maximálisan 16 %-os volt (lásd a 3-ik táblázatot), a 40 %-os kreosotttartalmú olajnál. E lúg pedig nem minősíthető töménynek. A 3-ik táblázat eredményei alapján még azt is kimondottuk, hogy ha a kreosotttartalom 40 %-nál magasabb, úgy a meghatározás előtt az olaj hígítandó, tehát semmiesetre sem lehet tömény-lúggal dolgozni.

Dr. Makray azt állítja, hogy a 10 %-os lúggal végzett kísérleteinket rosszul hajtottuk végre. Avval természetesen tisztában voltunk, hogy a trikreolos kísérleteknél a 10 cm³ 10 %-os lúg nem elegendő. Egyöntetűség kedvéért a lúg koncentrációját 10 %-nál kezdtük és felmentünk 40 %-ig. Mi is kimondtuk, hogy a 10 %-os lúg az alkalmazott trikreol megkötésére elégtelen volt. De dacára annak, hogy az elméletileg szükséges 1.9 g NaOH helyett csak 1 g-nyit alkalmaztunk, az 50 %-os eredmény helyett mégsem az 1 g-nak megfelelő 26.3 %-os eredményt kaptunk, hanem 41.5 %-osat. E körülmény mutatja, hogy itt a theóriának nincs helye mert hiszen ha 1.9 g NaOH-t alkalmazunk 10 cm³ térfogatban (19 %-os lúg), akkor 50 % helyett közel 54 % az eredmény. E helyen is kimondottuk, hogy a többletet az oldott semleges olaj okozza. Hogy a 10 %-os lúg 10 cm³-e helyett nem használtunk 20 cm³-nyit, annak oka pusztán csak az, hogy a módszer egyöntetűsége miatt nem lehet két változóval dolgozni.

Tévedés azt állítani, hogy a 10 %-os lúg 15 cm³-e adta volna a helyes értéket, mert hisz ugyancsak e táblázat adatai mutatják, hogy a 10 cm³ 15 %-os lúg, (melynek NaOH tartalma egyenlő 15 cm³ 10 %-os lúgéval), a valónál magasabb értékeket eredményezett, sőt az eredmények gyakorlatilag megegyeznek a 15 cm³ 15 %-os lúggal elért eredményekkel, annak dacára, hogy ez utóbbi esetben az alkalmazott NaOH súlymennyisége lényegesen több a 10 cm³ 15 %-os lúgnál. Ez is azt igazolja, hogy az eredményeket nemcsak az alkalmazott NaOH mennyisége befolyásolja, hanem igen lényeges a lúg töménysége is. Ez állításainkat igazolják az 1. sz. táblázat összes kísérleti adatai, amennyiben a 15—40 %-os lúgoknak 10 és 15 cm³-es mennyiségei gyakorlatilag egyező eredményekre vezettek.

Teljesen érthetetlen Dr. Makray megjegyzése az első táblázatunkban szereplő „emulgált“ kitételekre. Úgy gondoljuk, hogy a szét nem váló emulsiók képződésénél nemcsak a fajsúly az egyedüli tényező.

Ami a módszer hosszadalmasságát illeti, ez lehet egyéni vélemény, de nem mértékadó; szerintünk az eredmények megbízhatósága megéri a 3 napos várakozási időt. A lúg koncentrációjára vonatkozólag már előbb is leszögeztük, amit Dr. Makray ismételtelen megállapít,

hogy kreosotdús olajok esetén is híg lúg használandó, de nem a Dr. Makray állítása szerinti 10—14^o/o-os, hanem minden esetben az ismertetett módon megállapított töménységű, és e lúgok koncentrációját maximálisan 16^o/o-ban találtuk helyesnek. A gázgyári olajnál, mert ennek kreosottartalma 41·5^o/o volt, tényleg a 14^o/o-os lúg volt a megfelelő, de ha pl. annak kreosottartalma csak 10^o/o lett volna, nem lett volna célravezető a 10—14^o/o-os lúg, hanem csak a 9^o/o-os. (Lásd a harmadik táblázatot.)

A kreosotszegény olajokat illetőleg utalunk dolgozatunk 131-ik oldala utolsó két bekezdésére, mely az összefoglalás 5-ik pontjában tett megállapításunk helyességét bizonyítja.

Jelen válaszukkal véglegesen lezárni óhajtjuk a vitát, de elgondolásunk szerinti kísérleteinket folytatni fogjuk.

Barnaszénkátrányolajok savanyúolaj tartalmának meghatározásáról.

Dr. Makray Imré-től.

A fenti válaszra vonatkozó észrevételeim a következők:

1. Az 1. és 2. táblázat¹ adataiból azt következtettem, hogy a gázgyári barnaszénkátrányolaj esetében 15^o/o-os, vagy „esetleg még hígabb“ lúg alkalmazása helyes. Itt az irodalom által ajánlott 14^o/o-os, lúgra gondoltam, amely különben a Szerzők kísérletei szerint is a legjobb eredményt adta. Ettől eltekintve újra meg kell állapítanom, hogy a 10, ill. 15^o/o-os lúg használata esetén csupán azért mutatkozott a két meghatározás között 9^o/o eltérés, mert az alkalmazott 10 cm³ 10^o/o-os lúg mennyisége (1·0 g NaOH) elégtelen volt a kb. 40^o/o krezol megkötéséhez.

2. Az eredeti közlemény összefoglalásának 2. pontja szerint: „Az eddigi felfogással ellenkezőleg a kreosotszegény olajnál híg, dúsabbnál töményebb lúgra van szükség.“ Az „eddigi felfogás“ az volt, hogy kreosotszegény olajnál — a már kifejtett okoknál fogva — 32·5^o/o-os, néhány ^o/o kreosotnál több kreosotot tartalmazó olajoknál pedig híg, 10—14^o/o-os lúg használandó. Szerzők adataiból az következik, hogy a helyes eredményeket szolgáltató lúg töménysége 12—16^o/o-os volt. (Bár a 16^o/o-os már túl tömény volt, mert magas értéket adott). Ebből megállapítható, hogy Szerzők kísérleteinek eredménye — magas kreosottartalmú olajok vizsgálatának esetében — nem ellenkezik az „eddigi felfogással“, hanem éppen megerősíti azt. Erre az érthetetlen ellentmondásra, amely a kísérletek eredményei és az összefoglalás 2. pontja között fennáll, már rámutattam.

3. A Szerzők 50^o/o-os krezolt tartalmazó olajkeverék esetében 10^o/o-os lúgból elégtelen mennyiséget használtak és így alacsony értéket kaptak. Bár tudatosan alkalmaztak elégtelen lúgot, mégis levonták következtetéseiket azért, mert itt a „theoriának nincs helye.“

¹ M. Ch. F. 40. 128. 129.

Utóbbi megállapítást azzal indokolják, hogy annak ellenére, hogy a szükséges 1.9 g NaOH helyett csak 1.0 g-t alkalmaztak, mégis 41.5% adódik a tényleges 50% helyett, nem pedig 26.3%. Ez theoretikusan is kifogástalanul megmagyarázható jelenség, u. i. a keletkezett nátriumkrezolát a krezolt sokkal jobban oldja mint a semleges olajat.

4. Helyes a megállapításuk, hogy az elméletileg szükséges 1.9 g NaOH (*de 10 cm³ oldatban*), magas eredményt ad, de csak azért, mert nem mindegy, hogy 10 cm³ 19%-os, vagy 19 cm³ 10%-os oldat alakjában adagoljuk a szükséges 1.9 g NaOH-t! Ezt a tényt különben a Szerzők is elismerik, írván, hogy „... az eredményeket nemcsak az alkalmazott NaOH mennyisége befolyásolja, hanem igen lényeges a lúg koncentrációja is.“ Érthetetlen e helyes megállapítás után azt írni, hogy tévedés az az állításom, hogy a 10%-os lúg 15 cm³-e adta volna a helyes értéket, mert hiszen 10 cm³ 15%-os lúg a valónál magasabb értékeket eredményezett.

5. A Szerzők szerint nem az állításom szerinti, az irodalom által ajánlott 10—14%-os lúgot kell kreozeptikus olajok kreozeptikus tartalmának meghatározására használni, hanem minden esetben kísérletekkel kell megállapítani, hogy milyen lúgtöménység felel meg az illető olaj esetében. Ilyen irányú kísérleteik eredménye az volt, hogy a *maximális* lúgtöménységet, amellyel még dolgozni lehet 16%-ban állapították meg. A 16%-os lúg azonban túl tömény volt, mert magas értéket adott. Végeredményben a Szerzők a helyes lúgtöménységet 14%-ban állapították meg, vagyis azt a töménységet amit az irodalomban található kreozeptikus meghatározó módszerek előírnak és én is mint helyeset említettem.

6. A Szerzők cikkükben „az eddigi felfogással ellentétes“ véleményt nyilvánítottak és ezt igyekeztek kísérletekkel alátámasztani. Én csak arra mutattam rá, hogy kísérleteik eredményei az „eddigi felfogás“ mellett és nem ellene szólnak.*

* Ezzel a szerkesztőség a vitát lezárja.

Vegyésszámítási kongresszus Londonban.

Az 1936. évi energia világkonferenciával kapcsolatban 1936. június 22—27-én *vegyésszámítási világkongresszust* rendeznek Londonban (The Central Hall, Westminster).

A kongresszus tárgyköre a következő:

1. Vegyészeti gyárak technikai berendezése.
2. Tüzelőanyagok kérdése és a kémiai technológia egyéb általános problémái.
3. Szervezés és munkaterv a kémiai iparban.
4. A kémiai technika fejlődési irányai.

A Magyarország részéről benyújtandó közlemények és előadások *dr. Varga József* műegyetemi nyilv. r. tanár (Műegyetem) címére küldendők be. A közlemény címét és esetleg tárgykörének rövid vázlatát 1935. szeptember 15-ig, magát a cikket vagy előadást pedig 1936. január 1-ig kell a fenti címre eljuttatni.

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 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 küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

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 rendszer tagjának adja át.

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

704 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
'SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
SZÉKI TIBOR

MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1935. OKTÓBER—DECEMBER

XLI. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET

BUDAPEST

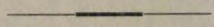
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1935

TARTALOM.

	Oldal
<i>Pap Jenő</i> : Aluminiumoxid előállítása bauxitból	137
— Erzeugung von Aluminiumoxid aus Bauxit	149
<i>Csürös Zoltán</i> : A növekedés hormonjai	150
<i>Szabó Zoltán</i> : Debye—Hückel elmélet és fejlődésének újabb eredményei	163
<i>Goll György és Kampf Gyula</i> : Folyadékkeverékek Faraday effektusa	180
— Über den Faraday-Effekt in Schwefelkohlenstoff-Nitrobenzol Mischungen	185
<i>Bitskei József</i> : A réz jodometriás meghatározása	185
— Jodometrische Bestimmung des Kupfers	189
<i>Zombory László</i> : Térfogatossulfát meghatározások Na-rhodizonát indikátor segítségével	189
— Über die massanalytische Bestimmung des Sulfations mittels rhodisonsaurem-Na	192
<i>Roboz (Rosenblüh) Erzsébet és Vavrinecz Gábor</i> : Invertcukor (és más redukáló cukrok) gyors és pontos meghatározása a Cu ₂ O szűrése nélkül	192
— Bestimmung des Invertzuckers (und anderer reduzierender Zucker) ohne Filtration des Cuprooxids	195
Jelentés a szakosztály 177. és 178. üléseiről	195



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLI. KÖTET.

1935. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET

Aluminiumoxid előállítása bauxitból.

Pap Jenő-től.

(Folytatás.)

Az oldat TiO_2 tartalma tehát csökkent, de csak kis mértékben (kalcinált bauxittal való forralásnál 0·31-ről 0·21-re, az $Al(OH)_3$ -nál pedig 0·12%-ra esett a TiO_2 tartalom). Az oldat Fe_2O_3 és SiO_2 tartalmában pedig lényeges változás nem történt.

2. A hőmérséklet hatása: Növelhetjük egy oldat hidrolizését a hőmérséklet emelésével is és ezért a TiO_2 oldódását részben az által is megakadályozhatjuk, ha a kénsavas feltárást 100 C°-nál magasabb hőmérsékleten, nyomás alatt végezzük. A hőmérséklet emelésének az aluminiumszulfát hidrolizise szab határt, mely 200 C°-on már jelentős mértékű. Ezért 120—180 C°-on végeztem bauxit feltárási kísérleteket a TiO_2 csökkenés mértékének megállapítására.

A feltárási kísérleteknél 100 g gánti bauxithoz 110·5 cm³ kénsavat (az elméletileg szükséges mennyiség) és 217·5 cm³ vizet (egy Al_2O_3 -ra 18 H₂O-t) adtam és autoklávban 120—180 C° között két óráig melegítettem. Utána az autoklávot 100 C° alá hűtve kinyitottam és a feltárt oldathoz még 150 cm³ forró vizet adtam s aztán vízzel melegíthető tölcsérben leszűrtem. A feltárások eredményét a IX. táblázatban foglaltam össze.

IX. Táblázat.

Bauxit feltárási nyomás alatt, elméleti mennyiségű kénsavval.
Idő: 2 óra.

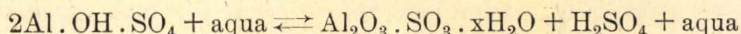
Kísérlet száma	Feltárási hőmérséklete C°	Bauxitból kioldott Al_2O_3 %-ban	A feltárásnál kapott oldat összetétele Oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$			
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2
37.	120	89·9	100	16·0	0·16	0·07
38.	140	97·0	100	15·6	0·15	0·06
39.	160	98·0	100	14·0	0·14	0·06
40.	180	96·3	100	14·4	0·15	0·12

Tehát az Al_2O_3 2 óra alatt minden esetben majdnem teljesen feltárodott (90—98%). Az optimális feltárást 160 C°-on kaptam, mert 160 C° felett már az aluminiumszulfát is hidrolizál és ez a feltárási mértékét csökkenti. A TiO_2 tartalom azonban 120 és 180 C° között alig változott (0·14—0·16%) s kb. felét tette ki az egy

atmoszféra nyomáson feltárt oldat TiO_2 tartalmának. A vaskioldás a hőmérséklet emelésével csak kis mértékben csökkent.

3. Az oldható bázisos alumíniumszulfát és a hőmérséklet együttes hatása: Úgy az oldható bázisos alumíniumszulfát segítségével, mint a magasabb hőmérséklet alkalmazásával el lehet érni egy bizonyos fokú TiO_2 csökkenést. Lehetséges-e vajjon az oldható bázisos alumíniumszulfátot nyomás alatt előállítani és ezáltal nagyobb mértékű TiO_2 csökkenést elérni?

Az oldható bázisos alumíniumszulfát autoklávban ugyan sokkal könnyebben és alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, mint a normális szulfát, mert a hidrolizisnél keletkező kénsav mindig lekötődik. A reakció ugyanis:



A kénsav pedig az oldatban lévő bázisos szulfáttal normális szulfátot ad: $H_2SO_4 + 2Al.OH.SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O$. Azonban a TiO_2 koncentráció a hőmérséklet emelésével 120—180 C° között alig változik s így a TiO_2 mentesítés szempontjából valószínűleg nem is szükséges a magas hőmérséklet.

Ezért 110—140 C° között végeztem az erre irányuló kísérleteket. A kísérleteknél a következő összetételű alumíniumszulfát oldatot választottam:

	oldatösszetétel %	oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$
Al_2O_3	11·00	100·—
Fe_2O_3	1·75	15·9
TiO_2	0·021	0·19
SiO_2	0·009	0·08
SO_3	26·23	—
H_2O	61·00	—

Ebből az oldatból 100—100 g-t 10—10 g gánti bauxittal 2 óráig 110—140 C°-on melegítettem. Utána 100 C° alá hűtöttem és forró vízzel melegíthető tölcserben leszűrtem, a szüredéket megelemeztem. Ezeket az adatokat foglaltam össze a X. táblázatban.

X. Táblázat.

Kísérlet száma	Kísérleti hőmérsék- let C°	$Al_2O_3 : SO_3$ arány az oldatban	Melegítés után kapott oldat összetétele Az oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$			
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2
41.	110	1 : 2·51	100	14·6	0·140	0·06
42.	120	1 : 2·42	100	12·2	0·100	0·06
43.	130	1 : 2·47	100	12·9	0·105	0·06
44.	140	1 : 2·56	100	13·3	0·110	0·06

Az oldat TiO_2 tartalma tehát 0·10%-ra csökkent le. Tehát ha a bauxitot 120—140 C°-on a számítottnál kevesebb mennyiségű kén-

savval tárjuk fel, olyan oldatot kapunk, mely a vas és aluminium-szulfátokon kívül csupán 0·10⁰/₀ TiO₂-t és 0·06⁰/₀ SiO₂-t tartalmaz. (Összes Al₂O₃ = 100-ra vonatkoztatva.) Ha ebből az oldatból a vas redukciója után az aluminiumot bázisos szulfát alakjában kiválasztjuk, az oldatban maradt TiO₂ és SiO₂ természetesen szintén kiválik. Így a kapott bázisos ammoniumaluminiumszulfátot a kivált bázisos vasszulfátoton kívül még 0·10⁰/₀ TiO₂ és 0·06⁰/₀ SiO₂ is szennyezi.

Mennyiben használható vajjon az így előállított bázisos aluminiumszulfát kiizzításakor kapott Al₂O₃ aluminiumgyártásra? 99⁰/₀-os aluminium előállításához szükséges Al₂O₃ max. 0·5⁰/₀, 99·5⁰/₀-os aluminium gyártásánál pedig 0·25⁰/₀ idegen oxidot tartalmazhat.¹ 0·16⁰/₀ együttes TiO₂ + SiO₂ mennyiség mellett a megengedett vastartalom tehát 99⁰/₀-os aluminium gyártásánál 0·29⁰/₀-t, 99·5⁰/₀-os aluminium gyártásánál pedig 0·09⁰/₀-t tehet ki.

A 2. c) fejezetben leírt körülmények között a bázisos aluminiumszulfát előállításánál kb. 98⁰/₀-os vastalanítást értünk el. Így tehát egy kb. 15⁰/₀ Fe₂O₃-t tartalmazó aluminiumszulfát oldatból lehet még aluminiumgyártásra alkalmas aluminiumoxidot előállítani. Minthogy a kénsav a bauxit Al₂O₃ és Fe₂O₃ tartalmát egyaránt közel mennyiségiileg feltárja, tehát aluminiumgyártásra közvetlenül minden maximálisan 15⁰/₀ Fe₂O₃-t tartalmazó bauxit felhasználható.

Ha a feldolgozandó aluminiumérc 5⁰/₀-nál kevesebb vasoxidot tartalmaz vagy ha azt a kénsavas feltárás előtt részlegesen vastalanítjuk, akkor az előállított aluminiumoxid természetesen 99·5⁰/₀-nál nagyobb tisztaságú aluminium közvetlen előállítására is alkalmas. Ha pedig a nyersanyag TiO₂-t nem tartalmaz, akkor a kapott Al₂O₃ természetesen a kivált vas mellett csak 0·06⁰/₀ SiO₂-t tartalmazhat.

Igen kevés TiO₂ tartalmú legtöbbször az agyag vagy a kaolin. A kaolinnak ezenkívül a vastartalma is alacsony s így igen alkalmasnak látszik nagy tisztaságú Al₂O₃ előállítására, feltéve természetesen, hogy a kénsavas feltárásnál nem oldódik kolloidálisan több SiO₂, mint a bauxit feltárásnál.

c) A szilíciumdioxid viselkedése a kaolin kénsavas feltárásánál.

Az agyag kénsavas feltárásának körülményei a kémiai szakirodalomban részletesen megtalálhatók.² Ezért a következőkben csak a feltárásnál kolloidálisan oldódott SiO₂ mennyiségének meghatározásával foglalkozom.

A kénsavas feltárásnál az oldatba jutó SiO₂ mennyiségét egy magas SiO₂ tartalmú kaolinnal³ határoztam meg. Az anyag összetétele a következő volt:

SiO ₂	79·20 ⁰ / ₀
Al ₂ O ₃	15·30 „
Fe ₂ O ₃	0·82 „
H ₂ O	6·35 „

¹ Gmelin: Aluminium. Teil. B. 13. 1.

² Az agyagok kénsavas feltárását ismerteti: G. S. Tilley, R. W. Miller, O. C. Ralston. Acid processes for the extraction of alumina. (1927.)

³ A kaolin lelőhelye Tállya, Tokaj-hegységben.

Ebből az agyagból kalcinálás, kénsavas (50%-os H_2SO_4 , 100 C°, 8 óra) feltárás és leszűrés után a következő összetételű alumíniumszulfát oldatot kaptam:

	oldatösszetétel %-ban	oldatban lévő $Al_2O_3 = 100$
Al_2O_3	11.40	100. —
Fe_2O_3	0.45	3.94
SiO_2	0.007	0.06
TiO_2	—	—
SO_3	23.40	—
H_2O	64.68	—

Ez oldatból előállított bázisos ammoniumalumíniumszulfát csupán 0.06% SiO_2 és 0.08% Fe_2O_3 -t tartalmazott.

Tehát ha a kaolint kénsavval feltárjuk és az így nyert alumíniumszulfát oldatot az előző fejezetben leírt módon megbontjuk, *oly bázisos ammoniumalumíniumszulfátot állíthatunk elő, mely kiizitva 99.80—99.94%-os Al_2O_3 -t ad.*

4. Alumíniumoxid előállítás bázisos ammoniumalumíniumszulfátból.

Az eddigi kísérletek eredménye szerint, ha bármely alacsonyabb vastartalmú bauxitot, vagy agyagot kénsavval feltárunk, majd az így kapott alumíniumszulfát oldatot autoklávban ammoniával megbontjuk, *oly bázisos ammoniumalumíniumszulfát állítható elő, melyben az összes idegen oxidok mennyisége csak 0.06—0.45 %-ot tesz ki.* Az anyalug kénsavat, ammoniumszulfátot, ferroszulfátot és kevés alumíniumszulfátot fog tartalmazni. Foglalkoznunk kell most azzal a kérdéssel, hogy hogyan lehetne legcélszerűbben a kapott bázisos alumíniumszulfátból alumíniumoxidot előállítani és a bázisos só előállításához szükséges kénsavat és ammoniát regenerálni.

A bázisos ammoniumalumíniumszulfát hevítve 400—550 C° között elbomlik vízre, ammoniára és Al_2O_3 és $Al_2(SO_4)_3$ keverékére.¹ Az $Al_2(SO_4)_3$ pedig további hevítésnél szintén elbomlik Al_2O_3 -ra és SO_3 -ra.² A kéntrioxid ezen a hőmérsékleten természetesen részben szintén disszociál kéndioxidra és oxigénre. Az így kapott gázkeverék kénsavvá alakítható át, ha azt 400—500 C° között katalizátoron vezetjük át, utána a keletkező SO_3 -t koncentrált kénsavban elnyeletjük.

A bázisos alumíniumszulfátban megkötött H_2SO_4 és NH_3 tehát visszanyerhető.

Érdekllek bir azonban annak a kérdésnek eldöntésére is, hogyan lehetne az anyalugban maradt kénsavat és ammoniumszulfátot is ismét bauxit feltárásra fordítani?

W. Glaser³ hasonló összetételű oldatot közvetlenül ismét új alumíniumoxid tartalmú anyag feltárására használ. Ez azonban gyakorlati szempontból alig jöhet számításba, mert az oldat erősen vastartalmú és azon kívül sok ammonium szulfát mellett aránylag csak

¹ J. Z. Zaleski: Przemysl chemiezny 15. (1931) 104. l.

² Tilley, Miller, Ralston: Acid processes. (l. c.) 69. l.

³ W. Glaser Lengyel szab. 17.918/1931.

kevés szabad kénsavat tartalmaz. (Lásd. a II., III., IV. és VII. táblázat megfelelő adatait.)

Célszerűbbnek látszik azért az oldatot ammoniumsulfáttá feldolgozni. Ha az oldatot ammóniával közömbösítjük, akkor az oldatban lévő összes vas és aluminium kicsapódik. Szűrés után ekkor az eredeti aluminiumszulfát oldat töménységének megfelelően 20—30%-os ammoniumsulfát oldatot kaphatunk. Ezt bepárolva, az összes szulfátot veszteség nélkül, vasmentes, teljesen tiszta ammoniumsulfát alakjában kaphatjuk meg.

Az ammoniumsulfát pedig a bázisos ammoniumaluminiumszulfát segítségével NH_3 -ra és SO_3 -ra bontható meg. *G. R. Steuart*¹ szerint ugyanis, ha bázisos ammoniumtimsót az elméleti mennyiségű ammoniumsulfáttal 350—600 C°-ra hevítünk, akkor ammonia képződés mellett normális aluminiumszulfátot kaphatunk. E reakció alapján, tehát, ha a bázisos aluminiumszulfátot annyi aluminiumszulfáttal keverünk össze, hogy a keverékben egy Al_2O_3 -ra három SO_3 essék, s ezt a keveréket hevítjük, először az ammóniának kellene eltávozni $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ képződés mellett. További hevítésnél 700 C° felett az aluminiumszulfát is elbomlana Al_2O_3 -ra és SO_3 -ra. Az SO_3 -t ismét kénsavvá alakíthatnánk át és új bauxitmennyiség feltárására fordíthatnánk. Ily módon tehát az aluminiumoxidot körfolyamatban lehetne előállítani.

De vajjon kvantitativé átalakítható-e a bázisos aluminiumtimsó normális aluminiumszulfáttá? Ha ugyanis az ammoniumsulfát egy része változatlanul átszublimálna, akkor a fenti megfontolások alapján alapuló körfolyamat sem lehetne teljes.

Szükséges tehát az aluminiumszulfát képződés mértékének kísérleti meghatározása. Ezért 100 g bázikus ammoniumaluminiumszulfátot 66.2 g ammoniumsulfáttal összeőröltem s e keverékből 50 g-t elektromos kemencében 450 C°-ra hevítettem. 2 órai hevítés után a hőmérsékletet 530 C°-ra emeltem s e hőmérsékleten tartottam még 2 óráig. (46 sz. kis.)

Az 530 C°-ra szükség volt azért, mert alacsonyabb hőmérsékleten az aluminiumszulfát a keverékből nem távozott el teljesen. Így például a keverék még huzamosabb ideig (5—10 óráig) tartó 450 C°-on való melegítés után is kb. 15% bomlatlan ammoniumsulfátot tartalmazott.

Lehűlés után a keverék összetétele a következő volt:

	A keverék összetétele %-ban:	Az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ számított összetétele %-ban:
Al_2O_3	34.67	29.80
SO_3	65.15	70.20
NH_3	0.028	—

Az elemzési adatokból kiszámítható, hogy a bázisos só aluminiumoxidjának 79.8%-a alakult át aluminiumszulfáttá, tehát az aluminiumszulfáttá való átalakulás nem mennyiségi.

Az aluminiumoxid körfolyamatban való előállításához pedig közel mennyiségi átalakításra van szükség. Részletesebben kell tehát

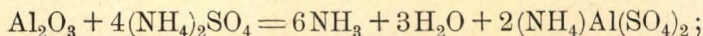
¹ G. R. Steuart: Amerikai szab. 1.914,176/1932.

az itt lejátszódó reakciók elméleti alapjaival foglalkozni, hogy megállapíthatók legyenek azok a körülmények, melyeknél az átalakulás tökéletesen lejátszódhatik.

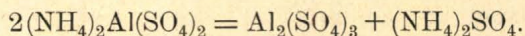
Mikor a bázisos ammoniumtimsót ammoniumsulfáttal melegítjük, először valószínűleg a bázisos aluminiumtimsó bomlik el vízre, ammoniumsulfátra, aluminiumoxidra és aluminiumsulfátra. Ezután a képződött aluminiumoxid reagál a jelenlévő ammoniumsulfáttal NH_3 és $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ képződés mellett.

Ha azonban Al_2O_3 -t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -val melegítünk, akkor elsősorban nem aluminiumsulfát, hanem vízmentes ammoniumtimsó $(\text{NH}_4)\cdot\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ képződik. E kettős sóban az ammoniumsulfát-aluminiumsulfát kötése oly erős, hogy lényegesebb mértékben csak 500 C° felett bomlik meg, azért ha 1 Mol. Al_2O_3 -t 3 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -val hevítünk $400\text{--}450\text{ C}^\circ$ fokra, a reakció nem lehet teljes, mert az aluminiumsulfáttal lekötött ammoniumsulfát nem tud az aluminiumoxiddal vegyülni. Nem változik meg a helyzet akkor sem, ha a hőmérséklettel az ammoniumtimsó bomlási hőmérséklete fölé megyünk (500 C° fölé), amikor ugyanis a magas hőmérséklet miatt a felszabaduló ammoniumsulfát oly gyorsan szublimál, hogy az aluminiumsulfát képződésre nincs elég idő.

Aluminiumsulfát képződéshez tehát 1 Al_2O_3 -ra 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ot szükséges. Ekkor 500 C° aluminiumtimsó képződik:



majd 500 C° felett az ammoniumtimsó elbomolva aluminiumsulfátot ad:



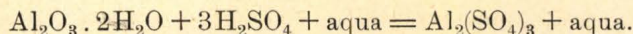
Tehát, ha kvantitatív átalakulást akarunk elérni, akkor a bázisos ammoniumaluminiumsulfátot is annyi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -al kell összekeverni, hogy a keverékben a $\text{SO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ aránya 4:1 legyen.

Az erre vonatkozó kísérletek is igazolták az elméletet. Ugyanis, mikor 100 g bázisos ammoniumtimsót 111.5 g ammoniumsulfáttal kevertem össze s ebből a keverékből hevítettem 50—50 g-t két óráig 450 C° -on, majd ugyancsak 2 óráig 530 C° -on, akkor a kapott termék 30.8% Al_2O_3 -t, 69.1% SO_3 -t és 0.021% NH_3 -at tartalmazott. *Az összes Al_2O_3 -nak 95.2%-a tehát aluminiumsulfáttá alakult át.* (47. sz. kísérlet.)

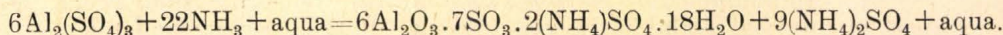
5. Az Al_2O_3 előállítása mint körfolyamatban. A körfolyamat anyagmérlegének egyensúlyi viszonyai.

Milyenek lesznek az egyensúlyi viszonyok ha az Al_2O_3 -t körfolyamatban állítjuk elő. A reakció egyenletek szabályos aluminiumsulfát képződés esetében a következők:

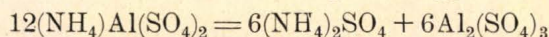
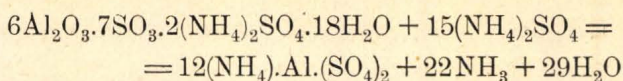
A bauxitot kénsavban oldjuk, ekkor:



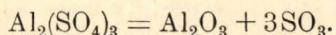
Az aluminiumsulfát oldatból ammoniával autoklávban bázisos sót állítunk elő:



A bázisos ammoniumaluminiumsulfát szilárd ammoniumsulfáttal hevítve normális aluminiumsulfátot ad.



Az alumíniumszulfát tovább hevítve 700—800 C^o-on elbomlik:



Az SO₃-t elnyeletve kénsavat kapunk: SO₃ + H₂O = H₂SO₄.

Semleges alumíniumszulfát oldatnál tehát a keletkezett és elbomlott ammoniumszulfát mennyisége azonos, feltéve, hogy a reakciók mennyiségileg lejátszódnak. Gyakorlatilag azonban mindig több ammoniumszulfát fog képződni, mint amennyi a bázisos sóval elbontható, mert:

1. A nyersanyag mindig vastartalmú. Vastartalmú oldatnál pedig, ha a vas redukciót SO₂-vel végezzük, kénsav képződik, melynek lekötéséhez NH₃ szükséges. A végülg közömbösítésén a vasoxid kiválásához ugyancsak szükséges ammonia. Így minden Fe₂O₃-ra 4(NH₄)₂SO₄, tehát egy kilogramm Fe₂O₃-ra 3·30 kg. (NH₄)₂SO₄ képződik, amely a körfolyamatnál már nem használható fel.

2. A bázisos ammoniumtimsó kiválás nem mennyiségi. Az oldatban maradt Al₂(SO₄)₃ lecsapásához szintén ammonia szükséges és (NH₄)₂SO₄ keletkezik és pedig 1 kg anyaglugban maradt Al₂O₃-ra 3·91 kg (NH₄)₂SO₄ fog képződni.

3. A bázisos ammoniumtimsó Al₂(SO₄)₂-á való átalakulása csak 95·2^o/o-ig megy s így 1 mol. Al₂O₃-t tartalmazó bázisos ammoniumtimsóból összesen 0·952·3 = 2·856 mol. SO₃ ill. H₂SO₄ állítható elő a szükséges 3 mol. helyett. A különbözetet szintén (NH₄)₂SO₄ alakban kapjuk meg.

Helyreállítható azonban az egyensúly, ha szabályos alumíniumszulfát helyett részben oldható bázisos alumíniumszulfátoldatot állítunk elő. Autoklávban 110—140 C^o között 1 mol. Al₂O₃ feltárásához csak 2·5—2·6 Mol. kénsav szükséges. (Lásd a X. Táblázatot.) Természetesen ekkor az oldat későbbi semlegesítéséhez is kevesebb NH₃ kell, s kevesebb ammoniumszulfát is képződik. Ez esetben tehát figyelembe véve a fentebb felsorolt veszteségeket, a keletkező és elbomló (NH₄)₂SO₄ körülbelül egyensúlyban van.

6. Az Al₂O₃ előállítás gyakorlati kivitele.¹

Az előző fejezetekben elmondottak alapján tiszta alumínium-oxidot a következőképen lehet előállítani:

A nyersanyagot (pl. bauxitot, mely max. 15^o/o Fe₂O₃-t tartalmaz) kénsavval feltárjuk (szükség esetén előbb kalcináljuk). Azután az elméleti mennyiségnél kevesebb kénsavval (1 mol. Al₂O₃-ra kb. 2·5 mol. H₂SO₄-vel) és vízzel (1 mol. Al₂O₃-ra 18H₂O-t) 120 C^o-n 4—6 óráig melegítjük. Az oldható bázisos alumíniumszulfát képződés megkönnyítése miatt célszerű először csak az elméletileg szükséges mennyiségű bauxitot adni a kénsavhoz, s csak ennek feltáródása után

¹ Ezen eljárást a 112,277. sz. magyar szabadalom védi.

(kb. 2—3 órai melegítés után) adagolni az oldathoz a maradék bauxitot.

Feltárás után az oldatot megfelelően hígítjuk és leszűrjük. Az oldat töménységét egyedül az oldhatatlan rész szűrhetősége szabja meg. Minthogy az oldatot később be kell párolni, célszerű a lehető legtöményebb oldatokkal dolgozni. Vízrel melegíthető tölcserben 12% Al_2O_3 -t tartalmazó oldatot még szűrni lehet. Az oldhatatlan rész leszűrése után az oldat aluminiumszulfát és ferriszulfát mellett még 100 g Al_2O_3 -ra kb. 0.1 g TiO_2 -t és 0.06 g SiO_2 -t tartalmaz.

A bázisos ammoniumaluminiumszulfát kiválasztása előtt az oldat Fe^{+++} tartalmát redukálni kell. Redukáló anyagként az iparban számításba jöhet a kéndioxid és a kénhidrogén, vagy bárium-szulfid.¹ A redukciónál mindkét esetben kénsav szabadul fel, de ezt az oldható bázisos aluminiumszulfát leköti. Fontos, hogy a vasredukció teljes legyen, de azért a redukáló anyag ne maradjon nagy feleslegben. A redukció után az oldathoz kevés cc. NH_4OH -t adunk és autoklávban 140—180 C° között megbontjuk. A megbontásnál felszabaduló kénsavat mindaddig lekötjük, míg az oldatból az összes Al_2O_3 95—98%-a ki nem vált. Utána az oldatot 100 C°-ra lehűtve, a bázisos ammoniumaluminiumszulfátot leszűrjük és kimossuk.

Az oldatba fölös NH_3 -t vezetünk, így a vasat és alumíniumot kicsapjuk, a szűrés után a kapott tiszta $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oldatot bepároljuk és az ammoniumszulfátot kikristályosítjuk.

A bázisos ammoniumaluminiumszulfátot annyi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -al keverjük össze, hogy 1 mol. Al_2O_3 -ra kb. 3.5—4 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ essék s így a kapott keveréket forgó kemencében először 400—530 C°-ra melegítjük, mikor is NH_3 szabadul fel és a fölös $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ szublimál. Az ammonia teljes elűzése után a terméket 700 C° fölé hevítjük, így az SO_3 is felszabadul és Al_2O_3 keletkezik. A részben disszociálódó SO_3 -t katalizátoron vezetjük át s aztán cc. H_2SO_4 -ben elnyeletjük.

Itt felmerülhet az a kérdés, hogy nem volna-e gazdaságosabb a felszabadult SO_3 -t, ill. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ -t közvetlenül a bauxit vagy agyag feltárására fordítani. Ha ugyanis 400—650 C°-ra hevített bauxiton SO_3 -t, ill. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ -t vezetünk át, szintén képződhet $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Erre vonatkozólag több szabadalmazott eljárás van.

Így *W. Schumacher* szerint² a feltárás 400—500 C° között kénsav gőzökkel végezve, csak aluminiumszulfát képződik, a vas nem tárodik fel. *G. F. Horley*³ forgó kemencében 650 C°-on SO_2 és levegő keverékével tárja fel az alumíniumérceket s ekkor szintén csak az Al_2O_3 tárodik fel.

A bauxit feltárása e szabadalmak szerint tehát közvetlenül kéntrioxiddal is lehetséges, de a feltárás mértékére nem szolgálnak megfelelő adatokkal. Ezért két tájékoztató kísérletet végeztem a kéntrioxidos feltárás tanulmányozására.

¹ A BaS-ból keletkező BaSO_4 szénrel hevítve BaS-vé alakítható vissza és így ismételt redukcióra használható fel.

² *W. Schumacher*, német szabadalom 383.435 (1922).

³ *G. F. Horley* angol szabadalom 312.726 (1928).

Elektromos csökemencében gánti bauxiton 550—600 C° között 4 óráig fölös mennyiségű SO₃-t vezettem át s a feltárás után meghatároztam az oldható oxidok (Al₂O₃ + Fe₂O₃) mennyiségét. A következő kísérletben pedig azonos kísérleti körülmények között az SO₃ helyett SO₂ + és O₂ elegyét vezettem át a bauxiton, ugyancsak fölös mennyiségben. A kioldható (Al₂O₃ + Fe₂O₃) mennyisége a bauxitban lévő összes (Al₂O₃ + Fe₂O₃)-ra vonatkoztatva az első esetben csak 17·6 0/0, a második esetben pedig 15·4 0/0 (48., 49. sz. kísérletek). A feltárás tehát a feltáró gázoknak nagy feleslegben való alkalmazása ellenére is csak igen kis mérvű volt s így a közvetlen kéntrioxidos feltárás ipari alkalmazása nem gazdaságos.

Előállítható alumíniumszulfát bauxitból még ammoniumsulfátos feltárással is. Mivel ammoniumsulfát gipszből ammoniával is előállítható, kénsv helyett gipszből és bauxitból közvetlenül lehetne kénsvat és alumíniumoxidot kapni.

Az ammoniumsulfátos bauxit feltárást az „Aloton“ eljárással kapcsolatban részletesen megvizsgálták. A feltárás a legtöbb esetben nem teljes és először mindig vízmentes ammoniumtimsó keletkezik.

A feltárás mértékét az előző fejezetekben vizsgált gánti bauxitoknál kísérletileg is meghatároztam. E célból a bauxitot annyi ammoniumsulfáttal kevertem össze, hogy a keverékben az R₂O₃:(NH₄)₂SO₄ arány 1:4 legyen. E keveréket elektromos csökemencében 450 C°-on 4 óráig melegítettem. A keverék feltárás után még 21·25 0/0 (NH₄)₂SO₄-ot tartalmazott. Kilúgozáskor a bauxit Al₂O₃ tartalmának 74·6 0/0-a, Fe₂O₃ tartalmának pedig 39·8 0/0-a oldódott ki. A megismételt kísérlet azonos eredményeket szolgáltatott (Al₂O₃ oldás 75·3 0/0, Fe₂O₃ oldás 33·2 0/0.) (50. kísérlet).

E kísérlet tehát igazolta az irodalmi megállapításokat. A kilúgozáskor tehát mindig ammoniumsulfát is jut az oldatba, ennek jelenlétében pedig nem lehet oldható bázisos alumíniumszulfátot előállítani s így az oldatot titántartalmától megszabadítani. Ugyanis ekkor oldhatatlan bázisos ammoniumalumíniumszulfát képződne s így a szennyeződésekkel együtt az alumíniumoxid is kiválna.

Tehát ammoniumsulfát a bauxit feltáráására a jelen eljárásnál csak abban az esetben volna használható, ha a feltárás után a visszamaradó ammoniumsulfátot teljesen eltávolítanánk. Az ammoniumtimsó termikus elbontásához azonban, — mint ezt a 4. fejezet kísérletei mutatják, — legalább 530 C°-os hőmérséklet szükséges és az itt fellépő ammonia veszteség az eljárás gazdaságosságát veszélyeztetné.

7. Vasdús bauxitok feldolgozása.

A vastalanítási kísérletek eredményei szerint az ismertetett módon csak akkor lehet alumínium gyártásra alkalmas Al₂O₃-t közvetlenül előállítani, ha a nyersanyag legfeljebb 15 0/0 Fe₂O₃-t tartalmaz (nyersanyag Al₂O₃ tartalma = 100-ra vonatkoztatva). A hazai bauxitok egyrésze ennél lényegesen több, gyakran 30 abszolút százalékot is meghaladó mennyiségű Fe₂O₃-t tartalmaz. Amennyiben ilyen vasdús bauxitból akarunk alumíniumoxidot előállítani, akkor a bauxitot a kénsvas feltárás előtt az előbb említett határig vastalanítani kell.

Ez esetben főképp két vastalanítási mód jöhet számításba és pedig a mágneses szeparálás vagy a savval való vastalanítás.

1. A bauxitok belső szerkezete olyan, hogy belőlük nem távolítható el nagyobb mértékben mehanikai módszerekkel a Fe_2O_3 . Így a mágneses szeparációval sem érhető el közvetlenül eredmény. Megváltozhat azonban a helyzet, ha a bauxitot előzőleg redukáló gázok jelenlétében hevítik. Ekkor ugyanis a bauxitban lévő Fe_2O_3 az erősen mágneses Fe_3O_4 -é alakul át s így előkészített bauxitok vastartalma mágneses szeparációval sok esetben már lényegesen csökkenthető.

Az erre vonatkozó szakirodalmi adatok egymásnak ellentmondók. Ennek oka valószínűleg az egyes bauxitfajták különböző viselkedésén alapszik. Az Al_2O_3 — Fe_2O_3 kötés a bauxitban oly erős, hogy némely esetben még redukáló pörkölés után sem érhető el mágneses szeparációval nagyobb fokú vastalanítás. Így *H. Jordt*¹ szerint ezen az úton nagyobb mérvű vastalanítás nem érhető el. Ezzel szemben több szabadalom foglalkozik a bauxit mágneses vastalanításával.² *V. Charrin* pedig adatokat közöl a mágneses vastalanítás mértékéről, pl.: egy 26% Fe_2O_3 -t tartalmazó bauxit vastartalma mágneses szeparáció után 7.5%-ra csökkent.³

A magyarországi bauxitokra vonatkozó adatoknál hasonló a helyzet. *Somogyi* és *Szelényi*⁴ a halimbai bauxit mágneses szeparációját (szeparálhatóságát) vizsgálták meg. A vastalanítás minden esetben meglehetősen kismérvű (a vizsgált bauxitokban a vastartalom 34.21%-nál 32.03%-ra és 9.20%-nál 4.8%-ra csökkent) volt. Az adatok elbírálásánál azonban minden esetre figyelembe kell venni, hogy a kísérleteknél igen gyenge elektromágnezt használtak.

Legújabban *Szarvasy Imre*⁵ foglalkozott a magyarországi bauxitok mágneses vastalanításával, azonban kísérleteinek részletes eredményeiről még nem jelentek meg közlemények.

Mindezekből, hogy a mágneses vastalaníthatóság az egyes bauxitok, vagy bauxitfajták sajátos tulajdonságaitól, belső szerkezetétől függ, így tehát a mágneses vastalanítás lehetőségét az egyes bauxitfajtáknál külön-külön kell meghatározni.

2. A savas vastalanításnak alapja az a megfigyelés, hogy a bauxitokban lévő Fe_2O_3 savakban gyorsabban oldódik, mint az Al_2O_3 s így megfelelő körülmények között a sav a vasoxid tartalom nagy részét kioldja, az alumíniumoxidból pedig aránylag csak kis mennyiséget old ki.

Különösen alkalmas a bauxit vastalanítására a sósav⁶ és a kén-dioxid. *M. Buchner*⁷ kísérletei szerint sósavval a bauxitokból a vasoxid 98%-ig eltávolíthat lényegesebb Al_2O_3 veszteség nélkül.

Erre vonatkozólag tájékoztató kísérleteket végeztem több magyarországi vasdus bauxittal. A vaskioldáshoz elméletileg 1. mol. Fe_2O_3 -hoz

¹ H. Jordt: Tonindustrie Zeitung 55. (1931), 69 l.

² E szabadalmak közül legelső: D. A. Feniakoff, francia szab. 304.711. (1902).

³ V. Charrin: Rasegna mineralia metallurg. chim. 71. (1931), 64. l.

⁴ Dr. Somogyi J. és Dr. Szelényi G. M. Mérnök és Építész Egy. Közlönye 1926. 17—18. szám.

⁵ Dr. Szarvasy I. Jugoszláv szab. 8799 (1931).

⁶ Max Buchner: 36.927 (1928), francia szab. Chem. Zentralblatt, 1930. II. 2936 l.

⁷ J. Duncan, R. Newlands 2707 (1876), ang. szabadalom.

6 mol. HCl szükséges. A kísérleteknél ez a sósav mennyiség nem bizonyult elegendőnek, mert a sósav egy része forralás közben elpárolgott, más része pedig Al_2O_3 oldására (a vas oldásával párhuzamosan) fordítódott. Ezért az elméletileg szükséges mennyiségnél 30%-al többet vettem s azt két részletben a bauxit-hoz. A bauxitot először az elméletileg szükséges mennyiségű cc. HCl-el kevertem el s e keveréket 5 percg forraltam, ekkor adtam hozzá a maradék sósavat (az elméletileg szükséges mennyiség 30%-t) és keverés közben még 10 percg forraltam.

E műveletnél a bauxit Fe_2O_3 tartalmának 78·2—84·0 %-a oldódott ki 10·8—19·8 % Al_2O_3 veszteség mellett. 500 C^o-on kalcinált bauxitból pedig azonos kísérleti körülmények között a Fe_2O_3 tartalom 81·9—88·9 %-a oldódott, míg az Al_2O_3 veszteség csak 9·4—11·7 % volt. A részletes kísérleti adatok a XI. táblázatban láthatók.

XI. Táblázat.

Bauxitok vastalanítása cc. sósavval.

Kísélet száma	Bauxit-fajta	Bauxit		Al_2O_3 oldás %-ban (összes $\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$)	Fe_2O_3 oldás %-ban (összes $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100$)	Vastalanított bauxit	
		Al_2O_3 tartalma %-ban	Fe_2O_3 tartalma %-ban			Al_2O_3 tartalma %-ban	Fe_2O_3 tartalma %-ban
51	2 Gánti	50·50	23·75	14·7	78·2	60·3	7·75
52	4 Gánti	43·12	28·08	19·8	80·2	57·1	9·14
53	2 Eplényi	49·12	21·20	12·5	81·5	62·6	5·71
54	4 Eplényi	41·1	20·40	10·8	84·0	49·9	4·46
55	2 Gánti Calc.	59·67	28·06	9·4	85·9	78·8	5·87
56	4 Gánti Calc.	53·50	34·82	10·6	86·8	76·4	7·35
57	2 Eplényi Calc.	59·80	25·83	9·9	81·9	78·9	6·58
58	3 Eplényi Calc.	48·10	23·85	11·7	88·9	58·3	3·63

A kísérletek tehát arra mutatnak, hogy sósavval — bár a vastalanítás mértéke messze elmaradt a Buchnertől megadott 98 %-tól — bármely bauxit vastalanítható az e munkában megadott szükséges mértékig. (100 Al_2O_3 -ra 15 Fe_2O_3 .)

Ugyancsak kielégítő eredménnyel használható fel a bauxit vastalanítására a kéndioxidos vizes oldata is. A bauxitok kéndioxidos feltárása s ezzel kapcsolatosan a kéndioxidos vastalanítás a József-műegyetem anorganikus chemiai tanszékén már részletesen kidolgoztatott.¹

Eszerint megfelelő körülmények között, nyomás alatt vizes kéndioxid oldattal a bauxitok vastartalmának 85—95 %-a lényegesebb aluminiumoxid veszteség nélkül kioldható.

¹ L. Putnoky, B. Bobest: Math. u. Naturwissenschaftliche Berichte No. LII. (1935.) 86—134. 1.

Mindezek alapján megállapítható, hogy bármely bauxitot vastalaníthatunk oly mértékig, hogy a vastalanított termékéből kénsavas feltárás útján az előző fejezetekben ismertetett módon aluminiumgyártásra alkalmas aluminiumoxid előállítására lehetséges.

*

Munkámat a dr. Gömör László-féle alapítványból juttatott anyagi támogatással készítettem el.

E helyen is köszönetet mondok *Dr. Putnoky László* műegyetemi nyilv. r. tanár úrnak, hogy e dolgozat elkészítését lehetővé tette s hogy munkámat tanácsaival támogatta.

Irodalom.

- Chemisches Zentralblatt 1934. június 18-ig.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. kiadás 35 B köt. (Aluminium.) 59 B kötet. (Vas.)
R. Abegg u. Fr. Auërbach: "Handbuch der anorganischen Chemie."
M. Buchner: 666.172 (1927). sz. francia szab. Bauxitok salétromsavas feltárása.
Athanasesco: Compt. rend. des Séances de L'Academie 103 (1886) 271 l. Bázikus aluminiumszulfát előállítása.
C. Böttinger. Liebig Annales 244/1888/224 l. Bázisos aluminiumszulfát előállítása.
A. Mitscherlich. Journal f. prakt. Chem. 83 (1861) 473 l. Az alunit szerkezete és előállítása.
V. Gerber. Z. f. Elektrochemie. 25 (1919) 200 l. Aluminiumoxid előállítása.
H. M. Burkey, H. M. Schleicher: 1,415.308 (1920) sz. amerikai szab. Aluminiumoxid előáll. savanyu kálium szulf.-al.
J. Z. Zaleski. Przemysl chemiczny 15 (1931) 104 l. (Ch. Zent. Bl. 1931. II. 291 l.) Bázisos ammoniumaluminiumszulfát technikai jelentősége.
G. R. Stuart. 1.914,175 (1932) sz. amerikai szab. Bázisos ammoniumaluminiumtimsók előállítása.
 — 1.914,176 (1932) sz. am. szab. Vízmentes aluminiumszulfát előállítása.
W. Glaser: 17.918 (1931) sz. lengyel szab. Aluminiumoxid előáll.
G. S. Tilley, R. W. Miller, O. C. Ralston: Acid processes for the extraction of alumina (1927).
E. Dittler. Berg und Hüttemann. Jahrbuch 78 (1930) 45 l. Bauxit előfordulás Gánton.
Vitalis I. Bányászati és kohászati lapok. 65 (1932) 362 l. A halimbai bauxit és értékesítése.
Gedeon T. Magy. Chem. Folyóirat 38 (1932) 134 l. A gánti bauxit járulékos alkatrészei.
W. Schumacher: 383.435 (1922) sz. német szab. Bauxit feltárás kénsavgyőzőkkel.
G. F. Horley: 312.726 (1928) sz. ang. szab. Bauxit feltárás SO₂ és levegő keverékével.
H. Jordt. Tonindustrie Zeitung 55. (1931) 69 l. Bauxitok mágneses vastalanítása.
Dr. Somogyi J. Dr. Szelényi G. Magy. Mérnök és Építész Egylet Közlönye. 1926 17—18. sz. Bauxitok mágneses vastalanítása.
D. A. Peniakoff. 304,711 (1902) sz. francia szab. Bauxitok mágneses vastalanítása.
V. Charrin. Rassegna mineralia metallurg. chim. 71 (1931), 64 l. Bauxitok mágneses vastalanítása.
Dr. Szarvasy I. 8.759 (1931) sz. jugoszláv szab. Bauxitok mágneses vastalanítása.
J. Duncan, R. Newlands: 2.707 (1876) sz. ang. szab. Bauxitok savas vastalanítása.
L. Putnoky und B. Bobest: Math. u. Naturwissensch. Berichte 52 (1935) 86—134 l. Bauxit Aufschliesungen mittels schwefliger Säure zwecks Gewinnung der Tonerde.

Erzeugung von Aluminiumoxyd aus Bauxit.

1. Werden mit Ammoniak versetzte Aluminiumsulfat Lösungen — welche nun lösliches basisches Aluminiumsulfat und auch suspendiertes $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthalten — in einem Autoklav unter Druck erhitzt, so entsteht zufolge der Hydrolyse ein unlöslicher, kristalliner Niederschlag, ein basisches Ammoniumaluminiumsulfat von der Zusammensetzung: $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Wird in konzentrierter Lösung auf 1 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2·5 Mol. NH_4OH zugesetzt, so scheidet sich bei 120 C° Erhitzungstemperatur 82 0 %, bei 180 C° 96·7 % des Aluminiumsulfates als gut filtrierbarer Niederschlag in der obigen Zusammensetzung aus.

2. Aus ferrosulfathaltigen Aluminiumsulfat Lösungen wird bei ähnlicher Behandlung nur 5—6 % des Eisens mit der erwähnten Aluminium-Verbindung ausgeschieden. Wird aber der, zur Abscheidung nötige Ammoniak *nicht in einer Menge*, sondern während dem Erhitzen portionsweise oder kontinuierlich zugesetzt, so lässt sich eine 98 %-ige Enteisung, dh. weitgehende Trennung der beiden Metalle erreichen.

3. Enthalten Bauxite oder Tone, als Aluminiumrohstoffe, auf den Al_2O_3 Gehalt bezogen nicht mehr als 15 % Fe_2O_3 , so ist obiges Verfahren — nach einer vorangehenden $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ Reduktion — geeignet, den Aluminiumgehalt des Rohstoffes — aus einer, mittels schwefelsauren Aufschliessung erhaltenen Sulfat-Lösung, in Form einer fester Verbindung fast quantitativ abzuscheiden und zugleich vom Eisengehalt der Rohstoffe zu trennen. Ist der Fe_2O_3 -Gehalt der Rohstoffe bezogen auf das Al_2O_3 höher, als 15 %, so ist eine vorangehende teilweise Enteisung der Rohstoffe bis zu der obigen Grenze nötig.

4. Bei der schwefelsauren Aufschliessung gelangt ein Anteil des SiO_2 und TiO_2 Gehaltes der Rohstoffe meist in die Lösung und wird bei der Zersetzung mit Ammoniak mit dem basischen Ammoniumaluminiumsulfat ausgeschieden. Wird aber die Aufschliessung mit einer kleineren, als theoretisch nötigen, Schwefelsäure Menge (auf ein Mol. R_2O_3 2·5 Mol. H_2SO_4 statt 3 Mol.) in einem Autoklav bei 120 C° — welche Umstände alle eine weitgehende Hydrolyse der gelösten Titanverbindungen fördern — ausgeführt, so treten TiO_2 und SiO_2 nur in Spuren in die Lösung. Wird die so erhaltene, lösliches, basisches Aluminiumsulfat enthaltende Lösung nach Punkt 2. im Autoklav mit NH_3 versetzt, so enthält der Niederschlag nur 0·10 % TiO_2 und 0·06 % SiO_2 .

5. Wird das filtrierte und getrocknete basische Ammoniumaluminiumsulfat mit Ammoniumsulfat gemischt (und zwar so, dass im Gemisch genau das Verhältniss $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 1 : 4$ entsteht) und erhitzt, so entweicht erst Ammoniak, dann bis 550 C° Ammoniumsulfat, so, dass im Rückstand $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ entsteht. Über 700 C° erhitzt zersetzt sich auch das Aluminiumsulfat. SO_3 (SO_2 enthaltend) entweicht und Al_2O_3 bleibt zurück. Die derart erhaltene Tonerde enthält 99·55—99·94 % Al_2O_3 .

6. Die Mutterlauge des basischen Aluminiumsulfates enthält die durch die Hydrolyse entstehende H_2SO_4 , ferner $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, FeSO_4 und kleine Mengen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Diese Lösung mit Ammoniak neutralisiert, das ausgeschiedene Eisen- und Aluminiumhydroxid filtriert, eingedampft und kristallisiert, liefert reines Ammoniumsulfat, welches zu der Zersetzung der basischen Ammoniumaluminiumsulfat Mengen verwendet werden kann.

7. Da die, zu der Aufschliessung nötige H_2SO_4 und zu der Abscheidung und Fällung nötige NH_3 Mengen durch die Zersetzung nach p. 5. erhaltene NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und SO_3 Mengen rückgewinnbar sind, ist das Verfahren als ein geschlossener Kreisprozess anzusehen.

E. Pap.

A növekedés hormonjai.

Csürös Zoltán-tól.

Érk. 1935. XI. 2.

A növekedés kémiai értelemben anyagcsere probléma. Természetesen ez nem azt jelenti, hogy a növekedés és az anyagcsere minden esetben azonos, sőt még azt sem, hogy a növekedés ideje alatt végbemenő anyagcserének ne volnának kémiaileg eltérő, jellegzetes bélyegei. Már jó pár évtizeddel ezelőtt ismeretes volt, hogy az anyagcsere szabályozásában kiemelkedő szerepük van bizonyos enzimeknek, melyek nélkül a folyamatok vagy egyáltalában nem, vagy csak rosszabbul mennek végbe. Jelenlétük és működésük tehát okvetlenül szükséges az élethez, akár növekedéssel jár, akár nem. Az utóbbi években kétségtelenül bebizonyosodott, hogy a növekedés alatti anyagcserében irányadó szerepe van bizonyos, aránylag egyszerű kémiai felépítésű anyagoknak. Ezeket a „növekedési anyagok“-at az emberi és állati szervezet vitaminjaiban és hormonjaiban tanulmányozták ki rendszeres alapossággal és figyelemreméltó eredménnyel. A növényvilág hasonló működésű és élettani jelentőségű „regulátor“-ainak, szabályozóinak létezését biológiailag — kétséget kizáróan — csak jóval később sikerült kimutatni.

A vitaminok és hormonok csoportjaiba tartozó vegyületek közül néhánynak szerkezete már pontosan fel van derítve. Ezek között a szerkezetek között olyan különbözőségeket látunk, melyek alapján meg sem lehetne próbálni beosztani őket, vagy megmondani egy vegyületről, hogy lehet-e vitamin, ill. hormon-hatást várni tőle, vagy sem. A hatás felismerése élettani próbák, kísérletek alapján történik. A hiánybetegségek, avitaminózisok ellen védő, illetve gyógyító hatást kifejtő vitaminok csoportjába olyan regulátorokat soroznak, melyeket az állati szervezet felépíteni nem képes, azokat vagy teljesen készen kapja a növényi táplálékban, vagy legalább is bizonyos előkészített alakban, amelyikből aránylag egyszerű átalakítással formálja ki.

Ezzel szemben hormonoknak nevezzük azokat a regulátorokat, melyeket maga a szervezet állít elő, az a szervezet, melyben élettani hatásukat kifejtik. Ez az éles megkülönböztetés ugyan újabban bizonyos jelenségek miatt már nem tartható fenn teljes egészében, de gyakorlatilag meg kell tartanunk, ha a két csoportot külön akarjuk kezelni. Ezen az alapon pedig a növények növekedéséhez szükséges regulátorok hormonok. Növényi hormonok, phyto-hormonok néven foglalhatók össze.

A növény növekedésének meghatározása állati szervezetek esetében nem nehéz. Az állat — színe kivétel nélkül — sejtszaporodás útján nő. Mondhatjuk tehát, hogy a növény növekedése itt sejtszaporodással egyenlő. A növényvilágba tartozó mikroorganizmusok esetében már nehézségekbe ütközünk, hiszen itt a sejt szaporodás, illetőleg a sejtszaporodás különálló egyedeket hoz létre, a meghatározás tehát nem fedné a két jelenséget. Magasabbrendű növényi szervezetekben pedig a sejtszaporodáson kívül, vagy a mellett a növekedést egy másik jelenség is okozza, s ez magának a sejt-

nek megnagyobbodása, nyúlása. *Went*¹ éppen ezért a növények növekedését irreverzibilis térfogat megnagyobbodásnak nevezi. Régebbi megállapodás épségben tartásával a mikroorganizmusok sejtszaporodását sejtszázalós növekedésnek nevezhetjük.

Az élesztők szaporodásával kapcsolatos anyagcsere már régóta gondos vizsgálatok tárgya. *Pasteur*, idevágó vizsgálatai eredményeképpen, arra a megállapításra jutott, hogy az élesztő szaporodásához csak bizonyos — az élesztőben is meglévő — hamu-alkatrészek, továbbá ammoniumsók és valamilyen elerjeszthető cukor szükségesek. *Liebig* ezzel szemben azt állította, hogy ilyen közegben az élesztő nem szaporodik és nem is erjeszt. A két elismert hírnevű kutató közt heves vita tört ki. A temperamentumos *Pasteur* egyenesen felszólította *Liebiget*, utazzon hozzá s annyi élesztőt természet a szeme láttára, amennyit csak akar. A találkozó azonban nem jött létre, egyrészt *Liebig* öregsége, másrészt az 1871-es német-francia háború miatt. Így aztán *Pasteur*-nek, az akkori ismereteknek amúgyis megfelelőbb véleménye² hosszú ideig uralkodott, annál is inkább, mert egy ideig a további kutatások is őt igazolták.

Pasteur és *Liebig* vitája meglehetősen az érdeklődés homlokterébe helyezte a kérdést. Lényeges olyan eredmény, amely *Pasteur* ellen szólt, csak 1901-ben mutatkozott. Löwen-ben, *Ide* professzor laboratóriumában *Wildiers*³ végig kísérletezte a vitás területet. Kimutatta, hogy a *Pasteur* által megállapított feltételek közt tényleg nem mindig lehet élesztőt szaporítani, ehhez sokszor egy még ismeretlen szerves anyag szükséges, ami főzéssel nem pusztul el. Ennek a rejtélyes tulajdonságú, ismeretlen összetételű anyagnak a „bios“ nevet adta. *Wildiers* kifejezést adott annak a reményének is, hogy ezt a nevet hamarosan kémiai elnevezés fogja pótolni. Ez a remény máig is csak részben teljesedett be.

A rejtélyes „bios“ sok kutatót foglalkoztatott, évek során sok közlemény jelent meg róla. Egyikben előállításáról, tisztításáról számolnak be, másokban viszont gúnyosan emlegetik a rejtélyes életelixirt, sőt egyenesen bebizonyítják, hogy nem létezik és nem is szükséges.

Mindjárt felfedezésekor szerepel gyógyszerként. A belga Société anonyme „La Bios“ gyártja, élesztők mesterségesen előidézett elemésztése útján, *Goodfellow* szabadalma szerint. Húsextraktumhoz hasonló, koncentrált alakban *euostose* a neve.⁴

*Micko*⁵ összehasonlító vizsgálatokat végez bios-szal és a *Liebig*-féle húskivonatokkal, (Toril, Bovos, Vir és Maggi).

A bécsi *Kossowicz* komoly és alapos vizsgálatok során megerősíti *Wildiers* állítását, hogy az erjedéshez szükséges bizonyos organikus anyagok jelenléte.⁶ Megállapítja később, hogy kis mennyiségű

¹ *S. Kostytschew* és *F. A. F. C. Went*: Lehrbuch der Pflanzen-Physiologie, 2. Bd. 254. (Springer, Berlin, 1931.)

² *Ann. Chim. Phys.* [4] 25, 145 (1872).

³ *Wildiers*: La Cellule 18, 313 (1901).

⁴ *Z. f. angew. Ch.* 1899. 1147; *Chem. Zbl.* 1900. I. 145.

⁵ *K. Micko*: *Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 5. 193; *Chem. Zbl.* 1902, II. 890.

⁶ *A. Kossowicz*: *Z. langw. Vers. Wes. Ost.* 6. 27. 731; *Chem. Zbl.* 1903, I. 475; II. 1286.

penicillium, vagy *mycoderma* képes már igen kevés élesztőt is hozzásegíteni az erjedéshez. Kimutatja, hogy a sütő- és borélesztő majdnem mindig, a sörgyári üledékélesztő pedig gyakran szennyezett mycodermával. Eredményei alapján kimondja: „Aligha lehet tévedni, ha az ember *Pasteur* ásványi tápoldatokkal és ammónszulfáttal, mint egyedüli nitrogén-forrással végzett, erős erjedést előidéző kísérleteinek sikerét az alkalmazott élesztők mycoderma, illetőleg penész szennyezésére vezeti vissza, melyek az ammónia nitrogénjét más anyagok támogatása nélkül is fel tudják dolgozni.¹

Ezzel ellentétés álláspontot foglal el *Pringsheim*. Alapul veszi, hogy az élesztő az ammónia nitrogénjét nagyobb energia szükséglettel tudja csak felhasználni, mint az organikus nitrogént. Szerinte ilyen organikus nitrogén kerül az élesztőhöz *Wildiers* bios-főzeteivel s ez magyarázná meg az erjedést és szaporodást kevés élesztő esetében. Sok élesztő esetén az önmésztés szolgálna ilyen forrásul. Végül kijelenti, hogy mindezek alapján a bios-hipotézist agyoncáfolta.²

A vita csatasorba állítja a löweni *Ide* tanárt is. *Devloo* kísérletei alapján úgy vélekedik, hogy a bios nitrogéntartalmú anyag, amelyik lecitinszerű zsírokból származik. Ezért kolint és származékait vizsgálja, van-e bios hatásuk élesztőre. Az ópium és belladonna extraktumok gazdag bios tartalma miatt kipróbálja az alkaloidokat is, de azok is hatástalanok. Élesztő szaporítási kísérletek során megállapítja, hogy bios nélkül nem képesek szaporodni, vagy erjedni.³

De *Pringsheim*nek ez még mindig nem elég. *Devloo* és *Ide* eredményeivel szemben is fenntartja régebbi nézetét, hogy az élesztőt tenyésztéssel hozzá lehet szoktatni az ammónia-táplálékhoz.⁴

Az 1918—20-as években *Lindner* egy másik, csodálatosan egyszerű megoldással próbálja elintézni a kérdést. Megállapítja, hogy nagytestű, elzsirosodott élesztősejtek csak igen lustán szaporodnak, akármilyen jó tápoldatban is. A zsirtartalom pedig sok cukor, alkohol és oxigén jelenlététől függ. Ha az oxigént zsírképzésre kevésbé hajlamos élesztők, vagy baktériumok felemésztik, a *saccharomyces* nem halmoz fel zsirt, hanem szaporodásnak indul. Épp így indul meg, vagy marad ki igen kevés élesztő leoltásakor a szaporodás, aszerint, hogy frissen sterilizett, vagy hosszabb ideig állott oldatba kerülnek, az oldatok különböző oxigén tartalma szerint. Ugyanilyen hatásúak a frissen felfőzött, oxigénben szegény tápoldatok (élesztő főzetek) is, mert az oxigén csökkentés megakadályozza a zsiros elfajulást, tehát előmozdítja a szaporodást.⁵

Kísérleteit *endomyces vernalis* Ludwig-gal is megismétli s kijelenti, hogy a *Wildiers-féle* különleges bios-ra szükség nincs, az nem is létezik, tehát előállításával foglalkozni kilátástalan.⁶ A *Kluyver*,

¹ A. *Kossowicz*: Z. landw. Vers. Wes. Öst. 9, 688; Chem. Zbl. 1906, III. 144.

² H. H. *Pringsheim*: Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 16, 111; Chem. Zbl. 1906, II. 143.

³ M. *Ide*: Zbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18, 193; Chem. Zbl. 1907, II. 260.

⁴ H. *Pringsheim*: Biochem. Ztschr. 12, 15; Chem. Zbl. 1908, II. 1119.

⁵ P. *Lindner*: Wochschr. f. Brauerei 35, 320 (1918); Chem. Zbl. 1919, I. 238.

⁶ P. *Lindner*: Ztschr. f. techn. Biologie 7, 79 (1919); Chem. Zbl. 1920, I. 431.

A bios-ra vonatkozó irodalmi adatok összeállítása: P. *Lindner*: Ztschr. f. techn. Biologie 7, 87 (1919); Chem. Zbl. 1920, I. 431.

Klöcker és *Lindner és Soito* kísérleteiben mutatkozó pontatlanságok okát nem a szennyezésekben, vagy a túl kicsi leoltott mennyiségekben látja, mint ők maguk, hanem az oxigén tartalom- és a vele összefüggésben levő zsírképződésben.¹ Saját előző kísérleteire és *Neumann*² megállapításaira támaszkodva a *Liebig* és *Pasteur* közti vita okát is csak a nitrogén táplálékban és az elzsirosodásban látja. Az egész bios kérdésnél fontosabbnak tartja azt a megállapítását, hogy az élesztő zsírképzéséhez alkoholt használ fel.³ Az elzsirosodást különböző mikroorganizmusokon is kitanulmányozva, végül épp olyan határozottan, mint jó pár évvel előtte *Pringsheim*, kijelenti, hogy *Wildiers* bios problémája ezzel „el van intézve“.⁴

De megszólal újból a bios kérdést elindító löweni laboratórium is. *Ide* professzor jelenti be, hogy az annyit emlegetett vitaminok valószínűleg azonosak az ő laboratóriumában felfedezett anyaggal, amit *Wildiers* „bios“-nak, *Devloo* pedig „biosin“-nak nevezett el.⁵ Az élesztő kultúrákat vizsgálva megállapítja, hogy kétféle növekedés figyelhető meg rajtuk. Egy igen lassú, ez bios nélkül megy végbe, és egy gyors, biossal. Ebből azt következteti, hogy kell hogy legyen egy különleges bios képző anyag, melyről azt hiszi, hogy valamilyen, zsírrban oldható lecitin, és a gyorsan növvő élesztő ebben kapja meg nitrogén táplálékát. Előző közleményével kapcsolatban beismeri, hogy a bios és a vízben oldható B-vitamin azonossága „még nem biztos“.⁶ Majd, mint régen *Pringsheim*mel, most *Lindner*-rel száll vitába. Kérdi tőle, hogyan használhatta fel a zsiros elfajulás jelenségét a bios ellen, mikor ennek elenyésző kis mennyisége elég ahhoz, hogy ezt az elfajulást megakadályozza. A vitaminokkal kapcsolatban pedig rámutat arra, hogy a bios, ha nem is azonos, de legalább is elválaszthatatlan az anti-beri-beri vitamintól.⁷

Sokkal élesebben foglal állást *Lindner* ellen *Biourge*.⁸ Élesztő szaporítási kísérleteinek eredményeképpen kijelenti, hogy a bios igenis létezik, s olyan valami, aminek jelentőségét még átlátni sem tudjuk.

A bios és a vitaminok egymáshoz való viszonya erősen foglalkoztatja a kutatókat. *Mac Donald* előbb kideríti, hogy az élesztő „növekedési anyag“-a más természetű, mint az anti-neuritikus faktor,⁹ majd pár évvel később megállapítja, hogy az élesztők bizonyos fajai elő tudják állítani a biost, ezért ez nem is lehet vitamin, mert a vitamin olyan tápanyag, amit „az állat maga nem képes létrehozni“.¹⁰

Wright szerint az élesztő magából a biosból él addig, amíg egy bizonyos koncentrációt el nem ér s akkor már képes az ammónium-szulfát nitrogénjét is asszimilálni.¹¹

¹ *A. J. Kluyver*: Biochemische Suikerbepalingen. Leiden 1914; Chem. Zbl. 1915, I. 284; *P. Lindner*: Wchschr. f. Brauerei 37, 19; Chem. Zbl. 1920, I. 391.

² *H. Naumann*: Ztschr. f. techn. Biologie 7, 1 (1919); Chem. Zbl. 1920, I. 430.

³ *P. Lindner*: Ber. Dtsch. Botan. Ges. 37, 34; Chem. Zbl. 1920, III. 802.

⁴ *P. Lindner*: Ztschr. f. techn. Biologie 9, 100; Chem. Zbl. 1921, III. 961.

⁵ *M. Ide*: Journ. Pharm. de Belgique 3, 105; Chem. Zbl. 1921, I. 916.

⁶ *M. Ide*: Journ. Biol. Chem. 46, 521; Chem. Zbl. 1921, III. 1131.

⁷ *M. Ide*: C. R. soc. de biologie 85, 253; Chem. Zbl. 1921, III. 1292.

⁸ *Ph. Biourge*: C. r. soc. de biologie 85, 254; Chem. Zbl. 1921, III. 1292.

⁹ *M. B. Mac Donald*: Journ. Biol. Chem. 46, 525; Chem. Zbl. 1921, III. 1131.

¹⁰ *M. B. Mac Donald*: Journ. Biol. Chem. 56, 489; Chem. Zbl. 1923, III. 1493.

¹¹ *O. K. Wright*: Biochem. Journ. 16, 137; Chem. Zbl. 1922, III. 274.

Heaton szerint a bios nem azonos a vitamin B-vel.¹

Ugyanerre az eredményre jut *Holt* is.² *Villaman és Olsen*³ szerint a bios vitamin, és esetleg nem is a növéssre hat, hanem a sejt-enzimek működését segíti elő.

Clark szerint az elérhető maximális élesztő-termelés egyenesen meghatározza a tápoldat bios tartalmát.⁴ *Fulmer és Nelson* arra az eredményre jutnak, hogy a biosnak nevezett ismeretlen anyag szükséges az élesztő növekedéséhez,⁵ bár később arról számolnak be, hogy az élesztő egy mesterséges táptalajon is nő.⁶

A sokban homályos és egymásnak ellentmondó vizsgálatok között az első alapos rendet *Lash Miller* teremti meg. Torontói intézetében végzett vizsgálatok szerint tiszta bios preparátumok előállítására a maláta csíra a legalkalmasabb. Beszámol *Lucas* vizsgálatairól, aki kiderítette, hogy a bios két részből áll. Külön hatástalanok, együtt épp olyan hatásosak, mint ugyanannyi főzet, amennyiből készültek. Ugyanott *Robertson* dolgozta ki a nagybani előállítást. *Eastcott* nagyszámú különféle növényt vizsgált meg bios I. és II. tartalomra.

A legjobb kiindulási anyagnak bizonyult a teapor. *Sims* eredménnyel tisztítja a bios I-et; *Sparling* a bios II-t választja szét további két anyagra.⁷

Nem sokkal később a kanadai munkakör egyik tagja megállapította, hogy normális élesztőben elég bios van ahhoz, hogy cukor és sóoldatokban kissé növekedni tudjon.⁸

Vizsgálták a bios élesztő-növekedést és erjedést elősegítő hatását, más anyagokkal összehasonlítva,⁹ illetőleg a *Pasteur* és *Liebig* kísérletei közti különbség okát keresve.¹⁰ Összefoglaló referátumokkal is találkozunk az irodalomban.¹¹

A vitaminokkal való kapcsolat is állandóan számos újabb vizs-

¹ *T. B. Heaton*: Biochem. Journ. 16, 800 (1922); Chem. Zbl. 1923, I. 978.

² *J. Holt*: Arch. internat. de physiol. 19, 129 (1922); Chem. Zbl. 1923, I. 172.

³ *J. J. Willaman és A. G. Olsen*: Journ. Biol. Chem. 55, 815; Chem. Zbl. 1923, III. 567.

⁴ *N. A. Clark*: Journ. Physical. Chem. 26, 42; Chem. Zbl. 1922, I. 1147.

⁵ *E. J. Fulmer és V. E. Nelson*: Journal. Biol. Chem. 51, 77; Chem. Zbl. 1922, I. 1381.

⁶ *E. J. Fulmer, V. E. Nelson és A. White*: Journ. Biol. Chem. 57, 397; Chem. Zbl. 1923, III. 1626.

⁷ *W. Lash Miller*: Science 59, 197; Chem. Zbl. 1024, I. 2171; *G. H. W. Lucas*: Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17, Sekt. III. 157 (1923); Chem. Zbl. 1924, I. 2376; Journ. Physical, Chem. 28, 1180 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 2634; *E. V. Eastcott*: Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17, Sekt. III. 157 (1923); Chem. Zbl. 1924, I. 2377; Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18, Sekt. III. 117 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 1411; Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19, Sekt. III. 21 (1925); Chem. Zbl. 1926, II. 44; *H. des B. Sims*: Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18, Sekt. III. 116 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 1410; *W. Lash Miller, E. V. Eastcott és E. M. Sparling*: Trans. Roy. Soc. Canada. Sekt.; III. [3] 26, 165 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 3463.

⁸ *D. Whiteman*: Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 19, Sekt. III. 24 (1925); Chem. Zbl. 1926, II. 50.

⁹ *K. Ando*: Scient. reports from the govern. inst. f. infect. dis. Tokio 3, 17 (1924); Ber. ges. Physiol. 35, 534; Chem. Zbl. 1926, II. 1653.

¹⁰ *G. L. Peskett*: Biochem. Journ. 18, 866; 19, 464, 474; Chem. Zbl. 1925, I. 241; 1925, II. 1688.

¹¹ *F. W. Tanner*: Chem. Rev. 1, 397; Chem. Zbl. 1925, II. 47.

gálat tárgya. Megállapítják — újra — hogy nem azonos a B-vitaminnal,¹ és a D-vitaminnal sem.² Egyesek azonosnak vélik a cozimázzal,³ mások kimutatják, hogy különbözik tőle.⁴

Közben egyes kutatóknak még mindig „sikerül“ kimutatni, hogy bios nincs is.⁵

Mások a bios felkoncentrációja és az ellenőrzésére, illetőleg hatásának megmérésére szolgáló módszerek javítása körül érnek el sikereket.⁶ Egy határozott olvadáspontú (223°), bios hatású anyagot különítenek el élesztőből,⁷ vizsgálják származékát (benzolszulfamid), amelyik nem hatásos, de hidrolízis után újra az,⁸ és összehasonlítják élettani hatás dolgában hasonló összetételű aminósavakkal, de sikertelenül.⁹

Óriási jelentőségű volt a torontói Lash Miller laboratóriumában elért újabb eredmény. *Eastcott* — *Lucas* és *Clark* régebbi előállítás- és vizsgálati módjai alapján — 48 növényi és 15 állati anyagot vizsgált meg bios tartalomra. A teaport találta a legjobbnak. Ebből állította elő tisztán, kristályosan a bios I-et. A tiszta anyagról bebizonyította, hogy azonos az *inaktív inozittal*, az ú. n. *pháseomannittal*. Beigazolta, hogy az inozit ugyanolyan hatású, mint a bios I. Az élesztő felvesz bizonyos mennyiségű inozitot, de azt forró sósavas kezelést után vissza is lehet kapni belőle. Egy sejt $1,2 \cdot 10^{-13}$ g inozitot vesz fel és ad le így.¹⁰

Ezzel a munkával a bios-kérdés egyik része végleges megoldást nyert, de csak az egyik része. A bios II. még mindig ismeretlen maradt, sőt, a kanadai munkakör ez utóbbit már újabb két részre választotta szét.¹¹ A későbbi munkák jórészt már ezekkel a biosokkal foglalkoznak, bár némelyik az I-re is visszatér. *Narayanan*¹² szerint a bios nem azonos a B₂-vitaminnal, sőt szerinte *Eastcott* fenti megállapítása is téves. Mások megállapítják, hogy a bios nem azonos a jóddal.¹³

¹ *J. Deas*: Journ. Biol. Chem. 61, 5 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 982.

² *M. B. Mac Donald*: Science 63, 187; Chem. Zbl. 1926, I. 2933.

³ *S. Kostytschew, G. Medwedew és H. Kardo*—*Sysojewa*: Ztschr. physiol. Chem. 168, 244; Chem. Zbl. 1927, II. 2073.

⁴ *K. Myrbäck és H. v. Euler*: Ztschr. physiol. Chem. 176, 258; Chem. Zbl. 1928, II. 1225; Ztschr. physiol. Chem. 141, 297 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 1333; *Euler és Schwartz*: Ztschr. physiol. Chem. 140, 146; Chem. Zbl. 1924, II. 2769.

⁵ *E. D. Devereux és F. W. Tanner*: Journ. of. Bakteriology 14, 317 (1927); Chem. Zbl. 1929, II. 1806.

⁶ *R. J. Williams*: Journ. Biol. Chem. 46, 113; Chem. Zbl. 1921, III. 353; *R. J. Williams, J. L. Wilson és F. H. von der Ahe*: Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 227; Chem. Zbl. 1927, I. 1492.

⁷ *W. H. Eddy, R. W. Kerr: és R. R. Williams*: Journ. Americ. Chem. Soc. 46, 2846 (1924); Chem. Zbl. 1925, I. 976.

⁸ *R. W. Kerr, W. H. Eddy és R. R. Williams*: Proc. soc. exp. biol. and med. 23, 416 (1926); Ber. ges. Physiol. 37, 680; Chem. Zbl. 1927, I. 1689.

⁹ *A. E. Osterberg*: Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 538; Chem. Zbl. 1927, I. 2190.

¹⁰ *E. V. Eastcott*: Journ. physical. Chem. 32, 1094; Chem. Zbl. 1928, II. 1675; Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22, Sekt. III. 267, (1928); Chem. Zbl. 1929, II. 1019.

¹¹ *W. Lash Miller, E. V. Eastcott és E. M. Sparling*: Trans. Roy. Soc. Canada Sekt. III. [3] 26, 165 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 3463.

¹² *B. T. Narayanan*: Biochem. Ztschr. 220, 133 (1930); Chem. Zbl. 1930, II. 581.

¹³ *J. E. Graeves, C. E. Zobel és J. D. Graeves*: Journ. Bact. 16, Nr. 6.409 (1928); Chem. Zbl. 1930, II. 2398.

A kanadai *Sparling* a bios II. acetilezett származékát vizsgálja.¹ Vizsgálják különböző — kereskedésbeli — nádcukor féleségek bios tartalmát,² a nyers biosból nátronlúgos behatásra keletkező vegyületet és különböző származékait,³ valamint különféle élesztő erjesztő képességét biossal és a nélkül.⁴ *Suzuki* el is különít egy bios-t, de az élettanilag hatástalannak bizonyul. Új eljárással nedvszívó porhoz jut, melyben fenolszerű hidroxilokat talál.⁵ *Wallace és Tanner* szerint az egész kérdésben igen fontos a kiindulási tenyészetek tisztasága. Ők, ha erre is ügyeltek, nem találták szükségesnek egy ilyen faktor jelenlétét.⁶ Vizsgálják a bios viszonyát más aktivátorokhoz (aktivátor Z)⁷ és az élesztőben levő táplálkozási faktorokhoz,⁸ valamint hatását az élesztő növekedésére.⁹

Kiemelkedő jelentőségű *Copping*¹⁰ vizsgálata, aki megállapítja, hogy különböző élesztő-féleségeknek más és más a bios szükséglete. Vadélesztők jól lélegzenek és rosszul erjesztenek, és maguk állítják elő a bios. Ezzel szemben a jól erjesztő, kitenyésztett kultúr-élesztők nem tudnak bios nélkül növekedni, ők maguk nem tudják már előállítani. Lehetséges, hogy ez a — valószínűleg degenerációs — jelenség volt a legfőbb oka a *Pasteur* és *Liebig* eltérő eredményei nyomán támadt vitának.

A kanadai munkakör kiemelkedő jelentőségű eredményeit és a bios kérdés fejlődését *Pasteur* és *Liebig* óta foglalja össze *Lash Miller*,¹¹ a bios ismeretét beszéli meg a svéd *Euler*.¹² Fenti megállapítások után magától értetődő, hogy bizonyos növényi szervezetek bios mentes közegben is képesek növekedni.¹³ *Nielsen*¹⁴ szerint rhizopus suinus-ból kivont rhizopin erősíti az élesztő erjesztőképességét. Vizsgálják a bios készítmények hatását különféle élesztők növekedésére.¹⁵ *Zygosaccharomyces*-félék erjesztőképességét stimuláló bioakti-

¹ *E. M. Sparling*: Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22, Sekt. III. 271 (1928); Chem. Zbl. 1929, II. 1019.

² *M. Kono*: Journ. Soc. chem. Ind. Japan 31, 213 (1928); Chem. Zbl. 1929, II. 501.

³ *B. Suzuki és Y. Hamamura*: Journ. chem. Soc. Japan 45, 302 (1924); Proceed. Imp. Acad. Tokyo 3, 521 (1927); 4, 158; Chem. Zbl. 1928, I. 708; II. 1337.

⁴ *B. Suzuki, K. Matsusita, és K. Aoki*: Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6, 334 (1930), Chem. Zbl. 1931, I. 634.

⁵ *B. Suzuki és Y. Hamamura*: Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6, 337 (1930), Chem. Zbl. 1931, I. 635.

⁶ *G. J. Wallace és F. W. Tanner*: Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 76, 1 (1928); Chem. Zbl. 1929, I. 404.

⁷ *T. Philipson*: Ztschr. physiol. Chem. 193, 15 (1930); Chem. Zbl. 1931, I. 479.

⁸ *R. J. Williams és E. M. Bradway*: Journ. Amer. chem. Soc. 783 (1831); Chem. Zbl. 1931, I. 2895.

⁹ *C. A. Elvehjem*: Journ. biol. Chem. 90, 111. (1931); Chem. Zbl. 1931, II. 1871.

¹⁰ *A. M. Copping*: Biochem. Journ. 23, 1050 (1929).

¹¹ *W. Lash Miller*: Journ. chem. Education 7, 257 (1930); Chem. Zbl. 1930, I. 2838

¹² *H. v. Euler*: Scientia 50, 209 (1931); Chem. Zbl. 1932, I. 246.

¹³ *R. Takata*: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32, 269 B; Chem. Zbl. 1931, II. 2748.

¹⁴ *N. Nielsen*: Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 82, 70 (1930); Chem. Zbl. 1931, I. 2352.

¹⁵ *R. J. Williams, M. E. Warner és R. R. Roehm*: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2764; Chem. Zbl. 1929, II. 2470.

vátort találnak a mézben. Elkülönítik és két, külön nem hatásos frakcióra bontják, majd megállapítják, hogy a két részlet élettani hatása olyan, mint a bios I (inozit) és bios II-é.¹

Leírják a bios előállítását elektrolízissel,² és keletkezését *Bacillus vulgatus* tenyészetben.³ Megállapítják, hogy egyes régebbi, élettani hatásra vonatkozó kutatásokban fellépő ellentmondások oka az volt, hogy maguk a táptalajok nem voltak bios-mentesek.* Kipróbálják antineuritikus vitaminkészítmények hatását az élesztő növekedésére.⁵ Megállapítják, hogy a bios rokonságot mutat az auxinhoz, de különbözik is tőle, mert szappanosítva nem lesz hatástalan.⁶ Vizsgálják a *Bac. sporogenes* növekedéséhez szükséges vitamin viszonyát a bioshoz.⁷ Kimutatják, hogy a *Nematospora gossypii* növésehez — mesterseges táptalajon — kell egy faktor, ami különböző nyers poteinekben található. Két részből áll, az egyik inosittal helyettesíthető. A két rész csak együtt hatásos. Inozit aktiválja a kevésbé hatásos készítményeket, pl. az élesztő-főzetet.⁸ Majd „megállapítják,” hogy a két faktor a biossal együtt fordul ugyan elő, de nem azonos vele, és hogy az inozitnak nincs bios hatása.⁹ Vizsgálják az inozit és bios II hatását különböző élesztőfélék növekedésére, együtt és külön-külön,¹⁰ az élesztő bios faktorait,¹¹ feltételezik, hogy lecitinből keletkezik¹² és bizonyítják szükségességét az élesztő szaporodásához. Kimutatják,¹³ hogy különböző penészek tenyészetében keletkezik.¹⁴

A még mindig mutatózó nagy eltérések és ellentmondások oka egyrészt a különböző próba, mellyel a biost, élettani hatása alapján, kimutatták, másrészt az, hogy a bios nem egységes anyag, a már kiderített I-en kívül egy másik faktor is van, s ez is legalább két részből áll. A stockholmi *Euler* és munkatársai foglalkoztak a bios

¹ A. G. Lochead és L. Farrell: *Canad. Journ. Res.* 5, 529 (1931); *Chem. Zbl.* 1932, I. 3454; L. Farrell és A. G. Lochead: *Canadian Journ. Res.* 5, 539 (1931); *Chem. Zbl.* 1932, I. 3454.

² R. J. Williams és J. R. Truesdail: *Journ. Amer. chem. Soc.* 53, 4171 (1931); *Chem. Zbl.* 1932, II. 2987.

³ B. C. Guha: *Indien Journ. med. Res.* 19, 977 (1932); *Chem. Zbl.* 1932, I. 2483.

⁴ J. W. Medwedew: *Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S.* 1930, Serie A. 12; *Chem. Zbl.* 1931, I. 2777.

⁵ R. J. Williams és R. R. Roehm: *Journ. biol. Chem.* 87, 581 (1930); *Chem. Zbl.* 1930, II. 2544.

⁶ B. C. J. G. Knight és P. Fildes: *Brit. J. exp. Pathol.* 14, 112 (1933); *Chem. Zbl.* 1933, I. 3462.

⁷ B. C. J. G. Knight és P. Fildes: *Brit. J. exp. Pathol.* 14, 112 (1933); *Chem. Zbl.* 1933, I. 3462.

⁸ H. W. Buston és B. N. Pramanik: *Biochem. Journ.* 25, 1656 (1931); *Chem. Zbl.* 1932, I. 2484.

⁹ H. W. Buston és B. N. Pramanik: *Biochem. Journ.* 25, 1671 (1931); *Chem. Zbl.* 1932, I. 2484.

¹⁰ H. Stantial: *Trans. Roy. Soc. Canada* [3] 26, Sect. III. 163 (1932); *Chem. Zbl.* 1933, I. 3463.

¹¹ A. Janke és Á. Szilvinyi: *Brauer. u. Hopfen-Ztg. Gambrinus* 60, 19 (1933); *Chem. Zbl.* 1933, I. 2132.

¹² E. Janssens: *Arch. int. Physiol.* 37, 70 (1933); *Chem. Zbl.* 1934, I. 3483.

¹³ R. S. W. Thorne: *J. Inst. Brewing* 39, (N. S. 30) 597 (1933); *Chem. Zbl.* 1934, I. 1254.

¹⁴ H. H. Schopmeyer: *Iowa State Coll. J. Sci.* 6, 471 (1932); *Chem. Zbl.* 1933, I. 2264.

II rejtélyének tisztázásával.¹ Megvizsgálják különböző bios faktorok hatását a csírázásra,² erjedési aktivátort és növekedési anyagot találnak a vizeletben.³ Kimutatják, hogy úgy a normális, mint a defektusos árpacsira gyökerében bőven van bios,⁴ és hogy növekedés közben ugyan már nem vesznek fel többet a táptalajból, de növekedésük erősen változó a táptalaj biostartalma szerint.⁵ Aránylag sok bios faktort találnak a tojássárgájában.⁶ Foglalkoztak a bios II dúsításával is.⁷

Az oregoni *Williams* és munkatársai vitaminhoz hasonló anyagok hatását vizsgálták gomba- és hasadógombaféléken,⁸ majd megállapították, hogy az élesztő növekedését különböző növények kivonatai kedvezően befolyásolják. A kivonatokban savanyú kémhatású anyag van, amit nagy elterjedtsége miatt „Panthothensav“-nak neveztek el.⁹ Ujabbán eredménnyel tisztítják is.¹⁰

A bios kérdéssel az utóbbi időben az utrechti *Kögl* foglalkozik munkatársaival. Hatásának próbájaként felső erjedésű sörélesztőt alkalmaz. Biosmentes oldatban végzett ellenőrző kísérletben az élesztő 5 óra alatti növekedése 40 %-nyi volt, míg élesztőfőzetes oldatban 600 %. A növekedés mérték-egységéül a *saccharomyces* egységet (S. E.) választották, vagyis annyi biost, amennyi 240 γ élesztőn 100 %-os növekedést idéz elő.

Ezzel az érzékeny ellenőrző próbával megvizsgálták *Eastcott* eredményeit és teljes mértékben igazolták azokat, vagyis hogy a bios I a mezo-inozittal azonos.

Ezután a bios II-vel foglalkoztak, ami a természetben igen el van terjedve, de csak igen kis mennyiségekben. Az élesztő főzet- és más növényi kiindulási anyagnál jobbat találtak a tojás sárgájában és a kínai szárított tojás sárgájában. Az oldatok dúsítása igen nehezen ment. Különleges tisztítással végül olyan termékhez jutottak, melynek hatáso ssága 1 milliárd S. E. volt grammonként. A végső tisztítást egy bázisos észter frakció alacsony nyomáson való desztillálásával érték el. Az egyik frakció kloroformból petroléterrel kristályosodott. A termék 148°-on olvad és hatáso ssága 25—30 milliárd S. E. grammonként. Ehez a kristályos termékhez tojássárgából 3,1 milliószoros dúsítással jutottak el. Vizsgálata egyelőre egy bázisos csoport-

¹ *H. v. Euler és T. Philipson*: Biochem. Z. 245, 418 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 799.

² *H. v. Euler, T. Philipson és D. Burström*: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 208, 281 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 799.

³ *H. v. Euler és T. Philipson*: Biochem. Z. 249, 245 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 799.

⁴ *H. v. Euler, H. Hellström, D. Burström és H. Larsson*: Svensk. kem. Tidsskr. 46, 66 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 1474.

⁵ *H. v. Euler, D. Burström és M. Malmberg*: Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. B. 11, Nr. 38. 6 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 1938.

⁶ *H. v. Euler, D. Burström és M. Malmberg*: Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. B. 11, Nr. 59.5 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 1938.

⁷ *R. J. Williams és D. H. Saunders*: Biochem. Journ. 28, 1887 (1934).

⁸ *R. J. Williams és J. M. Honn*: Plant. Physiol. 7, 629 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 3956.

⁹ *R. J. Williams, C. M. Lyman, G. H. Goodyear, J. H. Truesdail és D. Holaday*: J. Amer. chem. Soc. 55, 2912 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 2683.

¹⁰ *R. J. Williams és D. H. Saunders*: Biochem. Journ. 28, 1887 (1934).

tot és egy karboxilt mutatott ki. Az anyagot biotin-nak nevezték. Véleményük szerint azonos lehet a *Williams*-féle „panthothensav“-val.

Ugyancsak eredményeket értek el a bios III feldúsításában is. Egyelőre nyerstermékig jutottak el. A 3 bios faktor élettani hatását is kipróbálták. 1 g élesztő 42 g glükóz és 23 g anorganikus só oldatában a következő növekedést mutatta:

	5 óra múlva:	10 óra múlva:
1. bios nélkül	0,4 g	1 — 1,5 g
2. 4 g Bios I-el (inozit)	0,4 „	1 — 1,5 „
3. 2 g bios III-el (tisztított)	0,4 „	1 — 1,5 „
4. 4 g bios I+2 g bios III	0,4 „	1 — 1,5 „
5. 0,00000167 g biotinnal	1 „	4 „
6. 0,00000167 g „	3 „	7 „
7. 0,00000167 g biotin + 4 g inozit		10 „
8. 0,00000167 g biotin + 0,04 g inozit + 2 g bios III		14 „
9. 12,5 g élesztő főzet maradék	6 — 7 „	19 „

A bios I és III tehát magában hatástalan, de emelik a biotin, vagyis a bios II hatását. A különböző biosok együttes hatásánál még mindig jobb az élesztő főzettel elért eredmény. Ennek oka lehet egyrészt, hogy az élesztő főzetben a faktorokon kívül szerves tápanyag is van és ez segíti elő a növekedést, de másrészt az is, hogy az eddigi biosokon kívül még más, eddig ismeretlen növekedési faktor is lehet benne.¹

A növényvilág sejtmeagnagyobbodással járó növekedésének hormonjait aránylag sokkal rövidebb ideje ismerik csak s mégis, ez alatt a rövidebb idő alatt is, kémiailag szinte tökéletesen megismerték őket. A kezdet kezdetén természetesen itt is találkozunk olyan kísérleti eredményekkel, melyek a hormonok szükségességéről semmit sem akarnak tudni.² Az ilyenfajta kételyeket aztán *Boysen—Jensen* kísérletei oszlatták el tökéletesen. Kimutatta, hogy, ha növekedésben levő zabcoleoptile-t lefejez, a további növekedés megáll. Ha ellenben a levágot részről visszahelyezi, a növekedés újra megindul. Ezzel nemcsak a növekedési hormon létezését és szükségességét bizonyította be, hanem azt is, hogy a növény egy bizonyos kis részében van meg csak. A még ismeretlen anyagot diffúzióval át tudta vinni zselatin-, vagy agar-agar darabkákra s ezekkel is meg tudta indítani a félbeszakított növekedést. *Went* ezt a hatást mérni is tudja. A lefejezett zabcsírara féloldalt helyez el egy kis zselatin, vagy agar-darabkát. A növekedés így csak az egyik oldalon indul meg, tehát elhajlást okoz. Ennek az elhajlásnak a nagyságát veszi a hormonhatás mértékéül.³

Ezeknek a kétségtelen eredményeknek hatására igen sok helyen kezdtek a kérdéssel foglalkozni. A különböző laboratóriumokban szinte divatcikk lett a zabcsíra. A kutató munka először a zabcsírat növesztő

¹ *F. Kögl*: Ber. [A] 16 (1935).

² *N. A. Clark* és *E. M. Roller*: Soil science 17, 193 (1924); Ber. ges. Physiol. 29, 569; Chem. Zbl. 1925, I. 2568.

³ *F. W. Went*: Rec. des. Trav. bot. Neerland. 25, 1 (1928); Nature 122, 928 (1928); Chem. Zbl. 1929, I. 662.

hatás forrásait kereste s ennek során egész sereg növényben találták meg.¹ Keresik ugyanezt a hatást terhes nők vizeletében,² már ismert hormonokban³ és a menstruációs szekrétumban. ⁴Foglalkoznak a növekedési hormon képződési viszonyaival, megállapítva, hogy bizonyos tápanyagok mellett képződik, mások mellett nem.⁵ Vizsgálják megoszlását különböző növényi részekben,⁶ megfigyelik, hogy képződésére hatással van a megvilágítás,⁷ sőt a Röntgen-fény is.⁸ Összehasonlítják egymással a különböző előfordulású faktorokat, keresve, hogy azonosak-e, vagy pedig átalakulhatnak-e egymásba.⁹ Gondos figyelemmel kísérik azokat az életteni hatásokat, amiket a növényben, illetőleg különböző részeiben okozhatnak, változásukat a megvilágítással, és átmenésüket agar-darabkákra.¹⁰

¹ *P. Boysen-Jensen*: Biochem. Ztschr. 236, 205 (1931); 239, 243 (1931); 250, 270 (1932); Chem. Zbl. 1931, II. 2748; 1932, I. 1113; 1932, II. 3430; Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 22, 404 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 2403. *N. Nielsen*: Biochem. Ztschr. 237, 244 (1931); 249, 196 (1932); Chem. Zbl. 1931, II. 2626; 1932, II. 2477. *J. T. Perry*: Science, New-York 76, 215 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 3210. *H. G. van der Weij*: Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36, 759, 760 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 410. *F. Frick*: Umschau Wiss. Techn. 37, 337 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 3587; *K. V. Thimann* és *H. E. Dolk*: Biol. Zbl. 53, 49 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 3730.

² *H. Küstner*: Klin. Wchschr. 10, 1585 (1931); Chem. Zbl. 1931, II. 2892.

³ *W. Schoeller* és *H. Grebel*: Biochem. Ztschr. 240, 1 (1931); Chem. Zbl. 1931, II. 3221.

⁴ *A. Sack*: Münch. med. Wchschr. 80, 10 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 2126.

⁵ *N. Cholodny*: Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 21, 517 (1934); Chem. Zbl. 1934, I. 3759. *T. Sakamura* és *T. Yamagihara*: Proc. Imp. Acad. Tokyo 8, 397 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 1798.

⁶ *P. Boysen-Jensen*: Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 19, 345 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 891.

⁷ *A. E. Navez*: Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19, 636 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 3302.

⁸ *F. Skoog*: Science, New-York (N. S.) 79, 256 (1934); Chem. Zbl. 1934, I. 3079.

⁹ *B. C. J. G. Knight* és *P. Fildes*: Brit. J. exp. Pathol. 14, 112 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 3462; J. Physiology 78, Nr. 2, Proc. 6 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 3859. *K. Scharer* és *W. Schropp*: Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 13, 1 (1931); Chem. Zbl. 1934, I. 2774. *H. v. Euler*, *H. Hellström*, *D. Burström* és *H. Larsson*: Svensk. kem. Tidskr. 46, 66 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 1474.

¹⁰ *P. Boysen-Jensen*: Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 20, 688 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 867. *J. van Overbeek*: Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 1325 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 3730. *K. V. Thimann* és *J. Bonner*: Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 18, 692 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 1152. *N. Nielsen* és *V. Hartelius*: Biochem. Z. 259, 340 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 3731. *N. Cholodny*: Ber. dtsh. bot. Ges. 51, 85 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 891. *H. Schmitz*: Z. wiss. Biol. Abt. E. Planta Arch. wiss. Bot. 19, 614 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 891. *K. V. Thimann* és *F. V. Skoog*: Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19, 714 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 1699. *J. Bonner*: Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 19, 717 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 1699; J. gen. Physiol. 17, 63 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 3078. *G. Hopkins*: Lancet 225, 573 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 2283. *M. Popoff*: Biol. Zbl. 53, 661 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 1345. *B. Sylven*: Skand. Arch. Physiol. 67, 129 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 722. *O. Lemmermann* és *W.-U. Behrens*: Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 13, 9 (1934); Chem. Zbl. 1934, I. 2774. *A. N. J. Heyn*: Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 37, 180 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 964. *K. V. Thimann* és *F. V. Skoog*: Proc. Roy. Soc., London Ser. B. 114, 317 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 3773.

A kutató munkák eredményeit időközönként összefoglaló és bíráló cikkekben beszélik meg.¹

Ezek után az előzmények után vezetett teljes sikerre a kémiai munka, magának a hatásos vegyületnek tiszta állapotban való elkülönítése, majd pedig szerkezetének felderítése. Bár a megelőző vizsgálatok során tisztázták, hogy milyen anyagokból érdemes kiindulni, az előállítás mégis meglehetősen nehéz volt, dacára az igen érzékeny és jó *Went*-féle kimutatási módnak. A különböző növényekben mind csak igen kis mennyiségek fordulnak elő és ezeknek a parányi hatóanyagoknak feltöménnyítése sok próbálkozással és rengeteg munkával járt. Az első sikeres munkák nyomán olyan anyagokhoz jutnak, melyek ugyanazon súlyra mind nagyobb hatásosságot mutatnak, jeléül a tisztulásnak. Az így kapott anyagok kémiai viselkedését is kezdik kiismerni, sőt élettani hatásukat is folyton vizsgálják, illetőleg ellenőrzik.² Hamarosan észreveszik, hogy a hatóanyag nem egységes, hanem két különböző élettani hatású és kémiai sajátosságú részből áll.³ Az előállítás módszereinek birtokában különböző növényekből vonják ki a növekedési hormont s az előállításmód tökéletesítése mellett élettanilag is kipróbálják, kimutatva a különböző kiindulási anyagokból nyert készítmények azonos élettani hatását.⁴ Az előállítási kísérletek fontosságát jelzik az erre irányuló szabadalmak.⁵

Az eddigieknél nagyobb eredményeket ért el és az egész kérdés-komplexum kémiáját tisztázta az utrecht-i *Kögl*, munkatársaival.

A hormont *auxin*-nak nevezik el s az egymástól különböző két féleséget *a* és *b*-vel jelzik. Kimutatják, hogy az egyik közeli rokona a másiknak. Kidolgozzák előállítását s mindkettőt kristályosan kapják meg malátából és vizeletből.⁶ A tisztán előállított két termék kémiai vizsgálatában főleg az alkalikus közegben káliumpermanganáttal végzett oxidáció nyújtott értékes támpontokat. A két *auxin* ugyanazt a savat adta az oxidációs lebontás után, bizonyítva a közeli

¹ *C. Oppenheimer*: Dtsch. med. Wochschr. 58, 1691 (1932); Chem. Zbl. 1933. II. 1694. *F. A. F. C. Went*: Naturwiss. 21, (1933); Chem. Zbl. 1933. I. 954. — *F. Kögl*: Umschau Wiss. Tech. 36, 785 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 1152, Naturwiss. 21, 17 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 1798; Z. Krebsforschg. 40, 203 (1934); Chem. Zbl. 1934, I. 3078.

² *H. E. Dolk és K. V. Thimann*: Proceed. National Acad. Sciences, U. S. A. 18, 30 (1932); Chem. Zbl. 1932, I. 2341.

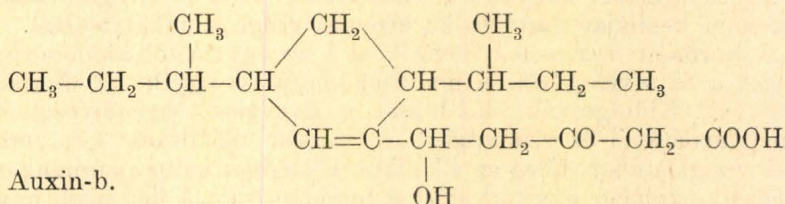
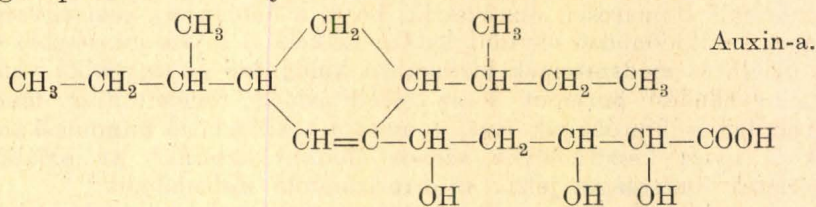
³ *N. Nielsen és V. Hartelius*: Compt. rend. Lab. Carlsberg 19, Nr. 8. 1 (1932); Chem. Zbl. 1932, II. 389.

⁴ *F. Laibach*: Ber. dtsh. bot. Ges. 50, 383 (1932); Chem. Zbl. 1933, I. 623; *E. Maschmann és F. Laibach*: Biochem. Z. 235, 446 (1932); Naturwiss. 21, 517 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 2426; II. 3150. — *K. Myrbäck*: Svenska Bryggarefören. Manadsbl. svensk. Bryggmästare—Tind. 48, 335 (1933); Chem. Zbl. 1934, I. 1056. — *H. v. Euler és H. Larason*: Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. 223, 189 (1934); Chem. Zbl. 1934, I. 3079.

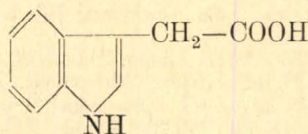
⁵ *Schering—Kahlbaum A. G.*: F. P. 710.407 (1931); Chem. Zbl. 1931, II. 3246. — *M. Mizutani*: F. P. 720268 (1931); Chem. Zbl. 1932, I. 3322. — *I. G. Farbenindustrie A. G.*: D. R. P. 577258 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 745; D. R. P. 586246; Chem. Zbl. 1934, I. 250; 1934, II. 1956.

⁶ *F. Kögl és A. J. Haagen—Smit*: Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 34, 1411 (1931); Chem. Zbl. 1932, I. 2481. — *F. Kögl, A. J. Haagen—Smit és B. Tönnis*: Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. 220, 162 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 3302. — *F. Kögl, A. J. Haagen—Smit és H. Erxleben*: Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. 214, 241 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 2570.

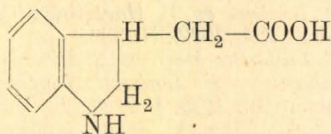
rokonságot.¹ Vizsgálják az auxin-kiválasztást a vizeletben kor és nem szerint, különböző élettani állapotban, illetőleg betegségek esetén. Keresik, miből és hogyan keletkezhet a szervezetben. A bélbaktériumokon és a növényi táplálékon kívül még más forrást is gyanítanak.² Az emberi carcinomás képletekben nagyobb auxin-tartalmat találnak, mint a környező normális szövetekben.³ Végül, az egész munka betetőzéseként, ragyogó sikerű munkamenettel kétségtelenül bebizonyítják mindkét vegyület pontos kémiai szerkezetét. Munkájuk igen nagy nehézségekkel járt, elsősorban az igen kevés rendelkezésre álló anyagmennyiségek miatt. 3 évi munkával, 800 mg kristályos termékhez jutottak, amiből egy jó részt elhasználtak az előzetes vizsgálatokra. A tulajdonképpeni szerkezet bizonyító munkákra csak 400 mg állt rendelkezésükre. Az ebből a mennyiségből kétségtelenül megállapított és bebizonyította két szerkezet a következő:



Az előállítási munkákkal kapcsolatban a vizeletből sikerült kis mennyiségben egy újabb anyagot elkülöníteni, mely az auxinokhoz hasonló, növekedést előmozdító hatást mutatott. Az anyag *β-indolyl-ecetsavnak* bizonyult. Az élettani hatások, és az élő szervezetek szubtilitását mi sem bizonyítja jobban, minthogy ennek a hatásos vegyületnek legközelebbi rokonvegyületei is már teljesen hatástalanok, így pl. az a származéka, amelyik a heterociklusos részben hidrálva van:



β-indolyl-ecetsav, hatásossága
25.000.000.000 avena
egység grammonkint.



hatástalan.

¹ F. Kögl, H. Erxleben és A. J. Haagen-Smit: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 216, 31 (1933); Chem. Zbl. 1933, I. 2966. — F. Kögl: Angew. Chem. 46, 469 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 1699.

² F. Kögl, A. J. Haagen-Smit és H. Erxleben: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220, 137 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 3301.

³ F. Kögl, A. J. Haagen-Smit és B. Tönnes: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 162 (1933); Chem. Zbl. 1933, II. 3302.

Ezzel a vegyülettel kapcsolatban felmerült az a gondolat, vajjon nem ez-e a növényi növekedési hormon. *Kögl*-éknek sikerült kétséget kizáró módon azt is beigazolni, hogy a növényekben tényleg auxin van.¹

¹ *F. Kögl, H. Exleben és A. J. Haagen—Smit*: Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. 225, 215 (1934); Chem. Zbl. 1934, II. 2095. — *F. Kögl*: Ber. 68, [A] 16 (1935).

Debye—Hückel-elmélet és fejlődésének újabb eredményei.¹

Szabó Zoltán-tól (Szeged.)

Érk. 1935. XI. 8.

Bevezetés.

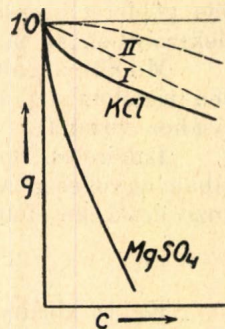
A DH elmélet az elektrolitoldatok szerkezetével foglalkozik. Az elektrolitoldatok viselkedését, tulajdonságait akarja magyarázni és eközben felhasználja a termodinamika törvényein kívül az elektrodinamika és a statisztikus mechanika eredményeit is.

Ismeretes, hogy az *Arrhenius*-féle elmélet csak kvalitatív megállapításaiban volt igen nagy jelentőségű, mert kvantitatíve csak az ú. n. gyenge elektrolitek követik az elméletből levonható törvényszerűségeket. Az erős elektrolitek még igen nagy hígításban sem követik az elméletet, úgyhogy ebben az esetben még határtörvénynek sem alkalmazható. Sőt mint látni fogjuk, bizonyos megállapításaiban éppen a végtelen hígítás esetén van a legnagyobb ellentét az elmélet és a tapasztalat között.

A *Debye—Hückel*-elmélet szerint az ozmosisos együtttható és koncentráció görbék a nullpontot a kísérleti adatokkal megegyezően függőleges érintővel közelítik meg, míg az *Arrhenius*-féle hipotézis illetve a tömeghatás törvénye alapján ugyanezen érintő vízszintes lenne. (1. ábra.)

Természetesen többen megkísérelték, hogy az erős elektrolitek viselkedését kvantitatív törvényekkel leírják. Az egyik irány, melyet főképpen a kémikusok képviseltek, a klasszikus elmélettől való eltérést segéd-feltevésekkel értelmezte, mint komplexképződés, vagy ionsolvatáció. Azonban ezek a spekulációk nem vezettek célhoz.

Fizikus oldalról először úgy próbálták az ellentéteket áthidalni, hogy az ideális és reális gázok közötti analógiát vitték át az ideális és reális oldatokra. Ekkor egy a *van der Waalsé-*



1. ábra.

I. egyenes mutatja az ozmotikus koefficiens koncentrációfüggését 1—1 értékű, a II. görbe ugyanezt egy 2—1 értékű elektrolit esetében a klasszikus elmélet szerint. A KCl és MgSO₄ jelzésű görbék kísérletileg találtak.

¹ *Debye P. és Hückel E.*: Physik. Z. 24. 185. 1923.; 24. 305. 1923. — *Hückel E.*: Erg. exakt. Naturwiss. 3. 199. 1929. — *Bjerrum N.*: Erg. exakt. Naturwiss. 5. 125. 1926. — *Falkenhagen H.*: Elektrolyte. Leipzig. 1932. — *Falkenhagen H.*: Erg. exakt. Naturwiss. 14. 130. 1935.

hoz hasonló törvényt akartak levezetni, de ez a törekvés már a kezdetén zsákutcába jutott.

Az új alapokat *Sutherland*, *Bjerrum* valamint *Hill* vizsgálatai rakták le, akik megállapították, hogy az erős elektrolitek az oldataikban már nagy koncentrációknál is teljesen disszociálva vannak.

Ezek után nyilvánvaló volt, hogy az erős elektrolitek viselkedésének leírásánál a semleges molekulák között ható erőkön kívül, első sorban az ionok között ható elektromos erőket kell figyelembe venni.

Az első ilyen munka 1912.-ben *P. Hertz*² ered. Az elektrolitek vezetőképességével foglalkozik és a kinetikus gázelméletben alkalmazott feltevésekkel dolgozik.

*Milner*nek³ sikerült bizonyos ionelrendeződések statisztikus valószínűségének figyelembe vételével egy grafikont szerkeszteni, mely nagy hígításoknál elég jól visszaadta az osmosis együtthatónak a koncentrációval való változását, de semmi felvilágosítást sem adott a hasonlóan disszociáló elektrolitek között mutatkozó egyéni sajátságokról. Nagy hibája *Milner* elméletének, hogy a statisztikus valószínűségek figyelembevételénél felmerült óriási matematikai nehézségeket nem tudja analitikusan kezelni.

*Ghosh*⁴ a rácsenergiák figyelembevételével egy köbgyökös törvényt vezet le, amely elvileg is helytelen.

Debye és *Hückel* is, mint *Milner*, a *Boltzmann*-féle eloszlás vizsgálatából indulnak ki, de a fellépő matematikai nehézségeket könnyen legyőzik azzal a zseniális gondolattal, hogy a *Boltzmann*-féle képletet összekapcsolják a *Poisson*-egyenlettel és így sikerül az elektrolitban az ionok potenciálját kiszámítani.

Mielőtt azonban ezen a számítások ismertetésére áttérnék, röviden vázolom azt a gondolatmenetet, mely a *DH*-féle relációk felállításához vezetett.

Ismeretes, hogy az ozmózis nyomás semleges molekulák oldatában egyenesen arányos a koncentrációval. (Az ideális oldatra vonatkozó értékeket felül vonással jelezve.)

$$\bar{P} = nkT \dots \dots \dots 1.$$

Ez az ideális ozmózis állapot-egyenlet.

Elektromos töltésű részecskék esetén ez az egyenlet nem áll fenn. Ugyanis ideális oldatnál izoterm reverzibilis kompresszió esetén a szabad energia változása

$$-d\bar{A} = \bar{P}dV \dots \dots \dots 2.$$

azonban, ha ionok vannak jelen, ez a munka két részből tevődik össze.

Gondoljuk, hogy végtelen híg elektrolitoldatból a töltéseket reverzibilisen eltávolítottuk. Ehhez szükséges W_1 munka. Most az oldatot, mint semleges ideális oldatot komprimáljuk, ekkor végezzük a fenti

² *Hertz P.*: Ann. d. Phys. (4) 37. 1. 1912.

³ *Milner S. R.*: Philosoph. Mag. 23. 551. 1912; 25. 743. 1913.

⁴ *Ghosh J. Ch.*: Chem. Soc. Journ. 113. 449, 627, 707, 790, 1918.

$$-\bar{A} = \int_{\Omega} \bar{P} dV \dots \dots \dots 3.$$

munkát. Most a töltéseket reverzibilisen újra előállítjuk az oldatban W_2 munkával. Az összes munka lesz

$$\bar{A} + W_1 + W_2 = \bar{A} + W = A \dots \dots \dots 4.$$

Ugyanezt az A munkát kapjuk, ha magát az iónoldatot komprimáljuk

$$-A = \int_{\Omega} P dV \dots \dots \dots 5.$$

Tehát elektrolit esetén a szabadenergia változása egyenlő az ideális oldat szabadenergia változásával hozzáadva egy elektromos tag. Az 4) írható, mivel

$$\frac{dA}{dV} = -P \quad \frac{d\bar{A}}{dV} = -\bar{P}, \quad \text{hogy} \quad P = \bar{P} - \frac{dW}{dV} \dots \dots \dots 6.$$

Ez az elektrolitek ozmózis állapotegyenlete. Látjuk, hogy azonnal ki tudjuk egy elektrolit ozmózis nyomását számítani, mielőtt ismerjük a W -t, illetve annak a koncentrációval való változását.

Ezen elektromos munka D és H szerint arra a közepes ψ potenciál kiszámítására vezethető vissza, mely egy ion helyén az őt körülvevő iónatmoszférától származik.

II. Az elektrolit-oldatban levő ión potenciálja.

Egy binár elektrolitnál, pl. a KCl esetén a számítás a következő: Legyen az iónok töltése $+\epsilon$ és $-\epsilon$, valamint az egy cm^3 -ben levő iónok száma $n+n=2n$. Az oldat egy bizonyos pontján uralkodó ψ potenciál egyrészt magától a vonatkozási ióntól, másrészt az iónatmoszférától származik. Az energia ugyanitt $+\epsilon\psi$ ill. $-\epsilon\psi$, aszerint, hogy pozitív vagy negatív töltést akarunk oda hozni. Egy dV térfogatelemben az $\epsilon\psi$ energiájú iónok száma *Boltzmann* szerint lesz

$$n^+ dV = ne^{-\frac{\epsilon\psi}{kT}} dV \dots \dots \dots 7/a.$$

és $n^- dV = ne^{+\frac{\epsilon\psi}{kT}} dV \dots \dots \dots 7/b.$
 A töltés sűrűség

$$\rho = \epsilon n^+ - \epsilon n^- = \epsilon n \left(e^{-\frac{\epsilon\psi}{kT}} - e^{+\frac{\epsilon\psi}{kT}} \right), \dots \dots \dots 8.$$

Az elektrosztatika szerint a potenciál és a töltéssűrűség között fennáll a *Poisson* egyenlet

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho \dots \dots \dots 9.$$

Ezen két egyenletet összekapcsolva

$$\Delta \psi = \frac{4\pi n \varepsilon}{D} \left(e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) = \frac{8\pi n \varepsilon}{D} \sinh \frac{\varepsilon \psi}{kT} \dots \dots 10.$$

Mennél kisebb az $\varepsilon \psi$ a kT -hez képest, tehát az ión energiája a hőmozgás energiájához képest, annál inkább helyettesíthető a \sinh az argumentummal. Ez a követelmény igen nagy dielektromos állandó esetén és amikor nem dolgozunk igen kis ionokkal, teljesül és így írható

$$\Delta \psi = \frac{8\pi n \varepsilon^2}{D k T} \psi \dots \dots \dots 11.$$

Mielőtt ezen diff. egyenlet megoldására áttérnénk, vegyük figyelembe a

$$\frac{8\pi n \varepsilon^2}{D k T} = \kappa^2 \dots \dots \dots 12.$$

faktort. Ennek a dimenziója egy reciprokon hossz négyzetének jellegével bír. Ez a hossz

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{D k T}{8\pi n \varepsilon^2}} \dots \dots \dots 13.$$

víz esetén 0°C -nál

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{3.08}{\sqrt{\gamma}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \dots \dots \dots 14.$$

hol γ a mol/l koncentrációt jelenti.

Ez vonatkozik egy binár elektrolitra. Általános esetben, ha az $1, \dots, i, \dots, s$ ionok koncentrációja $n_1, \dots, n_i, \dots, n_s$ és ezek vegyértéke $z_1, \dots, z_i, \dots, z_s$, akkor a κ lesz

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2}{D k T}} \sqrt{\sum n_i Z_i^2} \dots \dots \dots 15.$$

vagy moláris koncentrációkat bevezetve

$$\gamma_i = \frac{n_i \cdot 1000}{N} \dots \dots \dots 16.$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \cdot N \cdot \varepsilon^2}{D k T \cdot 1000}} \sqrt{\sum \gamma_i z_i^2} \dots \dots \dots 17.$$

de Bjerrum szerint

$$\sqrt{\sum \gamma_i z_i^2} = \sqrt{\sum \Gamma_i} = \sqrt{\Gamma} \dots \dots \dots 18.$$

a totális ionális koncentráció, tehát a κ lesz:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{D k T \cdot 1000}} \sqrt{\Gamma} \dots \dots \dots 19.$$

Visszatérve a $\Delta \psi = \kappa^2 \psi$ differenciál egyenlethez, az általános megoldás ha polár-koordinátákat vezetünk be

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \text{-ből} \quad \psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A' \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad \dots \quad 20.$$

Az A és A' integrációs konstánsokat a határfeltételekből határozzuk meg. Miután $\psi \text{ } r = \infty$ esetén = 0, lesz A' = 0.

Az A-t az ión közelében levő viszonyokból határozzuk meg. Két eset lehetséges

1. mikor az ión átmérője elhanyagolható, azaz $\kappa a \ll 1$
2. mikor az ión átmérőt is számításba vesszük, azaz $\kappa a \geq 1$

1. Ez az eset nagy hígításokra vonatkozik. Egy magános töltés potenciálja D dielektrikumiban

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D} \frac{1}{r} \quad \dots \quad 21.$$

Végtelen kicsi r esetén a fenti képletnek ebbe kell átmenni. Ekkor pedig

$$A = \frac{\varepsilon}{D} \text{ azaz } \psi = \frac{\varepsilon e^{-\kappa r}}{D r} \quad \dots \quad 22.$$

Ez a potenciál két részből tevődik össze és pedig magától az ión-tól és az ionatmoszférától származó potenciálból.

$$\psi = \frac{\varepsilon}{D r} - \frac{\varepsilon (1 - e^{-\kappa r})}{D r} \quad \dots \quad 23.$$

Miután $\frac{1}{\kappa} \gg r$, sorbafejtve, az ionatmoszférától származó potenciál lesz

$$\psi = - \frac{\varepsilon}{D} \kappa \quad \dots \quad 24.$$

2. Ez az eset koncentráltabb oldatokra vonatkozik. Legyen ekkor az iónok átmérője a, mely nem hanyagolható el az $1/\kappa$ mellett. Az a átmérő azonban itt különös értékkel bír, mely nem hasonlítható össze pl. a *Goldschmidt*-féle értékekkel. Ennek a hidratáció az oka. A jelentése csupán az, hogy ez az a távolság, melyre az ionok egymást megközelíthetik.

Az A kiszámítása ebben az esetben a következő:

Vonjuk le megint a magától az ióntól származó potenciált

$$\psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{\varepsilon}{D r} \quad \dots \quad 25.$$

Ez a különbség az ú. n. kölcsönhatási potenciál (Wechselwirkungspotential) az, ami az ion atmoszférától származik. Tekintsük az iónt úgy mint fémes vezető gömböt, ekkor a felületen ($r = a$) a ψ állandó és

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=a} = 0 = - A (1 + \kappa a) \frac{e^{-\kappa a}}{a^2} + \frac{\varepsilon}{D a^2} = 0 \quad \dots \quad 26.$$

ebből

$$A = \frac{\varepsilon}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \dots \dots \dots 27.$$

és a ψ

$$\psi_r = \frac{\varepsilon}{D r} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} e^{-\kappa r} - 1 \right) \dots \dots \dots 28.$$

sorbafejtve az ión helyén lesz

$$\psi_a = - \frac{\varepsilon}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \dots \dots \dots 29.$$

Látjuk tehát, hogy a két potenciál a $\frac{1}{1 + \kappa a}$ faktorban különbözik egymástól. Jelöljük

$$\frac{1}{1 + \kappa a} = \sigma(\kappa a) = \sigma(x) \dots \dots \dots 30.$$

III. Osmozis tényező DH. szerint.

Lássuk ezután, hogy az így kapott potenciálból hogyan kapjuk meg az elektromos munkát és az osmózis koefficiens értékét.

Az egyszerűbb esetben, mikor

$$\psi = - \frac{\varepsilon}{D} \kappa \dots \dots \dots 24.$$

ez a munka a potenciálból egyszerű integrációval egy ion esetén

$$W = - \frac{\varepsilon^2 \kappa}{3D} \dots \dots \dots 31.$$

Összegezve az összes iónokra binár elektrolit esetén

$$W = - 2 N \frac{\varepsilon^2 \kappa}{3D} \dots \dots \dots 32.$$

Láttuk, hogy

$$P = \bar{P} - \frac{\partial W}{\partial V} \dots \dots \dots 6.$$

A W-nek a V-től való függése a κ értékében impliciten benne van

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\varepsilon^2 \kappa N}{3 D V} \dots \dots \dots 33.$$

tehát

$$P = \bar{P} - \frac{\varepsilon^2 \kappa N}{3 D V} \dots \dots \dots 34.$$

de $P = 2 n k T$, továbbá $\frac{N}{V} = n$ írható

$$P = 2 n k T \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{6 D k T} \kappa \right) \dots \dots \dots 35.$$

az ozmotikus koefficiens pedig

$$1 - g = \frac{\bar{P} - P}{\bar{P}} = \frac{\varepsilon^2}{6 D k T} \kappa \dots \dots \dots 36.$$

a κ értékét beírva

$$1 - g = \frac{\epsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{2\gamma} = 0.263 \sqrt{\gamma} \quad . \quad 37.$$

Ezen egyenlet a DH. elmélet első fontos eredménye. Nemcsak azt a tapasztalatot fejezi ki, hogy az $(1-g)$ a koncentráció négyzetgyökével arányos, hanem az arányossági faktor számértékét is megadja. Általános esetben, mikor az elektrolit $\nu_1 \dots \nu_i \dots \nu_s$ számú ionokra esik szét $z_1 \dots z_i \dots z_s$ vegyértékkel, γ pedig a moláris koncentráció, a κ általánosabb értékét kell használnunk

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi N \cdot \epsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{\gamma \sum \nu_i z_i^2} \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

$1-g$ lesz tehát $\sqrt{\nu}$ -vel szorozva és osztva:

$$1 - g = \frac{\epsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \cdot \epsilon^2}{D \cdot k \cdot T \cdot 1000}} \left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2} \sqrt{\nu \gamma} \quad . \quad 38.$$

hol $\nu = \sum \nu_i$. Ebben a képletben feltűnő tag a

$$\left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\nu} \right)^{3/2} = W \quad . \quad . \quad . \quad 39.$$

az ú. n. vegyértéktényező (Wertigkeitsfaktor), mely azt a tapasztalati tényt juttatja kifejezésre, hogy igen nagy hígításoknál az ozmotikus koefficiens értéke független az ionok individuális sajátosságaitól, csak az elektrolit típusától, tehát a vegyértéktényező értékétől függ.

$$1 - g = 0.263 w \sqrt{\nu \gamma} \quad . \quad . \quad . \quad 40.$$

Ezt az egyenletet Adams,⁵ Hall és Harkins⁶ és Bedford mérései igazolták. Ők ugyan nem az ozmosis nyomást mérték, hanem a fagyáspontcsökkenést, de a kettő nem független egymástól, mert ha $\bar{\Delta}$ az ideális oldat fagyáspontcsökkenése, Δ az elektrolité, akkor

$$\frac{\bar{\Delta} - \Delta}{\bar{\Delta}} = \frac{\bar{P} - P}{\bar{P}} = 1 - g \quad . \quad . \quad . \quad 41.$$

A 2. ábra mutatja, hogy kis koncentrációknál a mért és a számított értékek jól egyeznek, különösen a 0 pont megközelítését adja vissza pontosan az elmélet az *Arrheniuséval* szemben. (2. ábra.)

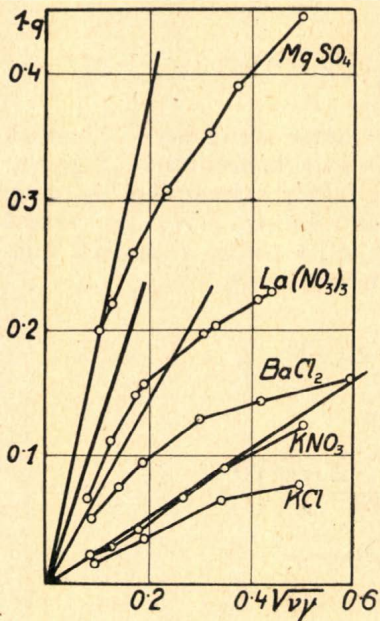
Az ionok nagyságát is figyelembe véve, a

$$1 - g = 0.263 \cdot w \cdot \sqrt{\nu \gamma} \cdot \sigma(a\kappa) \quad . \quad . \quad . \quad 42.$$

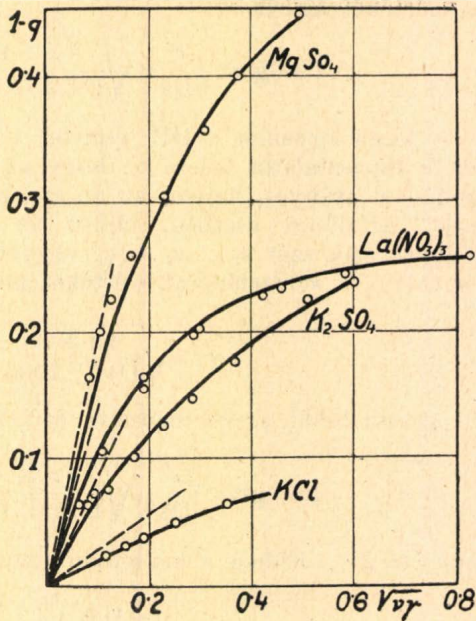
képlet alapján számolva az egyezés még jobb (3. ábra).

⁵ Adams L. H.: Journ. of the Americ. Chem. Soc. 37. 481. 1915.

⁶ Hall L. F. és Harkins H. D.: Journal of the Americ. Chem. Soc. 38. 2658. 1916.



2. ábra.



3. ábra.

A szaggatott vonal az egyszerű határtörvénynek megfelelő irányokat, a kihúzott görbék a 42. egyenlet alapján számított értékeket ábrázolják.

IV. Az aktivitási koefficiens bevezetése.

Az elmélet további kiépítésében eljutunk ahhoz az összefüggéshez, mely az aktivitási koefficiens és a koncentráció között fennáll. Közben azonban szükséges, hogy a termodinamikai potenciál, (Lewis-féle szabadenergia) alapján néhány fogalmat bevezessünk. A termodinamikai potenciál

$$Z = \sum_i N_i (\zeta_i + k T \log c_i) \quad 43.$$

hol

$$\zeta_i = c_{pi} \log T - \frac{b_i}{T} - R \log p + a_i' \text{ és } a_i' = a_i - c_{pi}$$

a nyomástól és a hőmérséklettől függő állandók. *i* az összes molekula-fajtákra vonatkozó összegeztést jelző index.

Kérdés milyen alakot vesz fel a *Z*, ha az ionok között ható elektromos erőket is figyelembe vesszük. Az elektromos munka

$$W = \sum_i N_i w_i \quad 44.$$

Defináljuk még az *ú. n.* aktivitáspotenciált a következőképen

$$h_i = e^{\frac{w_i}{k T}} \text{ vagy } k T \log h_i = w_i \quad 45.$$

akkor elektrolitoldatra a termodinamikus potenciál lesz

$$Z = \bar{Z} + W \sum_i N_i [\zeta_i + k T \log c_i h_i] \quad . . . \quad 46.$$

Ez az ideális oldatra vonatkozó kifejezéstől csak abban különbözik, hogy az összes koncentrációk meg vannak szorozva az aktivitáspotenciállal.

Keressük ennek a termodinamikus potenciálnak a variációját. Ideális oldatnál

$$\delta \bar{Z} = \sum_i \frac{\partial \bar{Z}}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i [\zeta_i + k T \log c_i] \delta N_i. \quad . . \quad 47.$$

Elektrolitnál

$$\delta Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left[\zeta_i + k T (\log c_i + \log h_i + \sum_k N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i}) \right] \delta N_i \quad 48.$$

legyen

$$\log h_i + \sum_k N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i} = \log f_i. \quad . . . \quad 49.$$

akkor

$$\delta Z = \sum_i [\zeta_i + k T \log c_i f_i] \delta N_i \quad . . . \quad 50.$$

azaz ekkor a koncentrációt f_i -vel az aktivitási koefficienssel kell megszorozni. A $c_i f_i$ szorzat pedig a modern kémiában olyan nagy fontosságú aktivitás.

Ezen eredményünket mindjárt felhasználhatjuk egy a későbbiekben nagy szerepet játszó törvény, az oldékonysági szorzat, ill. az ion-szorzat levezetésére.

Ugyanis az oldat termodinamikus potenciáljának variációja

$$\delta Z = \sum [v_i (\zeta_i + k T \log c_i f_i)] \delta N_i \quad . . . \quad 51.$$

$$\sum N_i = N$$

Az alaptest (Bodenkörper) termodinamikus potenciálja

$$Z' = \sum v_i \zeta_i' N' \quad . . . \quad 52.$$

Egyensúly esetén, mivel $\delta N = -\delta N'$ és $\delta N_i = v_i \delta N$ a két termodinamikus potenciál összegének a variációja is eltűnik

$$\delta (Z + Z') = 0 \quad . . . \quad 53.$$

írhatjuk tehát δN -vel elosztva

$$\sum [v_i (\zeta_i + k T \log c_i f_i)] - \sum v_i \zeta_i' = 0 \quad . . \quad 54.$$

Különválasztva az N_i -től, valamint a csak a nyomástól és a hőmérséklettől függő tagokat

$$\sum v_i k T \log c_i f_i = \log K' \quad . . . \quad 55.$$

Az oldékonysági szorzat lesz $k T$ -vel elosztva

$$H_i (c_i f_i)^{v_i} = K \quad . . . \quad 56.$$

Vagy nevezzük ezt inkább a klasszikus oldékonysági szorzattal szemben aktivitási szorzatnak. A kettő között a következő összefüggés áll fenn:

$$\pi_i(c_i)^{v_i} = L \dots \dots \dots 57.$$

$$L f^v = K \dots \dots \dots 58.$$

Két különböző oldatnál ugyanarra az alaptestre (Bodenkörperre) vonatkozólag

$$L_1 \text{ és } L_2, f_1 \text{ és } f_2 \quad \frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^v \frac{f_2}{f_1} = \sqrt[v]{\frac{L_1}{L_2}} \dots \dots 59.$$

azaz az aktivitási koefficiensek értékének viszonya meghatározható. Ezután térjünk át az aktiviási koefficiens értékének kiszámítására.

V. Az aktivitási koefficiens DH szerint.

Az aktivitási koefficiens kiszámítása az aktivitási potenciál (h_i) definiálására szolgáló (45) egyenlet alapján történik. A h_i értelmezése szerint és a w_i -t (31.-ből) mindjárt visszahelyettesítve

$$\log h_i = \frac{w_i}{kT} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3DkT} \kappa \dots \dots \dots 60.$$

A h_i az f_i vel a következőképen függ össze

$$\log f_i = \log h_i + \sum_k N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i} \dots \dots \dots 49.$$

A második tag értéke a differenciálást elvégezve*

$$\frac{\kappa}{2} \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3DkT}$$

Az f_i lesz tehát a kettő összege

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \kappa \dots \dots \dots 61.$$

Tehát meg van az összefüggés az f_i és a κ , azaz a koncentráció között. Explicite, miután

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{\sum \gamma_i z_i^2} = \sqrt{\frac{4\pi N \cdot \varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{I} \quad 17.$$

lesz

$$\log f_i = \frac{-\varepsilon^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \dots \dots 62.$$

25° C-on víz esetében

$$\log f = -0.816 z_i^2 \sqrt{I} \dots \dots \dots 63.$$

* Ezek, csak bizonyos feltevések alapján elvégezhető differenciálás részleteit illetőleg E. Hückel: Zur Theorie der Elektrolyte. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 3. 1924. c. munkájának 243. oldalára utalok.

Az ionok átmérőjét is figyelembe véve.

$$\log f_1 = -0.816 \cdot z_i^2 \sqrt{I} \frac{1}{1 + 0.232 \cdot 10^{-8} a \sqrt{I}} \quad 64.$$

$$\text{hol } \kappa = 0.232 \cdot 10^{-8} \sqrt{I}$$

Briggs-féle logaritmussal

$$^{10}\log f = -0.354 \cdot z_i^2 \sqrt{I} \quad \dots \quad 65.$$

illetve

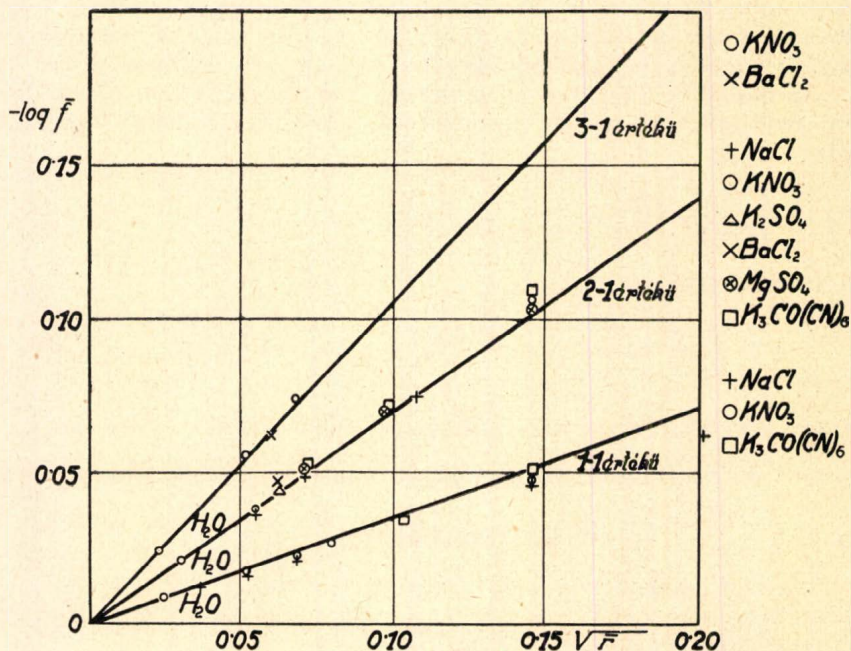
$$^{10}\log f = -0.354 \cdot z_i^2 \sqrt{I} \frac{1}{1 + 0.232 \cdot 10^{-10} a \sqrt{I}} \quad 66.$$

Ezen egyenletet először és legszebben *Brönsted és La Mer*⁷ igazolták. 1-1, 1-2 és 1-3 értékű sóknál az iránytangensnek rendre -0.352, -2×0.352 és -3×0.352.

Komplexek oldékonysági szorzat változását vizsgálták különböző elektrolitoldatokban. Mint már arról előbb szó volt, fennáll

$$\frac{f_1}{f_2} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad \dots \quad 59.$$

hol γ a moláris koncentráció. Az f értékeket végtelen híg oldatra extrapolálva az f -ek abszolút értéke is meghatározható. Az ábra mutatja, hogy a számított és a kísérletileg talált értékek kitűnően egyeznek. (4. ábra.)



4. ábra.

⁷ *Brönsted J. N. és La Mer V. K.: Journ. of the Americ. Chem. Soc. 46, 555. 1924.*

VI. DH. elmélet újabb fejlődése.

Az elmélet eddigi alakjában csak igen nagy hígításokra érvényes. Már 0.01 moláris koncentrációnál is tekintélyes eltérések vannak az egyszerű sók talált és számított aktivitási koefficiensei között. Csak a komplex vegyületek azok, melyeknél az egyezés 0.01 m-ig kielégítő, de itt is a szimmetrikus komplexek jönnek elsősorban számításba.

A *DH* elmélet levezetésénél bizonyos elhanyagolások történnek. Valószínűnek látszik, hogy az elmélet koncentráltabb oldatokra is érvényes lesz, ha ezekkel az elhanyagolásokkal nem élünk.

Ilyen elhanyagolás pl. hogy az oldat dielektromos állandója ugyanaz, mint a tiszta oldószeré. Igen nagy hígításoknál ez tényleg fennáll, ezt *Debye* és *Pauling* kimutatták. Továbbá az ionok nem merev képletek, hanem erősen polarizálhatók, ekkor pedig azonnal belátható, hogy ez az interión-erők erős megváltozását vonhatja maga után.

A dielektromos állandó változását *Hückel*⁸ már 2 évvel az elmélet keletkezése után figyelembe vette egy dolgozatában, azonban a két önkényes konstanssal, mely a dielektromos állandó változásának egyenletében szerepel, nem tudott nagyobb sikert elérni.

Másik elhanyagolás a *DH* elméletben, hogy a $\frac{\varepsilon \psi}{kT} \ll 1$. Ez is csak igen nagy hígítások esetén érvényes. Nagyobb koncentrációk esetén mint, *Bjerrum*⁹ a *Maxwell—Boltzmann*-féle elv alapján levezette, az ionok asszociálódhatnak. Ő ki is számította az asszociációfokot és ennek a figyelembevételével tényleg jobb egyezést ért el.

Gronwall, *La Mer* és *Sandved*¹⁰ mutattak rá a *Debye*-féle nem rövidített differenciál egyenletnek egy igen érdekes tulajdonságára

$$\Delta \psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{D} \rho = -\frac{4\pi}{D} \varepsilon \sum_{j=1}^s n_j z_j e^{-\frac{z_j \varepsilon \psi}{kT}} \quad . \quad . \quad 67.$$

a ρ -t sorbafejtve

$$\rho = \frac{\varepsilon}{kT} \sum_1^s n_j z_j - \frac{\varepsilon^2 \psi}{kT} \sum_1^s n_j z_j^2 + \frac{\varepsilon^3 \psi^2}{2k^2 T^2} \sum_1^s n_j z_j^3 - \quad . \quad . \quad 68.$$

Ha az oldat neutrális $\sum_1^s n_j z_j = 0$, de a többi tagok értéke függ a kationok és az anionok vegyértékétől. Szimmetrikus elektrolitek esetén

$$\sum_1^s n_j z_j^3 = 0 \quad \text{egyébként} \quad \sum_1^s n_j z_j^3 \gtrless 0$$

Ezen az alapon vezettek le egy új elméletet, melyben már az egyszerűsók aktivitási koefficiense is pontosan számítható 0.01 m koncentrációig.

⁸ *Hückel E.*: Phys. Zts. 26. 93. 1925.

⁹ *Bjerrum N.*: Danske Vidensk Selsk. Mat.—Fys. Medd. 7. 1926.

¹⁰ *Gronwall T. H.*, *La Mer V. K.* és *Sandved*: Physik. Z. 29. 358. 1928.

Az erős elektrolitek egyik nevezetes tulajdonságát, az u. n. elektrolit- vagy sóhatást ezidőszerint az elmélet még csak kvalitatíve és csak nagy vonásokban tudja értelmezni. Ilyen hatások pl., hogy az erős elektrolit a nemelektrolitet az oldatából kisózza, vagy éppen ellenkezőleg a nem elektrolit oldékonyságát növeli, továbbá, hogy a gyenge elektrolitek disszociációját a közös iónnal bíró neutrális só megváltoztatja. (Neutrális sóhatás): Ezek a hatások általában véve az ionmező elektromos energiájának megnövekedésével járnak, ami pedig arra mutat, hogy a dielektromos állandó csökkent, illetőleg a beszózhatósnál (Einsalzeffekt, Salting-in effect) növekedett. Az erős elektrolitek a felületi feszültséget is megváltoztatják. Ezt először *C. Wagner*¹¹ értelmezte mint az elektrosztatikus határfelületi tükrözési erők következményét.

Újszerű fejlődést adott az elektrolitek fejlődésének az elektrolitek hígítási hőjének vizsgálata. Ha A a szabad energia változása 1 moláris elektrolitnek a végtelen nagy térfogatig való hígításánál, akkor ezen folyamatnál fellépő hígítási hő a II. főtétel szerint

$$U = A - \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 69.$$

Az ideális oldatnál a belső energia független a térfogattól,

$$\bar{A} = 0 \text{ tehát } A = \bar{A} + W = W \dots \dots 70.$$

azaz

$$U = W - T \frac{dW}{dT} \dots \dots \dots 71.$$

W -t behelyettesítve a hígítási hőre kapjuk:

$$U = + 418 \sqrt{10^8} \gamma \dots \dots \dots 72.$$

Eszerint a hígítási hő független az elektrolit individuális sajátosságaitól és mindig pozitív. Végtelen nagy hígítás esetén ez így is van, de már mérsékelt koncentrációknál eltérések vannak, sőt a hígítási hő előjele is megváltozik. *Nernst*¹² elveti a teljes disszociáció elméletét és az elektrolitoldatban még nem disszociált molekulákat is feltételez.

Ezen felfogás mellett szólnak azok a vizsgálatok is, amelyeknek a célja a nem disszociált molekulák közvetlen kimutatása. Ezek optikai módszerek.

Fajans-nak és munkatársainak¹³ sikerült a molrefrakció koncentráció függéséből kimutatni, hogy némely elektrolit tömény oldatában tekintélyes számú nem disszociált molekula van jelen.

Különösen jó eredmények érhetők el a *Raman*-effektus felhasználásával.¹⁴ Ugyanis a gerjesztő fény (ν_0) és a *Raman*-vonal (ν_1) energiája közötti különbség

¹¹ *Wagner C.*: Physik. Z. 25. 474. 1924.

¹² *Nernst W.*: Z. Elektrochem. 33. 428. 1927, Berl. Ber. 2. 4. 1928.; Z. physik. Chem. 135. 237. 1928.

¹³ *Fajans K.*: Z. Elektrochem. 34. 502. 1928.; *Fajans K.* és munkatársai: a Z. physik. Chem. B. 1931—1935.

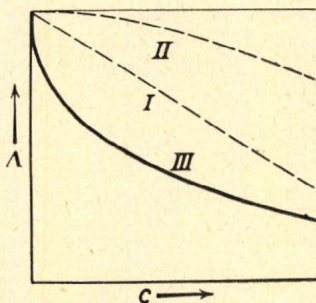
¹⁴ *Auerbach Fr.*: Erg. exakt. Naturwiss. 1. 228. 1922.; *Kohlrausch K. W. F.*: Der Smekal—Raman—Effekt. Berlin. 1931.

$$h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu \dots \dots \dots 73.$$

tehát a szóródásnál a molekula által felvett energia jól megegyezett az ultravörös spektrumrészben észlelt olyan vonalak energiájával, melyek intramolekuláris atomcsoportrezgésektől származnak. Ezen vizsgálatok alapján a megfelelő oldatokban pl. HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCl''_4 , CaJ''_4 , $\text{Ag}(\text{CN})'_2$ csoportokat találtak.

VII. Meg nem fordítható folyamatok.

Ha a moláris vezetőképességet, mint a koncentráció függvényét ábrázoljuk, azt látjuk, hogy növekvő koncentrációnál a moláris vezetőképesség csökken. Az *Ostwald*-féle hígítási törvény ezt a változást a disszociációfok megváltozásával hozta összefüggésbe. Azonban erős elektroliteknel ez éppen úgy nem érvényes, mint az ozmotikus



5. ábra.

I. egyenes ábrázolja az *Ostwald*-féle hígítási törvényt 1–1 értékű, a II. görbe többértékű elektrolitek esetében. A III. görbe a kísérletileg talált görbe.

koefficiensre vonatkozó *Arrhenius*-féle törvény. Végtelen hígításnál a vezetőképesség görbéje érintőjének tangense *Ostwald* szerint véges (I.), illetve eltűnő (II.) lenne, holott a tapasztalat szerint az érintő függőleges (l. 5. ábra III.). Ha a teljes disszociáció tényét fenntartjuk, akkor a vezetőképesség csökkenését az iónnak az iónatmoszférától származó mozgékonyosság-csökkenésére kell visszavezetnünk.

Az irreverzibilis változások, az elektrolitek vezetőképességének *DH*-féle elmélete tehát szintén az első részben kifejtett elgondolásokon nyugszik, csak bizonyos tekintetben tovább halad, mert számításba vesz olyan faktorokat is, melyek a jelenség irreverzibilitását jellemzik, ezek a surlódási erők.

Kétféle erőt kell figyelembe venni.

Az egyik a már tárgyalt iónatmoszféra kialakulásából származik. Ez azonban mozgó ión esetén megváltoztatja az alakját és stacionárius esetben olyan alakot vesz fel, hogy vég eredményben lassítja az ión előre haladását. A statikus erők ugyan megkísérlik, hogy helyreállítsák a sztatikus iónatmoszférát, azonban ehhez idő szükséges a *relaxációs idő*, mely véges, ezért ez sohasem sikerül teljesen.

A második körülmény, mely szintén lassítja az iónt, az ú. n. *elektroforetikus erők* fellépése. Vegyünk pl. egy + iónt. Ezt körülveszi az iónatmoszféra és pedig úgy, hogy közelebb vannak hozzá a – iónok és távolabb a pozitívok. A – iónok a térerővel ellenkező irányban vándorolván hátráltatják a térerő irányába haladó + iónt.

Ezen erőket kis koncentrációknál a következőképen kell számításba venni. Felvehetjük, hogy az iónatmoszféra helyreállása csak diffúzió útján jön létre. Ha a relaxációs idő τ , a diffúziós koefficiens lesz

$$d = \frac{kT}{R} = \frac{\bar{x}^2}{2\tau} \dots \dots \dots 74.$$

hol R az ú. n. sűrűdési erő és legyen $\sqrt{x^2}$ a diffúzió útján megteendő út egyenlő az ionatmoszféra közepes sugarával κ -val.

$$\tau = \frac{R}{e \kappa^2 k T} \dots \dots \dots 75.$$

Az iónra ható térerő (E) arányos az ionatmoszféra potenciáljával. És pedig annál nagyobb, mennél nagyobb az ion sebessége (v), másrészt mennél kisebb a diffúziós együttható (d).

$$E \sim \frac{v \cdot \kappa \varepsilon}{D \cdot d} = \text{konst} \frac{R \cdot \kappa \cdot v \cdot \varepsilon}{D \cdot k \cdot T} \dots \dots \dots 76.$$

A fékező erő lesz tehát

$$K' = E' \varepsilon = \text{konst} \frac{R \cdot \kappa \cdot \varepsilon^2 \cdot v}{D k T} \dots \dots \dots 77.$$

A végtelen híg oldat esetén fellépő sebesség tehát (Δv)-vel csökken és lesz

$$v = v_\infty - \Delta v = \frac{K - K^1}{R} = \frac{\varepsilon E - \text{konst} \frac{R \cdot \kappa \cdot \varepsilon^2 \cdot v}{D k T}}{R} \dots \dots \dots 78.$$

de

$$v_\infty = - U_\infty \frac{d E}{d x} \dots \dots \dots 79.$$

és így

$$\frac{\Delta v}{v_\infty} = \frac{\Delta U}{U_\infty} = \frac{U_\infty - U}{U_\infty} = 1 - \frac{\varepsilon E}{R v_\infty} + \frac{\text{konst} \kappa \varepsilon^2}{D k T} = \text{konst}_1 \frac{\kappa \varepsilon^2}{D k T} \dots \dots 80.$$

A másik effektus, mely megváltoztatja az ion sebességét, az elektroforetikus effektus. Az ion sebessége végtelen híg oldat esetén ismét legyen v_∞ , az ionatmoszféra sebessége v_A , végeredményben az ion eltolódásának sebessége lesz $v = v_\infty + v_A$, hol v_A ellenkező előjelű mint v_∞ . A v_A -t a Stokes törvény alapján számíthatjuk, ha az ionatmoszféra sugarát ismét κ -nak vesszük.

$$v_A = \frac{\kappa \varepsilon}{6 \pi \eta} \frac{d E}{d x} \dots \dots \dots 81.$$

v lesz tehát, minthogy

$$v_\infty = - U_\infty \frac{d E}{d x} \dots \dots \dots 79.$$

$$v = (v_\infty + v_A) = - \underbrace{\left(U_\infty - \frac{\kappa \varepsilon}{6 \pi \eta} \right)}_U \frac{d E}{d x} \dots \dots 82.$$

ebből pedig

$$U = U_\infty - \frac{\kappa \varepsilon}{6 \pi \eta} \dots \dots \dots 83.$$

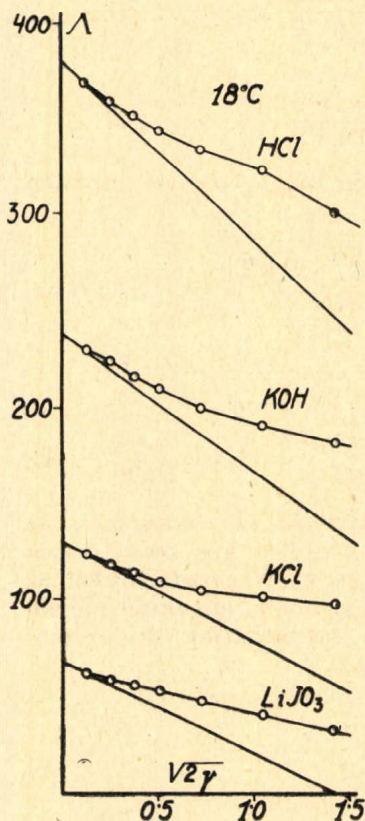
A molekuláris vezetőképesség teljes koncentrációegyenletét a két effektus egyenleteinek összege adja

$$A = A_\infty - (\text{konst}_1 + \text{konst}_2 A_\infty) \sqrt{c} \dots \dots 84.$$

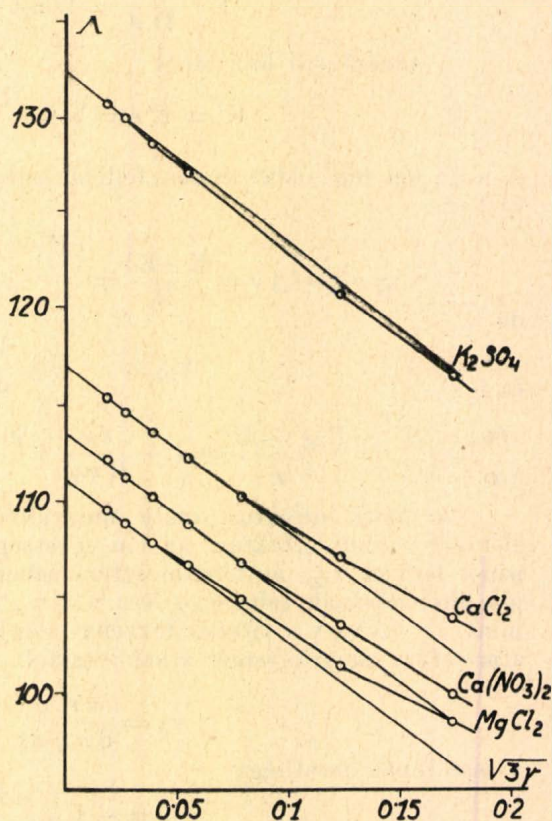
A képlet tehát kifejezi a *Kohlrausch*-féle négyzetgyökös törvényt azonban az állandókat *Debye* és *Hückel* még nem tudták kiszámítani elméletileg. *Onsager*¹⁵ volt az, aki az elgondolások érvényességi határát megállapította. Ezáltal sikerült neki az állandókat kiszámítani. 25° C-nál

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (0.0599 - 0.228 \Lambda_{\infty}) \sqrt{c} \dots 85.$$

Az elméletileg és kísérletileg talált vezetőképességek egyezését a következő ábrák mutatják:



6. ábra.



7. ábra.

Még néhány olyan jelenségről kell megemlékeznünk, amelyeket az újabb időben fedeztek fel és amelyek a klasszikus elmélettel semmiképpen sem értelmezhetők.

Az egyik a *Wien-effektus*,¹⁶ mely abban áll, hogy igen nagy (100.000 Volt/cm) feszültségeknél *Ohm* törvénye már nem érvényes, a vezetőképesség megnő úgy, hogy

¹⁵ *Onsager L.*: Physik. Z. 28. 277. 1927.

¹⁶ *Wien M.*: Ann. Physik. (4) 83. 327. 1927.; 85. 795. 1928.; — Ann. Physik (5) 11. 429. 1931.; Physik Z. 31. 793. 1930. 32. 183. 1931.

$$A_{E=\infty} = A_{\infty} \dots \dots \dots 86.$$

azaz már töményebb oldatokban is a végtelen hígításnak megfelelő határvezetőképességet észleljük.

Debye és *Falkenhagen*¹⁷ által elméletileg megjósolt, később *Wien* és *Sack*¹⁸ által kísérletileg is ellenőrizett effektus szerint a vezetőképesség váltokozó áramok esetén a frekvenciától is függ és pedig a frekvenciával nő.

Mindkét effektus azzal magyarázható, hogy az ión akkora sebességre tesz szert, hogy a relaxációs effektus elmarad, tehát ez nem hátráltatja az iont a mozgásában. A diszperzió-effektus akkor lép fel, amikor a tér rezgésideje egyforma nagyságrendű a relaxációs idővel, tehát kb. 300 méternél rövidebb hullámoknál.

A vezetőképesség diszperziójával egyidejűleg lép fel a dielektromos állandó diszperziója is, melynek magyarázata a következő:

Míg egy stationáriusan mozgó iónra normális térerőknél a sebességével arányos relaxációs erő hat, addig a periódusosan ide-oda mozgó iónnál a véges relaxációs idő miatt a relaxációs erő pillanatnyi értéke nem felel meg a sebesség ugyanazon időpontbeli értékének, tehát a relaxációs erő és a sebesség között fáziskülönbség lép fel. Ez azt jelenti, hogy az áram két komponensből tevődik össze: egyik magával a térerővel együtt, a másik a térerő időszerinti differenciálhányadosával, tehát 90° fáziskülönbséggel rezeg. Ez utóbbi áram egy *Maxwell* szerinti „eltolási áram“ (*Verschiebungsstrom*), mely a dielektromos állandóval van összefüggésben és pedig a dielektromos állandó frekvenciával együtt nő.

Néhány évvel ezelőtt fedezték fel *Wien* és *Schiele*¹⁹ a *disszociációs-feszültség hatását* (Dissoziationsspannungseffekt). Ez a jelenség abban áll, hogy a gyenge elektrolitek disszociációfoka az elektromos erő hatására megváltozik, az iónok száma megnövekszik.

Falkenhagen és munkatársai²⁰ az elektrolitek belső surlódását vizsgálták. Ha egy folyadékban sebességesés áll elő, akkor a centrál-szimmetrikus iónfelhő deformálódik, ami egy nyíró erő fellépésével jár. Ezen erő a belső surlódáshoz hozzáadódik. Ha η_0 a belső surlódás c koncentrációnál, akkor fennáll

$$\eta_c = \eta_0 (1 + A \sqrt{c}) \dots \dots \dots 87.$$

hol az A arányossági tényező elméletileg kiszámítható. A kísérleti eredmények az elméleti számításokkal híg oldatok esetén jól meg-egyeznek.

Mindezen hatások mérésére különböző szerzők különféle, sokszor igen szellemes eljárásokat dolgoztak ki, melyeknek a pontossága legtöbbször az egy ezreléket is meghaladja. Ezek ismertetésétől, bármennyire is érdekes feladat lenne, helyszűke miatt el kell tekintenünk. Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

¹⁷ *Debye P.* és *Falkenhagen H.*: Physik. Z. 29. 401. 1928.

¹⁸ *Sack H.*: Physik. Z. 29. 627. 1928.

¹⁹ *Wien M.* és *Schiele J.*: Physik. Z. 32. 545. 1931.

²⁰ *Falkenhagen H.*: Physik. Z. 32. 365. 745. 1931.; *Falkenhagen H.* és *Dole M.*: Physik. 30. 611. 1929. Z. physik. Chem. B. 6. 159. 1929.

Folyadékkeverékek Faraday effektusáról.

Goll György és Kampf Gyulától.

Érk. 1935. XI. 11.

Faraday figyelte meg először a mágneses tér befolyását inaktív anyagokban haladó lineár poláros fény terjedésére. Nehéz ólomüvegrudat alkalmazott első kísérleteiben és ezen vizsgálata az általa régen gyanított vonatkozást, mely a mágneses tér és a fény terjedése között fennáll. Az üvegrudat erős elektromágnes erőterébe helyezte és az erővonalak irányával párhuzamosan egy nikolprizmából poláros fényt bocsátott az üvegen át. Az üvegből kijövő fényt egy második nikolprizmára bocsátotta, a fény polárossági síkjának megállapítására. Faraday azt találta, hogy a keresztezett nikolpár sötét látótere megvilágosodott, valahányszor az elektromágnezt bekapcsolta. Vagyis a mágneses mezőben levő üveg, amely egyébként optikailag inaktív volt, a mágneses tér hatására a bejövő lineár poláros fény polárossági síkját elforgatta és ez az elforgatás mindaddig tartott, amíg a mágneses tér fennállott.

A fenn leírt jelenséget felfedezője után Faraday effektusnak nevezték el. A különböző anyagok Faraday effektusának nagysága függ az anyagi tulajdonságtól, rétegvastagságtól, az áthaladó fény rezgésszámától, az anyag hőfokától és az elforgatást létrehozó mágneses mező térerősségétől. A poláros fény elforgatásának iránya pedig attól függ, hogy az áthaladó fény a mágneses tér erővonalai-val együtt, vagy azokkal ellentétes irányban terjed.

A viszonyokat számszerűleg a következő összefüggés fejezi ki:

$$\alpha_t^\lambda = \omega_t^\lambda \cdot l \cdot H$$

Ezen egyenletben α_t^λ a poláros fény elforgatásának szöge, l a rétegvastagság cm-ben, H az α_t^λ elforgatási szöghöz tartozó változás gaussokban kifejezve. Az ω_t^λ arányossági tényező jelenti az egységnyi rétegvastagságú anyag forgatását akkor, amikor a térerősségváltozás egy gauss. Ezen ú. n. fajlagos forgatóképesség tartalmazza az anyagi tulajdonság, a hőmérséklet és az áthaladó fény rezgésszámának befolyását a Faraday effektus nagyságára. Ha az elforgatási szögeket ívpercekben mérjük, akkor a fajlagos mágneses forgató képességet Verdet-állandónak nevezik.

Érdekesnek mutatkozott vizsgálat tárgyává tenni a Verdet-állandók számértékének változását két anyagból álló keverék esetében, mint az összekevert térfogatok függvényét. Ilyen mérésekből azután következtetést lehetett vonni arra a keverési szabályra, amely megadja az összefüggést a keverék Verdet-állandója és a keveréket alkotó összetevő anyagok Verdet-állandója között.

Mivel a mágneses forgatóképesség meghatározása a kis elforgatási szög miatt nehezen mérhető mennyiség, azért olyan folyadékokat választottunk összetevőkül, amelyeknek már maguknak is viszonylagosan nagy a mágneses forgató képességük, illetőleg a Verdet-állandójuk. Ilyen a széndiszulfid és a nitrobenzol.

Kísérleti összeállításunk a következő volt: a patkóalakú elektromágnes 70 mm távolságú lágyvasból készült célszerű alakú sarkai vízszintes tengely mentén a fény átbocsátására üregesen vannak kiképezve. Ezen sarkokra vannak rászerezve a polározó készülék alkatrészei, úgyhogy a polárizátorból kijövő fény áthalad a mágnes erőterén és azután jut a forgatható analizátorba. Az elektromágnes a világítási hálózathoz kapta áramát. A felvett áram 120 Volt feszültség mellett 30 Amp. erősségű és ezen viszonyok mellett az elektromágnes telítetté válik. Ezen túltáplálás lehetővé tette számunkra azt, hogy a hálózatban létrejövő ingadozások a mágneses tér erősségére befolyást nem gyakoroltak. A mágnes sarkai közt lévő térerősség nagyságának megállapítása Lenard-féle bizmutspirális ellenállásváltozásának megméréseivel történt. Az így meghatározott térerősség 2175 gauss értékű volt.

A forgatási szög leméréseire szolgáló berendezés ú. n. félárnyékos polariméter, osztott körének szögleolvasási pontossága 0,02 fok. A polározó készülékkel az egyes helyzetek megállapítása, vagyis az analizátorba jövő poláros fény irányíkjának kitűzése a félárnyékos látóterek fényintenzitás egyenlőségének beállításával történik. A látótér hárommezős, oly értelemben, hogy a középső mező megvilágítását kell egyenlővé tennünk a két szélső mező megvilágításával.

Mivel a fajlagos mágneses forgató képesség nagy, ú. n. rotációs diszperziót mutat, vagyis nagy mértékben függ az áthaladó fény rezgésszámától, szükséges, hogy a megvilágításra homogén fényt használjunk. Ez a követelmény annyira fontos, hogy a különböző szerzők adatainak felhasználása céljából nem elég pl. egyszerű nátriumlámpát venni fényforrásnak, hanem gondoskodni kell arról is, hogy a felhasznált fényforrás olyan optikai sugárzási súlypontú legyen, mint amilyennel méréseinket össze kívánjuk hasonlítani.

Ennek elérésére méréseinkben egy ú. n. Landolt-típusú nátriumlámpát használtunk, melynél olvasztott konyhasóval itatott platina-háló szolgált a nátriumfény előállítására. Ugyancsak a fényhomogenitás növelésére szolgált a fény útjába iktatott és telített káliumbikromát-oldatot tartalmazó 3 cm. rétegvastagságú küvetta is.

A mérendő folyadékot tartalmazó edény sárgarézből készült cső volt és mindkét végén vékony, párhuzamos felületű üveglappal volt lezárva. Ezen edényt kívülről temperáló köpeny vette körül, amelyen átbocsátott vízzel a mérendő folyadék hőmérsékletét állandó értéken tudtuk tartani. A hőmérséklet ellenőrzésére egy, a belső edénnyel közlekedő külön cső szolgált, melyben pontos hőmérő volt. A hőmérséklet befolyása a mágneses forgató képességre elég kis mértékű, úgyhogy méréseinkben elegendő volt a hőmérséklet 0,5 C° pontosságig állandóan tartani.

A megméréndő folyadékkeveréket úgy állítottuk elő, hogy kalibrált normállombikban kalibrált bürettából folyattuk a komponenseket. Mivel több azonos összetételű keveréket készítettünk, azok egyszerű összehasonlíthatása céljából mindig megmértük a keverék sűrűségét is 20 C° fokon. Ezáltal a keverékek összetételét és azonoságát könnyen ellenőrizhettük. Megjegyezzük, hogy csak azon keve-

rékeket fogadtuk el egyező összetételűeknek, melyeknek sűrűségei 0.5 ezrelék pontosságig egyeztek.

Méréseink menete a következő volt: először is az elektromágnes gerjesztése nélkül előállítottuk a polariméter két látótérfelének fényegyenlőségét.

Ezután elhelyeztük a folyadéktartóedényt a mágnes sarkai között. Ilyenkor néha azt tapasztaltuk, hogy a látótér két mezejének fényintenzitás-egyenlősége megváltozott. Ez a jelenség a mágnes remanens tulajdonságától származott és értéke függött attól, hogy előzőleg milyen irányú áram keringett a gerjesztő tekercsekben. Így tehát a kiindulási állást észlelni közvetlenül nem lehetett. Amennyiben a mérések közben a kiindulási polariméter állásra állandóan figyelemmel kell lenni, ennek megállapítása céljából az ú. n. nulla állás észlelésére az elektromágnezt mágnestelenítettük az által, hogy kiindulva 5 Amp. erősségű váltóáramból, melyet az elektromágnes tekercsein átvezettünk, ezen áramot fokozatosan gyengítettük egészen nulla értékig. Ezzel a folyamattal az összes mágneses remanencia megszűnt.

A mágneses térben aktivitást mutató keverék forgatóképességének meghatározását az elektromágnes áramának bekapcsolása után körülbelül fél perc múlva végeztük el. Az ú. n. nulla állás és a bekapcsolt elektromágnes hatása alatt jelentkező elforgatást mérő szögolvasás különbségét feljegyeztük. Ugyanilyen módon végeztünk mérést olyan esetben is, mikor az elektromágnesben keringő áram az előbbivel ellentett irányú volt. Az ilyenkor jelentkező ellentett irányú forgatási szög és az előbb észlelt forgatási szög középértékét fogadtuk el a keverék forgató képessége gyanánt.

A keverék forgatóképességét jellemző Verdet-állandó a legvalószínűbb forgatóképességből és a térintenzitásból való kiszámítása a következő:

$$\omega_t^\lambda = \frac{\alpha_t^\lambda \text{ (ivperc)}}{1. H \text{ (gauss)}}$$

A táblázatainkban mért és számított Verdet-állandó szerepel. Az állandó kiszámítása a széndiszulfid és a nitrobenzol Verdet-állandójából történik. Pl. a 60% széndiszulfidot tartalmazó keverék Verdet-állandóját megkapjuk, ha a széndiszulfid állandójának 0.6-szereséhez a nitrobenzol állandójának 0.4-szeresét hozzáadjuk. Az eredő érték lesz a keverék Verdet-állandója. A számított és mért Verdet-állandók közötti különbség fogja jellemezni a mérés pontosságát és a keverési szabály helyességét. Kísérleteinkben a számított és a mért állandók közötti különbség százalékos középértéke: 0.56%, ami a lehetőséghez képest jó eredmény.

A kísérleti eredményeket a mellékelt ábra ábrázolja, mint a folyadékkeverék Verdet-állandójának függését a keverék százalékos összetételétől.

Méréseinkből az adódott, hogy „a forgatóképesség az összetétellel egyenesen arányos“.

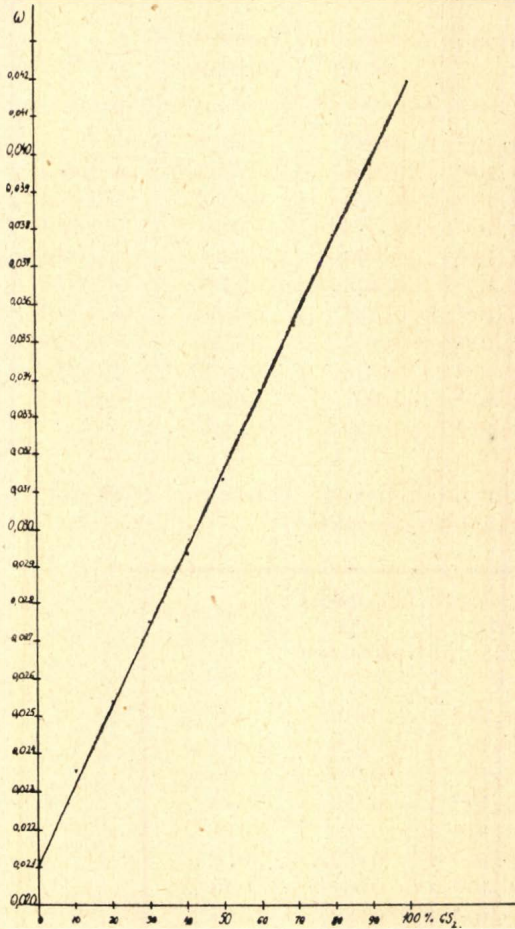
Az összetétel, forgatóképesség és a Verdet-állandók közötti összefüggésről a következő táblázat nyújt felvilágosítást:

Össze- tétel CS ₂	Sűrűség:	Forgatóképesség: ívperc	Verdet-áll. mért:	Verdet-áll. számított:	Diff.
0 %	1,2020	286,9 ± 6,18 · 10 ⁻³	0,0212	0,0212	
10 „	1,2047	302,4 ± 3,96 · 10 ⁻³	0,0236	0,0232	+ 0,0004
20 „	1,2080	332,4 ± 1,80 · 10 ⁻³	0,0254	0,0253	+ 0,0001
30 „	1,2123	360,6 ± 4,92 · 10 ⁻³	0,0276	0,0276	- 0,0001
40 „	1,2176	383,4 ± 1,80 · 10 ⁻³	0,0293	0,0294	- 0,0001
50 „	1,2223	409,2 ± 4,02 · 10 ⁻³	0,0313	0,0315	- 0,0002
60 „	1,2282	439,2 ± 5,64 · 10 ⁻³	0,0337	0,0336	+ 0,0001
70 „	1,2365	462,6 ± 3,42 · 10 ⁻³	0,0354	0,0356	- 0,0002
80 „	1,2438	494,4 ± 4,62 · 10 ⁻³	0,0378	0,0376	+ 0,0002
90 „	1,2506	518,4 ± 1,72 · 10 ⁻³	0,0397	0,0398	- 0,0001
100 „	1,2556	547,2 ± 2,52 · 10 ⁻³	0,0419	0,0419	

A táblázat képet ad a forgatóképesség valószínű értékéről, a lehetséges hibáról és annak százalékos értékéről:

Össze- tétel CS ₂	A forgatóképesség valószínű értéke percben:	Lehetséges hiba ívpercekben:	Lehetséges %-os hiba:
0 %	286,9 ± 6,18 · 10 ⁻³	0,618	0,21 %
10 „	302,4 ± 3,96 · 10 ⁻³	0,396	0,11 „
20 „	332,4 ± 1,80 · 10 ⁻³	0,180	0,05 „
30 „	360,6 ± 4,92 · 10 ⁻³	0,492	0,13 „
40 „	383,4 ± 1,80 · 10 ⁻³	0,180	0,04 „
50 „	409,2 ± 4,02 · 10 ⁻³	0,402	0,08 „
60 „	439,2 ± 5,64 · 10 ⁻³	0,564	0,10 „
70 „	462,6 ± 3,42 · 10 ⁻³	0,342	0,07 „
80 „	494,4 ± 4,62 · 10 ⁻³	0,462	0,09 „
90 „	518,4 ± 1,72 · 10 ⁻³	0,172	0,03 „
100 „	547,2 ± 2,52 · 10 ⁻³	0,252	0,04 „

A mágneses térben előálló forgatóképesség részben szerkezeti, részben atomos tulajdonság. Hogy a két előidéző ok közül melyik érezhető nagyobb mértékben a befolyását, az a körülményektől függ. Viszonylag egyszerűsödnek a körülmények, ha az áthaladó fény olyan rezgésszámú, hogy ránezve az anyagnak elnyelőképesége kicsi. Diamágneses anyagoknál a mágneses aktivitás nagysága teljesen a szerkezeti állapottól függ, illetve attól, hogy a molekulában lévő belső elektromos erőterben a külső mágneses mező hatására milyen deformáció jön létre, magán a molekulán. Ha ez a deformáció poláros, úgy a molekula asszimétrias lesz és a poláros fényel szemben aktivitást mutat. Így jön létre a Faraday-effektus. Vizsgálataink tulajdonképeni célja volt tájékozódást szerezni arról, hogy a két összetevőből álló keverék esetében észlelhető-e valamilyen változás oly



értelemben, hogy az össze-
tevő anyagok egymás Ver-
det-állandóit befolyásolják
és hogy az eredő Faraday-
effektus nagysága függ-e a
keverék egyéb tulajdonsá-
gaitól is, illetve a keverék
készítése közben a folyadék
szerkezete oly változást
sz szenved-e, mely a normális
Faraday-jelenség fellépését
megzavarja. A keverék Far-
aday-effektusa és az össze-
tevők Verdet-állandója kö-
zött a térfogatok függvé-
nyében teljes lineáritást ta-
láltunk. Ez arra utal, hogy a
folyadékkeverék úgy visel-
kedik, mintha a fény külön-
külön haladna át mindkét
összetevőn és a két anyag
Verdet-állandója az eredő
Verdet-állandó kialakításá-
ban a térfogatának arányá-
ban venne részt. Az ilyen
keverékeket lineáris tulaj-
donságúaknak mondjuk.

Ilyen „lineáris keve-
rési szabállyal“ a folyadék-
keverékek fizikai állandói
szempontjából kevés jelen-
ség kialakulásánál találko-
zunk. A fenti lineáris össze-
függés megállapítása felvi-

lágosítást nyújt a Faraday-effektusnak a molekulán belüli keletkezési helyéről, illetve mértékéről. A Faraday-effektus létrejötte a mágneses térben létrejövő belső asszimétria eredménye. Ezt a jelenséget nem befolyásolja tapasztalataink szerint az, hogy a molekula mellett más molekula is van. Szükséges tehát, hogy az effektus keletkezési helye annyira a molekula belsejében legyen, ahol a felszíni kohéziós és adhéziós erők már hatásukat veszítik. Az effektus az őt létrehozó viszonylag nagy mágneses térerősség ellenére is nehezen észlelhető kis változás, ebből az következik, hogy azok az erők, amelyek a molekula belsejében a szimétriaviszonyokat fenntartják, nagyok; sokkal nagyobbak, mint pl. azon erők, melyek legyőzésével a dielektromos polározása a molekuláknak végrehajtható.

Vizsgálatainkat nagymolekulájú anyagok Faraday effektusának tanulmányozásával folytatjuk, mivel ott általában, tapasztalataink szerint nagyobb mágneses deformációk lehetségesek és azok külső hatásokkal befolyásolhatók.

Kísérleteinket a Kir. József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Chemiai fizikai tanszékén végeztük és e helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki Strauss Hermann ny. r. tanár úrnak, aki részünkre e vizsgálatok elvégzését lehetővé tette.

Über den Faraday-Effekt in Schwefelkohlenstoff-Nitrobenzol Mischungen.

Wir untersuchten den Gang des Faraday-Effektes d. h. Entstehung optischer Aktivität in zum Lichtstrahl parallelmagnetischen Feldern in Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff-Mischungen. Es wurde eine Linearität zwischen den Verdet-Constanten der Mischung und den partiellen Volumconcentrationen gefunden.

A. G. Goll u. J. Kampf.

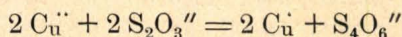
A réz jodometriás meghatározása.

Bitskei József-től.

— A kir. m. Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1935. X. 14.

A réznek jodometriás úton történő meghatározására a kupri- és tioszulfátionok között lezajló reakciót választottam alapul, melyet a következő egyenlettel fejezhetünk ki:



El azon *Zecchini*¹ már 1899-ben módszert dolgozott ki, melynek lényege abban áll, hogy a kupriiont tartalmazó oldathoz nátriumtioszulfátot és ammóniumrodanidot tartalmazó megadott töménységű oldat fölöslegét adjuk és a tioszulfátoldat feleslegét szintén adott töménységű jóddalattal visszamérjük. A jodometriában már szinte megszokott pontos eredmények azonban e módszerrel nem érhetők el. Ez a tény, meg talán a módszer közvetett volta lehet oka annak, hogy *Zecchini* — módszerének alkalmazására, vagy megjavítására vonatkozó adatot — a módszernek *Incze*² által eszközölt ellenőrzésén kívül az irodalomban alig találunk. Az a remény, hogy a fenti reakció mellékesnek látszó körülményeinek figyelembevételével esetleg mégis sikerül a meglevőknél pontosabb módszer kidolgozása, arra készítetett, hogy megkíséreljem ez alapon a réz jodometriás meghatározását.

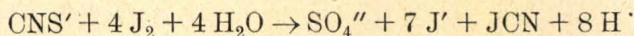
Figyelembeveendőnek tekintettem elsősorban azt a körülményt, hogy a reakció folyamán keletkezett kuproionok a feleslegben maradt tioszulfátionokkal komplexionokká egyesülnek. Ezeknek a tioszulfátfelesleg visszamérése előtt való feltétlenül szükséges szétválasztására a káliumjodid és -rodanid együttes alkalmazását találtam megfelelőnek. Az előbbi szükségesnek látszott a szétválasztás alkalmával a

¹ Zentralbl. 1899. I. 1085.

² Zeitschr. f. anal. Chemie 54., 252. (1915).

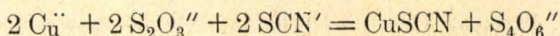
kuproionok esetleges oxidációjának elhárítása, az utóbbi pedig a kuprojididnál 10-szer kisebb mértékben oldódó kuprorodanid képződésének lehetővé tétele céljából.

A káliumjodid alkalmazását azonban még más körülmény is célszerűnek tünteti fel. A feleslegben alkalmazott rodanidionok u. i. nemcsak gyengén lúgos, hanem az általam alkalmazni kívánt nátrium-acetát-ecetsavas közegben is jódot fogyasztanak és így ez a visszamérés alkalmával az eredmény kialakulására befolyással volna. A jódfogyasztás *Rupp és Schied*¹ szerint alkalibikarbonátos közegben az alábbi módon megy végbe:



jobboldalon szereplő jodidionok töménységének fölös káliumjodid hozzáadásával történő növelésével a rodanidionok jódfogyasztásának megakadályozása magától értetődőnek látszott.

Eme közvetett módszernél, melyet végeredményben a:



egyenlettel jellemezhetünk tehát épúgy nem nélkülözhetjük a káliumjodidot, mint a közvetlen jodometriás módszereknél. Megjegyezni kívánom azonban, hogy a káliumjodiddal való túlzott takarékoskodás e készítménynek az utóbbi időben tetemesen csökkent ára miatt egyrészt nem láttam indokoltnak, másrészt a módszernél egyenesen károsnak tartottam volna, amint annak találták *D. Krüger* és *E. Tschirch*² a közvetlen, *Bruhns*-féle módszernél is.

Az előzőek figyelembevételével az alkalmazott vegyszerek optimális mennyiségeinek kísérleti úton történt meghatározása után következő eljárás bizonyult célszerűnek:

A rezet kupriion alakjában tartalmazó oldathoz annyi nátronlúgot csepegtetünk, míg csapadék kezd képződni, melyet néhány cseppnyi 10%-os ecetsav hozzáadásával feloldunk. Az oldathoz most 10 cm³-nyi 10%-os ecetsav és 1—2 g-nyi nátriumacetát hozzáadása után fölös mennyiségű 1/10 n. nátriumtioszulfátoldatot csurgatunk. Ezután a zöld, vagy sárgászöld színűvé, esetleg színtelenné vált elegyet tartalmazó Erlenmeyer-lombikot néhány cm³-nyi desztillált vízzel körülöblítjük és néhányszor körkörös irányban mozgatjuk az elegyedés meggyorsítása céljából. Végül pedig az elegyet mintegy 3 g-nyi szilárd káliumjodiddal és a lombiknak 3—4-szeri körkörös irányú mozgatása után 10 cm³-nyi 10%-os káliumrodanidoldattal* és 5—10 cm³-nyi keményítőoldattal ellátva desztillált vízzel mintegy 100 cm³-nyire hígítjuk. Az ilyen módon előkészített elegyhez most addig csepegtetünk 1/10 n. jódoldatot, míg a felbukkanó kék színeződés (esetleg halvány ibolyaszínűvé váltózza) legalább 5 p-ig megmarad.

¹ Berichte 35, 2191 (1902).

² Zeitschr. f. anal. Chemie 97. 161. 1934).

* A káliumjodid és -rodanid e mennyiségeit előre elkészítette elegy alakjában egyszerre is adagolhatjuk.

E módszer jóságának és használhatóságának ellenőrzésére szolgáltak az alábbi kísérletek, melyeket a literenként 24,97 g. vegytiszta rézszulfátot ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.) tartalmazó, vagyis 1/10 n. rézszulfátoldat felhasználásával végeztem.

A 10—10 cm³-nyi 1/10 n. rézszulfátoldat titrálására vonatkozó adatok :

A feleslegben alkalmazott 1/10 n. nátrium-tiosulfátoldat mennyisége: cm ³	A visszamérésre elhasznált 1/10 n. jóddoldat mennyisége: cm ³	Az elfogyott 1/10 n. nátriumtiosulfátoldat mennyisége: cm ³	Az eltérés nagysága a számított értéktől: cm ³
14,50	4,50	10,00	0,00
15,64	5,62	10,02	+ 0,02
16,70	6,67	10,03	+ 0,03
16,41	6,40	10,01	+ 0,01

Annak eldöntésére, hogy a ferrivas jelenléte mennyiben befolyásolja az eredményeket, a lemért rézszulfátoldathoz ferriszulfátoldatot is elegyítettem és az elegy réztartalmát a leírt módszer szerint határoztam meg, azzal a különbséggel, hogy a nátriumacetát adagolása után a folyadékhoz még mintegy 2 g-nyi nátriumfloridot is adtam, hogy a ferrivas zavaró hatását kiküszöböljem. Erre vonatkozó adataim a következők:

A 10—10 cm³-nyi 1/10 n. rézszulfát- és ferriszulfátoldatok elegyének titrálására vonatkozó adatok :

Az oldat vas-tartalma mg	A feleslegben alkalmazott 1/10 n. nátrium-tiosulfátoldat mennyisége: cm ³	A visszamérésre elhasznált 1/10 n. jóddoldat mennyisége: cm ³	Az elfogyott 1/10 n. nátrium-tiosulfátoldat mennyisége: cm ³	Az eltérés nagysága a számított értéktől: cm ³
10	15,27	5,27	10,00	0,00
20	15,46	5,48	9,98	-0,02
50	16,16	6,19	9,97	-0,03
100	17,32	7,29	10,03	+0,03

Ferrovás jelenlétében a réz meghatározás fenti módon nem végezhető. Ez esetben a legcélszerűbben úgy járunk el, hogy az oldatot 10—15 cseppnyi tömény salétromsav hozzáadása után 2—3 percig forraljuk, majd hozzá 1—2 g-nyi karbamidot adva lehűtjük és az előbbi eljárás szerint határozzuk meg benne a rézet. Az előzőkkel való összehasonlítás céljára a következő adatok szolgálnak.

**A 10–10 cm³-nyi 1/10 n. rézszulfát és ferroszulfátoldatok
elegyének titrálására vonatkozó adatok:**

Az oldat vas tartalma mg.	A feleslegben alkalmazott 1/10 n. nátrium-tioszulfátoldat mennyisége: cm ³	A visszamérésre elhasznált 1/10 n. jódooldat mennyisége: cm ³	Az elfogyott 1/10 n. nátrium-tioszulfátoldat mennyisége: cm ³	Az eltérés nagysága a számított értéktől: cm ³
10	15,52	5,52	10,00	0,00
20	15,26	5,26	10,00	0,00
50	15,90	5,95	9,95	-0,05
100	16,24	6,25	9,99	-0,01

Miután a módszer használhatóságáról a fenti, kielégítőnek mondható eredmények alapján meggyőződtem, hátra volt még annak a kérdésnek eldöntése, hogy a 1/10 n. nátriumtioszulfátoldat elfogyott mennyisége útján az oldatban levő réz, illetőleg rézvegyület tényleges mennyiségét mennyire közelíthetjük meg? Erre a legcélravezetőbb útnak vegytiszta rézvegyületek réztartalmának fenti módszer szerint való meghatározása látszott. Az idevágó adatok a következők:

A Dr. Theodor Schuchardt cég „Cuprum sulfuricum cryst. puriss. kleine Krystalle, chem. rein, für Analyse“ feliratú készítményének rézmeghatározására vonatkozó adatok:

A lemért anyag		A feleslegben alkalmazott 1/10 n. nátrium-tioszulfátoldat mennyisége: cm ³	A visszamérésre elhasznált 1/10 n. jódooldat mennyisége cm ³	Az elfogyott 1/10 n. nátrium-tioszulfátoldat mennyisége: cm ³	A talált	
súlya mg.	számított réz-tartalma mg.				réz	részulfát
455,2	115,9	24,03	5,76	18,27	116,1	456,2
459,4	117,0	24,02	5,60	18,42	117,1	460,0

A „Cuprum bichloratum cryst.“ Kahlbaum „pro analysi“ feliratú készítmény rézmeghatározására vonatkozó adatok:

A lemért anyag		A feleslegben alkalmazott 1/10 n. nátrium-szulfátoldat mennyisége: cm ³	A visszamérésre elhasznált 1/10 n. jódooldat mennyisége: cm ³	Az elfogyott 1/10 n. nátrium-tioszulfátoldat mennyisége: cm ³	A talált	
súlya: mg.	számított réz-tartalma: mg.				réz	részklorid
334,0	124,5	24,14	4,57	19,57	124,4	333,7
338,0	126,0	24,15	4,28	19,87	126,3	338,8

Eme vegytiszta készítmények lemért mennyiségeinek, illetőleg az ezekben foglalt réz mennyiségeinek a talált mennyiségekkel való kielégítő egyezése arra mutat, hogy fenti módszer útján az elméleti

értéket elég jól megközelíthetjük. Épen ezért indokoltnak látom, hogy alkalomadtán e módszernek a mikrokémiai alkalmazását, valamint a cukor meghatározására való felhasználását is megkíséreljem.

Budapest, 1935. május havában.

Jodometrische Bestimmung des Kupfers.

Es wurde auf Grund der zwischen Cupri- und Thiosulfat-ionen sich abspielenden Reaktion eine indirekte jodometrische Methode ausgearbeitet, welche schon in der „Zeitschr. für Anal. Chemie“ Bd. 102. H. 1—2. S. 35—38. beschrieben wurde.

J. Bitskei.

Térfogatos szulfát meghatározások Na-rhodizonát indikátor segélyével.

Zombory László-tól.

Érk. 1935. XI. 30.

Egy korábbi dolgozatban¹ beszámoltunk a nátrium-rhodizonát-nak indikátor gyanánt való felhasználásáról az SO_4 -ion térfogatos meghatározásánál. Minthogy ez az eljárás az első volt, amelyik a Ba- és SO_4 -ionok között lefolyó reakciót egy Ba-mal reagáló vegyület színváltozása segélyével közvetlenül jelezte, meglehetősen nagy érdeklődést váltott ki a szakemberek körében.

M. L. *Tschepelevetzkii* és S. J. *Posdniakov*² technikai készítmények és műtrágyák szulfát tartalmának meghatározására, mint „egyik legjobb és leggyorsabb módszer“-t említik fenti eljárásunkat. W. C. *Schroeder*³ ugyancsak jó eredményeket kap kazánvizek elemzésénél, megjegyezve, hogy legalább 0.1—0.2 n. oldatokkal kell dolgozni. R. B. *Roschal*⁴ Na-acetatot, NH_4 Cl-ot és glycerint ad a titrálendő oldathoz.⁵ I. C. *Giblin*⁶ a Ba és SO_4 közötti reakció végét nátrium rhodizonát oldattal való cseppentő próbával állapítja meg. M. S. *Raeder*⁷ továbbá A. *Friedrich* és S. *Rapaport*⁸ mikro-meghatározásoknál nem kaptak jó eredményeket, ugyancsak nem sikerült N. M. *Maruschkinnek*⁹ a szulfát-tartalom meghatározása nitráló-savban a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -nak a Ba SO_4 -on való nagy adszorpciója miatt. J. M. *Kolfhoff*¹⁰ szerint a színátmenet nem elég éles, amit ő az indikátor inaktiválódásának tulajdonít.

A fenti dolgozatokból adódó megállapításokra vonatkozó megjegyzéseim az alábbiakban foglalhatók össze.

¹ Zeitschr. für anal. Chemie 79. 1929. 1.

² Journ. Chem. Ind. 8. 1935. 42.

³ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 5. 1933. 403.

⁴ Anilinfarben Ind. 4. 1934. 37.

⁵ Szives magánértesítés folytán közölhetem, hogy az Országos Közegészségügyi Intézet analitikai laboratóriumában is folynak kísérletek az eljárásunkkal — a Roschal-féle módosítások szerint — nagyon biztató eredményekkel.

⁶ Analyst. 58. 1933. 752.

⁷ Kong. Norske Vidensk. Selskab. Forhandl. 5. 1932. 32.

⁸ Mikrochemie 14. 1933. 41.

⁹ Journ. f. angew. Chemie Ser. B. 1934. 951. 6.

¹⁰ Die Massanalyse 2. Aufl. 1931.

Jelzett dolgozatunkban közöltük, hogy mikromeghatározásokra a nátriumrhodizonát nem volt alkalmas. Az eljárás, amelyet főleg a technikai meghatározásoknál óhajtottunk használni, egy minimális Ba koncentrációt megkíván.¹ A meghatározásainknál mi is eredetileg is legalább 0.2 normál oldatokat használtunk és előírtuk, hogy a titrálásoknál az oldatok össztérfogata ne legyen nagy. Ami Kolhoffnak a színátmenetre vonatkozó megállapításait illeti, azok valószínűleg valamilyen elnézésen alapulhatnak (esetleg nem friss indikátor-oldatot használt). Idézett dolgozatomban jeleztem, hogy a titrálásoknál a Barhodizonát piros színe először sárgás árnyalatot kap, majd az egyenértékpontnál élesen sárgába megy át. Mint minden színátmenetnél (methylorange), a begyakorlott szemnek itt is könnyebben és gyorsabban megy természetesen az átmeneti pont megállapítása. Ellenőrzés céljából felkérésemre részint képzett analitikusok, akik először dolgoztak eljárásunkkal, részint laikusok, akiknek csak a titrálás technikáját mutattam meg, sorozatos elemzéseket végeztek és minden esetben egyezően észlelték az átmeneti pontot. Hogy pedig az indikátor nem lesz inaktív — legalább is nem teljes mértékben — mutatja az az észlelet, hogy az egyenérték-pontnál semleges közegben az oldat sárga színe egy csepp $BaCl_2$ -oldat hatására újra vöröses-sárga lesz, ami azután szulfátoldat hatására ismét sárgába megy át. Savas közegben az aequivalenspontnál elroncsolódik az indikátor is, azért lesz az oldat fehér (Rhodizon-sav). A Roschal-féle módosításoknál, amelyeknek az elméleti magyarázatát ő sem adja meg, az NH_4Cl -nak kétségen kívül előnyös hatása van a $BaSO_4$ kiválásánál, a glicerinnel (alkohol helyett) szintén fokozza a színátmenet élességét. A Na-acetát hozzáadását az én kísérleteimnél feleslegesnek találtam.

Eljárásunk használhatóságának bizonyítására kísérletsorozatokat végeztem vízben oldható szulfátok SO_4 -tartalmának meghatározására semleges és savas közegben.

A kísérleteimnél használt oldatok a következők voltak:

a) 0.5 n. $BaCl_2$ -oldat, p. a. sóból beméréssel készítve, töménységét súlyszerinti elemzéssel ellenőriztem;

b) 0.2 n. K_2SO_4 oldat (Na_2SO_4 ; vagy $(NH_4)_2SO_4$ oldat is egyforma jó eredménnyel használható) fentiek szerint készítve és ellenőrizve;

c) Indikátoroldat: kb. 15 mg. Na-rodizonát (Schuchardt-féle készítmény), 5 cm^3 vízben oldva, ebből az oldatból 10 cseppet vettem egy titráláshoz. Az indikátor mindig *frissen* készítendő, fenti adag 8—10 titráláshoz elég.

A meghatározásokat semleges közegben az eredeti dolgozatunkban megadottak szerint végeztem. (Alkoholt és glycerint felváltva használtam egyformán jó eredménnyel.) A savas titrálásoknál az eljárást célszerűnek tartottam némileg módosítani: t. i. nem a titráló szulfát-oldatot savanyítottam meg, nem is kénsavval titráltam, hanem a meghatározandó SO_4 -nak $BaCl_2$ -oldat feleslegével való lecsapása előtt a reakcióelegyhez 0.3 cm^3 10%-os HCl-at adtam, jól összerázva néhány percig állni hagytam, ezután adtam tíz csepp indikátort az oldathoz, és a fenti 0.2 n. K_2SO_4 titráló folyadékkal a vörös szín eltű-

¹ Magyar Chemiai Folyóirat XXXV. 1929.

néséig titráltam. (Kevés NH_4Cl hozzáadása előnyös). Ha az oldatok össztérfogata 25 cm^3 -nél nagyobb, ajánlatos az átmeneti pont előtt még 2—3 csepp indikátort hozzáadni.

SO_4 meghatározások vízben oldható szulfátokból.

A felhasznált sók mind Merck, vagy Kahlbaum-féle p. a. gyártmányok voltak. Mindegyikből 0.2 normalitású oldatot készítettem, a töménységüket súlyszerinti elemzéssel ellenőriztem. Mindegyikből két kísérletsorozatot végeztem: semleges és sósavas közegben.

Meghatározásaimnál a következő szulfátokat vizsgáltam: *a)* színtelenek: K—, Na—, Li—, NH_4 —, Mg—, Zn—, Cd—, szulfátok és timsó; *b)* színesek: Mn—, Cu—, Ni—, és Co— szulfátok.

Az eredményeket az alábbi táblázatban közlöm, megjegyezve, hogy helykimelés céljából csak egy sónál közlöm a teljes kísérletsorozatokat, a többinél csak az ugyanilyen kísérletsorozatokból kapott középértékeket.

1. Meghatározások Na_2SO_4 -ból.

a) Semleges közegben:

Lemért 0.2 n Na_2SO_4 old. cm^3	Lemért 0.5 n Ba Cl_2 old. cm^3	Elhasznált 0.2 n K_2SO_4 old. számított cm^3	talált
2.00	2.00	3.00	2.96
3.00	3.00	4.50	4.45
4.00	4.00	6.00	5.94
5.00	5.00	7.50	7.50
6.00	6.00	9.00	8.97
7.00	7.00	10.50	10.41
	Középérték	10.00	9.92

b) Savas közegben:

2.00	2.00	3.00	2.93
3.00	3.00	4.50	4.47
4.00	4.00	5.00	6.00
5.00	5.00	7.50	7.56
6.00	6.00	9.00	8.91
7.00	7.00	10.50	10.45
	Középérték	10.00	9.96

2. Meghatározások vízben oldható szulfátokból.

Lemért old. szulfát	Elhasznált 0.2 n $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ cm}^3$ középértékek semleges—közeg—savas	
$\text{K}_2 \text{SO}_4$	9.95	9.94
$\text{Li}_2 \text{SO}_4$	9.93	9.92
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	10.06	9.98
Mg SO_4	9.92	9.94
Zn SO_4	9.92	9.93
Cd SO_4	9.91	9.91
Mn SO_4	10.08	9.96
Timsó	10.00	9.98
Cu SO_4	9.93	9.91

A szines sók közül a Ni—, és Co— szulfátoknál az oldatok szine az egyenértékpont észlelését zavarta.

*

Fenti kísérleteim eredményeképen megállapítható, hogy *vízben oldható szulfátok szulfát tartalmának térfogatos meghatározása natriumrhodizonát indikátor segítségével úgy semleges, mint savas közegben jó eredménnyel végezhető.*

A kísérleteim egy részét *Dr. Pollák Lili* kisasszony ellenőrizte; szives közreműködéséért itt is hálás köszönetemet fejezem ki.

Über die massanalytische Bestimmung des Sulfations mittels rhodisonsaurem-Na.

Es wurde bestätigt, dass die massanalytische Bestimmung des Sulfatgehaltes in wasserlöslichen Sulfaten — sowohl in neutraler, als auch in saurer Lösung — mittels rhodisonsaurem Na als Indicator gute Werte liefert.

L. v. Zombory.

Invertcukor (és más redukáló cukrok) gyors és pontos meghatározása a Cu₂O szűrése nélkül.

Roboz (Rosenblüh) Erzsébet és Vavrinecz Gábor-tól.

Érk. 1935. X. 12.

Egy régebbi közlemény¹ keretében ismertetett tájékoztató kísérletünk szerint az oldatban lebegő cuprooxid az oldott réz jodometriás meghatározását nem zavarja; e megfigyelés alapján kidolgoztunk egy eljárást, amelynek segítségével — bizonyos körülmények betartása mellett — a *Fehling-* (*Bertrand-*, *Herzfeld-*, *Meissl-*, *Müller-*, *Soldaini-*, *Soxhlet-* stb.) féle oldatokban redukátlanul maradt réz a levált cuprooxid jelenlétében is pontosan meghatározható. Az eljárás keresztülvitele állandó használat közben szerzett tapasztalatok révén számos egyszerűsítésen ment keresztül és mostani, végleges formájában lehetővé teszi, hogy 15—20 perccel a redukáló főzés után már a kiszámított eredmény legyen a kezünkben.

Hasonló elven alapuló módszert már *Bruhns*² is kidolgozott (*König*³ nagy kézikönyve is ismerteti); az ő módszere azonban hosszabb előkészületet kíván és a megsavanyításra kénsavat ír elő, ami a jodometriában nem mindig célszerű, mert pl. ólom jelenlétében teljesen lehetlenné teszi a titrálást.

Bruhns módszere és alábbi eljárás lényegileg az oldat előkészítésében különbözik egymástól. Itt ugyanis a derített oldatban maradt ólomacet-fölösleg eltávolítása elmarad, miáltal egy pipettázás, lecsapás, feltöltés és szűrés művelete takarítható meg. Elméletileg is várható volt, hogy ólom jelenléte a cuprojodid keletkezését és bomlását nem fogja zavarni, sem a felszabadult jódtitrálását és a keményítőreakciót

¹ *Rosenblüh (Roboz) és Vavrinecz*: Magy. Chem. Folyóirat **40** (1934) 93.

² *Bruhns*: Cbl. f. d. Zuckerind. **25** (1917) 732, 842 és köv. évf.; Chem. Ztg. **45** (1921) 486, 682.

³ *König*: Die Unters. landwirtschaftlich u. landw.-gewerbl. wichtiger Stoffe, V. Aufl. Berlin, 1923. I. 374 és II. 204.

befolyásolni. A kísérletek ezt be is bizonyították, csupán jódkáliumból kellett néhány tizedgrammmal többet venni (az ólomjodid oldatban tartása miatt), feltéve, hogy nem volt túlságosan nagy ólomecet fölösleg az oldatban. Így pl. 10 cm³ oldat titrálásához 1·8 g KJ teljesen elegendőnek bizonyult még este, mesterséges világítás mellett is. Ha az oldat megsavanyítása (kizárólag sósavval!) kissé túlságos volt, vagy a keményítőoldat túlkorán volt adagolva, akkor a titrálás vége felé egy sárga-narancssárga csapadék kezd kiválni; ilyenkor új próbát veszünk a titráláshoz, mert ez a csapadék sem újabb KJ-adagolással, sem más módon el nem tüntethető.

Az ólomecettel derített oldatban a meghatározás két részből áll, úgymint a redukáló főzés és titrálás.

A redukáló főzést *mérőlombikban* végezzük; Fehling-oldatoknál 200 cm³-eset, Bertrand-oldatoknál 100 cm³-eset. Az oldatok keverési arányára és a redukálásra kerülő cukormennyiségre az ismert előírások érvényesek természetesen. Az előirt forralási idő után azonnal egy mérőhengerben előkészített vízmennyiséget adunk a reakcióelegyhez, amely ennek a térfogatát közel a jelig egészíti ki. Célszerű ide kifőzött és lehűlt vizet használni. A lombikot most hideg vízbe állítjuk, teljes lehűlés után a jelig pontosan feltöltjük, jól összerázzuk és 1/2—1 pernyi állás után az osztófogat tizedrészével egyenlő részleteket pipettázunk ki kis (100 cm³-es) bőszájú Erlenmeyer-lombikokba. Az ülepítés célja, hogy a titrálásra használt részletekbe lehetőleg kevés cuproxid kerüljön, mert az a keményítő színváltozásának észlelését, különösen gyakorlatlanok előtt kissé zavarja. Az aliquot rész titrálása azt az óriási előnyt nyújtja más e célra szolgáló eljárásokkal szemben, hogy a titrálást többször is meg lehet ismételni anélkül, hogy újabb redukálást kellene eszközölni. Így minden egyes redukáló főzés eredménye több párhuzamos titrálással is meghatározható; ezt az előnyt a gyakorlati analitikus tudja legjobban értékelni.

A titrálás előtt a kipipettázott folyadékreszlethez hozzáadjuk a szükséges jódkáliumot (10 cm³hez 1·8 g rendszerint teljesen elegendő), majd közvetlenül a titrálás előtt hozzáadunk annyi (5—6 cm³) 1:3 hígítású (kb. 10⁰/o-os) sósavat, amennyi a jód felszabadulásához szükséges, azaz erős barna színeződést okoz. Kelletlenül több sósavat nem tanácsos hozzáadni, mert cuprojodid válik ki és ekkor nehezebb a színváltozás megfigyelése, vagy sárga ólomjodid válik ki, amely még jobban megnehezíti a titrálás végpontjának felismerését. Megsavanyítás után rögtön elkezdünk titrálni, keményítőt csak a titrálás végén adunk hozzá, mikor az oldott szabad jód színe már alig látható. Sok keményítőt nem célszerű használni, 1/4—1/3⁰/o-os oldatból elég, ha 1 cm³-t adunk a reakcióelegyhez. Titrálás befejezése után meggyőződünk arról, hogy egy csepp sósav nem választ-e ki még újabb jódmennyiséget?

A csatolt táblázat több összehasonlító kísérletsorozat eredményét mutatja be.⁴ Összehasonlításul a Bertrand-féle ferriszulfátos-permanganátos titrálás módszere szolgált. Meg kell jegyezni, hogy ezek a meghatározások az üzemi elemzések pontosságával és azok követelményeinek szemmel tartásával végeztettek, tehát a gyorsaság és olcsó-

⁴ E táblázat néhány adata már megjelent: *Rosenblüh (Roboz) és Vavrincz*: *Listy cukrovárnické* 53 (1934/35) 157—163.

ság volt a pontossággal egyenrangú cél. Ezt tekintetbe véve, az egyezés várakozáson felül jónak mondható.

Mint hogy tömeges vizsgálatoknál az ólom eltávolítása is tekintélyes időt vesz igénybe, a cuprooxid szűrésének és mosásának elmaradása pedig még további igen lényeges időmegtakarítást jelent, ez az eljárás sorozatos vizsgálatokhoz kiváltképen alkalmasnak látszik.

	Talált réz (mg Cu)			Invertcukor (‰)		
	oxidi- méria	jodo- méria	különb- ség	oxidi- méria	jodo- méria	különb- ség
1	88,4	89,2	+ 0,8	1,84	1,86	+ 0,02
2	124,7	126,3	+ 1,6	2,69	2,73	+ 0,04
3	92,2	89,2	- 3,0	1,93	1,86	- 0,07
4	105,2	104,0	- 1,2	2,23	2,20	- 0,03
5	109,5	109,5	+ 0	2,33	2,33	+ 0
6	105,6	110,0	+ 4,4	2,24	2,34	+ 0,10
7	94,1	94,1	+ 0	1,97	1,97	+ 0
8	102,7	101,9	- 0,8	2,17	2,15	- 0,02
9	115,1	112,7	- 2,4	2,46	2,41	- 0,05
10	120,5	117,9	- 2,6	2,59	2,53	- 0,06
11	104,4	104,9	+ 0,5	2,21	2,22	+ 0,01
12	134,3	132,4	- 1,9	2,93	2,88	- 0,05
13	130,4	127,9	- 2,5	2,83	2,77	- 0,06
14	92,8	95,8	+ 3,0	1,94	2,01	+ 0,07
15	93,5	95,6	+ 2,1	1,96	2,00	+ 0,04
16	120,8	120,5	- 0,3	2,60	2,59	- 0,01
17	83,0	86,3	+ 3,3	1,72	1,79	+ 0,07
18	125,9	128,0	+ 2,1	2,72	2,77	+ 0,05
19	113,8	114,9	+ 1,1	2,43	2,46	+ 0,03
20	130,0	127,9	- 2,1	2,82	2,77	- 0,05
21	110,0	110,8	+ 0,8	2,34	2,36	+ 0,02
22	104,8	107,8	+ 3,0	2,22	2,29	+ 0,07
23	96,3	94,0	- 2,3	2,02	1,97	- 0,05
24	92,3	90,2	- 2,1	1,93	1,88	- 0,05
25	105,3	106,6	+ 1,3	2,23	2,26	+ 0,03
26	138,5	138,8	+ 0,3	3,03	3,04	+ 0,01
27	139,6	138,8	- 0,8	3,06	3,04	- 0,02
28	136,9	139,6	+ 2,7	2,99	3,06	+ 0,07
29	95,9	101,1	+ 5,2	2,01	2,13	+ 0,12
30	94,0	95,4	+ 1,4	1,97	2,00	+ 0,03
31	158,8	161,9	+ 3,1	3,54	3,62	+ 0,08
32	81,2	81,2	+ 0	1,68	1,68	+ 0
33	106,0	106,6	+ 0,6	2,25	2,26	+ 0,01
34	122,2	122,2	+ 0	2,63	2,63	+ 0
35	110,0	107,9	- 2,1	2,34	2,29	- 0,05
36	135,6	128,8	- 6,8	2,96	2,79	- 0,17
37	134,8	133,2	- 1,6	2,94	2,90	- 0,04
38	137,0	136,5	- 0,5	14,97	14,92	- 0,05
39	133,5	136,1	+ 2,6	14,54	14,86	+ 0,32
40	70,9	70,9	+ 0	14,50	14,50	+ 0
41	83,9	83,8	- 0,1	17,40	17,36	- 0,04
42	70,4	70,4	+ 0	14,40	14,40	+ 0
43	99,2	101,1	+ 1,9	20,87	20,97	+ 0,10
Átlagos különbség (mint közepes hiba):			+ 0,93			+ 0,05

A felhasznált jódkálium nem jelent költségtöbbletet más eljárással szemben, mert a jódot az összegyűjtött folyadékokból könnyen regenerálhatjuk a *Szabó és Náray-Szabó*⁵ szerinti módszerrel, melyet szerintünk a következő módon célszerű módosítani. A folyadékot redős szűrőn megsűrjük és a felszabadított szilárd jódot a széntetraloridos kioldás előtt szivótölcsérré gyűjtjük, ott kimossuk és közvetlenül oldjuk kálilúgban. A tömény jódkálilúgból leváló káliumjódátot ne bontsuk meg hidrogénperoxiddal, mert azt félretéve, későbbi regeneráláshoz használhatjuk, az oldatban maradt kisebb jódátmennyiséget pedig jobb kénhidrogénnel redukálni, így legalább a szennyező fémek (réz stb.) is eltávolíthatnak.

Bestimmung des Invertzuckers (und anderer reduzierender Zucker) ohne Filtration des Cuprooxids.

Anknüpfend an das jodometrische Kupferbestimmungsverfahren in Anwesenheit von organischen Substanzen wurde eine Methode ausgearbeitet, nach welcher der Kupferüberschuss von *Fehling'schen* (*Bertrand'schen* etc.) Lösungen rasch und genau bestimmt werden kann. Das in der Flüssigkeit schwebende Cuprooxyd spielt in der Jodreaktion keine Rolle und wird bloss wegen der besseren Beobachtung der Stärkereaktion kurz Absitzen gelassen. Ein von der Bleisigklärung herrührender Bleigehalt der Lösung hat nach umfangreichen Versuchen, wie es auch theoretisch zu erwarten war, keinen Einfluss auf die Jodreaktion des Kupfers und der Stärke. Das nötige Jodkalium wird in fester Form, vor der Ansäuerung in die zu titrierende Flüssigkeit gegeben, mit Salzsäure angesäuert und dann sofort titriert. Es ist sehr empfehlenswert, die Titrierung in einem aliquoten Teile des Reaktionsgemisches vorzunehmen, weshalb man die Reduktion in Masskölbchen vornimmt und mehrere aliquote Teile titrieren kann. Die Thiosulfatlösung ist auf Kupfer eingestellt (n/63,57), wodurch das Berechnen der Resultate sehr vereinfacht ist. In allen diesen Punkten (Bleigehalt, Salzsäure statt Schwefelsäure, Titrieren von aliquoten Teilen) unterscheidet sich dieses Verfahren von der *Brunns*-Methode, ist deshalb rascher und wegen der Wiederholbarkeit genauer als diese.

E. Roboz (Rosenblüh) u. G. Vavrince.

⁵ *Szabó és Náray-Szabó: Magy. Chem. Folyóirat 38 (1932) 95—98.*

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1935. évi október hó 29-én és november hó 26-án tartott 277. és 278. ülése

277. ülés. *Zemplén Géza* elnök melegen köszöntötte a vakáció után első ízben összegyűlt szakosztályi tagokat, majd felkérte *Bitskei József* tagtársat „A réz jodometriás meghatározása“ c. előadás megtartására. *Plank Jenő* hozzászólása után *Mauthner Nándor* először „A glukokávésav szintézise“ azután „A homosyringasav szintézise“ c. előadásokat tartotta meg. *Földi Zoltán* és *Hoffmann Sándor* hozzászólása és az előadó válasza után elnök az ülést bezárta.

278. ülés. Az ülés megnyitása után *Gedeon Tihamér* „A kútvíz összetételének változása új kutakban“ c. tartott előadást *Zemplén Géza* és *Jendrassik Aladár* hozzászólása után *Goll György* „Folyadékegyek Faraday-effektusáról“ c. tartott előadást. Az előadást követő vitában résztvettek *Buzágh Aladár*, *Lányi Béla*, *Hoffmann Sándor*, *Zemplén Géza*, *Földi Zoltán* és *Szelestey Gyula*.

Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1961. MÁJ - 2'

1971. AUG

