

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

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLIII. ÉVFOLYAM 1937.

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

1937

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

FELELŐS VEZETŐ: PHILIPP JÓZSEF.

	Oldal
Sándor Zoltán: A benzoésav és származékai mint konzerválószerék... ..	40
Swietoslawski W.: Lassú átalakulások kaloriméteres vizsgálata	61
Tuzson Pál: Vizsgálatok a sterinek köréből	47
— Untersuchungen aus der Reihe der Sterine	54
Urmánczy Antal: Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén I.	117
— II.	129
— III.	156
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten I.	124
— II.	135
— III.	169
— Az aluminium és ötvözeteinek korrozió-vizsgálata	148
— Über die Korrosionsprüfung von Aluminium und seinen Legierungen	155
Vavrinecz Gábor: lásd Roboz Erzsébet.	
— A szaccharóz kristálytani vizsgálata VII.	176
— Kristallographische Untersuchung der Saccharose VII.	186
Zombory László: Mikro-arany meghatározások arany-ötvözetekből	101
— Mikro-Goldbestimmungen in Goldlegierungen	103

25
1937.
Orvk: 1937-VI-11

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

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1937. JANUÁR—ÁPRILIS

XLIII. ÉVFOLYAM. 1—4. FÜZET

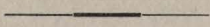
BUDAPEST

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

1937

TARTALOM.

	Oldal
<i>Bolberitz Károly</i> : A kémiai vizsgálat adatainak értékelése a kútvizek higiéniái megítélésénél	1
— Bewertung der Resultate der chemischen Untersuchung bei der hygienischen Beurteilung der Brunnenwässer	8
<i>Náray-Szabó István</i> : Fémek és ötvözetek	8
<i>Erdey-Grúz Tibor</i> : Elektrolitolvadékok molekuláris állapotáról	13
<i>Ifj. Bruckner Győző és Krámlí András</i> : 3-Metyl-isochinolin-származékok új szintézise	23
— Eine neue Synthese von 3-Methyl-isochinolin-Derivaten	31
<i>Gerendás Mihály</i> : Erős elektrolitek elnyelési szinképéről	31
— Über die Absorptionsspektren starker Elektrolyte	39
<i>Sándor Zoltán</i> : A benzoosav és származékai mint konzerválószer	40
<i>Tuzson Pál</i> : Vizsgálatok a sterinek köréből	47
— Untersuchungen aus der Reihe der Sterine	54
<i>Bitskei József</i> : A karbonátkeménység meghatározása	54
— Bestimmung der Karbonat-Härte der Wassers	57
— Adatok a cukor meghatározásához	57
— Zur Bestimmung des Zuckers	58
Jelentés a szakosztály 284—290. üléseiről	59
Könyvismertetés	59



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIII. KÖTET.

1937. JANUÁR—ÁPRILIS

1—4. FÜZET.

A kémiai vizsgálat adatainak értékelése a kútvizek higiéniai megítélésénél.

Bolberitz Károly-tól.

Érk. 1936. XII. 2.

Az ivóvizek jóságának, higiéniai megbízhatóságának megállapítására kémiai, bakteriológiai, esetleg biológiai vizsgálatokat szokás végezni. Míg az utóbbi kettő rendszerint csak a pillanatnyi helyzetet mutatja, a kémiai vizsgálat a szennyezést okozó anyagok bomlás-termékeinek kimutatása révén általánosabb érvényű következtetések levonását teszi lehetővé. Az ivóvizek ily alapon való megítélését azonban több körülmény zavarja, ami az eredmények értékelését bizonytalaná teszi. Hozzájárul ehhez, hogy ha teljes egészében helyes is az elgondolás, melynek alapján a vizeket elbíráljuk, ez legnagyobb-részt csak elméleti alapokon nyugszik és nagyobb rendszeres vizsgálat, mely a gyakorlati tapasztalatokkal igyekezett volna az elmélet helyességét megerősíteni, még nem történt. A fenti elgondolás készített arra, hogy a kérdéssel foglalkozzam és az elmélet helyességét, a kémiai vizsgálati eredmények megítélésének értékét, gyakorlati adatok alapján vizsgálat tárgyává tegyem.

Mód nyílik e vizsgálat elvégzésére akkor, ha kellő nagyszámú kútról bakteriológiai és kémiai vizsgálati eredmény áll rendelkezésre. Ez esetben ugyanis az adatoknak statisztikai feldolgozása az ú. n. nagy számok törvénye alapján biztos megállapítások levonását teszi lehetővé. Ennek azonban bizonyos feltételei vannak. Elsősorban az, hogy a rendelkezésre álló kémiai és bakteriológiai eredmények mind azonos vizsgálati eljárás alapján készültek legyenek, hogy a feldolgozandó anyag több évről álljon rendelkezésre és hogy a vizsgálatok havonkénti és területi megoszlása lehetőleg egyenletes legyen. Végül oly nagyszámú vizsgálati eredménynek kell rendelkezésre állania, hogy a nagy számok törvénye a képzendő legkisebb csoportban is érvényesüljön.

Ha a fenti követelményeknek megfelelő anyag rendelkezésre áll és azt megvizsgáljuk oly irányban, hogy az egyes szennyezést jelentő kémiai alkatrészeknél, ezek különböző variációinál vagy különböző mennyiségekknél, a megvizsgált kútvizeknek hány százaléka volt coli baktériumokkal fertőzött, úgy kétségtelenül értékes eredményekhez jutunk, melyek megmutatják azt, hogy az egyes kémiai alkatrészeknek, ezek mennyiségének milyen jelentősége van a gyakorlatban a vizek fertőzöttségének szempontjából.

Magyarországon ilyen nagyszámú, egységes alapon végzett kémiai és bakteriológiai vizsgálat a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézetben található. Tanulmányomhoz az 1932, 1933 és 1934 években megvizsgált vizek eredményét használtam fel, melynek rendelkezésemre bocsátásáért az Intézetnek e helyen is köszönetet mondok. E vízvizsgálatok azonban más célból végeztettek és így érthető, hogy a fentemlített követelményeknek csak részben tesznek eleget. A havonkénti megoszlás nagyon egyenlőtlen (a téli hónapokról csak kevés vizsgálat van), úgyszintén egyenlőtlen a területi eloszlás is. Az egyes szennyező alkatrészek, illetve ezek csoportos előfordulása ugyancsak rendkívül tág határok közt mozog. Ki kellett hagyni a rendelkezésre álló anyagból a vízvezetéki vizeket, a mélyfúrású kutak vizét és a kémiai szerekekkel vagy más módon kezelt vizeket (klórozás stb.), minthogy ezek megítélése más szempontok szerint történik, mint a rendes kútvizéké. Mindezek a feldolgozásból várható eredmények pontosságát hátrányosan befolyásolják és csak relatív összehasonlíthatóságokat tesznek lehetővé. A három évről rendelkezésre álló 8877 vízvizsgálatból e kiválasztás után 6833 adat maradt, mely a további feldolgozás tárgyát képezte. A feldolgozás úgy történt, hogy a kémiailag jó vizeket, az elfogadható vizeket, az egyes szennyezést mutató alkatrészeket, illetve ezek különböző variánsait tartalmazó vizeket külön csoportba foglaltam aszerint, hogy az illető alkatrészből keveset vagy sokat tartalmaztak és megállapítottam, hogy a képzett csoportban a megvizsgált vizek hogyan oszlottak meg a bakteriológiai vizsgálat szempontjából, hány százalékuk volt coli-pozitív.* Az így nyert eredmények azonban csak részben szolgáltatottak megbízható adatokat, mert egyes csoportokban csak oly kevés vizsgálat szerepelt, hogy ezeknél a nagy számok törvénye nem érvényesülhetett.

Eme statisztikai feldolgozásból mindenekelőtt az érdekel bennünket, hogy a szennyező alkatrészekre vonatkozó elméleti elgondolásunk helyes-e. Az elmélet szerint a kémiailag kifogástalan víznek abban a pillanatban, mikor az a kútba jut, minden esetben coli-negatívnak kell lennie. Mégis az adatok azt mutatják, hogy még a nálunk szokásosnál szigorúbb mértékkel jónak ítélt vizeknél is egy jelentős hányad, 32·7%, volt coli-pozitív. Ez három okkal magyarázható: 1. hogy a megítélés alapjául szolgáló határértékek túlnyehék; 2. hogy a kútba jutó víz

* A jó és elég jó vizek elkülönítése a következő határértékek alapján történt:

	Jó víz mg/l	Eleg jó víz mg/l
Oxigénfogyasztás	1·50	2·50
Klorid	40·0	80·0
Nitrát	40·0	80·0
Ammonia	0·1	0·2
Nitrit	0·1	0·2

Az egyes alkatrészeknél a kevés és sok előfordulás szétválasztására a következő határértékek szolgáltak:

Oxigénfogyasztás	4·00 mg/l
Klorid	150 "
Nitrát	150 "
Ammonia	1·0 "
Nitrit	2·0 "

tiszta volt, de a kútban szennyeződött olyképen, hogy az kémiailag nem mutatható ki, pl. a kifolyócsap vagy a vödör volt szennyezve; 3. hogy a víz a mintavétel alatt vagy ezután szennyeztetett. Valószínűleg mindhárom ok közrejátszik az említett tünet előidézésében.

Ha tehát a való helyzetet megközelítő képet akarunk kapni, úgy az előbb említettek által okozott hibát ki kell küszöbölni. Feltéve, hogy a jó vizeknél a hibákat csak a kútban történt szennyezés, illetve a rossz mintavétel okozzák, úgy fel kell tételeznünk, hogy a kémiailag jó vizek abban a pillanatban, midőn a kútba jutnak, mind coli-negatívak. De ha ezt feltételezzük, úgy ez nemcsak a jónak ítélt, hanem a többi vizeknél is szerepet játszik és erősen befolyásolja az eredményként kapott százalékokat. Ha tehát helyes képet akarunk kapni, úgy ezeket a százalékokat annak az elgondolásnak megfelelően kell korrigálnunk, hogy a kútban levő vizeknek annyi százaléka szennyeződik utólag, ahány százalék coli-pozitív víz van a kémiailag kifogástalan vizek között.* Ez okból a továbbiakban a tényleges százalékok mellett a táblázatokban a korrigált százalékokat is feltüntettem, minthogy így a nyert értékek a keresett tényleges állapotot inkább megközelítik.

Az előbb említett látszólagos ellentmondástól eltekintve, a kapott eredmények a vizek szennyezésére vonatkozó elméletünket megerősítik (I. táblázat). A vizek patogén baktériumokkal való szennyeződésének valószínű gyakorisága a kifogásolt alkatrészek számával egyenes arányban változik. Azoknál a vizeknél, melyek a magyar viszonyokhoz képest elég jónak minősíthetők, 20·9% a colival szennyezett vizek aránya, egy alkatrész kifogásolása esetén ez 34·3%, 3—4 alkatrész kifogásolása esetén pedig 56·2%-ra növekszik.

I. táblázat.

A víz minősége a kémiai vizsgálat szerint	Meg- oszlás %	Vizsgá- latok száma	Coli- pozitív vizsgá- latok száma	Coli- pozitív vizek %-a	Korri- gált %
Jó	9·8	673	220	32·7	0·0
Elég jó	16·7	1.141	533	46·8	20·9
1 alkatrész kifogásolva	23·6	1.612	899	55·8	34·3
2 „ „	22·9	1.566	982	62·7	44·6
3 „ „	15·3	1.044	692	66·3	49·9
4—5 „ „	11·7	797	562	70·5	56·2
Összesen :	100·0	6.833	3.888	56·9	36·0

A másik kérdés, ami felmerül, az, hogy a kifogásolt alkatrészek mennyisége mennyiben mutat a víz kisebb vagy nagyobb mértékben

* A korrigált százalékok kiszámítására, kiindulva abból, hogy a vizek 32·7%-a szennyeződik utólag, a következő képlet szolgál: $x = 1·486 y - 48·6$, ahol y a vizsgálatoknál kapott százalék, x a keresett korrigált százalék.

való szennyezettségére. Az erre vonatkozó eredmények (II. táblázat 3. és 4. oszlop) azt mutatják, hogy a gyakorlatban ilyen összefüggés nem állapítható meg. Azoknál a vizeknél, melyeknél a kifogásolt egy vagy több alkatrész nagy mennyiségben fordul elő, a coli-pozitív vizek százaléka minden csoportban egy árnyalattal nagyobb, mint azoknál, melyek kifogásolt alkatrészt csak kisebb mennyiségben tartalmaznak. A különbség azonban rendkívül csekély. Ez arra látszik mutatni, hogy a víz fertőzöttsége csak kis mértékben függ attól, hogy a szennyeződést jelző alkatrészek, azaz a szennyezés mily mennyiségben jut a talajban szivárgó vízbe. Egyes talajok, úgy látszik, a baktériumokat könnyen átengedik, ezeknél már kismértékű szennyezés esetén is sok baktérium kerül a vízbe és ezt coli-pozitívvá teszi. Más talaj viszont a baktériumokat visszatartja, ezeket tehát hiába éri nagyobb szennyezés, ezt csak a kémiai vizsgálat fogja megállapítani, a bakteriológiai vizsgálat eredménye negatív lesz, mert a talaj a baktériumokat kiszűrte. Magától érthetődően ez csak feltevés, mely más oldalról is bizonyításra szorulna és még ha be is igazolódna, korántsem jelenti azt, hogy a kémiai vizsgálatra nincs szükség, mert az esetben, ha a víz fertőző baktériumokat tartalmaz, úgy a szennyezést jelentő kémiai alkatrészek mennyisége ezek számával minden bizonnyal egyenes arányban van.

II. táblázat.

A kifogásolt alkatrészek száma és mennyisége		Összes vizsgálatok száma	Coli-pozitív vizsgálatok száma	Coli-pozitív vizek %-a	Korrigált %	Előfordulás megoszlása %	Kevés és sok előfordulásának viszonya
1 alkatrész	kevés	1.178	653	55.4	33.7	23.5	1:0.4 (2.8:1)
	sok	434	246	56.7	35.7	8.6	
2 alkatrész	kevés	474	296	62.5	44.3	9.4	1:2.3
	sok	1.092	686	63.0	45.0	21.8	
3 alkatrész	kevés	244	155	63.5	45.8	4.9	1:3.3
	sok	800	537	67.1	51.1	16.0	
4 alkatrész	kevés	99	68	68.7	53.5	2.0	1:4.6
	sok	469	338	71.9	58.2	9.3	
5 alkatrész	kevés	21	14	66.7	50.5	0.4	1:10
	sok	208	142	68.3	52.9	4.1	
Összesen :	kevés	2.016	1.186	58.8	38.8	100.0	
	sok	3.003	1.949	64.9	47.8		

Rámutathatunk itt egyúttal egy másik eredményre is, mely elméletünket alátámasztja. Az egyes kifogásolt alkatrészek kisebb vagy nagyobb mennyiségben való előfordulásának gyakorisága ugyanis azt mutatja, hogy amikor csak egy alkatrész fordul elő kifogásolandó mértékben, ez ritkán szokott egy bizonyos mennyiséget meghaladni. Ha viszont a víz annyira szennyezett, hogy több alkatrész alapján kell azt kifogásolni, úgy ezek rendszerint mind igen jelentős mennyiségben fordulnak elő. Az, hogy egy alkatrész nagy mennyiségben csak elvétve jelentkezik, több kifogásolt alkatrész együttes előfordulása kisebb mennyiségben pedig ritka, a lebontási elméletet gyakorlatilag is alátámasztja.

Egy következő kérdés, amire felelnünk kell, az, hogy az egyes szennyezést jelentő alkatrészeknek mily jelentőségük van a víz fertőzöttsége szempontjából. Az elterjedt felfogás szerint a friss szennyezésre mutató alkatrészek veszélyesebbek, viszont a régebbi szennyezést mutató nitrát kevésbé bír jelentőséggel. Különös fontosságot kölcsönöz ennek a kérdésnek, hogy a nitrát a mi viszonyaink között a leggyakrabban előforduló szennyezés.

Választ erre a kérdésre akkor kapunk, ha összehasonlítjuk, hogy a nitráttartalom miatt kifogásolt vizek, a más alkatrészek miatt kifogásolt vizekkel szemben, milyen gyakran fertőzöttek coli-baktériumokkal. Az eredmény azt mutatja, hogy a megengedhetőnél nagyobb nitráttartalom esetén a vizek 53·9⁰/₀-a volt coli-pozitív (80—150 mg N₂O₅/l-nél 52·4⁰/₀, 150 mg-nál több N₂O₅/l-nél 57·1⁰/₀), a többi alkatrészek egyikének előfordulásánál 57·8⁰/₀. Két vagy több kifogásolt alkatrész esetén, ha nitrát is szerepelt ezek között, 63·7⁰/₀, ha a nitrát mennyisége nem volt kifogásolandó, úgy 64·0⁰/₀ volt colival fertőzve. Ezek az adatok nem hagynak kétséget az iránt, hogy a nitrát semmivel sem kevésbé veszélyes, mint más kifogásolt alkatrészek. Egyes vizeknél ugyan kétségtelenül előfordul, hogy a nitrát egy régebbi szennyezésből maradt vissza, ez azonban inkább a kisebb nitráttartalomnál játszik szerepet. Ettől eltekintve, a nitrát előfordulását ép oly szigorúan kell elbírálnunk, mint a többi kifogásolt alkatrészekét.

III. táblázat.

Kifogásolt alkatrész	Előfordulás gyakorisága
Nitrát	48 ⁰ / ₀
Klorid	35 „
Oxigénfogyasztás	30 „
Ammonia	23 „
Nitrit	14 „

Annak megállapítására, hogy a magyar viszonyoknak megfelelően mily gyakran fordulnak elő a különböző szennyezést mutató alkatrészek, a III. és IV. táblázatok szolgálnak. A III. táblázat szerint a vizsgált vizek 48⁰/₀-ában nitrát kifogásolandó mennyiségben van

jelen, ami rámutat az egész nitrátprobléma fontosságára, mert annyit jelent, hogy a mi viszonyaink között minden második kútvíz nitráttal szennyezett. A következő leggyakrabban jelentkező alkatrész a klorid, mely közelítőleg minden harmadik vízben fordul elő kifogásolandó mennyiségben. Viszonylag legritkábban jelentkezik, mint szennyezésre mutató alkatrész a nitrit, mire magyarázatul szolgál, hogy ez kevésbé állandó, átmeneti termék.

A nitrátelőfordulás jelentőségére a IV. táblázat is rámutat. A kifogásolt alkatrészek gyakorisága szempontjából a nitrát vezet. A csupán nitrát miatt kifogásolt vizek 11·3⁰/o-át, a nagy klorid- és nitráttartalmú vizek 10·8⁰/o-át, a két egyéb alkatrész és nitrát miatt nem megfelelő vizek 11·4⁰/o-át teszik ki az összes vizsgált kútvizeknek.

IV. táblázat.

Kifogásolt alkatrész	Előfordulás gyakorisága %	Coli-pozitív vizek %	Korrigált %
Jó	9·8	32·7	0·0
Elég jó	16·7	46·8	20·9
Oxigénfogyasztás	3·2	60·2	40·9
Klorid	2·6	52·5	29·4
Ammonia	5·0	58·5	38·3
Nitrit	1·5	53·0	30·2
Nitrát	11·3	53·9	31·5
Oxigénfogyasztás és klorid	2·2	55·4	33·7
„ „ ammonia	3·2	65·3	48·4
„ „ nitrit	1·2	67·9	52·3
„ „ nitrát	1·7	68·1	52·6
Klorid és ammonia	0·7	*	*
„ „ nitrit	0·2	*	*
„ „ nitrát	10·8	62·0	43·5
Ammonia és nitrit	0·5	*	*
„ „ nitrát	1·7	67·0	51·0
Nitrit és nitrát	0·7	*	*
3 alkatrész (nitrát nélkül)	3·8	64·1	46·7
2 alkatrész és nitrát	11·4	67·2	51·3
4 alkatrész	8·3	71·5	57·7
5 alkatrész	3·4	69·0	53·9
Összesen :	100·0	56·9	36·0

* Az adatok, tekintettel a kisszámú vizsgálatra, nem használhatók.

Még egy dologra hívja fel a figyelmet a IV. táblázat: a friss szennyezésre mutató úgynevezett szervesanyagtartalom fontosságára. A coli-pozitív vizek aránya az egy alkatrész miatt kifogásolt vizek közül a legnagyobb a sok szervesanyagot tartalmazó vizeknél. A két kifogásolt alkatrészt tartalmazó vizeknél, ha az egyik alkatrész a szerves anyag, úgy a coli-pozitív vizek százaléka következetesen nagyobb, mint ugyanazon kifogásolt alkatrészeknél szerves anyag nélkül.

Összefoglalva a fenti eredményeket, ezek arra mutatnak, hogy a kémiai vizsgálat adatai a vizek higiéniai elbírálása szempontjából igen nagy fontossággal bírnak. Az adatok igazolják a szennyező anyagok lebontásáról alkotott elméletünk helyességét és ezen keresztül azt, hogy a kémiai elemzés sokkal többetmondóbb adatokat szolgáltat, mint a bakteriológiai vizsgálat, mert rámutat a víz karakterére higiéniai szempontból. Nem vitatható, hogy a legmegbízhatóbb eredményt a rendszeres bakteriológiai vizsgálat adja, ez azonban, sajnos, csak a legkritkább esetekben valósítható meg.

A másik eredmény, amit a vizsgálatból leszűrhetünk, hogy nagy gond fordítandó a mintavétel szakszerűségére. Az eredmények arra látszanak mutatni, hogy a vízmintáknak jelentős hányada a mintavétel, avagy a szállítás alatt fertőződik. Ennek a hibának a kiküszöbölése a bakteriológiai vizsgálat eredményeinek megbízhatóságát jelentős mértékben emelné.

Az ország vízellátásának szempontjából bír fontossággal annak a megállapítása, hogy a jó vizeknek igen tekintélyes része a kutakban szennyeződik. Ezeknél a kutaknál kisebb átalakítás, a falazat javítása, megfelelő vízemelő szerkezet szakszerű alkalmazása eredményekkel kecsegtet. A vízellátásunk javítására irányuló tevékenységben kétségtelenül ez a beavatkozás az, mely a legkisebb költséggel vezetne eredményre.

Ami a kémiai vizsgálati eredmények elbírálását illeti, az adatok arra mutatnak, hogy a mi viszonyaink között okvetlenül különbséget kell tenni a jó és elfogadható vizek között. Az elkülönítésre legmegfelelőbbnek látszik a fentiekben említett és alkalmazott szétválasztás. A mi viszonyaink között, sajnos, nem lehet csak a szigorúan elbírált jó vizeket elfogadhatóknak tekinteni, mert ilyen kútvizünk nagyon kevés van, viszont nem sorolhatjuk a jó vizeket egy kategóriába az elfogadható vizekkel, mert a szennyezés szempontjából való megbízhatóság tekintetében igen jelentős különbség van közöttük. Megnyugtatók a közölt eredmények atekintetben, hogy a jó, illetőleg elfogadható vizekre megállapított kémiai határértékek jók, mert mint az adatokból látható, ha ezeken csak kis mértékben is túlmegyünk, úgy a fertőzött vizek hányada erősen felszökik. A megítélés szempontjából rá kell mutatnunk arra, hogy ha a víz a kémiai eredmény szerint kifogás alá esik, úgy a kifogás mértéke gyakorlatilag nem jelent nagy különbséget. A kifogás mértékének, az egyes alkatrészek pontos meghatározásának inkább abból a szempontból van jelentősége, hogy a kút javítása révén a víz javulása mily mértékben várható.

A fentiekben közölt adatok és a leszűrt eredmények csak nagy vonásokban és vázlatosan nyújtanak útmutatást a vízvizsgálatok terén felmerülő problémák megismeréséhez. A feldolgozott adatok, illetve

a belőlük nyert számok nem minden tekintetben megbízhatók, így a levont következtetések nem minden tekintetben bírnak abszolút értékkel. Tanulmányomnak célja inkább az, hogy rámutassak egy ily irányú feldolgozás lehetőségére, mely ha majd nagyobb és egyenletesebb anyag áll rendelkezésünkre, kétségtelenül sok probléma tisztázásához fog hozzásegíteni bennünket.

Bewertung der Resultate der chemischen Untersuchung bei der hygienischen Beurteilung der Brunnenwässer.

Die Auswertung der Ergebnisse der chemischen Trinkwasseruntersuchungen liegt zur Zeit meistens auf theoretischen Grund. Die Prüfung der Theorie auf Grund praktischer Daten muss deshalb zu wertvollen Ergebnissen führen. Die statistische Bearbeitung von 6.833 Trinkwasseranalysen des kgl. Ungar. Staatl. Hygienischen Institutes zeigen, dass die angewandte Methode richtig ist und die Auswertung von Untersuchungen grösserer Zahl zu bemerkenswerten Ergebnissen führen kann.

Die mitgeteilten Daten bestätigen die Richtigkeit unserer Theorie über die Infizierung der Wässer und sprechen dafür, dass man unter unseren Verhältnissen zwischen guten und annehmbaren Wässern unterscheiden muss. Die Infiziertheit der Wässer durch Coli-Bakterien wächst mit der Anzahl der beanstandeten Bestandteile. Zwischen der Menge der beanstandeten Bestandteile und der Masse der Verunreinigung lässt sich kein Zusammenhang nachweisen. Es erwies sich, dass das Nitrat vom Standpunkt der Verunreinigung nicht weniger gefährlich ist, als die übrigen Bestandteile.

Die bearbeiteten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass ein ansehnlicher Teil der guten Wässer in den Brunnen infiziert wird. In Folge dessen ist bei diesen Brunnen die Ausbesserung des Mauerwerkes und der Hebeeinrichtungen der Weg, durch welchen mit dem geringsten Kostenaufwand verhältnismässig die besten Resultate erzielt werden können.

K. Bolberitz.

Fémek és ötvözetek.*

Náray-Szabó István-tól.

Érk. 1936. XII. 17.

Szilárd testek kutatása a klasszikus fizikokémia módszereivel csak igen korlátozott mértékben lehetséges. Az anyagszerkezet ismerete azonban újabb eljárásokkal, főleg a kristályrácsok meghatározása, továbbá a hullámmechanika alkalmazása útján az utóbbi két évtizedben rendkívüli haladást tett. Ezen az alapon a szilárd testek a következőképp oszthatók fel:

1. Fémes rácsok.
2. Iónrácsok.
3. Atomrácsok.
4. Molekularácsok.

A fémes rácsok egészen sajátosságos és jellemző tulajdonságokkal bírnak, amelyekről alább lesz szó; természetesen megvannak a maguk jellemző sajátosságai a többi rácsokkal szemben.

Ha az elemek periódusos rendszerét ebből a szempontból vizsgáljuk, azonnal szembevetőd az eloszlás:

* **Irodalom:** *Hume—Rothery*: The structure of metals and alloys (1936) London; *The metallic state* (1931) Oxford. — *Bernal*: The problem of the metallic state, *Trans. Faraday Soc.* 25, 367 (1929),

A középen álló atomrácsokra ugyancsak érvényes a (8—N) szabály. A gyémántszerkezetben minden atomnak négy legközelebbi szomszédja van, melyek tetraéderesen veszik körül. Nem lehet azonban molekulákat kiválasztani, mert az eloszlás minden atom körül azonos. Idetartozik a C (gyémánt), Si, Ge és a szürke Sn; a fehér Sn erősen torzult gyémántszerkezettel bír, ennek sajátosságai már közelednek a fémes rácsokhoz.

A valódi fémek közt három jellemző, egyszerű rácsszerkezet a leggyakoribb: lapcentrált köbös (szabályos) rács, tércentrált köbös (szabályos) rács és a hatszöges szoros illeszkedésű rács. Ezek közül a lapcentrált köbös rács egymással egyenlő gömbök legszorosabb illeszkedése, melyben jelen vannak szoros illeszkedésű rácssíkok is. A hatszöges szoros illeszkedésű rács akkor legszorosabb illeszkedésű, ha a tengelyviszony $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$. Sok esetben erősen megközelítik ezt az értéket a hatszöges rendszerben kristályosodó fémek (pl. Mg, Ti, ritka földfémek stb.), nagyobb eltérés van azonban az átmeneti fémek közül a Zn és Cd-nál, ahol a tengelyarány 1,856, illetve 1,885. Ezt, valamint általában a pontos tengelyaránytól való eltérést úgy is lehet felfogni, hogy az atomok itt nem pontos gömbök, hanem forgási ellipszoidok. Igen gyakori még a tércentrált köbös rács (Li, Na és a többi alkálifémek, Fe, Cr, Mo, W stb.). Ez kevésbé szoros illeszkedés, mert nincsenek benne szoros illeszkedésű síkok, csak szoros illeszkedésű atomsorok. Találkozunk azután még néhány ritka szerkezettel az átmeneti fémek közt (Ga rombos, In tetragonális, Hg romboéderes).

A fémek legszembevetőbb sajátossága elsősorban a fémfény, mely már vékony rétegben is nagyon tökéletes visszaverőképességet és igen nagy elnyelőképeséget jelent a különböző hullámhosszúságú fényrel szemben. Jellemző továbbá a kitűnő elektromos és hővezetőképeség, amelyek párhuzamosan haladnak (*Wiedemann—Franz-törvény*). Az elektromos áram vezetése nem jár együtt anyagi részek elmozdulásával, mint az ionvezetőknél (elektrolitoldatok és szilárd elektrolitok, pl. AgCl), hanem csakis az elektronok mozdulnak el a fémrácsban. Poláros áram tehát nem lép fel.

Ezt a viselkedést megmagyarázza a fémek elektronelmélete, mely szerint a fémek fix rácsát nem atomok, hanem pozitív töltésű fémionok alkotják. Az atom, illetve ion magja pozitív töltésű; e körül gömbszimmetrikusan helyezkedik el a negatív töltés, amely idegen elektron behatolását — tehát egyszersmind más atom közeledését is — mintegy falként gátolja. A kvantummechanika szerint azonban oly közelségű ionok közt, amintők a fémrácsokban tényleg jelen vannak, a gátló potenciálfalak leomlanak. Ilymódon az elektronok a fém belsejében teljesen szabadon mozoghatnak; elektromos rezgések hatására rezonálnak és a rezgés energiáját ilymódon elnyelik; innen a rendkívül nagy fényelnyelés. Az újabb feltevés szerint minden fématom vegyértékének megfelelően van ionizálva, tehát a vegyérték-elektronok mozoghatnak szabadon. Némely fém atomjai valószínűleg nincsenek teljesen ionizálva, ilyenek az átmeneti fémek (pl. In, Sn, Pb, Tl).

A fentiekben leírt „fémes viselkedés“ azonban csak a fémrácsok tulajdonsága; gőzállapotú fémek már nem tartalmaznak szabad elektronokat, tehát átlátszók és szigetelők. A fémgőzök egyatomosak,

oldott fémek ugyancsak atomosan vannak feloldva. Megjegyzendő, hogy fémek csakis fémekben oldhatók; egyetlen kivétel a cseppfolyós ammónia, mely kémiai vegyülés nélkül képes feloldani az alkáli- és alkáliföldfémeket.

A vegyértékelektronok a fémekből bizonyos körülmények közt ki is léphetnek. Ehhez bizonyos kilépési munkára van szükség, melynek nagyságrendje néhány elektronvolt. Fénykvantumok abszorpciója *Einstein* ismert törvénye értelmében ilyen ú. n. fotoelektronok kilépésével jár

$$h\nu - P = eV = \frac{mv^2}{2}$$

ahol h a *Planck*-féle állandó, ν a rezgésszám, e az elektrontöltés, m az elektron tömege, P a kilépési munka, v a kilépő fotoelektron sebessége, V a feszültsége. Minthogy az elektronok a fém belsejében gáz módjára viselkednek, a hőmérséklet emelkedésével energiájuk nő. Magas hőfokon, izzó katódból a nagyenergiájú elektronok maguktól is kilépnek; ez a jelenség az izzókatódos csövek működésének alapja.

Kémiai szempontból jellemző a fémek viselkedése hidrogénnel szemben. Az I. táblázat baloldali vastag elválasztó vonalától jobbra eső, tehát nemfémes elemek a nemes gázok kivételével valamennyien gázalakú vagy legalább is illékony hidrideket képeznek homopoláros kötéssel. Viszont a táblázat baloldalán álló Be, Mg, Al és a szaggatott vonallal elválasztott fémek kivételével képesek hidrogénnel vegyületeket alkotni. Ezek közül az 1—5. oszlopba tartozók sószerű hidrideket képeznek, amelyek ionrácsok negatív hidrogénionnal (pl. NaH, CaH₂, LaH₃). Ez a hajlandóság jobbra haladva csökken és fémszerű, határozott ráccsal bíró vegyületek képződésének ad helyet (pl. CuH, NiH₂, CrH₃), némely fémnél csak a szilárd oldatok ismeretese, illetve nehéz a hidrid rácsát kimutatni, amennyiben a fémrács nincs a protonok behatolása által erősebben deformálva, mert a protonnak a röntgensugárral szemben nincsen szóróképesége.

Gyakorlati és elméleti szempontból egyaránt fontosak a fémeknek egymással képezett ötvözetei, amelyeknek sokszor igen jellemző speciális sajátságaik vannak. Több fémből álló szilárd fázis állhat egyszerűen apró kristályok finom elegyéből, lehet szilárd oldat és tartalmazhat fémvegyületeket is, amelyek stöchiometriai arányban tartalmazzák az atomokat.

Megolvasztott fémek kisebb-nagyobb mértékben oldódnak egymásban és ugyanazon fém olvadáspontját egyenértékű oldott fémek azonos értékkel szállítják le; pl. ezüstben oldott Cd, In, Sn és Sb egyenértékű oldatainak fagyponja kitűnően egyezik. Ez bizonyos esetekben még három alkotórésznél is áll (pl. Cu—Zn—Ga).

A legfontosabb természetesen a szilárd ötvözetek kérdése. Ezek tárgyalásához alapul az atomátmérők ismerete szolgál. Lapcentrált köbös és tércentrált köbös rácsokban egyszerűen két atom távolságát tekintjük atomátmérőnek; itt csak annyiban van csekély különbség, hogy *Goldschmidt* szerint az atomátmérő függ a legközelebbi szomszédok számától (a környezettől, az ú. n. koordinációtól). Lapcentrált köbös rácsban 12, tércentrált köbös rácsban 8 a legközelebbi, egyenlő

távolságra levő szomszédok száma. Ha a szomszédok száma 12-ről 8-ra száll le, az atomátmérő 3%-kal csökken. Ez természetesen akkor játszik csak szerepet, ha pl. egy lapcentrált köbös rácsú fém atomja tércentrált köbös rácsba lép be vagy megfordítva. A hatszöges szoros illeszkedésű rácsban ugyancsak 12 legközelebbi szomszéd van; ezek azonban csak akkor vannak egymástól azonos távolságra, ha a tengelyarány $c/a = 1,633$, ami azonban ritkán teljesül. Ha pedig a tengelyarány eltér a fentitől, akkor már két különböző csoportban van a 12 legközelebbi szomszéd, pl. Zn esetében a két különböző atomtávolság 2,659 Å és 2,906 Å. Ilyen nagy különbség azonban ritkán fordul elő a fenti rácsokban. Komplikáltabb rácsokban (Ga, In, Mn és félfémek: As, Sb, Te) még nagyobb különbségek is vannak.

Ha ezeket az atomtávolságokat, illetve atomátmérőket a rendszám függvényeként ábrázoljuk, határozott periodusos görbét kapunk, melynek maximumai az alkálifémeknél, minimumai pedig a hosszú periodusok közepén (vas- és platinacsoport) vannak.

Az atomátmérők fontossága a következőkből tűnik ki: Szilárd oldatokban, aminők gyakran fordulnak elő az ötvözetek között, két eset van, amikor könnyen léphet be idegen atom az eredeti rácsba. Ezek 1. a helyettesítési szerkezetek, 2. a hézagkitöltő szerkezetek. Az első esetben természetesen csak olyan atom helyettesíthet, amelynek az átmérője nem tér el túlságosan az alapul szolgáló rács atomjainak átmérőjétől. Minél közelebb állnak az atomátmérők, annál kedvezőbb az eset (pl. Ag—Au, Ag—Cu stb.). Gyakorlatilag 15% az eltérés felső határa; ennél nagyobb eltérés esetén a szilárd oldat képződése igen korlátolt. Még egy tényező játszik nagy szerepet, ez a vegyérték. Általános szabály, hogy legjobban közelálló sugarú és azonos vegyértékű fémek atomjai helyettesíthetik egymást. Amennyiben pedig nem azonos vegyértékű fémekről van szó, mindig a kisebb vegyértékű fém oldja jobban a nagyobb vegyértékűt, mint megfordítva; pl. Cu 20,4% Al-t old, Al 2,5% Cu-t; Ag 42,5% Cd-t, Cd 6,2% Ag-t old.

A fémes rács természetéből következik, hogy benne az elektronok alapvető szerepet játszanak. Kedvező viszonyú atomátmérők esetén a vegyértékelektronok összege maximális koncentrációjú szilárd oldatokban mintegy 1,4-szerese az összes atomok számának, miként ezt a fenti példákön is könnyen ellenőrizhetjük.

Egészen más eset a hézagkitöltési szilárd oldatoké. Ilyenkor a nagyobb, gömbalakú atomok (4 vagy 6 nagyobb atom közötti) hézagokban helyezkedik el egy-egy kisebb atom, aminők pl. Fe esetében H, B, C vagy N lehetnek. Ezek tulajdonképpen szabályszerű vegyületeket alkotnak, amelyek azonban a leírt térbeli vonatkozások folytán természetszerűleg beleilleszkedhetnek a fém rácsába, tehát azzal szilárd oldatot képezhetnek. Különösen fontos a szén ily módon keletkezett szilárd oldata a vasban, mely az acélok keménységét adja.

Bár a rács szilárdsága miatt a szilárd oldatok közönséges hőfokon állandóknak mondhatók, magasabb hőfokon, amikor a hőmozgás erősen növekszik és a rács szilárdsága csökken, bizonyos esetekben lassú átrendeződés áll be. Pl. 25 atomszázalékos arany-réz ötvözetet ily módon kezelve az eredetileg statisztikailag eloszlott Cu és Au

atomok a lapcentrált rács bizonyos helyeire vándorolnak és egy saját szerkezettel bíró Cu_3Au rács keletkezik. Számos más ilyen eset ismeretes; ezeket a rácsokat „felsőbb szerkezeteknek“ (Überstrukturen, superlattices) nevezzük.

A felsőbb szerkezetek már átmenetet képeznek a határozott összetételű és saját szerkezettel bíró fémvegyületekhez. Másik átmenetet viszont a IV., V. és VI. oszlopok elemeivel alkotott vegyületek alkotnak a valódi fémvegyületek felé; ilyenek pl. PbTe (kősószerkezet), Mg_2Pb (CaF_2 -szerkezet), AlSb (zinkfényle-szerkezet), FeSn (nikkel-arszenid-szerkezet). Mindezek normális vegyérték-vegyületek.

Ezekkel szemben egészen sajátos, tulajdonképeni fémek közötti vegyületek, mint azt *Hume-Rothery* felfedezte, nem a vegyérték alapján keletkeznek, hanem a bennük jelenlevő atomok és a vegyértékelektronok számának viszonya jellemzi őket. Ily módon különböző rács típusok állanak elő; ezekben olyan fémvegyületek is kristályosodhatnak, amelyek összetétele látszólag semmi analógiát sem mutat. Ilyen vegyületsorozatok a következők: 1. Elektron/atom = $\frac{3}{2}$; ide tartoznak pl. CuZn , Cu_3Al , Cu_5Sn stb., köbös tércentrált ráccsal kristályosodnak, 13 idetartozó fémvegyület ismeretes jelenleg biztosan. 2. Elektron/atom = $\frac{21}{13}$; pl. Ag_5Zn_8 , Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ és még számos más; ez az ú. n. γ -sárgaréz-szerkezet. Ebben kristályosodik $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, továbbá Co , Ni , Pt fémek hasonló zinkvegyületei; ezeknél azt kell feltételezni, hogy csak a Zn atomok vannak ionizálva. Végül $\frac{7}{4}$ elektron-atom viszonynál hatszöges szoros illeszkedésű szerkezet jön létre, aminő pl. CuZn_3 , Ag_3Sn , Ag_5Al_3 stb. Érdekes, hogy ilyen elektronvegyületek előállíthatók a megfelelő fémeknek higanyban való feloldása útján; összetételük bizonyos határok közt független az amalgám koncentrációjától.

Természetesen az elektronkoncentráció nem az egyedüli tényező, mely az ötvözet szerkezetét meghatározza, hanem az atomátmérők viszonyának, továbbá a vegyértéknek már kifejtett szerepe ugyan-csak döntő.

Mindezek a kutatások új alapokra helyezték a metallurgiát és metallográfiát, amelyeken elindulva, széles perspektívák tárulnak a modern fémkutatás számára.

Elektrolitoldatok molekuláris állapotáról.

Erdey-Grúz Tibor-tól.

Érk. 1936. XI. 4.

Elektrolitoldatok molekuláris állapotáról, legalább is vizes oldatokban, elég jól vagyunk tájékozódva. Ide vonatkozó ismereteink zömét az elektrokémia szolgáltatja, a galvánelemek elektromotoros erejének, az elektrolitoldatok vezetőképességének és átviteli számának a tanulmányozása útján. Az elektrolitoldatok szerkezetének kiderítése szempontjából különösen az említett mennyiségeknek az elektrolit töménységével való változása bír nagy jelentőséggel. Az elektród-potenciál a jól ismert Nernst-féle összefüggés:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln f c_i$$

értelmében változik az ionkoncentrációval (c_i), hol f az aktivitási tényező, E_0 egy állandó, a többi jelek pedig a szokásos értelemmel bírnak. Ha tehát valamely galvánelem egyik elektródja körül változtatjuk az elektrolit töménységét, akkor az elektromotoros erő változásából következtethetünk az ionaktivitás ($f c_i$) változására, a disszociációfokra s az oldatban létrejövő egyensúlyok alakulására. A vezetőképesség méréséből pedig a

$$A = a f_A (l_k + l_a)$$

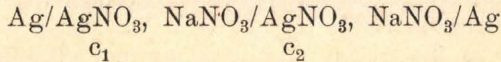
összefüggés alapján, hol A a molekulavezetőképesség, a a disszociációfok, f_A a vezetőképességi koefficiens (mely az ionok elektrosztatikus kölcsönhatását veszi figyelembe), l_a és l_k pedig az ionmozgékonyságok, a mozgékonyságokra, továbbá a disszociációfokra és a vezetőképességi koefficiensre, vagyis a vándorló ionok között fellépő kölcsönhatásokra következtethetünk. Az átviteli számok pedig lehetővé teszik a vándorló ionok minőségének meghatározását s a vezetőképesség-mérésekkel kombinálva az egyes ionmozgékonyságoknak a kiszámítását.

Ezzel szemben az elektrolitolvadékok molekuláris állapotáról vajmi keveset tudunk. Ez nem azért van, mintha az olvadékok nem érdekelték volna az elektrokémikusokat, hiszen technikai szempontból nagy jelentőséggel bírnak s számos nagyipari eljárás alkalmaz elektrolitolvadékokat, hanem arra vezethető vissza, hogy az elektrolitolvadékok szerkezetüket tisztázó kísérletek céljára sokkal nehezebben férhetők hozzá, mint az oldatok. Ha szigorúan vesszük a dolgokat, akkor azon a tényen kívül, hogy a megolvadt sók és bázisok jól vezetnek (legtöbb esetben jobban, mint a tömény sóoldatok) az elektromos áramot* s elektrolízisükre érvényes a Faraday-féle törvény, vagyis a vezetés elektrolitos, nem sok elméletileg megbízhatóan értékesíthető ismerettel rendelkezünk az olvadékok elektrokémiájának területén. Ez a körülmény arra vezethető vissza, hogy azok a módszerek, melyek az oldatok vizsgálatánál termékenyeknek bizonyultak, az olvadékok területén nagyrészt nem alkalmazhatók, illetve nem szolgáltatnak kielégítő és megnyugtató eredményt. Ennek legfőbb oka az, hogy nem áll módunkban az elektrolitolvadékok töménységét indifferens oldószer segítségével változtatni (mert az oldószerek forráspontja alacsonyabban van a legtöbb elektrolit olvadáspontjánál), ha pedig más elektrolitot használunk fel a töménység változtatására, akkor a viszonyok bonyolódottakká és kevésbé áttekinthetővé válnak. Vizsgáljuk meg mármost egyenkint, hogy a számbajövő módszerek milyen felvilágosítást képesek adni az elektritolvadékok molekuláris állapotáról.

Elektrolitolvadékokkal felépített galvánelemek sajátosságait behatóan tanulmányozták. A vizsgálatok különösen a képződési és

* A jól vezető elektrolitolvadékokon kívül vannak közepesen vezetők és alig vezetők (pl. SnCl_4), úgyhogy olvadékokban is vannak erős, középerős és gyenge elektrolitok. Annyi kétségtelennek látszik, hogy e nagy különbségek a disszociációfok nagy különbségeire vezethetők vissza.

Daniell-elemekkel foglalkoznak.¹ A képződési elem egy elektrolitból s annak kationjára és anionjára megfordítható elektródból áll, pl. $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$ s az áramtermelés energiáját a sónak képződési energiája szolgáltatja, miért is ez elemek a képződés szabad energiájának és a képződéshőnek a meghatározására alkalmasak. A Daniell-típusú elemek két fémből s két különböző elektrolitból állnak, pl. $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$ s különösen a megfelelő képződési elemekkel való összehasonlítás útján a két elektrolit érintkezési felületén fellépő folyadékpotenciálra adnak némi felvilágosítást. Régebben behatóan foglalkoztak olyan koncentrációs elemek vizsgálatával is, melyekben oldószer gyanánt közös anionú elektrolit szolgált. Így Gordon² a



olvadék-koncentrációs elemet vizsgálta s azt találta, hogy a Nernst-féle képlet (az aktivitási koeficiensnek tekintetbevétele nélkül) több mol/lit töménységig érvényes. Ebből azt a következtetést vonta le, hogy az AgNO_3 ily nagy koncentrációban is teljesen disszociálva van. Ez a következtetés azonban téves. Ha ugyanis feltesszük, hogy a tömeghatás törvénye egyszerű alakjában alkalmazható olvadékokra is,* akkor a fenti esetben a következő egyensúlyok állnak fenn:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{NO}_3^-] &= k_1 [\text{AgNO}_3] \\ [\text{K}^+][\text{NO}_3^-] &= k_2 [\text{KNO}_3] \quad \text{ezekből} \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{K}^+]}{[\text{KNO}_3]} [\text{AgNO}_3] \end{aligned}$$

vagyis az Ag -ion koncentrációja mindaddig arányos a nem disszociált AgNO_3 koncentrációjával, amíg $[\text{K}^+]/[\text{KNO}_3]$ állandó, azaz a KNO_3 disszociációfoka nem változik. Mivel ez utóbbi az AgNO_3 tág koncentrációintervallumban alig fog változni, azért a Nernst-képletbe az ionkoncentráció helyett az összes AgNO_3 koncentrációt helyettesíthetjük be. A Nernst-féle képlet érvényessége a Gordon-féle és hasonló kísérleteknél csak annyit jelent, hogy a kérdéses intervallumban az oldószerül használt elektrolit disszociációfoka közel állandó, de nem jelenti azt, hogy az „oldott” elektrolit teljesen disszociálva van.

A legújabb időkben Hildebrand³ és munkatársai, különösen Salstrom foglalkoztak behatóan megolvasztott sókból álló képződési elemekkel, vizsgálván, hogy miként változik a képződés szabad-energiája a sóolvadéknak közös iont tartalmazó más sóval való hígításakor. A képződési energia változásából a só aktivitása, illetve aktivitási koeficiense is kiszámítható. Ezek a vizsgálatok sem adnak azonban teljesen egyértelmű felvilágosítást az olvadék molekuláris állapotára. Így pl. kísérletileg meghatározták $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ elegyekben az aktivitásnak a moltörttel való változását. A kísérletileg talált

¹ L. pl. Grube G. und Rau E. A.: Zeitschr. Elektrochem. **40**, 352, 1934.

² Gordon: Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 302, 1899.

³ Hildebrand J. H. és Ruhle G. C.: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 722, 1927.

* Ez ugyan szigorúan biztosan nem igaz, de a tömeghatás törvényének megfelelően módosított alakja sem változtatna lényegesen a következtetéseken.

összefüggést azután különféle feltevésekkel igyekeztek elméletileg értelmezni s azt találták, hogy legjobban megközelíti a valóságot az a feltevés, hogy a feleslegben jelenlevő PbCl_2 -höz hozzáadott KCl különböző komplexmolekulákat képez (KPb_2Cl_5 , K_2PbCl_4 , K_4PbCl_6), melyek részben disszociálnak, a PbCl_2 többi része pedig nincs disszociálva.

Hildebrand és *Salstrom*⁴ az AgBr képződési energiájának a változását vizsgálták alkalibromidokkal való hígítás hatására. Ezek a vizsgálatok sem adnak egyértelmű felvilágosítást az olvadékok molekuláris állapotára, mert a moltört és az aktivitás közötti összefüggés független attól, hogy az elektrolit gyakorlatilag nem disszociált molekulákból áll-e vagy pedig teljesen disszociálva van-e. Az első esetben ugyanis az aktivitás (a) egyenlő az AgBr moltörtjével (N), $a = N = n_1/n_1 + n_2$, ha n_1 mol AgBr -re n_2 mol alkalibromid esik és az ideális oldatok törvénye érvényes. Ha viszont mindkét elektrolit teljesen disszociálva van, akkor a Br^- moltörtje állandóan $= 1$, az Ag^+ ioné pedig $n_1/n_1 + n_2$ (mert n_1 Ag^+ és n_2 K^+ van jelen). Mivel az AgBr aktivitása $=$ az ionjai aktivitásának a szorzatával, tehát az $\text{AgBr} = 1 \cdot n_1/n_1 + n_2 = N$, vagyis ugyanakkora, mintha nem volna disszociáció. A kísérletileg talált aktivitások eltérnek némileg az ily módon számítottól s az eltéréseket a szerzők az interionos erők hatásának tulajdonítják. Látjuk tehát, hogy a képződési elemek tanulmányozása sem alkalmas arra, hogy biztos betekintést adjon az olvadékok molekuláris állapotába s csak félig-meddig kvalitatív következtetésekre nyújt lehetőséget.

Térjünk ezután annak a kérdésnek a megvizsgálására, hogy az olvadékok vezetőképességéből milyen következtetésekre juthatunk. Messze vezetne, ha a vezetőképességre vonatkozó összes kísérleti vizsgálatokat tárgyalni akarnók, hanem csak azokkal foglalkozunk, amelyek bizonyos mértékig bepillantást nyújtanak az olvadékok molekuláris állapotába. Az elektrolitolvadékok vezetőképességének vizsgálatával különösen *R. Lorenz*⁵ foglalkozott behatóan s ő volt az első, aki molekuláris állapotukról is igyekezett képet alkotni. A főnehézség e téren abban áll, mint már említettük, hogy nem lehet az olvadékokot indifferent oldószerezrel hígítani s ily módon csak egy vezetőképességi adat áll rendelkezésünkre. Oldatokban tudvalevőleg a disszociáció foka első közelítésben, az ionok közti erők elhanyagolásával, kiszámítható, ha a véges koncentrációban mért molekulavezetőképességet elosztjuk a teljes disszociáció állapotának megfelelő végtelen hígítású oldat vezetőképességével, mely, vizes oldatokban legalább is, kísérleti alapon is meghatározható. Olvadékokban ismerjük ugyan a molekulavezetőképességet, $A = a(l_k + l_a)$, de nem ismerjük a teljes disszociációnak megfelelő $A_\infty = l_k + l_a$ értékét, ami pedig a disszociációfok kiszámításához szükséges. Ez utóbbinak hozzávetőleges meghatározása céljából *Lorenz* feltételezte, hogy az ionok átmérője vizes oldatokban ugyanakkora, mint olvadékban, mely esetben a mozgékonyosság *Einstein—Stokes*-féle elmélete értelmében az

⁴ Hildebrand J. H. és Salstrom: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 4257, 1932.

⁵ L. pl. Lorenz R.: Elektrochemie geschmolzener Salze (Leipzig 1909); Lorenz R.: Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 63, 1912.

olvadék és a vizes oldat ionjainak mozgékonyasága között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{l_v}{l_o} = \frac{\eta_o}{\eta_v}$$

hol η a belső súrlódást jelenti, a v index a vizes oldatra, az o index az olvadéokra vonatkozik. Az olvadék teljes disszociációjának megfelelő vezetőképesség ezek szerint $\Lambda_\infty = (l_{kv} + l_{av}) \frac{\eta_v}{\eta_o}$. Az ily módon számított Λ_∞ értékek ugyanolyan nagyságrendűek, mint a kísérletileg talált Λ értékek. Ebből azonban mégsem szabad arra következtetni, hogy az olvadékok teljesen disszociálva vannak, mert az a feltevés, hogy vizes oldatban ugyanakkora az ionátmérő, mint olvadékban, általában biztosan nem állja meg a helyét, mivel oldatban az ionok hidrát-, illetve szolvát-burokkal vannak körülvéve, mely az ionátmérőt lényegesen megnöveli.

Lorenz továbbá rámutatott arra, hogy az olvadékban a vezetési mechanizmusa más lehet, mint az oldószerrel közös iont nem tartalmazó elektrolitok oldatában. Az utóbbiakban az ionok szabadon vándorolnak az oldószer molekulái között s azokba ütközve zeg-zugos utat írnak le, mint az a kinetikai elméletből ismeretes. Ezt a vezetési módot lehet *Hittorf*-féle vezetésnek nevezni. Ha ellenben az elektrolit az oldószerrel közös iont tartalmaz (pl. hidrogén- vagy hidroxil-iont vizes oldatban), akkor úgy látszik mások a viszonyok, legalább is erre mutat az, hogy a H^+ , illetve OH^- ionok mozgékonyasága vízben kb. 3–4-szer akkora, mint a kinetikus elmélet alapján várható volna. Ennek magyarázatára feltételezhető, hogy a H^+ és OH^- ionok nem vándorolnak szabadon a víz molekulái között, hanem kedvező ütközések esetén csatlakoznak a vízmolekulához s a megfelelő ion a molekula másik részén leválik. Ily módon az ionok az út egy részét megtakarítják s ennekfolytán látszólag nagyobb a mozgékonyaságuk a ténylegesnél. Ezt a vezetési módot, mivel emlékeztet a *Grotthus*-féle elméletre, *Grotthus*-féle vezetésnek lehet nevezni.

Ha az elektrolitolvadékok csak részben vannak disszociálva, akkor analog az eset, mint a H^+ , illetve OH^- ionoknál vizes oldatban, amennyiben az ilyen olvadék úgy tekinthető, mint az ionok oldata a nem disszociált részben mint oldószerben s *Lorenz* szerint feltételezhető, hogy itt is létrejön a *Grotthus*-féle vezetés, vagyis az ionok tényleges, *Hittorf*-féle mozgékonyasága kisebb annál, ami a vezetőképességből következik. Ennek alátámasztására *Lorenz* és *Harrison* meghatározták a közös aniont tartalmazó sók kationjának egymásba való diffúziójának sebességét s az így nyert diffúzióállandó értékét összehasonlította az *Einstein*-féle elmélet alapján számítottal:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

ahol N a *Loschmid*-féle számot (azaz a molekulák számát g-molonkint), r pedig az ionok sugarát jelenti. A kísérletileg talált érték két-háromszor akkora, mint a számított. Tekintve, hogy $D_k = \text{konst. } l_k$, fenti tény arra mutat, hogy olvadékokban az ionmozgékonyaság lényegesen

nagyobb az *Einstein*-féle kinetikus elmélet alapján számítottnál, ami *Lorenz* szerint a *Grotthus*-féle vezetési mechanizmussal magyarázható. Eszerint az olvadékok vezetőképessége csak mintegy $\frac{1}{3}$ részben származik a *Hittorf*-féle ionvándorlástól s ezt a disszociációfok kiszámításánál tekintetbe kell venni. NaNO_3 esetén pl. 388° -on $A = 53,9$, ennek $\frac{1}{3}$ része, azaz 17 esik a *Hittorf*-féle vándorlásra, a vizes oldatból számított $A_\infty = 53,9$, mely adatokból a disszociációfok $\alpha = 17/53,9 = 31,5$.

Ily módon ugyan meghatározható egy disszociációfok, azonban az így nyert érték annyi igen kétséges feltevést tartalmaz, hogy aligha vehető komolyan. A disszociációs viszonyoknak csak némiképen is megnyugtató tisztázására feltétlenül szükséges a A_∞ értékének megbízhatóbb s kísérletileg is alátámasztható meghatározása.

1. táblázat.

S ó	Molekulasúly	t°	Oldószer	$A_\infty \eta \sqrt{M}$
$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$ -pikrat	526,4	90°	olvadék	10,9
" " "	"	25°	aceton, acetonitril, nitrometan, metiletiketon	10,3
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ -pikrat	470,3	25°	aceton, metiletiketon, nitrometan	10,45
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ -pikrat	414,3	25°	aceton, metiletiketon, acetonitril, nitrometan	10,26
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -pikrat	358,2	0° – 50°	aceton, acetonitril, etilénklorid, metiletiketon, etilalkohol	10,60
$\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -pikrat	—	25°	etilalkohol, aceton, metiletiketon, acetonitril, etilénklorid	10,29
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}$ -trinitrokresolat	328	25°	etilalkohol	10,25
KCl	74,56	306°	víz	10,8
KNO_3	101,1	306°	víz	10,2
KCl	74,56	930°	olvadék	10,3
KNO_3	101,1	350°	"	10,1
NaOH	40,0	450°	"	10,6

Az olvadékok ionmozgékonyságának kérdését lényeges lépéssel vitték *Walden*⁶ és munkatársai előre. Ők is az oldatokban észlelt mozgékonyságokat veszik alapul, csak hogy kísérletileg sokkal jobban megalapozott módszert adnak meg a megolvadt elektrolitok ionmozgékonyságának kiszámítására. Egyrészt nagy ionokból álló elektrolitokból indulnak ki, melyek oldatában a hidratáció, illetve solvatació elhanyagolható s így joggal feltehető, hogy az ionrádiusz oldatban és olvadékban egyenlő (amely feltevés kis ionokból álló, tehát oldat-

⁶ L. Walden P.: Zeitschr. f. phys. Chem. 157. 389, 1931; 160, 57, 1932.

ban szolvatáló elektrolitoknál biztosan nem igaz), másrészt olyan elektrolitokat választottak ki, melyek egyúttal alacsony olvadáspontúak is, tehát az oldat és olvadék vezetőképessége közeleső hőmérsékleteken észlelhető. A célnak legjobban megfeleltek a helyettesített ammoniumhidroxidoknak pikrinsavval alkotott sói, amilyen pl. a $N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, $NH(C_5H_{11})_3 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$ stb. Ez elektrolitok vezetőképességét *Walden* és munkatársai nagyszámú oldószerben megvizsgálták és azt találták, hogy függetlenül a hőmérséklettől, molekulasúlytól és az oldat belső sűrűdásától, a végtelen hígításra extrapolált $\Lambda_{\infty} \eta \sqrt{M} = \text{konst} = 10,4$ ($M = \text{az ionsúly}$). Ugyanez az összefüggés érvényes számos só olvadékára, illetve igen magas hőmérsékleten (306°) mért vizes oldat vezetőképességére (l. 1. táblázat). Ez az empirikus összefüggés nem felel meg pontosan az *Einstein—Stokes*-féle elmélet követelményeinek (\sqrt{M} szerepel $\sqrt[3]{M} \cdot r$ helyett s az állandó értéke is más), de nem nagy mértékben tér el attól s a tapasztalattal jobban egyezik, mint az elméleti képlet. Természetesen oldatokban a teljes disszociációnak megfelelő Λ_{∞} értéket kell számításba venni.

2. táblázat.

S ó	t°	$\Lambda_{\text{kísérleti}}$	$\Lambda_{\text{számított}}$	$a = \frac{\Lambda_{\text{kísérleti}}}{\Lambda_{\text{szám.}}}$
$N(C_2H_5)_3(C_3H_7)$ -pikrat	145	4,79	4,97	0,96
$N(C_3H_7)_4$ -pikrat	120	2,58	2,66	0,94
$N(C_2H_5)(C_3H_7)_3$ '-pikrat	110	2,04	2,06	0,97
$N(C_4H_9)_4$ -pikrat	100	1,15	1,12	1,02
$N(C_5H_{11})_4$ -pikrat	90°	0,365	0,346	1,05
„	180°	5,61	5,67	0,99
$N(C_2H_5)_2H_2$ -pikrat	170°	2,50	4,19	0,60
$N(C_2H_5)_2H_2$ -pikrat	100°	0,92	1,40	0,65
$N(C_2H_5)_3H$ -pikrat	170°	2,79	7,92	0,35
$N(C_5H_{11})_3H_3$ '-pikrat	130°	0,45	0,74	0,61
$N(C_5H_{11})_2H_2$ -pikrat	100°	0,31	0,72	0,43
$N(C_5H_{11})_3H$ -pikrat	125°	0,24	2,54	0,09
$N(C_4H_9)_4J$	145	1,71	1,92	0,98
$N(C_4H_9)_4ClO_4$	210°	8,16	10,76	0,76
$N(C_5H_{11})_4J$	150°	0,71	0,73	0,96
$N(C_5H_{11})_4ClO_4$	120°	0,34	0,33	1,03
KCl	930°	129	128,8	1,00
NaCl	925	152	146	1,04
NaNO ₃	412	65	65,2	1,00

Egy lépéssel tovább menve, az egyes ionok mozgékonyságának kiszámítására alkalmas összefüggés is felállítható a fenti tapasztalati szabály alapján. E szabály ugyanis a tetraszubsztituált ammonium-pikrátok vizes oldatára is érvényes, ahol a pikrát-ion mozgékonyága ismeretes. Tekintve, hogy $\Lambda_{\infty} = l_k + l_a$, illetve $\Lambda_{\infty} \eta = l_k \eta + l_a \eta$, a $\Lambda_{\infty} \eta$ szorzat két komponense bontható fel. De *Walden* szerint a nem hidratált pikrátionra $l_{Pi} \eta = 0,267$, amiből $l_k \eta = \Lambda_{\infty} \eta - 0,267$. Ha már most ez alapon a különböző tetraszubsztituált ammoniumkationokra kiszámítjuk a $l_k \eta \sqrt{M_k}$ értéket, akkor ez igen jó közelítésben 3,17-nek adódik. Ezen az alapon mármost bármely elektrolit ionjainak mozgékonyágát kiszámíthatjuk; tekintve, hogy

$$l_{Pi} = \frac{0,267}{\eta} = \frac{4,032}{\eta \cdot \sqrt{M_{Pi}}}; \quad l_k = \frac{3,17}{\eta \cdot \sqrt{M_{kation}}}; \quad l_a = \frac{4,03}{\eta \sqrt{M_{anion}}}$$

Walden szerint ez az összefüggés érvényes valamennyi nagy ionokból álló (tehát nem szolvatálódó) elektrolit oldatára és minden elektrolitolvadéokra (itt nem kell feltételül kikötni a nagy ionsúlyt, mert olvadékban, legalább is közönséges értelemben véve, nincsen szolvatáció). Ezen az alapon számítva, a tetraszubsztituált ammoniumsók vezetőképessége valamivel az olvadáspontjuk felett a kísérletileg talált értékekkel jó megegyezésben van (l. 2. táblázat), jelölül annak, hogy e sók olvadáspontjukon gyakorlatilag teljesen ionjaikra vannak disszociálva. A csak részlegesen helyettesített ammoniumsók olvadékának vezetőképessége ezzel szemben lényegesen kisebb a számított értéknél, amit *Walden* arra vezet vissza, hogy e sók olvadáspontjukhoz közel csak részlegesen vannak disszociálva. Ez megegyezésben van azzal, hogy a részlegesen helyettesített ammoniumsók oldatokban is gyenge, illetve közepérs elektrolitok. A disszociációfok ez esetekben kiszámítható az észlelt és számított molekulavezetőképesség hányadosából (l. 2. táblázat). A hőmérséklet emelésével az észlelt vezetőképesség mindinkább csökken a számítottéhoz képest (abszolút értéke azonban nő), ami arra vezethető vissza, hogy az olvadékok disszociációfoka a hőmérséklet emelkedésével csökken. E csökkenés megérthető, ha meggondoljuk, hogy az elektrolitok gőzállapotban nem disszociált molekulákat képeznek s az olvadék állapota a hőmérséklet emelkedésével mindinkább közeledik a gőzéhez.

Az a körülmény, hogy az ionmozgékonyságokra vonatkozó *Walden*-féle szabály a különböző oldószerekben és olvadékban a tapasztalattal összhangban álló molekulavezetőképességi értékeket szolgáltat, jogosulttá teszi azt a nézetet, hogy a szabály általánosságban alkalmazható elektrolitolvadékok ionmozgékonyságának közelítő kiszámítására s ezzel igen értékes módot nyújt az olvadékok szerkezetébe való betekintésre. Hogy e szabály nemcsak a nagy szerves ionokra, hanem szervetlen ionokra is érvényes, az kitűnik onnan, hogy a helyettesített ammoniumjodidok, perklorátok és nitrátok esetén is kielégítően egyezik a számított vezetőképesség az észlelttel, különösen ha egyes esetekben nem teljes disszociációt tételezünk fel. *Walden* egynéhány magasabb olvadáspontú szervetlen elektrolitolvadék (NaOH, NaNO₃, KCl, NaCl) molekulavezetőképességét is kiszámította egy-egy hőmérsékleten, s azt találta, hogy azok kielégítően egyeznek a kísér-

letileg talált értékkel. Ebből azt a következtetést vonta le, hogy egyrészt a magasabb olvadáspontú elektrolitok is gyakorlatilag teljesen disszociálva vannak, másrészt viszont nincs *Grotthus*-féle vezetés, mert a vezetőképesség kiszámítható a *Hittorf*-féle mozgékonyságokból.

3. táblázat.

S ó	Olv. p. C°	t°	A_k .	$A_{sz.}$	$a = \frac{A_k}{A_{sz.}}$	t°	A_k .	$A_{sz.}$	$a = \frac{A_k}{A_{sz.}}$
LiNO ₃	245°	260°	32,9	31,1	1,05	—	—	—	—
NaNO ₃	310°	310°	43,6	40,6	1,07	495°	81,0	88,8	0,91
KNO ₃	336°	340°	34,4	35,5	0,97	506°	65,8	75,8	0,87
NaOH	322°	350°	50,5	41,5	1,21	450°	71,5	74,4	0,96
KOH	360°	400°	76,5	64,4	1,19	600°	125,5	185,3	0,68
NaCl	800°	800°	126	79,7	1,58	950°	153	104	0,93
KCl	768°	790°	103,3	83,6	1,20	1035°	138,9	166,8	0,83
NaBr	760°	762°	132,9	78,2	1,70	780°	147,1	87,2	1,69
KBr	728°	745°	76,9	64,9	1,18	805°	76,9	80,7	0,95
AgNO ₃	208°	244°	34,8	21,6	1,61	340°	53,7	35,5	1,51
AgCl	455°	456°*	111	43	2,6	—	—	—	—
"	"	610°	136	63,0	2,16	740°	147,9	83,5	1,77
AgBr	422°	425°*	93	22	4,0	—	—	—	—
"	"	610°	118,4	40,9	2,89	800°	131,0	63,4	2,06
AgJ	552°	605°	92,3	21,9	4,22	800°	101,2	38,1	2,66
PbCl ₂	498°	498°	39,5	16,3	2,42	608°	56,9	30,0	1,90
PbBr ₂	370°	372°	17,6	6,6	2,66	492°	32,9	15,4	2,14

A viszonyok közelebbi megvizsgálása azonban arra az eredményre vezet, hogy ez utóbbi következtetés általánosságban nem állja meg a helyét. Ha ugyanis a *Walden*-féle szabály alapján nagyobb számú elektrolitolvadéokra kiszámítjuk az ionsúlyból és a belső súrlódásból a molekulavezetőképességet különböző hőmérsékleten (l. 3. táblázat), akkor azt látjuk, hogy közvetlen az olvadáspont felett csak néhány elektrolitnál (LiNO₃, NaNO₃, KNO₃) egyezik meg a kísérleti hibák határain belül a számított és kísérletileg talált vezetőképesség. Ezekben az esetekben a kísérleti hibák határain belül (melyek mindent tekintetbe véve 8—10%-ot tehetnek ki) $\frac{A_{kísér.}}{A_{szám.}} = a = 1$. A többi

elektrolitoknál a kísérletileg talált vezetőképesség lényegesen nagyobb a *Walden*-féle szabály alapján számítottnál, vagyis a „disszociáció foka“ (melyet ez esetekben célszerűbb egyszerűen vezetőképességi hányadosnak nevezni) lényegesen nagyobb 1-nél. AgJ esetén pl. az észlelt vezetőképesség 4,2-szer nagyobb a számítottnál. A hőmérséklet emelkedésével a kísérletileg talált értékek lassabban emelkednek, mint a számítottak (vagyis a vezetőképesség kisebb arányban nő a hőmér-

* Extrapolált érték.

séklettel, mint amilyen arányban a belső sűrűlódás csökken) s így azoknál az elektrolitoknál, melyek vezetőképességi hányadosa az olvadásponton nem sokkal nagyobb, mint 1, elérhető egy hőmérséklet, melynél a számított és mért vezetőképesség egyenlővé válik. Mivel nem valószínű, hogy a *Walden*-féle szabályból számított ionmozgékonyosság több 100%-ra hamis értéket adjon, a vezetőképességi koefficiens (= „disszociációfok“) egynél nagyobb értékeit reálisaknak kell tartanunk. Ez eltérést nem okozhatja az, hogy az olvadék nem egyszerű ionokra, hanem komplex ionokra van disszociálva, vagy hogy az ionokat az olvadékban nem disszociált molekulák veszik körül (a szolvatációhoz hasonlóan), mert e körülmények az ionsúly növekedését s így az ennek alapján számított mozgékonyosság csökkenését vonnák maguk után, vagyis a vezetőképességi hányadost még tovább növelnék.

Az a tény, hogy a kísérletileg talált vezetőképesség lényegesen nagyobb, mint a *Hittorf*-féle vezetési mód alapulvétele mellett számított, arra mutat, hogy az olvadékokban a vezetés részben legalább is a *Grotthus*-féle mechanizmus szerint történik. Ebből egyúttal következik az is, hogy az elektrolitolvadékok csak részben vannak egyszerű ionokra disszociálva, mert a *Grotthus*-féle vezetési mód nem disszociált molekulák vagy más asszociációs termékek jelenlétét feltételezi s az ionoknak a nem disszociált (esetleg komplex) molekulákba való ütközésénél fellépő kölcsönhatás okozza, hogy a vezetőképesség nagyobb, mint az ionok tényleges mozgékonyasága alapján várni lehetne. Érdekes megemlíteni, hogy a kísérletileg talált és számított vezetőképesség hányadosa ugyanolyan nagyságrendű, mint a hidrogén-, illetve hidroxilionoknál, továbbá mint amekkorát *Lorenz* a diffúziósebességnél talált.

A táblázatból kitűnik, hogy közös aniont tartalmazó sóknál a vezetőképességi hányados az olvadáspont közelében a $Li < K < Na < Ag$ sorban nő, ugyanazon kationt tartalmazó sóknál viszont a $NO_3 < OH < Cl < Br < J$ sorban nő. Nagyjából tehát annál nagyobb a vezetőképességnek *Grotthus*-féle része, minél nagyobbak, vagyis minél deformálhatóbbak az ionok.

A vezetőképességi hányadosnak a hőmérséklet növekedésével való csökkenése vagy arra vezethető vissza, hogy a disszociáció vagy asszociáció foka változik, avagy arra, hogy az elektromosságvezetésnek kisebb része történik *Grotthus* módjára, vagy mind a két körülményre. Előfordulhat az is, hogy a disszociáció foka, illetve a *Grotthus*-féle vezetőképességi rész annyira csökken, hogy a vezetőképességi hányados véletlenül eggyel lesz egyenlő, bár a vezetés részben *Grotthus* módjára történik. Abból a tényből tehát, hogy a vezetőképességi hányados valamely hőmérsékleten átmenetileg eggyé válik, nem lehet arra következtetni, hogy e hőmérsékleten az elektrolit teljesen disszociálva van egyszerű ionokra, mert ez az eset az említett módon, mintegy véletlen folytán is létrejöhet.

A vezetőképességi hányados vizsgálataiból, mint láttuk, arra a következtetésre jutottunk, hogy az elektrolitolvadékok egy része legalább is nincsen teljesen egyszerű ionjaira disszociálva. Ez a következtetés más úton is alátámasztható. Így említettük már, hogy *Hildebrand* és *Salstrom* eredményei az általuk vizsgált esetekben nincsenek ellent-

mondásban azzal a felfogással, hogy az olvadékok csak kis mértékben vannak disszociálva. Hasonló eredményekre jutottak egészen más módon *Forbes* és *Elkins*⁷ is, akik azt vizsgálták, hogy miként befolyásolja az alkalihalogenidok az ezüsthalogenidok extinkció-koefficiensét (azaz a fényelnyelőképességét). Az alkalihalogenid koncentrációja és az extinkció-koefficiens közötti összefüggés csak azzal a feltevessel magyarázható, hogy az ezüsthalogenid túlnyomó része nem disszociált állapotban van jelen (pl. az AgCl disszociáció állandója = $3 \cdot 10^{-4}$) s az olvadék színét Ag_2Cl^+ ionok okozzák.

Az elektrolitolvadékok szerkezetének pontosabb megismeréséhez szükséges volna az átviteli számok ismerete. Ezen a téren azonban a kísérletek rendkívüli nehézségekbe ütköznek, úgyhogy egykomponensű olvadékokra semmiféle adat nem áll rendelkezésre, kétkomponensű rendszerekre is alig ismeretes valami. *Lorenz* és *Ruckstuhl*⁸ KCl és PbCl_2 elegyében vizsgálták az átviteli számot s arra az eredményre jutottak, hogy az olvadékban különböző komplexionok vannak. *Isbekow*⁹ AlBr_3 -ban oldott különféle bromidok átviteli számainak vizsgálata útján ugyancsak komplexionok jelenlétét mutatta ki. E két vizsgálattól eltekintve, az olvadékok átviteli számai ismeretlenek. Hogy a kísérleti technika modern eszközeivel nem lehet-e mégis megközelíteni az olvadékok átviteli számának kérdését, arról a folyamatban levő kísérletek adnak majd talán némi felvilágosítást.

⁷ Forbes G. S. és Elkins H. B.: Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 3272, 1933.

⁸ Lorenz R. és Ruckstuhl W.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 52, 41, 1907.

⁹ Isbekow W.: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 158, 87, 1926.

3-Methyl-isochinolin-származékok új szintézise.*

Ifj. Bruckner Győző és Krámlí András-tól.

Érk. 1936. XII. 24.

Röviddel ezelőtt¹ beszámoltunk arról, hogy a propenylláncú phenoléterek (I) ψ -nitrositjei (II)² fölös ecetsavanhidrid és igen kevés tömény kénsav vagy foszforsav hatására nitrozus gázok távozása közben α -aryl- β -nitro-propanol-acetátokká (III) alakulnak át. E nitrovegyületek elektrolizises redukciója a redukáló hatás mértékétől függően vagy hidroxilamino- (IV), vagy pedig amino-származékokhoz (V) vezetett. Hogy a hidroxilamino-származékok (IV) miként alakíthatók át ephedrin-típusú aryl-alkanolaminekké, arról nemrég szintén alkalmunk volt beszámolni.³ Előbbi közleményeinkben szó volt már arról is, hogy az amino-származékok (V) csak sóik alakjában létképesek; mihelyt sóikból a bázisokat felszabadítjuk, szinte pillanatnyilag bekövetkezik az acetylsoport $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -irányú vándorlása, ami a meg-

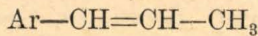
* Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészeti Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgató: *Dr. Szent-Györgyi Albert*.

¹ *Bruckner*, Ann. Chem. 518. 241 (1935); M. Chem. Folyóirat XLII. 82 (1935); *Bruckner* és *Krámlí*, Journ. f. prakt. Chem. 143, 287.

² Egyszerűség kedvéért a monomer termék képletét adjuk meg. A kristályos nitrositek dimer szerkezetűek. V. ö. *Bruckner* M. Chem. Folyóirat. XL. 49 (1934).

³ *Bruckner* és *Krámlí* M. Chem. Folyóirat. XLII. 142 (1936).

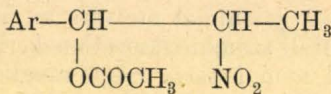
felelő α -aryl- β -acetyl-amino-propanol (VI) képződéséhez vezet. Hogy az acylvándorlás tényleg bekövetkezett, azt többek között azzal is igazolni tudtuk, hogy az acetyl-amino-származékok molekulánbelüli vízelvonással 1.3.-dimethyl-isochinolin-származékokká voltak átalakíthatók. Így pl. az α -3.4.-methylendioxy- β -acetyl-amino-propanol (VII) foszforoxiklorid hatására beálló molekulán belüli kondenzáció következtében 1.3.-dimethyl-6.7.-methylendioxy-isochinolinné (VIII) alakul át. Minthogy az igen jó termeléssel nyerhető acetyl-amino-származékok (VI) könnyen desacetylezhetőek, közelfekvő gondolat volt belőlük kiindulva olyan 3-methyl-isochinolin-származékok szintézisét megvalósítani, melyek mint spasmolytikus hatású, a papaverinnel rokon szerkezetű vegyületek gyakorlati jelentőséggel bírnak.



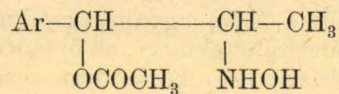
I.



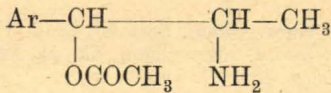
II.



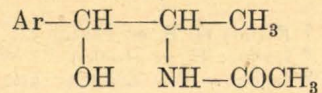
III.



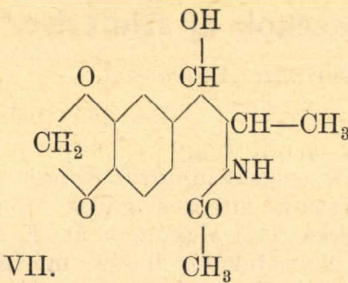
IV.



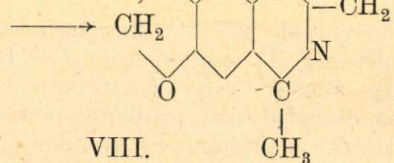
V.



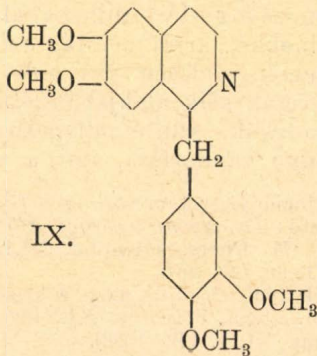
VI.



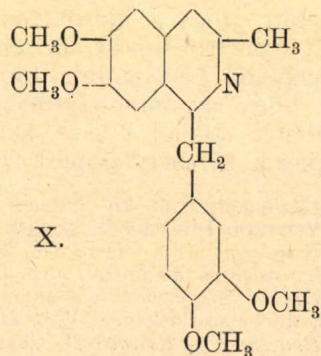
VII.



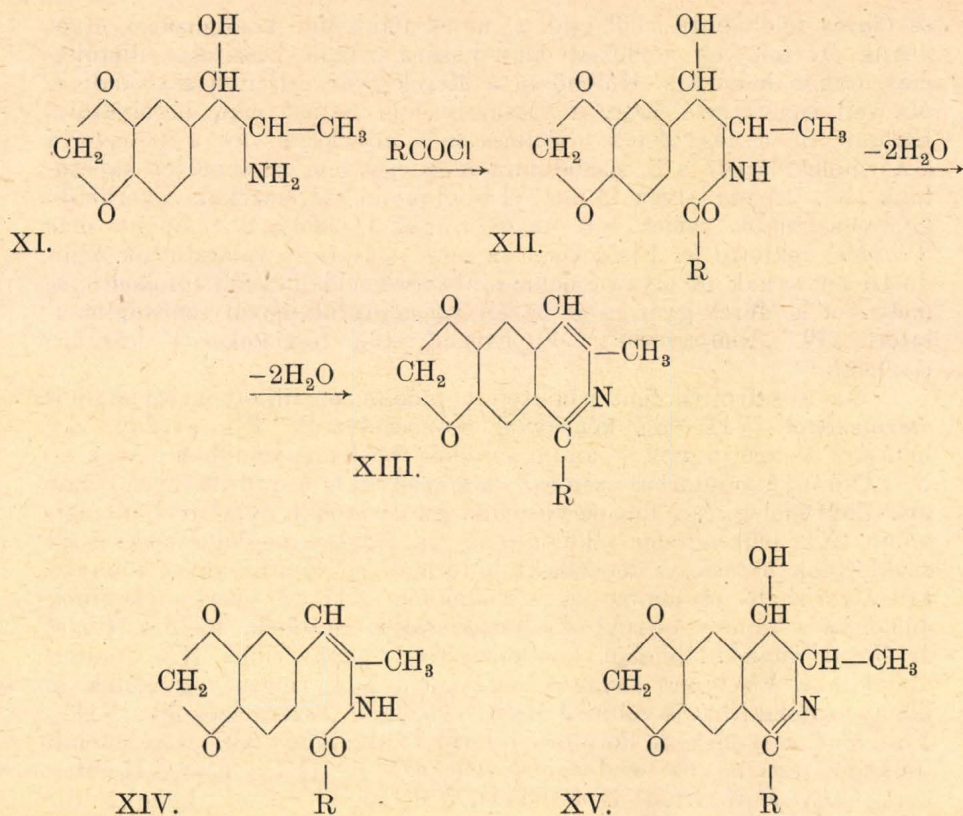
VIII.



IX.



X.



A spasmodikus hatású isochinolinbázisok szintézisének megoldásával több közlemény és szabadalom foglalkozik. E szintézisek gazdaságossága többek között azon fordul meg, hogy az egyes szintéziseknél használt aryl-alkyl-amineket⁴, vagy a más esetekben kiindulásul szolgáló aryl-alkanolamineket,⁵ ill. ezek metylétereit⁶ milyen termelési költséggel tudjuk előállítani. Így pl. *Pictet* és *Gams*⁷ klasszikus papaverin-szintézise, mely a papaverin szerkezetigazolásának zárólépését jelentette, a közbülső N-aryl-alkanolaminhoz olyan rossz termeléssel jut el, hogy a szintézisnek gyakorlati alkalmazására gondolni sem lehetett. Kevés kivétellel az összes ma ismeretes, spasmodikus hatású isochinolin-bázisokra vonatkozó szintézisek a *Pictet*

⁴ *E. Späth, F. Berger* és *W. Kuntara*, Ber. d. D. Chem. Ges. **63**, 124 (1929); *E. Späth* és *N. Polgar*, Monatsh. f. Chem. **51**, 190 (1929); *E. Merck*, Chem. Zentralbl. **1931**, II. 1196; *E. Merck* (Erf.: *O. Wolfes* u. *A. Dobrowsky*), Chem. Zentralbl. **1932**, II. 568; *K. Kindler* u. *W. Peschke*, Arch. der Pharm. **272**, 236 (1934); *E. Merck* (Erf.: *O. Wolfes*) Chem. Zentralbl. **1932**, II. 1696.

⁵ *A. Pictet* u. *A. Gams*, Ber. d. Chem. Ges. **42**, 2943 (1909); *Chinoin* (Erf.: *dr. v. Kereszty* u. *dr. Wolf*) Chem. Zentralbl. **1932**, II. 740.

⁶ *C. Mannich* u. *O. Walther*, Arch. d. Pharm. **265**, 1 (1927); *C. Mannich* u. *M. Falber*, Arch. d. Pharm. **267**, 601 (1929); *J. Keimatsu*, Chem. Zentralbl. **1934**, I. 550.

⁷ Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 2943 (1909).

és *Gams* féle szintézisből csak a molekulánbelüli kondenzáció elvét veszik át, míg az acylezett amino-származékok készítését illetőleg más utakon haladnak. Különösen a Merck-gyár ezirányú szabadalmi óta vált ismeretessé, hogy a spasmolytikus hatást nem befolyásolja károsan, ill. a vegyületek toxicitása nem növekszik, ha a papaverin (IX) molekulájába a 3. szénatomra még egy methylcsoportot kapcsolunk (X). Éppen ilyen 3-methyl-isochinolin-származékok nyerhetők könnyen alább ismertetett módszerünkkel, melynek alapjait már *Vinkler*⁸ fektette le. Elsősorban az oleos isosafrolt választottuk kiindulási anyagnak és olyan isochinolinbázisok előállítására törekedtünk, melyeket a Merck-gyár mint bevált spasmolytikumokat szabadalmaztatott. (Pl. „Neupaverin“, „Eupaverin“ stb., részleteket l. kísérleti részben.)

Az isosafrolból fent ismertetett módon előállított acetylaminoszármazékot (VII) híg kénsavval desacetyléztük. Híg ásványi sav hatására az acetylgyök — amint azt előző közleményeinkben leírtuk — N → O-irányú vándorlást szenved s a képződött O-acetyl-származék már mérsékelt melegítésre desacetyleződik. Az ily módon nyert aryl-alkanolamint (XI) szűkségtelen elkülöníteni. Ha oldatát meglúgosítjuk, majd savkloridok hatásának tesszük ki, jó termeléssel eljuthatunk a könnyen kristályosítható acylaminoszármazékokhoz (XII). A nyert acylaminek analogjai a homoveratroyl-oxy-homoveratryl-aminnek, melyet *Pictet* és *Gams*⁷ molekulánbelüli kondenzációval papaverinné (IX) tudtak átalakítani. Vízfelvonó anyagok hatására a XII. típusu vegyületek is könnyen átalakíthatók voltak 3-methyl-isochinolin-származékokká (XIII). Vízfelvonó reagensként foszforoxikloridot alkalmaztunk. Kísérleteink tanúsága szerint az aryl-ecetsavszármazékok (XII; R = C₆H₅CH₂-, 3.4-(CH₃O)₂C₆H₃CH₂-, 3.4-(CH₂O)₂C₆H₃CH₂-) sokkal könnyebben vihetők molekulánbelüli kondenzációs reakcióba, mint a tisztán aromás savak (R = C₆H₅-, 3.4-(CH₂O)₂C₆H₃-) származékai. (Bővebben l. a kísérleti részben.)

Külön említést érdemel, hogy az *a*-3.4-methylendioxyphenyl- β -piperonylamino propanol (XII; R = 3.4-(CH₂O)₂C₆H₃-) a kondenzációs reakciónál két terméket szolgáltatott. Az egyik a várt isochinolin-bázis (XIII; R = mint előbb), a másik pedig egy savban nem oldható, neutrális természetű anyag, mely molekulánként 1 molekula vízzel többet tartalmaz, mint az isochinolin-bázis. Ez az anyag a gyűrűzárási folyamat közbülső termékének tekinthető (XIV), mely 1 molekula víz kilépésével keletkezik az acylaminból (XII). Minthogy a terméknek nincsen bázisos jelleme, nyilvánvaló, hogy az első molekula víz kilépésénél nem a carbonyl-oxygen, hanem az alkoholos hidroxil-csoport játszik szerepet; előbbi esetben u. i. a bázisos jellemű 3.4-dihidro-isochinolin-származéknak (XV) kellene keletkeznie. E közbülső termék szerkezetének ismerete alapján az isochinolingyűrű képződésének mechanizmusára lehet érdekes megállapításokat tenni, melyekkel más helyen fogunk bővebben foglalkozni.

⁸ *Vinkler Elemér*, Tanulmányok egy új isochinolinbázis synthesishez. Bölcsészdoktori értekezés, Szeged, 1935.

Kísérleti rész.

Isosafrol- ψ -nitrosit (II; Ar = 3.4-(CH₂O)₂C₆H₃-), **α -(3.4-methy-lendioxi-phenyl)- α -acetoxi- β -nitro-propan** (III; Ar = mint előbb) és **α -(3.4-methy-lendioxi-phenyl)- β -acetyl-amino-propanol** (VII) készítését l. Magyar Chemiai Folyóirat XLII. 93, 94 (1935).

α -(3.4-methy-lendioxi-phenyl)- β -phenylacetyl-amino-propanol (XII; R = C₆H₅CH₂-). 9 g acetylaminoszárma-zékot (VII) 90 cm³ 10%-os kénsavban feliszapolunk s az elegyet vízfürdőn 1 óraig melegítjük. Kevés csontszén hozzáadása után az oldatot lehűtjük, majd szűrjük. Miután a tisztá szüredéket 2n-nátronlúggal közömbösítettük (methylvörös), erős kavarás közben 6 g phenacetylklorid 25%-os benzolos oldatát és 2n-nátronlúgot csepegtetünk hozzá. A lúgból annyit viszünk folytonos adagolással a reakcióelegybe, hogy annak kémhatása állandóan gyengén lúgos legyen. A reakcióelegyből azonnal megindul az acylamin kiválása, mely a benzolos részben marad. 1 órai kavarás és ezt követő hosszabb állás után (jégszekrény) benzollal átítatott ragacsos kristályok alakjában nyerhető ki a nyers-termék, melyet szűrőre viszünk, sok vízzel, majd kevés jéghideg methanollal, végül sok éterrel átmosunk. Ily módon 9 g csaknem szintelen kristályos termék nyerhető, ami 76%-os termelésnek felel meg; az anyalúgból további mennyiségek nyerhetőek ki. A termék methanolból szintelen tűkben kristályosodik. Olvp. 136—138°.

5.100 mg anyag: 12.885 mg CO₂, 2.72 mg H₂O.

C₁₈H₁₉O₄N. Számított %: C 68.97 H 6.12.

Talált %: C 68.90 H 5.97.

α -(3.4-Methy-lendioxi-phenyl)- β -homopiperonylamino-propanol (XII; R = (CH₂O)₂C₆H₃-CH₂-). 3.5 g acetylaminoszárma-zékot híg kénsavval a szokásos módon desacetylezünk, az oldatot közömbösítjük majd erős kavarás közben homopiperonylklorid benzolos oldatát és híg nátronlúgot csepegtetünk hozzá.

A homopiperonylklorid benzolos oldata frissen készült a követ-kező módon: 2.95 g homopiperonylsavat (Olvp. 128—129°) 15 cm³ legtisztább benzollal és 8 g lenolajról frissen desztillált thionyl-kloriddal hozunk össze s az elegyet 1 óraig 40—50°-on tartjuk. Ezután erős légritkítás mellett ledesztilláljuk az oldatról a fölös thionylkloridot. A sárgás olaj alakjában visszamaradt savkloridot 15 cm³ benzolban oldjuk.

A savklorid bevitele után néhány perccel a képződött acylamin megszilárdul. A vízzel, majd jéghideg methanollal mosott, végül methanolból egyszer átkristályosított termék súlya 3.6 g. (68%-os termelés.) Analizishez methanolból még négyszer kristályosítottuk. Szintelen mikrotűk. Olvp. 152—153°.

5.334 mg anyag: 12.52 mg CO₂ 2.68 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₆N. Számított %: C 63.84 H 5.36.

Talált %: C 64.01 H 5.62.

α -(3.4-Methy-lendioxi-phenyl)- β -homoveratroylamino-propanol (XII; R = 3.4-(CH₃O)₂C₆H₃-CH₂-). 12 g acetylaminoszárma-zékot a szokásos desacetylezés és közömbösítés után 9 g homoveratrum-savból a homopiperonylklorid készítésével analog módon nyert savklorid.

25 %-os benzolos oldatával visszük reakcióba. Rövid turbinálás után jó termeléssel nyerhető a szilárd, homokszínű nyerstermék, mely metanolból többször kristályosítva 8.5 g analízistiszta terméket szolgáltatott. Metanolból, aethanolból szintelen prizmak, vagy toluolból hosszú tűk. Olvp. 139°.

4.995 mg anyag: 11.78 mg CO₂, 2.69 mg H₂O.

C₂₀H₂₃O₆N. Számított %: C 64.31 H 6.21.

Talált %: C 64.32 H 6.03.

α-(3.4-Methyldioxi-phenyl)-β-benzoylamino-propanol (XII; R = C₆H₅-). 4.5 g acetylaminoszármazékot (VII) a szokásos desacetyllezés után 3 g benzoylklorid 25 %-os benzolos oldatával acylezzük. A szilárd reakciótermék vízzel, methanollal, majd éterrel való mosás után csaknem analízistiszta. Mennyisége 4 g (70 %-os termelés). Analízishez kevés metanolból kristályosítottuk. Olvp. 135°.

4.190 mg anyag: 10.50 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₁₇H₁₇O₄N. Számított %: C 68.20 H 5.73.

Talált %: C 68.38 H 5.88.

α-(3.4-Methyldioxi-phenyl)-β-piperonylamino-propanol (XII; R = 3.4-(CH₂O₂)C₆H₃-). 15 g acetylaminoszármazékot a szokásos desacetyllezés után 11.7 g 2 mm-es vakuumban frissen desztillált piperonylklorid 25 %-os benzolos oldatával kezeltünk. A szilárd nyerstermékét először 10 %-os szódaoldattal, majd vízzel, végül jég-hideg methanollal mostuk. Metanolból (csontszenes derítés alkalmazásával) 14 g tiszta anyag kristályosodott ki nagy, szintelen prizmak alakjában. (65 %-os termelés.) Analízishez metanolból többször kristályosítottuk. Olvp. 159°.

4.210 mg anyag: 9.68 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₆N. Számított %: C 62.95 H 4.99.

Talált %: C 62.85 H 4.92.

1-Benzyl-3-methyl-6.7-methyldioxi-isochinolin (XIII; R = C₆H₅CH₂-). A megfelelő acylamino-propanol (XII; R = mint előbb) 2 g-ját 50 cm³ nátriummal szárított toluolban oldottuk s az oldatot 3 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után 110°-os fürdőben mindaddig melegítettük, míg olajkiválás nem jelent meg (kb. 1 óra). Lehűlés után a reakcióelegyet háromszor egymásután 30 cm³ vízzel való rázással kioldottuk. A vizes-sósavas kivonatból lehűléskor (különösen cc. sósav hozzáadása után) kristályosan kivált az isochinolinbázis klórhidrátja. A klórhidrát vizes oldatából lúgosításra kicsapódott a szabad bázis, melyet vízzel való alapos kimosás után vizes aethanolból (1:4) kristályosítottunk. Kitermelés 1.1 g (62 %). Selyemfényű finom tűk. Olvp. 119°.

4.675 mg anyag: 13.325 mg CO₂, 2.293 mg H₂O.

C₁₈H₁₅O₂N. Számított %: C 77.94 H 5.46.

Talált %: C 77.74 H 5.48.

Klórhidrátját egy másik próba vizes sósavas kivonatából tömény sósav hozzáadása után kristályosítottuk ki. A kissé sárgás nyerstermékét 2n sósavból ismételen mindaddig átkristályosítottuk, míg teljesen szintelen termékhez nem jutottunk. Az így nyert terméket alkohollal bőségesen mostuk. Hideg vízben elég nehezen oldódó szintelen, finom tűk. Olvp. 2 mm vakuumban 264° bomlás közben.

4.595 mg anyag: 11.67 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.
 C₁₈H₁₆O₂NCl. Számított %: C 68.88 H 5.14.
 Talált %: C 69.26 H 5.19.

1-Homopiperonyl-3-methyl-6.7-methylendioxi-isochinolin (XIII; R = 3.4-(CH₂O)₂C₆H₃CH₂-). A megfelelő acylamin (XII; R = mint előbb) 2 g-ját 80 cm³ nátriummal szárított toluolban oldottuk s az oldatot 3.5 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után 30 percig 105–115°-os fürdőben melegítettük. A zavaros oldatot lehűlés után vízzel többször kirázzuk. A sárgás színű vizes oldatot erősen meglúgosítottuk s az olajosan kicsapódott bázist lecentrifugáltuk. Az így nyert olajos termék néhány csepp methanollal összedörzsölve kristályosan átdermed. Methanolból először kékesen fluoreszkáló szintelen tük alakjában kristályosodik. A tökéletesen tiszta termék fluorescenciát már nem mutat. Termelés 0.7 g. Olvp.: 140–141°, tehát azonos a Merck-féle „Eupaverin“-nel (olvp. 141°).

4.790 mg anyag: 12.495 mg CO₂, 2.125 mg H₂O.
 C₁₉H₁₅O₄N. Számított %: C 71.00 H 4.71.
 Talált %: C 71.15 H 4.96.

Klórhidrátja következőképpen nyerhető: A bázist methanosósavban oldjuk s a képződött só t éterrel kicsapjuk. Híg sósavból jól kristályosítható. Methanol-éter elegyből gyengén sárgás árnyalatú prizmákban kristályosodik, melyek 254–255°-nál bomlás közben olvadnak, tehát a Merck-féle „Eupaverin“-klórhidráttal azonos olvadáspontot mutatnak.

1-Homoveratryl-3-methyl-6.7-methylendioxi-isochinolin (XIII; R = 3.4-(CH₃O)₂C₆H₃-CH₂-). A megfelelő acetylamin-származék (XII; R = mint előbb) 2 g-ját 60 cm³ nátriummal szárított toluolban oldjuk s az oldatot 3 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után 110°-os fürdőben melegítjük. Az oldat már néhány percnyi melegítés után megzavarosodik. 20 perc elteltével a reakcióelegyet lehűtjük, majd kevés vízzel többször összerázzuk. A vizes-sósavas kivonatból tömény sósav hozzáadása után jéggel hűtve kiválik a klórhidrát (0.7 g). A szüredékből erős lúgosításra 0.2 g bázis válik ki. A bázist először vizes alkoholból (1:2), majd methanolból kristályosítottuk. Ily módon kristálymethanolt tartalmazó hosszú fényes tűkben nyertük az anyagot. Szobahőfokon vakuumban kalciumklorid felett néhány napon belül elveszti kristályoldószerét. (A melegítés részleges bomlással jár.) Az ily módon nyert csaknem szintelen kristálypor 124°-on élesen olvad. Más módon nyert ugyanilyen szerkezetű anyag olvadáspontját a Merck-féle szabadalom 125°-nak adja meg.

4.847 mg anyag: 12.605 mg CO₂, 2.485 mg H₂O.
 C₂₀H₁₉O₄N. Számított %: C 71.18 H 5.68.
 Talált %: C 70.93 H 5.74.

Klórhidrát. A fenti módon nyert nyers klórhidrátot mindaddig 2 n-sósavból ismételen átkristályosítottuk, míg szintelen tűkhöz nem jutottunk. Az így nyert anyagot alkohollal jól átmostuk majd 2 mm-es vakuumban CaCl₂ felett 110°-on szárítottuk. Olvp. 2 mm vakuumban 219°. Más úton nyert azonos szerkezetű termék olvadáspontja a Meck-féle szabadalomban 225°-nak van megadva.

4.050 mg anyag: 9.53 mg CO₂, 1.955 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₄N. Számított %: C 64.23 H 5.40.

Talált %: C 64.17 H 5.41.

1-Phenyl-3-methyl-6.7-methylendioxi-isochinolin (XIII; R = C₆H₅). A megfelelő acylamino-származék 1 g-ját 30 cm³ nátriummal szárított toluolban oldottuk s az oldatot 1.8 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után 1 óra hosszat 110° os fürdőben tartottuk. Lehülés után a zavaros reakcióelegyet vízzel többször összeráztuk és a vizes kivonatból erős lúgosítással kicsaptuk a bázist. Vizes metanolból hosszú selyemfényű tűk alakjában kristályosodik. Olvp.: 138°. Más úton nyert azonos szerkezetű termék olvadáspontja 138°.

3.725 mg anyag: 10.59 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.

C₁₇H₁₃O₂N. Számított %: C 77.53 H 4.98.

Talált %: C 77.57 H 4.60.

1-Piperonoyl-3-methyl-6.7-methylendioxi-isochinolin (XIII; R = 3.4-(CH₂O₂)C₆H₃). A megfelelő acylamin-származék (XII; R = mint előbb) 2.5 g-ját 75 cm³ foszforpentoxidről desztillált xyloolban oldjuk és az oldatot 12 cm³ foszforoxiklorid hozzáadása után fürdőben lassan 120°-ra melegítjük. A reakcióelegyet 25 percig ezen a hőfokon tartjuk, majd lassú lehülés után 12 óráig szobahőfokon állni hagyjuk. Az így nyert oldatot vízzel többször összerázzuk és a nyert kivonatot erősen meglúgosítjuk. A kivált olajos terméket lecentrifugáljuk, híg sósavval többször jól átgyúrjuk s az egyesített sósavas oldatokat újból meglúgosítjuk. A levált olajos termék metanolból kristályosítható. E kristályos anyag nem isochinolinbázis, hanem a gyűrűzárási folyamat.

Közbülső terméke, vagyis: *β-Piperonoylamino isosafrol* (XIV; R = 3.4-(CH₂O₂)C₆H₃). A csaknem szintelen kristályokat (0.5 g) hatszor kristályosítottuk át metanolból, de már a második kristályosítás után az olvadáspont állandósult. Szintelen, hosszú tűk. Olvp.: 107–108°. A termék híg sósavban csaknem teljesen oldhatatlan. Analízishez 2 mm-es vakuumban klórkalcium és P₂O₅ fölött 90°-on 2 óra hosszat szárítottuk.

5.755, 3.810 mg anyag: 14.01, 9.25 mg CO₂, 2.31, 1.66 mg H₂O.

C₁₈H₁₅O₅N. Számított %: C 66.43 H 4.65.

Talált %: C 66.40, 66.25 H 4.49, 4.86.

A „közbülső termék“ kristályosításánál nyert methanolos anyagból hosszabb állás után finom prizmák alakjában 0.2 g

Isochinolinbázis (XIII; R = mint előbb) kristályosodott ki. A terméket sok metanolból többször átkristályosítottuk. Híg sósavban a kristályok felülete azonnal elsárgul, amit gyors és tökéletes oldódás követ. Szintelen prizmák. Olvp.: 187°. A Merck-féle „Neupaverin“⁹ olvadáspontja 189°.

4.350 mg anyag: 11.27 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₄N. Számított %: C 70.34 H 4.27.

Talált %: C 70.66 H 4.37.

*

A mikroanalízisek elvégzéséért hálás köszönettel tartozunk *Kovács Oskolás Margit* kollégánknak.

⁹ E. Merck (Erf.: O. Wolfes u. A. Dobrowsky) Chem. Zentralbl. 1932, II. 568.

Eine neue Synthese von 3-Methyl-isochinolin-Derivaten.

Gelegentlich früherer Mitteilungen [Ann. d. Chem. 518, 226 (1935); Journ. f. prakt. Chem. 143, 287 (1935).] konnten wir zeigen, dass die ψ -Nitrosite propenylhaltiger Phenolaether (z. B. Isosafrol, usw.) zur Synthese von α -Aryl- β -acetyl-amino-propanolen (VI) herangezogen werden konnten. Die Acetylgruppe dieses Acylamins konnte nun folgend gegen andere Säureradikale ausgetauscht werden: das Produkt wurde mit verd. Mineralsäure mässig erwärmt, wobei — nach einer vorangehenden Verschiebung des Acetyls von N zu O (VI \rightarrow V) — die Lösung des Aryl-alkanol-aminsalzes gewonnen wurde, das gleich in Lösung einer Schotten-Bauman'schen Acylierung unterworfen wurde. Die so gewonnenen Acylamine (XII) konnten durch POCl_3 intramolekular zu 3-Methyl-isochinolinbasen (XIII) kondensiert werden. Es wurden aus dem Isosafrol- ψ -nitrosit ausgehend verschiedene Isochinolinbasen dargestellt, deren manche als Spasmolytika (z. R. „Neupaverin“, „Eupaverin“ v. Merck) schon früher bekannt waren. [Näheres siehe: Journ. f. prakt. Chem. 145, 291—300 (1936).]

V. Bruckner und A. Krámlí

Erős elektrolitek elnyelési színeképéről.*

2. Kobaltklorid elnyelési színeképe tömény sósav oldatban.

Gerendás Mihály-tól.

Érk. 1936. XII. 9.

Elektrolitek oldatainál a semleges sók, továbbá savak hatására beálló színváltozást és az elnyelési színeképnek ezzel kapcsolatos nagyobb mértékű alakváltozását komplex képződéssel magyarázzuk.¹ Hogy a semleges só, illetőleg sav hozzáadása alkalmával az oldatban milyen összetételű komplex, illetőleg komplexek keletkeznek, arra vonatkozólag csak egyes esetekben állanak pontos adatok a rendelkezésünkre.²

CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hig vizes oldatainál észlelhető elnyelési színeképet a hidratált $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ ionoknak tulajdonítják.³ Ez az állapot előnyösen választható alapállapotnak.⁴

A különböző semleges sók, illetőleg savak hatására a CoCl_2 , CoSO_4 és $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldata meglehetősen eltérőleg viselkedik. Legerősebb és legjellemzőbb változást tömény klorid oldatokban kapunk.⁵

* Közlemény a szegedi M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és szervetlen Vegytani Intézetéből. Igazgató: Kiss Árpád ny. r. tanár.

¹ Gy. Gróh: Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305, R. Samuel: Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431, Gerendás M.: Bölcsészdoktori értekezés, Szeged 1934, Kiss Á. és Gerendás M.: Acta chim. min. phys. univ. Szeged 4 (1934) 124. 259, Boér P.: Bölcsészdoktori értekezés, Szeged 1935. Katona É.: Acta chim. min. phys. univ. Szeged 4 (1935) 214, Gyulai L.: Acta chim. min. phys. univ. Szeged 5 (1937) 210.

² H. Fromhertz és W. Menschik: Z. phys. Chem. (B) 7 (1930) 289. H. Fromhertz és K. H. Lih: Z. phys. Chem. 167 (1933) 103.

³ H. Donnan: Z. phys. Chem. 53 (1905) 317, H. Ley: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286, Gy. Gróh: 1. c. Kiss Á. és Gerendás M.: 1. c. Kiss Á.: Z. anorg. allg. Chem. 226 (1935) 141.

⁴ Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 42, 185 (1936).

⁵ Gerendás M.: Bölcsészdoktori értekezés 1. c. Kiss Á. és Gerendás M.: 1. c. R. A. Hauston és A. B. Brown: Proc. Roy. Soc. Edinburg 31 (1910) 521. W. R. Brode: Proc. Roy. Soc. (A) 118 (1928) 286.

Ugyancsak erős változást kapunk nátriumtioszulfát oldatban is, továbbá szerves oldószerek, alkoholok, pyridin, chinolin stb. hatására.⁶ Mivel az oldat minden esetben kék színű lesz, ez a körülmény könnyen azt a látszatot kelti, mintha minden esetben a kromofor összetétele azonos módon változnék meg. Vizsgálataim célja a kék színű oldatok színeképeinek a látható és ultraibolya területen való minél pontosabb felderítése. Kísérleteim első eredményeként a CoCl_2 tömény sósavas oldatának elnyelési színeképét adom. Rövidség kedvéért a fontosabb alapfogalmakat illetőleg egy korábbi dolgozatra utalok.⁷

Kísérleti eljárás mód.

A színekép ultraibolya részében (200—450 $m\mu$ között) a fotografiai felvételek egy Zeiss-féle rács-spektrograffal készültek. A készülék összeállítását, a követett mérő eljárás módot, annak pontosságát és hibaforrásait illetőleg korábbi dolgozatokra utalok.⁸

A színekép látható részében (450—740 $m\mu$ között) a berlini Schmidt és Haensch cég által gyártott nagy megvilágító berendezéssel ellátott spektralfotometerrel dolgoztam. A mérési eljárás mód pontosságát és hibaforrásait illetőleg szintén egy korábbi dolgozatra utalok.⁹ A kétféle műszerrel és a látható, illetőleg az ultraibolya területen felvett színeképeket felrajzolva, azok jól csatlakoznak egymáshoz.

A vizsgálatokhoz felhasznált kobaltklorid „Reinst, nikkelfrei“ jelzésű Merck-féle készítmény volt. A törzsoldatokat elektroanalízissel ellenőriztem. A $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ az említett tisztaságú kobaltkloridból készült. A közeg gyanánt felhasznált HCl „pro analysi“ jelzésű Merck-féle készítmény volt. Töménységét Zeiss-féle merülő refraktométerrel határoztam meg. Az abszorpciós küvetkákba való betöltés előtt az oldatokat vízszögél szivattyúval buborékmentesítettem. Az oldatok készítéséhez lúgos permanganát oldatról ismételtelen átdesztillált vizet használtam. Az oldatok tartósságára nézve azt kaptam, hogy egy 3 éven keresztül üvegfiolában elzárt oldat extinkciója az eredetileg mért értékkel 1%-on, tehát a kísérleti hibahatáron belül megegyezett.

Összehasonlító oldatnak úgy a látható, mint az ultraibolya területen az abszorbeáló oldat közegkoncentrációjával azonos töménységű sósavoldatot alkalmaztam.

Kísérleti eredmények ismertetése.

Mivel alacsonyabb klorid koncentrációknál még nem áll be nagyobb mérvű változás, azért csupán a 2.5 és 5.0 norm. koncentrációjú HCl-ban határoztam meg a CoCl_2 elnyelési színeképét. Magasabb sósav koncentráció esetén jellegzetes elnyelési sávok alakulnak ki, épen ezért 5.0 norm. oldattól kezdve már kisebb fokozatokban emeltem a HCl koncentrációját.

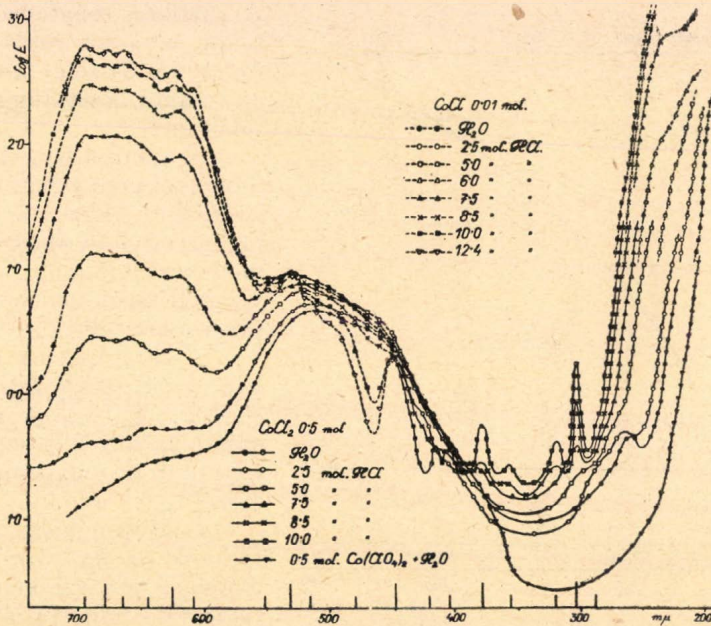
⁶ W. R. Brode: Journ. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.

⁷ Kiss A.: Magy. Chem. Foly. 1. c. (1936).

⁸ Kiss A. és Gerendás M.: Acta chem. min. phys. univ. Szeged. 4 (1935) 272, 5 (1937) 153.

⁹ Kiss A. és Gerendás M.: Acta chem. min. phys. univ. Szeged. 4 (1934) 124.

Tekintve azt, hogy a vizsgált oldatoknak 380—300 $m\mu$ között igen kicsiny, míg 450—740, továbbá 300—200 $m\mu$ között igen erős az abszorpciójuk, a készülék által megszabott lehetőségeknél fogva nem tudtam a színek egész területét azonos koncentrációban felvenni, hanem — amint azt ilyen esetekben más szerzők is teszik — 0.01, illetőleg 0.5 mol. koncentrációjú oldatokat használtam. Miután ilyen koncentrációk mellett a Beer-féle törvény érvényessége már megszűnik, ennek megfelelően a kapott görbék nem lesznek egymás közvetlen folytatásai, hanem közöttük kisebb eltolódások észlelhetők.



1. ábra.

Meghatároztam a 0.01 mol. CoCl_2 tiszta vizes, továbbá 2.5, 5.0, 6.0, 7.5, 8.5, 10.0 norm. HCl-as oldatának elnyelési színeképét egyrészt a látható, másrészt az ultraibolya területen. A látható területen az említettekén kívül még az elérhető legnagyobb — 12.4 norm. — HCl koncentráció mellett is meghatároztam a színeképet. A 0.5 mol. CoCl_2 oldatnál H_2O -ban, továbbá 2.5, 5.0, 6.0, 7.5, 10.0 norm. HCl-as oldatban végeztem a kísérleteket. Ennél az oldatnál 10.0 norm.-nál magasabb HCl koncentrációt az oldékonysági viszonyok miatt nem alkalmazhattam.

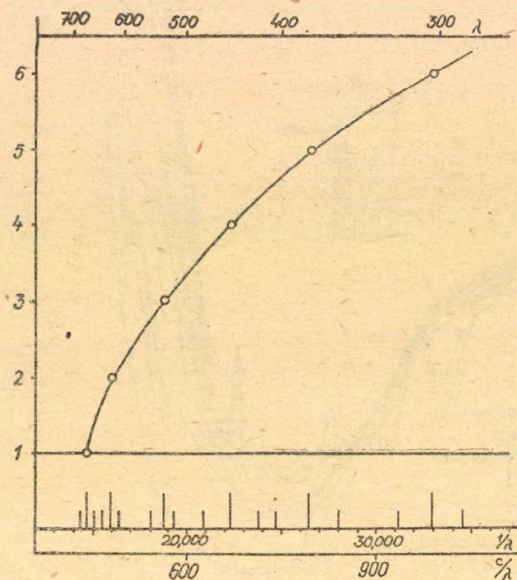
Helykimelés céljából a kísérleteknél nyert számadatokat nem közlöm, hanem az ezek alapján felrajzolt elnyelési görbéket adom meg az 1 sz. ábrában.

A tömény HCl-as oldatban kapott görbére vonatkozólag a maximumok helyét az abszcisszán külön feltüntettem. A maximumok helyét a látható területen erre a célra kidolgozott módszerrel hatá-

roztam meg¹⁰, ezenkívül a görbék részleteit fotografiai felvétellel és fényelektromos regisztrálással is megállapítottam.

Az elnyelési görbék elemzése.

A közölt rajzokból látható, hogy a CoCl_2 híg vizes oldatának elnyelési színeképe az oldathoz adott HCl koncentrációjának növelésekor lényeges változáson megy keresztül. Új sávok keletkeznek, melyeknek szerkezete 10,0 norm. HCl oldatban már teljesen kifejlődik és különösen az ultraibolya területen igen erősen kifejezésre jut.



2. ábra.

A sávokra vonatkozó adatokat az 1. sz. táblázatban foglaltam össze és közöttük az alábbi összefüggéseket találtam:

A sávok olyan hármas csoportokra oszthatók, melyeknél a középső, fősáv mellett egy-egy alacsonyabb melléksáv található. Az átvizsgált területen hat ilyen sávcsoport állítható össze.

A sávcsoportok a színekép vörös része felé sűrűsödnek. A fősávok rezgésszáma között a 2. sz. ábrán feltüntetett exponenciális összefüggés adódik.

Legkiemelkedőbbek a fősávok az ibolyántúli területen, míg a színekép vörös része felé haladva a fő és melléksávok közötti intenzitás különbség mindinkább

kisebb lesz s a legszélső sávcsoportnál a melléksávok intenzitása eléri a középső fősáv intenzitását.

A melléksávoknak a fősávtól számított rezgésszám különbsége egy sávcsoporton belül közelítőleg azonos (1. sz. táblázat), azonban ezen rezgésszámkülönbség az ultraibolyában levő sávcsoportoknál nagyobb mint a vörösben levőknél.

Az egyes sávcsoportok a HCl koncentráció növelésekor nem egyszerre jelennek meg, hanem első ízben a 679 $\mu\mu$ körüli sávcsoport kezd kifejlődni. Ez a folyamat már a 2,5 norm. HCl koncentráció mellett megindul. Ezzel csaknem párhuzamosan, de valamivel kisebb mértékben megy végbe a 626 $\mu\mu$ körüli sávcsoportnál az E értékek növekedése. 5,0 norm. HCl hatására az ultraibolyában a 303 $\mu\mu$ körüli sávok jelennek meg, míg 7,5 norm. HCl koncentrációnál kezd kialakulni a 378 és 532 $\mu\mu$ -nál levő sávcsoport. Tekintettel arra,

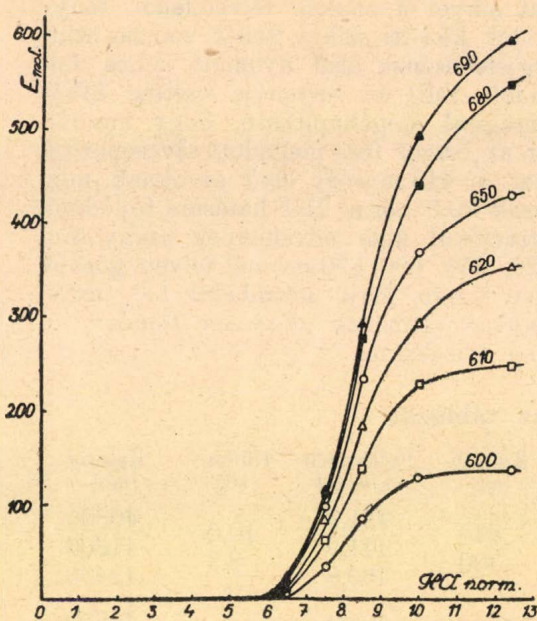
¹⁰ Kiss Á. és Gerendás M.: Acta chim. min. phys. univ. Szeged. 4 (1934) 124.

hogy az ibolyántúli területen az elnyelési színek felvételekor fényforrás gyanánt wolfram elektródok közötti szikra, tehát vonalas színek szolgált, azért a sávok megjelenésének első nyomait nehéz felismerni. Így a sávoknak megadott fellépési sorrendje esetleg hibás lehet. Az azonban teljes biztonsággal megállapítható, hogy amidőn 7,5 norm. HCl-as oldatban már az összes fent megadott sávcsoportok kétségtelenül megjelentek, akkor a 448 $m\mu$ -nál levő sávoknak még nyomuk sem található. Azok csak 10,0 norm. HCl hatására fejlődnek ki. E értékei a HCl koncentrációval nem növekednek arányosan, hanem mint azt a 600, 610, 620, 650, 680, 690 $m\mu$ -nál felvett görbék mutatják (3. sz. ábra), kezdetben lassan, majd körülbelül 6,0 norm. HCl koncentrációtól kezdve gyorsan változnak. Egészen tömény sósavban pedig egy határérték felé közelednek.

1. sz. táblázat.

Sávok jelölése	Hullámhossz $m\mu$	Hullám szám	Különb-ség	Frekvencia Fresnel	Különb-ség	Kaloria/mol.
I a	695	14390		431,9		40800
I b	679	14730	340	441,9	10,0	41600
I c	665	15030	300	450,8	8,9	42400
II a	645	15500		465,0		43800
II b	626	15970	470	479,1	14,1	45200
II c	609	16410	440	492,3	13,2	46700
III a	552	18110		543,3		51600
III b	532	18800	690	564,0	20,7	53600
III c	516	19380	580	581,4	17,4	55000
IV a	480	20830		624,9		59000
IV b	448	22320	1490	669,6	44,7	63200
IV c	420	23800	1480	714,0	44,4	67800
V a	404	24750		742,5		70600
V b	378	26450	1700	793,5	51,0	75600
V c	356	28090	1640	842,7	49,2	80200
VI a	320	31250		937,5		88800
VI b	303	33000	1750	990,0	52,5	94500
VI c	288	34700	1700	1041,0	51,0	99800

Az egyes sávcsoportok növekedési aránya nem azonos. A 679 és 626 $m\mu$ körüli sávcsoportoknál a növekedési arányt az egymásután következő HCl koncentrációknál kapott E értékek viszonyából számítottam ki és a 2. sz. táblázatban tüntettem fel. A 626 $m\mu$ körüli sávcsoportra kapott viszonyszámok általában kisebbek mint a 679 $m\mu$ -nál levőké. Töményebb (7,5 — 10,0 — 12,4 norm.) HCl koncentrációnál a viszonyszámok értékei azonosak lesznek, ami azt jelenti, hogy a 679 $m\mu$ -nál levő sávcsoport kifejlődése visszamarad, míg a 628 $m\mu$ körüli sáv tovább növekedik. Még eltérőbb az 500 $m\mu$ -nál levő széles sáv viselkedése. Itt E értékei kezdetben nőnek, majd



3. ábra.

ható. Egy későbbi dolgozatban Brode és Morton¹³ 420 és 580 $m\mu$ között is felvették a CoCl_2 tömény HCl-as oldatának elnyelési színképét és az előző dolgozatban mutatkozó szabályszerűséget az itt talált sávoknál is keresik. Számításuk szerint az említett színkép-területen 20 sávot kellene kapniuk, ehelyett azonban csak 7 sávot találnak. Ez azzal magyarázható, hogy azon energiaátmenetek közül, melyek a sávoknak megfelelőek, nem mindegyik valósulhat meg. A Brode-féle felfogás ellen szól azonban az a körülmény, hogy már a látható részben levő sávok is csak bizonyos erőszakolással illeszthetők be a sorozatba. Így például 664 és 677 Fresnelnél is találnak maximumot, míg saját méréseim szerint itt csak egy sáv van, ennek pedig rezgésszáma 669,6 Fresnel, ami éppen a Brode által számított értékek közé esik, mint az a 3. sz. táblázatból is látható, melyben Brode és a saját adataimat foglaltam össze. Megkísérleltem a Brode-féle számításmódot az ibolyántúli területen talált sávokra is alkalmazni, azonban egyezést itt sem találtam.

Howell és Jackson¹⁴ a színkép vörös részében levő elnyelési sávot vizsgálták és megállapították, hogy a széles sáv két sávcsoporra (695—666, illetőleg 626—610 $m\mu$ oszlik és hogy a sósav-koncentráció növelésekor e két sávcsoport különbözőképpen viselkedik. Ezt a megfigyelést az én kísérleti adataim is megerősítik, amennyiben ezen a

magasabb HCl koncentrációnál erősen csökkennek, mint az az 1. sz. ábrán látható.

A régebbi szerzők¹¹ csak kevés mérési adat alapján határozták meg az elnyelési színképeket, ezért a görbék részleteiről nem kaptak felvilágosítást. Brode¹² a CoCl_2 tömény sósavas oldatának elnyelésiszínképében 580 és 720 $m\mu$ között 7 elnyelési sávot talál, amelyek rezgésszáma közötti különbség közelítőleg azonos, középértékben 12,28 Fresnel. Ezen megállapításra támaszkodva Brode feltételezi, hogy a sávok olyan sorozatba tartoznak, melynél az egyes tagok rezgésszáma a 12,29 értéknek egész számokkal való szorzatából előállít-

¹¹ A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286, Gróh Gy.: Z. anorg. allg. Chem. 146 (1935) 305.

¹² W. R. Brode: Proc. Roy. Soc. (A) 118 (1928) 286.

¹³ W. R. Brode és R. A. Morton: Proc. Roy. Soc. (A) 120 (1928) 21.

¹⁴ O. R. Howell és O. R. Jackson: Proc. Roy. Soc. (A) 142 (1933) 587.

hullámhosszterületeken az E értékek növekedésére kapott és a 2. sz. táblázatban összefoglalt arányszámoknál az előzőekben már említett eltérés mutatkozik. Figyelemre méltó, hogy ezen sávok intenzitása nagymértékben függ a hőmérséklettől és a 600–640 $m\mu$ közötti sávcsoporthoz az E értékek megváltozása erősebb mint a 660–700 $m\mu$ közötti sávcsoporthoz.¹⁵

2. sz. táblázat.

A 700–660, illetve 640–600 $m\mu$ közötti sávok növekedési aránya.

$m\mu$	$E_{2,5}/E_{H_2O}$	$E_{5,0}/E_{2,5}$	$E_{7,5}/E_{5,0}$	$E_{10,0}/E_{7,5}$	$E_{12,5}/E_{10,0}$
700	2,34	5,75	44,6	4,64	1,08
690	1,67	6,65	42,6	4,15	1,20
680	1,61	6,50	43,0	3,68	1,22
670	1,40	6,30	44,1	3,65	1,23
660	1,25	6,10	42,1	3,70	1,21
Közép:	1,66	6,26	43,3	3,96	1,18
640	1,51	4,00	37,6	3,74	1,26
630	1,32	4,04	34,2	3,69	1,28
620	1,69	4,04	38,6	3,42	1,21
610	1,43	3,38	34,0	3,58	1,18
600	1,58	2,67	23,2	3,47	1,01
Közép:	1,50	3,64	33,5	3,58	1,19

A kromofor szerkezetére vonatkozó következtetések.

A kísérleti adatok felvétele és a mutatkozó összefüggések megállapítása után a következő feladat annak meghatározása, hogy az említett sávcsoporthoz milyen összetételű kromoforhoz tartoznak.

Teljes elektrolitos disszociációt feltételezve a $CoCl_2$ híg vizes oldatának elnyelési színe a kation, $[Co(H_2O)_6]^{++}$ és az anion, Cl^- fényelnyelő képességéből tevődik össze. A színek zöld részében levő, valószínűleg három egymásbaolvadó sávból (460, 520 és 630 $m\mu$) álló széles elnyelési sáv a $[Co(H_2O)_6]^{++}$ -nak tulajdonítható. Ennek bizonyítéka az, hogy $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Co(ClO_4)_2$ oldatában a kísérleti hibák határán belül azonos marad, tehát az anion hatásától független.

A Cl^- elnyelési sávja, mint azt *Scheibe*¹⁶ megállapította a Schumann-ibolya területen 182 $m\mu$ -nál van és mint elektron-affinitási színek értelmezhető, miután a sáv rezgésszámának megfelelő energiaérték a számítások alapján megfelel annak az ionizációs munkának, mely vizes oldatban az elektron leválasztásához szükséges.¹⁷

Ugyancsak az ultraibolya területen 200 $m\mu$ körül kell lennie a kobalt-ion elektronaffinitási színekének is.¹⁸ Ennek meghatározása

¹⁵ *Gyulai L.* Acta chim. min. phys. univ. Szeged. 5 (1937) 210.

¹⁶ *G. Scheibe*: Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 355.

¹⁷ *J. Frank és G. Scheibe*: Z. phys. Chem. 139 (1928) 22.

¹⁸ *Eucken—Wolf*: Hand. u. Jahrb. der chem. Phys. 9. *G. Scheibe és W. Frömel* 145, *J. Frank és G. Scheibe* 1. c.

céljából a legkevésbé komplexképzőnek ismert¹⁹ ClO_4^- anion jelenlétében is felvettem a színképet. A $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ híg vizes oldatában felvett elnyelési görbe 200 μ -nál erős emelkedést mutat s így feltelezhető, hogy ez a Co^{++} elektronaffinitási sávja.

3. sz. táblázat.

A sávok jelölése		Rezgésszám (Fresnel)			Különbség	
Brode	Gerendás	Brode	Gerendás	Brode	Gerendás	
		számított	megfigyelt			
a 35	I a	430	432	431,9	10	10,0
b 36	I b	442	442	441,9	8	8,9
c 37	I c	454	450	450,8	15	(14,2)
d 38	II a	467	465	465,0	13	14,1
e 39	II b	479	478	479,1	14	—
f 40	II c	491	491	492,3	K. é. 12,2	(51,0)
g 41	—	503	(505)	—		
42	—	515	?	—		
43	—	527	?	—		
44	III a	540	543	543,3		20,7
45	—	552	—	—		
46	III b	565	561	564,0		17,4
47	—	577	—	—		
48	III c	589	593	581,4		(43,5)
49	—	602	—	—		
50	IV a	614	610	624,9		44,7
51	—	626	—	—		
52	—	638	?	—		
53	—	651	—	—		
54	IV b	663	665	669,6		44,4
55	—	675	677	—		
56	—	688	—	—		
57	IV c	700	704	714,0		
58	—	712	—	—		
59	—	724	—	—		
60	—	733	—	—		

A CoCl_2 és a $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ elnyelési színképe 370 μ -tól a rövidebb hullámhosszak felé erősen eltér egymástól és a CoCl_2 oldatánál 260 μ körül egy jól kifejezett maximumot találunk. Ez az elnyelési sáv nyilván olyan kromofortól származik, melynek létrehozásában már a Cl^- ionnak is szerepe van. Tisztán azon analogia alapján, melyet *Fromherz* és munkatársai²⁰ az Ag, Cu, Hg, Tl, Pb, Cd-halogenidek színképénél nyertek, felvehető, hogy ez a CoCl^+ elnyelési sávja. Így tehát a Co^{++} és Cl^- ionok között már híg vizes oldatban is létrejön bizonyos kapcsolódás.

Nehezebb feladat a sósavas oldatban végbemenő folyamat értelmezése. A CoCl_2 híg vizes oldatában 420—640 μ között észlelt

¹⁹ *H. Fromherz* és *K. H. Lih*: Z. phys. Chem. 153 (1931) 321.

²⁰ *H. Fromherz* és *K. H. Lih*: l. c. és az abban felsorolt irodalom.

széles sáv 7,5 norm. HCl koncentrációtól kezdve visszafejlődik, amit E értékeinek 470 m μ körüli erős csökkenése bizonyít. Ezen sáv eltünése arra mutat, hogy az itt abszorbeáló $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ kromofor a HCl hatására átalakul és belőle más összetételű és ezért a színek területén más helyén abszorbeáló kromofor keletkezik. Az a tény pedig, hogy ultraibolya területen keskeny elnyelési sávokat kapunk, arra vall, hogy a fényelnyeléssel kapcsolatos elektronugrások a kromoforok olyan elektron-gyűrűjében mennek végbe (úgy mint a ritka földfémeknél), amelyek valami módon az oldószermolekulák által kifejtett külső hatások ellen védve vannak.²¹ Mivel az éles sávok teljesen csak tömény sósavban fejlődnek ki, valószínű hogy csak akkor léphetnek fel, ha az éles átmeneteket zavaró vízmolekulákat teljesen a Cl^- ionok helyettesítik. Ennek támogatására hivatkozhatom arra, hogy Samuel és munkatársai²² a $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ oldatában kapott éles sávok létrejöttét a CN^- ionok védő hatása következtében létrejött elektronugrásokkal magyarázzák.

Abból a kísérleti tényből, hogy a látható és ultraibolya területen keletkező hat hármass sávcsoport nem egyszerre lép fel, hanem a HCl koncentráció növelésére a már ismertetett sorrend szerint jelenik meg, arra következtethetünk, hogy a sávok nem tartoznak egyazon kromoforhoz, hanem talán a Co^{++} ion körül megkötött hat vízmolekula fokozatosan Cl^- ionokkal cserélődik ki s így sorra a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{--}$ — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{---}$ — $[\text{CoCl}_6]^{--}$ összetételű komplexek keletkeznek s ezek mindegyikének egy-egy sávcsoport felel meg.

Hogy ez a feltevés helyes-e és hogy a sávok rezgésszámának megfelelő energia értékek (1. sz. táblázat utolsó rovata) ezen komplexeknél a fényelnyelésben résztvevő elektronok pályae energiájával összhangba hozhatók-e, azt az idevonatkozó elméleti megfontolások és számítások dönthetik el. Ezek elvégzése, valamint a CoCl_2 színeképeinek más oldószerekben ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HBr, HJ, alkoholok) való részletes meghatározása után a kérdésre visszatérek.

*

Hálás köszönettel tartozom *dr. Kiss Árpád* egyet. ny. r. tanár úrnak, ki munkámat értékes tanácsaival vezette és a Rockefeller-alap támogatásával vásárolt műszereket rendelkezésemre bocsájtotta.

Über die Absorptionsspektren starker Elektrolyte.

Es wurden die Absorptionsspektren von verdünnten, wässrigen CoCl_2 -Lösungen im Sichtbaren und Ultraviolett aufgenommen, die mit steigender Salzsäurekonzentration auftretenden Umwandlungen der Spektren beobachtet und die in konzentrierter Salzsäurelösung entstandenen Absorptionsbanden bestimmt.

Der durch *Brode* festgestellte Zusammenhang zwischen den Schwingungszahlen der Banden konnte nicht aufgefunden werden. Demgegenüber wurde festgestellt, dass die Absorptionsbanden in dreier Gruppen auftreten, die sich sechsmal wiederholen. Die Bandengruppen werden gegen das rote Spektrumgebiet allmählich dichter. Bei den einzelnen Gruppen ist die mittlere Bande die inten-

²¹ *Eucken—Wolf*: Hand u. Jahrb. der chem. Phys. 9. G. *Scheibe* és *W. Frömel* 144.

²² *R. Samuel, A. Abdul Hafiz Khan* és *N. Ahmad*: Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.

sivste, besonders im Ultraviolett. Die von der Hauptbande gerechnete Schwingungszahldifferenz der Nebenbanden ist bei den im Ultraviolett auftretenden Gruppen grösser, als bei den im Rot befindlichen. Die Bandengruppen erscheinen mit steigender Salzsäurekonzentration nicht gleichzeitig, sondern nacheinander.

Während das Absorptionsspektrum in rein wässriger Lösung auf das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ -ion zurückzuführen ist, wäre das in konzentrierter Salzsäurelösung entstandene Spektrum solchen komplexen Ionen zuzuschreiben, die durch sukzessiven Austausch der koordinativ gebundenen Wassermolekülen gegen 1—6 Chlorionen entstanden sind.

M. Gerendás.

A benzoésav és származékai mint konzerválószer.

Sándor Zoltán-tól.

Érk. 1936. XII. 30.

Az élelmiszerek konzerválására irányuló törekvések nem újkeletűek; az olyan eljárásokat, melyek alkalmasak a különböző élelmiszerek hosszabb ideig való eltartására, mint pl. sózás, füstölés, szárítás, alacsony hőmérsékleten való tartás, már a primitív népek is ismerték és ősidők óta alkalmazták is.

A tulajdonképeni konzerváló eljárások két csoportra oszthatók: fizikai és kémiai módszerekre. Ez a két csoport azonban nem különül el egymástól szigorúan, hanem rendszerint kapcsolódik egymással. A fizikai módszerek ugyanis kémiai változásokat is okoznak, míg a kémiai módszerek fizikai hatásokat is fejtenek ki (pl. vízelvonás).

Ahhoz, hogy eldöntsük, vajjon lehetséges-e az élelmiszereket a mikrobák okozta korai romlás és bomlás ellen valamilyen kémiai hatóanyaggal megvédeni s hogy alkalmasak-e ezek a szerek a kívánt célra, ahhoz feltétlenül szükséges, hogy ezen anyagoknak az emberi szervezetre gyakorolt hatását is ismerjük. Az olyan szereket, melyek a konzerváláshoz szükséges töménységben már mérgező hatást fejtenek ki, eleve ki kell zárni ezen anyagok sorából épenúgy, mint azokat, melyeknél a mérgező hatás nyilvánvaló. De az olyan anyagokat is, melyek köztudomás szerint nem tartoznak a mérgek közé, azokat is először beható vizsgálat alá kell vennünk, hogy vajjon huzamosabb használat, illetve fogyasztás után nem hatnak-e károsan az emberi szervezetre. Igen nagy veszedelme ezeknek a szereknek, hogy azok abban a csekély mennyiségben, melyben azokat konzerválószerként alkalmazni szokták, alig támadják meg a szervezetet olyan formában, hogy azt az egyszerű orvosi vizsgálat felismerné s ezért feltétlenül szükséges, hogy ezeknek az anyagoknak hatását a szervezetben kémiai vizsgálatokkal kövessük nyomon. Elsősorban tudnunk kell, hogy ezek az anyagok milyen hatást fejtenek ki az emésztő fermentumokra, másrészt ismernünk kell azokat az átalakulásokat, melyeket azok az emberi szervezeten való áthaladás közben szenvednek s harmadsorban pedig meg kell határoznunk, hogy milyen alakban hagyják el ismét a szervezetet.

Szakkörökben a benzoésav úgy szerepel, mint a legideálisabb konzerválószer. Ha azonban teljesen objektívek akarunk maradni, akkor ezt a felfogást nem fogadhatjuk el egészen, mert még nagyon sok terület felderítetlen s sok kérdés még feleletre vár. Így pl. nem egészen pontosan ismeretes még ennek a savnak a konzerválódó

élelmiszerre, valamint a fogyasztó szervezetére gyakorolt hatása. Mindezek olyan kérdések, melyekre a vegyészeti és orvosi tudományoknak kell felelni; a pontos felelet megadása azonban sokszor nagy nehézségekbe ütközik.

Egy-egy ilyen kérdés eldöntésénél azonban sokkal nagyobb érdekek is közrejátszanak. Nagyon sokszor nemzetgazdasági és nép-egészségügyi szempontokat is figyelembe kell vennünk s nem ritka eset, hogy ez a két — nemzetpolitikai szempontból elsőrendű fontosságú — nézőpont egymással homlokegyenest ellenkezik. A konzerválás kérdése tagadhatatlanul nagy nemzetgazdasági jelentőségű kérdés; hiszen könnyű elgondolni, hogy mekkora nemzeti vagyón pusztul el az élelmiszerek romlása következtében. A konzervgyáraknak és az élelmiszerfeldolgozó iparoknak törekvése oda irányul, hogy ezeket a veszendő értékeket megmentse.

Az emberiséget a konzerválószer alkalmazására a természetből vett megfigyelések vezették rá, mert több olyan anyagot találtak, melyek természetüknél fogva konzerválólag hatottak. Ilyenformán érthető, ha az élelmiszerfeldolgozó iparok a konzerválószer engedélyezését szorgalmazzák. Az a törekvés, hogy egy minden tekintetben megfelelő, ideális konzerválószeret találjanak, nemcsak az élelmiszeriparnak, hanem a fentebb említett okok miatt a nemzetgazdaságnak is elsőrendű érdeke.

De milyen legyen ez az ideális konzerválószer? Erre a feleletet *Serger* adja meg: „olyan kémiai anyag, mely hosszabb használat esetén is az egészségre teljesen ártalmatlan s amely a vele kezelt élelmiszereket nemcsak látszólagosan tartósítja, tehát tetszetős külsőt kölcsönöz, hanem a benne jelenlevő mikroorganizmusokat is megöli vagy azok fejlődését és szaporodását meggátolja“. Hogy ezeknek a feltételeknek mennyiben felelnek meg a benzoosav és származékai, azt az alább elmondandókból látni fogjuk.

A benzoosav a szervezetben nem marad meg eredeti állapotában, hanem átalakul. Az átalakult benzoosav azután a szervezetből kiürül. A benzoosav átalakulására *Wöhler* felfedezése derített világosságot, aki rájött arra, hogy a hippursav az állati szervezetben benzoosavból és glikokollból keletkezik. A hippursavsztézis az összes emlősöknél, alacsonyabbrendű állatoknál is végbemegy, csupán a madarak azok, melyek hippursav helyett ornitursavat ürítenek. A szervezet megbetegedése a hippursavsztézist nem befolyásolja nagy mértékben, inkább csak azon szervek sérülései, melyekben ez a sztézis lejátszódik. A sztézis helye egyesek szerint a máj, míg mások szerint a vesék; ez utóbbi felfogás helyessége igazolódott be, mert a máj, a lép és izmok hippursavat nem képeznek, mint azt állatkísérletekkel igazolták. Az állati szervezetben nemcsak hippursavsztézis, de hasadás is végbemegy a *hisztiocim* enzim hatására, mely enzim a vesében is előfordul.

Általában a benzoosavat a szervezet hamar kiüríti, de ez is egészen egyéni; a bevett benzoosav mennyiségének 5, illetve 91%-a ürül ki 12 óra elmúltával; a bevétel után 3 órával már a vizelet hippursavtartalma erősen megnövekedik; 6 óra múlva 75%, 12 óra elmúltával pedig az egész mennyiség kiürül. Ezt a körülményt

diagnosztikai célokra is fel akarták használni; a 3 óra alatt kiürített hippursav mennyiségéből ugyanis a vesék funkcióképességére lehetne következtetni.

A hippursavsztézishez a glikokollt nemcsak a szervezet szolgáltatja, hanem a bejutó táplálék is, helyesebben az ebben levő fehérjék. Ellentétben a szalicilsavval, a benzoe- és hippursav savi hatása igen gyenge s ezért csak az a szerep jut előtérbe, hogy a glikokollt a szervezetből eltávolítsa. *Salkowsky* megállapította, hogy a benzoosav, illetve annak nátriumsója a fehérjebomlást nagyban elősegíti, főleg mesterséges éheztetésnél, amikor — mint ismeretes — a szervült [test-]fehérjék könnyebben bomlanak, mint rendes, normális táplálkozásnál. A kísérletek során a kiürített nitrogénben többlet lehetett megállapítani s ez a többlet csakis a test szervült fehérjéiből keletkezhetett, miután a táplálék ugyanaz volt. Ugyanerre enged következtetni a magasabb kénsavkiválasztás is. Nyilvánvaló tehát, hogy az olyan megbetegedéseknél, melyeknél a táplálékfelvétel korlátozott s amikor a nitrogénkiürítést a táplálék amúgy sem fedezi, a benzoosav jelenléte igen kellemetlen komplikációkat okozhat. Az a kiürített nitrogéntöbblet, amely embereknél ilyen módon létrejöhet, napi 8 grammra tehető.

A benzoosav és nátriumsójának mérgező hatása igen kicsi; régebben tuberkulózis ellen napi 50 g-ot is szedtek és rendeltek anélkül, hogy az valami hatással lett volna a szervezetre. Állatoknál ellenben jóval kisebb adag is mérgező hatású. *Scheibler*-nek önmagán végzett kísérleteiből tudjuk, hogy két napon át à 15 g benzoosav nem okozott nagyobb kellemetlenséget. A torokban karcoló érzés, a gyomorban melegérzet lépett fel, mely később az egész testre kiterjedt; erős izzadás és nyálkiválasztás mellett a pulzus először 30-cal emelkedett, később lassanként csökkent. Azután a fejben kábultság érzete, majd emésztési zavarok voltak a tünetek. Benzoosavgőzök köhögést és a légzőszervek hurutos megbetegedéseit idézik elő; a szájjában savanyú, égető íz lép fel. Más kísérletekből kitűnt, hogy a hatás teljesen egyéni. Voltak egyének, kiknél napi 30 g semmi hatást nem mutatott, másoknál viszont 6—8 g már erős hányást és szédülést váltott ki; ezek a tünetek azonban erős testmozgással megszüntethetők voltak. Nagyobb adagok főként akkor voltak jól tűrhetők, ha egyidejűleg fehérje- vagy enyvdús táplálékot fogyasztottak a kísérleti egyének.

Ezekből a kísérletekből azonban nem lehet a benzoosav vagy nátrium sójának teljes ártalmatlanságára következtetni. A kutatók mind megegyeznek abban, hogy ezeknek a vegyületeknek korlátlan használata erősen megfontolandó, mert a metabolikus folyamatokat zavarják. A kísérleti enyének nagy részénél a felsorolt tünetek mellett a testsúly állandóan csökkent. A tünetek szabad sav hatására gyorsabban következtek be, mint só esetében. Testsúlycsökkenés azonban bekövetkezik úgy az egészséges, mint a beteg szervezetben.

Mint fentebb említettük, a benzoosavból egyszerre túrt mennyiség nagyon egyéni. E tekintetben állatkísérletek szolgálhatnak értékes támpontul. Ami a letális adagot illeti, ez *Schulte* szerint 140 g volna; kutyáknál 2 ezrelék a testsúlyra számítva erős mérgezést okozott

esetleg halált is. Ennél nagyobb mennyiség minden esetben az állat kimúlását okozta.

A benzooesavmérgezés jellemző tünetei a következők: reszketés, görcsök, ataxiás mozgások, részleges bénulás (mely a fejtől indul ki és halad hátrafelé), a hőmérséklet csökkenése, hányás (nyulaknál ez nem következik be!), majd fulladásos halál. A gyógyászatban is észleltek ilyen mérgezési tüneteket; sokszor igen heves hányinger jelentkezett, mely a sokszor nem szagtalan nátriumbenzoát szagára is már bekövetkezett, ezt követte a centrális idegközpont bénulása. Állatoknál ugyanilyen tünetek voltak észlelhetők; mint *Rost, Franz* és *Weitzel* kutyákon végzett kísérleteiből tudjuk, több napon át adagolva egy bizonyos mennyiséget, az állatok normális mérgezést szenvedtek. Ataxiás állapot, hallucinációk, epileptikus görcsök léptek fel s további benzooesav adagolására centrális idegbénulás következtében beállt a halál. Nagyon érdekes megfigyelés, hogy az ilyenkor fellépő görcsök hasonlítanak az embereknel tapasztalt epilepsziára. A mérgezés legalacsonyabb határa 1 kg testsúlyra 1 g benzoát; ennél kisebb mennyiség heteken, sőt hónapokon át adagolva sem okozott mérgezést. Ezen felül azonban a mérgező hatás egészen egyéni; lehet, hogy jóval nagyobb mennyiségek sem okoznak kóros tüneteket. A patkányokkal végzett kísérletek azt mutatták, hogy 2·5% még hatástalan volt, egyidejűleg zselatin vagy glikokoll adagolására még 3% is hatástalan maradt. Ebből is az következik, hogy a benzooesav igen hatásos ellenmérge a glikokoll. Ez a hatás abban nyilvánul, hogy a szervezet a hippursavszintézishez szükséges glikokollt nem a testfehérjéből, hanem az adagolt ellenszorból veszi. Így a szintézist gyorsan és könnyebben végzi el s megakadályozza azt, hogy a mérgezéshez szükséges töménység bekövetkezzék.

A benzooesav dezinficiáló hatására először *Fleck* hívta fel a figyelmet. Kísérleteinél azonban ő is csak gátló hatást észlelt, tehát a mikroorganizmusok elpusztulása nem következett be. Ebből arra következtetett, hogy a benzooesav is éppenúgy, mint a többi antiszeptikum, hatása az, hogy az élesztőtől a nitrogéntartalmú táplálékot elvonja, illetve visszatartja s így mintegy kiéhezteti az élesztőt; tehát a benzooesav nem élesztőmérge. Egy ezrelék benzooesavmennyiség az élesztő- és penészgombák fejlődését 8 hétig akadályozta, de patogén mikroorganizmusok, gennyesedést okozó kokkusok és lépfenebacillusok működését már 0·6 ezreléknyi mennyiség is meggátolta. A szabad savval szemben a paraoxibenzooesav és metaoxibenzooesav hatása sokkal gyengébb.

A benzooesav konzerváló hatását főként húсокnál vizsgálták s megállapították, hogy alacsony (2—4%-nyi) mennyiségben még nem fejt ki elég jó konzerváló hatást. Erősen savanyú közegben ellenben (pl. gyümölcslevek) a benzooesav igen hatásosan működik; ilyenkor már 1 ezrelék alatti mennyiség is jól konzervál. Ugyanígy hatnak a benzoátok is. Gyengén savanyú közegben a benzooesav ugyanilyen jól hatott. Ellenben a sók egyáltalában nem vagy csak kis mértékben voltak hatásosak. Lúgos közegben 1—2 ezrelék benzooesav a tifusz- és kolerabacillusokat kifejlődésükben teljesen meggátolta; ellenben a benzoát hatása jóval gyengébb (5 ezrelék még mindig nem fejt ki

olyan hatást, mint 1 ezrelék szabad sav). Igen érdekes, hogy 1—2 ezrelék benzoésav a hús bomlását megakadályozza, de nem gátolja meg az elszíntelenedést; evvel szemben a nátriumsók éppen megfordítva az elszíntelenedést akadályozzák meg, de nem hatnak konzerválólag.

Mindezekből az következik, hogy a benzoésavnak romlást gátló hatása (eltekintve olyan nagy mennyiségektől, melyek az ízt is megváltoztatják) csak igen kicsi s az olyan konzerválósó-oldatok, melyek a hús piros színét konzerválják (lúgos kémhatású anyagok, foszfát, laktóz) a baktériumoknak jó táptalajul szolgálnak s ezért ezek mellett a hús romlása igen előrehaladott lehet, bár még természetes színű.

Serger szintén azt tapasztalta, hogy a konzerváló hatás savanyú közegben erősödik; ha ellenben nagyobb mennyiségű fehérje van jelen, a közeg pedig gyengén savanyú vagy éppen közömbös, akkor a hatás erősen csökken; a nátriumsó hatása pl. fele a szabad savénak. A sav konzerváló hatása abban nyilvánul, hogy annak egy része (kb. $\frac{4}{5}$ -e) fehérjékhez kötődik s a fennmaradó rész fejt ki dezinficiáló hatást. *Sabalitschka* azt tapasztalta, hogy a para- és metaoxibenzoésav 2%-nyi mennyiségben még nem hat, az észterek azonban mindig erősebb hatást fejtenek ki, mint a szabad sav. A propilészter hatása pl. 3—13-szor olyan erős, mint a szabad savé. Nagyon fontos megállapítás az, hogy húsmérgezést okozó mikroorganizmusokra 1—3% nátriumbenzoát teljesen hatástalan maradt; azok szabadon fejlődtek tovább.

A benzoésavat eredetileg csak sörnél, gyümölcsleveknél és főként margarinnál alkalmazták a szalicilsav pótlékeként. Ahhoz, hogy a kellő baktericid hatást elérjük 2—3% szükséges; ilyen nagy mennyiséget azonban a feltűnő ízváltozás miatt nem lehet alkalmazni. Ma mindinkább keverékekben alkalmazzák, úgyhogy alig van olyan konzerváló keverék, melyben benzoésav ne volna. Ezek a sókeverékek a legkülönbözőbb fantázianeveken kerülnek forgalomba; hogy csak egynéhányat említsek:

- Anteacedin: benzoésav, konyhasó és salétrom;
- Bacidol: főtömegében benzoésav;
- Borussia: nátriumbenzoát, konyhasó és borkő;
- Carvin: nátriumbenzoát, nátriumfoszfát, alumíniumacetát;
- Conserfix: benzoésav, nátriumfoszfát és nádcukor;
- Dura: nátriumbenzoát, cukor és konyhasó;
- Gelo: nátriumbenzoát és nátriumfoszfát;
- Herkules kristály: nátriumbenzoát, konyhasó, káliumacetát, Seignette-só és nátriumfoszfát;
- Oetker-féle: benzoésav, cukor és nátriumsulfát;
- Promptol: főtömegében benzoésav;
- Servator: benzoésav, konyhasó és bórsav;
- Spirit: nátriumbenzoát és konyhasó;
- Wohlin: nátriumbenzoát, nádcukor, salétrom és bórsav

és így tovább. Mint látjuk tehát, mindezekben benzoésav vagy nátriumbenzoát van túlnyomórésztben más anyagokkal kombinálva,

A benzoésav hatását a következőkben foglalhatjuk össze:

a) a benzoésav savanyú közegben már 1 ezrelék alatt is baktériumok működését gátló hatást fejt ki; lúgos vagy fehérjedús anyagokban nagyobb töménység szükséges; a nátriumsó hatása gyengébb;

b) ha benzoésavat vagy ilyentartalmú konzerválósót adagolunk az élelmiszerhez, annak romlástól eredő rossz szaga megjavul;

c) az élelmiszerre gyakorolt konzerváló hatás nem egyforma, függ a közeg kémhatásától s más körülményektől;

d) a hideg (alacsony hőmérsékleten tartás) jobb konzerváló hatást fejt ki, mint a benzoésav;

e) a lúgos kémhatású sókeverékek inkább pirosítanak, mint a savanyúak, de tekintettel a táptalaj lúgosítására, elősegítik a baktériumok, főleg a rothasztók szaporodását;

f) savanyú kémhatású sók baktériumműködést-gátló hatást fejtenek ki, de a szint nem befolyásolják nagy mértékben, úgyhogy külsőleg nem lesz tetszetősebb az áru;

g) hús és húsaruk konzerválására a benzoésav és származékai nem nagyon alkalmasak, ellenben gyümölcslevek és más savanyú folyadékokhoz célszerűen használható;

h) az emberi szervezetben a benzoésav glikokollal hippursavvá kötődik meg, szárnyasoknál ornitinnel ornitursavvá;

i) ez a folyamat úgy tekinthető, mint a benzoésav méregtelenítése, azaz lekötése;

j) a benzoésav a szükséges glikokollt vagy a bevett tápanyagok fehérjebomlása, vagy a szervült fehérje bontása útján szerzi meg;

k) a hippursavsintézis elsősorban a vesékben megy végbe, kis mértékben más szervekben is;

l) a szervezet hippursavképző képessége egészséges embereknél, de betegeknél is (egészséges vesével) igen nagy;

m) a vese megbetegedéseinél a szintézis nem folyik le simán s a hippursavkiválasztás nem normális;

n) a benzoésav s még inkább a nátriumbenzoát toxicitása az eddigi kísérletek szerint igen csekély;

o) nagyobb mennyiség egyszerre adva mérgezést okozhat, ha nem áll elég fehérje, illetve glikokoll rendelkezésre; kis mennyiség hosszabb időn át adagolva is ártalmatlannak látszik;

p) glikokoll vagy fehérje adagolása csökkenti a toxicitást; ilyen módon nagyobb mennyiségű benzoésav is minden káros hatás nélkül elviselhető.

Újabban különböző neveken paraoxibenzoésavészterek kerülnek forgalomba; s habár kellő tapasztalat ezekről nincs, tény, hogy pl. a *Nipagin* (paraoxibenzoésavmetilészter) a benzoé-, bőr- és szalicilsavnál, valamint a nátriumbenzoátnál jóval hatékonyabb s kevésbé mérgező.

Ami ezeknek az észtereknek az emésztésre gyakorolt hatását, valamint átalakulását illeti, arról még nem sokat tudunk. Olyan esetekben, midőn a nyál- vagy pankreasamiláz amilolízisének a konzerválószernek használatos anyagok hatására káros befolyást tapasztalunk, úgy ez a hatás főleg a közeg hidrogénionkoncentrációjának megvál-

tozására vezethető vissza. Ezért fejtenek ki káros hatást az amidolizisre a benzoé-, szalicil-, paraoxibenzoésavak stb. Ugyanezen savak nátrium-sói ellenben káros hatást nem mutattak s hatástalanok maradtak a paraoxibenzoésav észterei is a paraklórbenzoésavval egyetemben. A fehérjebontó tripszin legkedvezőbb hatását azonban csak aránylag erősen lúgos közegben fejt ki, a szabad savak tehát erősen gátolják a működését. Az alkalmazott savak nátrium-sói ellenben a tripszin fehérjebontó hatását nem csökkentették. A pepszin ellenben a fehérjebontást savanyú közegben végzi; erre a vizsgált konzerválószernek nagyobb töménységben már káros hatást gyakoroltak; ez a mennyiség azonban legtöbbször felette van annak, mely az ilyen szerrel konzervált élelmiszer fogyasztása következtében a gyomortartalomban beállna.

Mindezek azonban magukban véve még nem jelentenének veszedelmet, mert pl. a konyhasó is fejt ki ilyen mennyiségben káros hatást, ezt pedig még jóval nagyobb töménységben is alkalmazzák úgy konzerválószerül, mint fűszerül. Éppen ezért feltehető, hogy amint a szervezet más káros behatásokra is önként védekezik, úgy ilyen esetekben is erősebb gyomornedv és pepszin kiválasztással védekezik, illetve reagál a pepszingátló támadásra.

Ami ezeknek az észtereknek a szervezetben való átalakulását illeti, láttuk már a benzoésavnál, hogy az sem szabad állapotban fordul elő a vizeletben (vagy legalább is csak csekély mennyiségben található), hanem glikokollal párosulva, hippursav alakjában jelenik meg. A sav benzolgyűrűje a szervezetben nem bomlik fel s érdekes, hogy ha helyettesített savat veszünk, az orto-helyzetben behelyettesített sav a glikokollal való párosodást erősen gátolja. A nátriumbenzoát ugyancsak hippursavvá alakul át, de a paraoxibenzoésav *Power* és *Sherim* szerint nem alakul át; s ugyancsak részben alakul át paraklórhippursavvá a paraklórbenzoésav is (*Wühner*), részben mint paraklórbenzoésav marad vissza. A paraoxibenzoésav észterei közül a propilészter 21%-ban mint paraoxibenzoésav volt a vizeletben feltalálható (*Schübel*).

Neufeld kísérletei szerint a szabad paraoxibenzoésavnak 28%-a ürül ki a vizelettel, 7%-a mint paraoxibenzoésav volt jelen. Ebből az következik, hogy a paraoxibenzoésav a szervezetben annyira bomlik, hogy a keletkező termékek többé a vizeletben már meg nem találhatóak (a bélsárban bebizonyítottan nincs sem sav, sem észter). A sav propil- és benzilésztere ugyancsak nem, illetve nagyon kis mennyiségben mutatható ki a vizeletben; előbbi esetében 13·7%-ot lehetett csak kimutatni, 3·7% mint paraoxibenzoésav volt jelen. Benzilészternél 6% volt észter alakjában jelen, 12·7% paraoxibenzoésav és 3·5% paraoxibenzursav mellett.

A kísérletek azt mutatták, hogy az észterek a szervezetben maradék nélkül elszappanosodnak s így csak azokat az átalakulási termékeket kapjuk, melyeket a szabad savnál kaptunk. (Feltéve természetesen, hogy az alkohorrész teljesen elég.) A benzilészter esetében ez azonban nem áll fenn; inkább jelentős hippursavtöbblet mutatkozik. Ennek magyarázata az, hogy a benzilalkohol benzoésavvá oxidálódik.



mely azután az ismert módon s normálisan glikokollal párosul. Könnyen érthető, hogy éppúgy, mint a szabad savnál, ennek is egy része úgy alakul át, hogy az átalakulási termékek a vizeletben már nem találhatók fel.

Végül nézzük, hogy miként áll ezen szerek használatának engedélyezése.

A benzoésav használatának általános engedélyezésénél az alkalmazott mennyiség nyilván oly nagy volna, hogy az már káros hatást fejtene ki; s éppen ez az a pont, amire az orvosok és higiénikusok rendszerint hivatkozni szoktak. De általánosan megengedni a benzoésav és származékainak használatát már csak higiéniai szempontokból sem volna célszerű; mert habár igaz, hogy mint láttuk, nagyobb mennyiségek is veszély nélkül fogyaszthatók még hosszú időn át is, de ne feledjük, hogy a mérgezés veszélye fennáll akkor, ha kisebb mennyiségeket fogyasztunk (mint pl. konzervek esetében) hónapokon vagy éveken keresztül. Ez a veszély pedig annál nagyobb, minél inkább meg vannak a vesék támadva.

Ami a legnagyobb adagot illeti, arra vonatkozólag szem előtt tartandó, hogy nem szükséges, de nem is szabad nagy mennyiséget alkalmazni, mert ebben az esetben az áru íze igen kellemetlenül változik meg s esetleg ezáltal eladhatatlanná válik. A kisebb mennyiség alkalmazása pedig lehet, hogy nem vezet célra.

Az engedélyezés mellett és ellen sok vélemény hangzott el; sokan vannak, kik állást foglalnak ellene, egyrészt mert a benzoésavat a szervezet igyekszik visszatartani, másrészt pedig, hogy jó anyagokból kiindulva, kellő gondos eljárással a csíramentesség könnyen elérhető. Mások ismét az általános engedélyezés és deklarációs kötelezettség mellett foglalnak állást.

Mindenesetre meggondolandó, hogy engedélyezzék-e ezeknek a szereknek használatát, mert azok a szervezetben felszaporodva, többé-kevésbé súlyos zavarokat okozhatnak és alkalmazásuk könnyen visszaélésekre vezethetne.

Vizsgálatok a sterinek köréből.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

Tuzson Pál-tól.

Érk. 1937. I. 13.

Bevezetés.

A sterinek négy kondenzált gyűrűt tartalmazó hidroaromás alkoholok, egy vagy több hidroxil-csoporttal. Részint szabadon, részint zsírsavas észterek alakjában fordulnak elő az állati és növényi szövetekben (pl. a gyapjú-zsírban, a lanolinban), némelyik növényben pedig cukrokkal vegyülve, mint glukozydok (sterolinok). Az epesavakkal való kapcsolatuk régen ismeretes, még nagyobb figyelmet érdemel a D-vitaminnal és a legújabb biokémiai vizsgálatok szerint a sexualhormonokkal való közeli vonatkozásuk (androsteron, follikulin).

A különféle emberi és állati szervekből zsirolódszerrel készült kivonatok elszappanosíthatatlan részében több-kevesebb *cholesterin* mindig előfordul. A csoport kevésbé fontos tagjai mellett ez a legismertebb *zoosterin*. Már a 18. század végén megfigyelték epekövekben, de sokáig csak egy különleges zsírfajtát láttak benne. *Chevreul* vette észre 1815-ben, hogy az anyag nem szappanosítható el; a név is tőle származik.¹

A növényi sterinek ismerete későbbi keletű. *A. Husemann*² 1861-ben leírja a sárgarépából készült *hydrocarotint*, erről pedig már *Fröhde*³ azt állítja, hogy növényi cholesterin. *Beneke*⁴ 1862-ben különféle növényrészekből készült több sterinről számol be. Az új anyagokat sokáig azonosnak tartották a cholesterinnel. *O. Hesse*⁵ volt az első, aki felismerte a különbséget és bevezette a *phytosterin* csoportelnevezést. A kutatók azóta százával írták le a különféle idetartozó vegyületeket, a növényi sterinek fejezete hamarosan a természetes anyagok kémiájának egyik legbonyolultabb része lett. A készítmények hiányos tisztasági foka miatt ugyanazon vegyület több nevet kapott, ami igen nehézkes teszi ezen a területen a tájékozódást. A zürzavarról némi képet adhat *T. Klobb* összeállítása,⁶ aki a sterineket a fogatás iránya és az alkoholszoptok száma szerint rendezve, az 1910-ig terjedő munkák lelkiismeretes összefoglalását nyújtja.

A viszonyok tisztázásához nagyban hozzájárult *A. Windaus* és *A. Hauth* eljárása,⁷ mely szerint a sterin-acetátok brómozása — sok esetben — alkalmas a nehezen tisztítható keverékek szétválasztására. A *Hesse*-féle phytosterint pl. így sikerült felbontani sitosterinre és stigmasterinre; a dibrom-sitosterinacetát jól oldódik, az utóbbi tetra-bromidja ellenben kicsapódik.

Elméleti rész.

A *csalán* (*urtica urens*) xanthophyllra való feldolgozásánál az anyalúgból szintelen, nagy táblákból álló anyag kristályosodott ki. A jellemző hatszöges forma, valamint a színreakciók sterinre vallottak. A közelebbi vizsgálat szerint a csalán sterinjé tiszta sitosterin $C_{29}H_{50}O$,⁸ melyet *R. Burián*⁹ állított elő búzacsírából és *E. Ritter*¹⁰ írt le részletesebben. Egyike a leggyakrabban előforduló phytosterineknek, igen kiterjedt irodalma van.

A csalán sterinjének acetátja brómozáskor nem ad csapadékot, tehát stigmasterintől mentes. 28 kg száraz növényporból 6 g teljesen

¹ A. ch. (1) 95, 7, 48 (1915).

² Ann. d. Chem. 117, 206 (1861).

³ Journ. prakt. Chem. (1) 102, 424 (1867).

⁴ Ann. d. Chem. 122, 249 (1862) és 127, 105.

⁵ Ann. d. Chem. 192, 175 (1878).

⁶ Bulletin des sciences pharmacol. 17, 160—65, 228—38, 273—88 (1910).¹

⁷ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 4378 (1906); 40, 3681 (1907); *A. Hauth*: Zur Kenntnis der Phytosterine. Diss. Freiburg (1907).

⁸ A sitosterin régebbi képletét ($C_{27}H_{46}O$) *H. Sandquist* és *E. Bengtsson* az acetaton végzett egyenértékűsúlymeghatározás alapján $C_{29}H_{50}O$ -ra változtatták; Ber. d. d. chem. Ges. 64, 2167 (1931).

⁹ Mon. f. Chem. 18, 551 (1897).

¹⁰ Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 461 (1901).

tiszta anyagot lehetett előállítani. Tekintetbe véve a természetes veszteségeket, 0,4%-re tehetjük a dróg sterintartalmát.

A *napraforgó* (*helianthus annuus*) szíromlevél-pigmentjének vizsgálata közben 3 ide tartozó vegyületet sikerült elkülöníteni. Az egyértékű sterin képlete $C_{30}H_{52}O$, vagy ehhez egészen közel áll. A pontosabb vizsgálatot megnehezítette az a körülmény, hogy az anyag nagyon kis mennyiségben fordul elő, nem is minden drógból lehetett kimutatni. Nem azonos sem a sito-, sem a stigmasterinnel.

A kétértékű sterint elemzés céljából eleinte 80°-on szárítottam, csökkentett nyomás alatt. Ilyen körülmények közt határozott súlyállandóságot lehetett elérni. Ez alapon számított képlet $C_{21}H_{36}O_2$ volt. Újabb vizsgálat azonban azt mutatta, hogy az anyagból csak 105°-on felül kezd eltávolozni a kristályfolyadék és 130°-on szárítva ad megbízható C-értékeket. A helyes képlet: $C_{26}H_{44}O_2$. Azonos a körömvirág (*calendula officinalis*) sterinjével.¹¹ Két alkoholsoport tartalmaz, szépen kristályosodó diacetátot ad. Mivel a napraforgószíromban nagy mennyiségben fordul elő, a továbbiakban *helisterin* név alatt fog szerepelni.

A sterolin $C_{33}H_{56}O_6$ hidrolízisénel, 1 mol szőlőcukor mellett, egy új egyértékű sterin vált ki, mint aglukon. Összetétele: $C_{27}H_{46}O$.

Az előbbi sterin-glukozid vizsgálata alkalmával tett megfigyelések szerint az anyag sok tekintetben hasonló sajátosságokat mutatott, mint az ú. n. *daucosterin*, melyet *H. v. Euler* és *E. Nordenson*¹² 1908-ban sárgarépából (*daucus carota*) állított elő. Mivel a sterolinok úgyszólván oldhatatlanok, a molekulasúly meghatározása kivihetetlen, ami a helyes képlet felállítását nehezíti. A szerzők 4 O-val számítják a képletet, mely szerintük: $C_{26}H_{42}O_4$.

A *sárgarépa* pigmentjének, a carotinnak előállítása közben nagyobb mennyiségű daucosterin kristályosodott ki, mely mindenben azonos volt azzal a készítménnyel, amelyet a szerzők eredeti eljárása alapján állítottam elő. Savanyú hidrolízis igazolta a daucosterin glukozid természetét: 1 mol szőlőcukor mellett 1 mol sitosterin veszt részt az anyag felépítésében. Helyes képlete tehát: $C_{35}H_{60}O_6$.

Kísérleti rész.

I. Sitosterin csalánból. 2 kg szárított és finomra őrölt anyagot 2 liter 90%-os alkohollal félnapon át áztattam, majd egy 50 cm átmérőjű kőedényben leszívattam, további 4–5 liter hasonló hígítású szesszel teljesen kivontam. A mélyzöld oldatot 4 liter éterrel keverve, összesen 7 liter vizet adtam hozzá, az utolsó részleteket óvatosan, nehogy az éter elválásakor emulzió keletkezzék. Az éteres felső réteg elszappanosítása 100 cm³ 25%-os methylalkoholos kálival történt, 1 órai gépen való rázással. Felületes kimosás után az oldat friss lúg felett éjjelen át állt. A phenolphthaleinnel szemben semleges reakcióig kimosott, szárított és 40–50 cm³-re besűrített oldatot 0,5

¹¹ *F. A. Wirth*, Diss. Erlangen (1891); *A. Kirchner*, Diss. Erlangen (1892); *Zechmeister L.* és *Cholnoky L.*: Zeitschr. f. physiol. Chem. 208, 26 (1932).

¹² Zeitschr. f. physiol. Chem. 56, 223 (1908).

liter petroléterrel elegyítettem. A kiváló nyers xanthophyll leszűrése után a vörössárga anyalúg szolgált a sterin előállítására.

A 28 kg dróg feldolgozásánál összegyűjtött 5 liter folyadékot csökkentett nyomás alatt 0,3 literre besűrítettem és 2 térfogat abs. alkoholt adtam hozzá. Jégszekerényben, másnapra szintelen lemezekből és ferdén lemetszett tüalakú képződményekből álló kristályos csapadék vált ki. A tűk hossza 1—2 cm volt. A jéhideg alkohollal hófehérre mosott terméket az anyalúgból kivált hasonló frakciókkal egyesítettem. Kétszeri átkristályosítás után (85%-os alkohorból) az anyag súlya 6 g. A véglúgból hosszas állásnál gyengén színes csapadék vált ki (0,5 g).

A gyöngyházfényű, nagy lemezekből álló kristályok mikroszkóp alatt hatszögű, hosszúkás tábláknak látszanak, köztük a rhombos alakok és a jellemző rostos szerkezetet mutató ikerképződmények is megfigyelhetők. Olvadáspont: 136—137° (korr., *Berl*-féle tömb). A scopolia-gyökérből¹³ készült *Merck*-féle sitosterin olvadáspontja átkristályosítás után ugyanaz, a keverékolvadáspont szintén.

Forgatás kloroformban:

$$[\alpha]_D^{15} = - (100 \times 3,39^0) : (4 \times 2,483) = - 34,1^0.$$

A híg alkohorból átkristályosított sterin $\frac{1}{2}$ mol kristályvizet tartalmaz. *A. Heiduschka* és *R. Wallenreuther*¹⁴ kb. $\frac{3}{4}$, *R. Burián* pedig egy egész molekula vizet talált a sitosterinben.

0,3936 g (légszáraz) anyag 100°-on 0,0083 g H₂O-t veszett;
0,3472 g anyag 70°-on 15 mm nyomás alatt 0,0072 g H₂O-t.

C₂₉H₅₀O + $\frac{1}{2}$ H₂O. Számított: 2,17% H₂O. Talált: 2,11 és 2,07% H₂O.
Elemzés előtt az anyagot vákuumkörtében 75°-on szárítottam:

0,1810 g anyag: 0,5539 g CO₂, 0,1918 g H₂O.

C₂₉H₅₀O. Számított: 83,97% C és 12,16% H.

Talált: 83,46% C és 11,86% H.

Molekulasúlymeghatározás *K. Rast* kámforos mikro módszerével:

8,9 mg anyag 111,2 mg kámforban: $\Delta = 8,5^0$.

C₂₉H₅₀O. Számított M = 414. Talált M = 377.

A *Salkowski*-féle¹⁵ sterinreakciónál a kloroform világospiros, majd mélybíbor színű lesz. A *Liebermann*—*Burchard*-reakciónál¹⁶ pedig a pillanatra fellépő halvány rózsaszín hirtelen élességgel világoskékbe csap át, mely egyre sötétedik, zöldes árnyalatot vesz fel s végül mélyzöld lesz.

*A. Windaus*¹⁷ szerint, forró alkoholos oldatban digitonin hatására csaknem teljesen kiválik a sitosterin digitonidja sugaras elrendezésű tűk alakjában. 195°-on zsugorodni kezd és 210°-on olvad.

Származékok. A *Burián* eljárása szerint készült *acetát* hosszú, derékszögű táblákból áll. Olvadáspont: 127°. *Benzoát*: a gyöngyházfényű kristályok alakja az acetáthoz hasonló; olvadáspont: 146°. Óraüvegen nagyobb mennyiségű benzoátot megolvasztva, megfagyás közben látható az ismeretes, szép opálos színjáték. *Phenylurethan*:

¹³ A scopolia-gyökérben *A. Windaus* és *J. Brunken* szerint szintén stigmasterintől mentes, tiszta sitosterin van. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* **140**, 109 (1924).

¹⁴ *Arch. d. Pharm.* **252**, 704 (1914).

¹⁵ *Zeitschr. f. anal. Chem.* **11**, 443 (1872).

¹⁶ *Ber. d. d. chem. Ges.* **18**, 1804 (1885).

¹⁷ *Ber. d. d. chem. Ges.* **42**, 238 (1909).

A. Heiduschka és H. W. Gloth¹⁸ előírása alapján phenylisocianáttal készült. A mohaszerű bevonatot képező tűk olvadáspontja 172°.

Az acetát jégecetetes brómmal kezelt éteres oldata 1 napi állás után is teljesen tiszta maradt, tehát stigmasterint nem tartalmazhat. A brómszarmazékot nátriumamalgámmal és zinkporral való forralás útján redukálva, változatlan olvadásponttal nyertem vissza az acetátot, ebből pedig lúgos hidrolízissel a szabad sterint, mely mindenben a kiindulási anyag tulajdonságait mutatta.

A csalán és a scopoliagyökér sitosterinjének összehasonlítása:

	Sitosterin		Keverék- olvadáspont
	csalánból	scopoliából	
Forgatás kloroformban	−34,1°	−34,3°	—
A sterin olvadáspontja	137°	137°	137—7°
Az acetátból regenerált steriné	137°	137°	136—7°
Acetát olvadáspontja	127°	127°	127°
Benzoát olvadáspontja	146°	145,5°	145,5°
Phenylurethan olvadáspontja	172°	173°	172°

II. A napraforgószírom sterinjéi. a) Egyértékű sterin. A 40 g nyers helisterin (l. b alatt) átkristályosításából származó anyalúg lassú vizezésénél 2 g kristályos anyag vált ki. Újabb kristályosítás oly finom, hosszú tűket eredményezett, hogy az egész folyadék kocsonyásan megdermedt (300 cm³ 50%-os alkohol). Mennyiségük 1,4 g volt. 96%-os alkoholból vagy tömény methanolból vastag, rövid tűket kaptam. Olvadáspont: 217° (korr.). A Salkowski-féle reakciónál a kénsav narancssárga, a kloroform citromsárga. Liebermann—Burchard: kék, majd olajzöld. Jobbra forgat.

$[\alpha]_D^{20} = (100 \times 0,49^\circ) : (4 \times 0,2864) = +42,8^\circ$ (kloroformban).

Elemzéshez az anyagot 130°-on, vákuumban szárítottam:

4,954 mg anyag: 15,292 mg CO₂, 5,339 mg H₂O. — 2,906 mg anyag: 8,965 mg CO₂, 3,188 mg H₂O.

C₃₀H₅₂O. Számított: 84,03% C és 12,23% H.

Talált: 84,18, 84,13% C és 12,06, 12,27% H.

A molekulásúly meghatározásánál F. Giral kyroskopos mikromódszerét használtam.¹⁹ Célszerű volt valamivel nagyobb mennyiségű (1—5 mg) sterint alkalmazni. A szükséges exalton (cyclo-pentadecanon, K = 21,3) mennyisége 10—40 mg.

1,196 mg sterin 15,92 mg exaltonban: $\Delta = 3,9^\circ$.

C₃₀H₅₂O. Számított: M = 428. Talált: M = 410.

b) Helisterin. 200 g finomra őrölt drogot 1 liter alkohollal visszafolyó hűtőn forraltam. A szüredékből kihülés közben színtelen szénhidrogének (hentriakontan) és viasz-szerű anyagok váltak ki (1,1 g). Az elszappanosítás methanolos tömény kálilúg hozzáadása után, 2 órai forralással történt, miközben nagy mennyiségű barna csapadék kelet-

¹⁸ Arch. d. Pharm. 253, 415 (1915).

¹⁹ Ann. soc. espñ. fis. quim. 33, 438 (1935).

kezett. A szüredéket átvittem éterbe. Az alkohol kimosása közben a sterolin finom kis kristályokban kezdett kiválni és erős emulzió lépett fel (l. c alatt). A kissé bepárolt oldatot petroléterrel elegyítettem és 85%-os methylalkohollal ráztam ki. A paraffinok és más kísérőanyagok a felső rétegben maradnak, a helisterin főtömege a vizes methanolba megy át. Innen átvittem éterbe és szárítás után bepároltam. Tömény methylalkoholból 1 g anyagot nyertem, gyöngyfűzészzerűen sorakozó gömbök alakjában. Újabb kristályosításra (híg alkoholból) 0,65 g válik ki, most már rhombos táblák formájában. Ily módon feldolgozott 12 kg nyersanyagból 40 g-ot kaptam.

Leírás: Hatalmas, néha 1 cm hosszú, lapos rhombusokban kristályosodik. A gyöngyházfényű táblákon gyakran látni ikerképződményeket. Igen jellemzőek a határvonalakkal párhuzamosan futó finom rajzok, képrámaszerű bevágások. A 130°-on vákuumban szárított anyag olvadáspontja 242° (korr.). Vízben oldhatatlan, alkoholban (már hidegen is) eléggé oldódik, jól benzolban és játszva oldható kloroformban. A *Salkowski*-reakciónál a kénsav áteső fényben világos rózsaszínű, sárgásan fluoreszkál, a kloroform szintelen. *Liebermann*—*Burchard*: kloroform ametisztékék, a savcseppek vörösesbarnák. Brómmal és permanganáttal szemben a vegyület telítetlen. Digitoninnal nem csapható ki.

Forgatás kloroformban: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times 1,70) : (4 \times 0,9362) = +45,4^\circ$.

Elemzés előtt 2 órán át 130°-on, vákuumban szárítottam:

4,873 mg anyag: 14,375 mg CO₂, 4,945 mg H₂O. — 4,861 mg anyag: 14,330 mg CO₂, 4,943 mg H₂O.

C₂₆H₄₄O₂. Számított: 80,35% C és 11,42% H.

Talált: 80,45, 80,40% C és 11,36, 11,38% H.²⁰

Molekulasúly-meghatározás: a) fagyáspont-csökkenéssel (*F. Giral* szerint): 0,416 mg anyag 3,641 mg exaltonban: $\Delta = 5,9^\circ$. — 4,680 mg anyag 41,100 mg exaltonban: $\Delta = 6,2^\circ$. b) forráspont-emelkedéssel (*A. Rieche* szerint): 22,70, illetve 47,40 mg anyag 4 cm³ benzolban: $\Delta = 0,040^\circ$, illetve 0,091°.

C₂₆H₄₄O₂. Számított: M = 338. Talált: M = a) 412, 391 és b) 428, 393.

Helisterin-diacetát C₂₆H₄₂(OOC.CH₃)₂. 8 g sterint visszafolyó hűtőn 3/4 órán át forraltam 100 cm³ ecetsavanhidriddel. Az anhidrid főtömegét csökkentett nyomás alatt lehajtva, alkohollal még kétszer lepároltam. A porszerű fehér maradékot híg alkoholból átkristályosítva, élénken fénylő, nagy polyederekben vált ki az acetát. Acetonból szobahőn 1/2 cm hosszú tűkben kristályosodik. Tulajdonképpen megnyúlt hatszögek ezek is és kristályacetont tartalmaznak (5,79%; számítva: 0,5 mol aceton = 5,73%). Általában jól oldódik, methanolban aránylag nehezebben. Olvadáspont: 139—140° (korr., pár fokkal előbb már zsugorodik). Az alkoholból kristályosított anyag azonban jóval magasabban olvad: 166—167° (korr.).

Forgatás kloroformban: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times 2,37) : (4 \times 1,010) = +58,7^\circ$.

²⁰ Ugyanezen készítmény 85°, illetve 110°-on szárítva alacsony C-értékeket adott: 78,6 és 79,8%.

5,768 mg anyag: 16,170 mg CO₂, 5,208 mg H₂O.

C₃₀H₄₈O₄. Számított: 76,21% C és 10,24% H.

Talált: 76,46% C és 10,10% H.

Molekulasúly: 5,355 mg anyag 36,04 mg exaltonban: $\Delta = 6,6^\circ$, 6,9, 6,8^o.

C₃₀H₄₈O₄. Számított: M = 472. Talált: M = 480, 459, 465.

A *H. Sandqvist* és *J. Gorton* szerint végzett egyenértékűsúly-meghatározás²¹ magas eredményt adott (számított: 236; talált: 267 és 269).

c) **Sterolin.** 3,8 kg száraz dróg megfelelő frakciója 2,1 g-ot tett ki. Finom tűk. Alkoholból többször átkristályosítva, olvadáspontja: 303^o (korr., erős bomlás, gázfejlődés). Ügyszólván csak pyridin oldja, forró alkohol is alig. *Salkowski*-féle reakció: a kloroform lassan borvörös, majd barnás lesz és fluoreszkál. *Liebermann*—*Burchard*: vöröses ibolya, kék, végül zöld.

Forgatás pyridinben: $[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 1,02^\circ) : (2 \times 1,010) = -50,5^\circ$.

4,816 mg anyag (110^o-on, vákuumban szárítva): 12,742 mg CO₂, 4,486 mg H₂O. — 0,1616 g anyag: 0,4280 g CO₂, 0,1475 g H₂O.

C₃₃H₅₆O₆. Számított: 72,21% C és 10,29% H.

Talált: 72,16, 72,23% C és 10,42, 10,21% H.

A híg sósavas hidrolízisnél 0,2420 g glukozyd 0,1731 g aglukont adott; (1 mól hexose mellett) a számított érték: 0,1705 g. A cukorkomponens a rézszám és a forgatás szerint d-glukose. A phenylosazon olvadás- és keverékolvadás-pontja: 208^o (korr.). Az aglukon olvadás-pontja átkristályosítás után: 159^o (korr.). Keverékolvadás-pont sito-sterinnel 135—140^o (korr., nem éles).

Az aglukon forgatása kloroformban:

$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 1,27^\circ) : (4 \times 0,6357) = -49,9^\circ$.

5,040 mg anyag (110^o-on szárítva): 15,521 mg CO₂, 5,420 mg H₂O. — 4,735 mg anyag: 14,551 mg CO₂, 5,127 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O. Számított: 83,85% C és 12,00% H.

Talált: 83,99, 83,81% C és 12,03, 12,11% H.

Molekulasúly: 4,087 mg anyag 33,08 mg exaltonban: $\Delta = 6,6^\circ$, 6,5^o.

C₂₇H₄₆O. Számított: M = 386. Talált: M = 399, 405.

III. **Daucosterin.** 100 kg puhára főtt, kipréselt és 50—60^o-on szárított sárgarépat megőröltöm (2,5 kg) és összesen 13 liter alkohollal visszafolyó hűtőn kiforraltam. Az oldatból 1 heti állás alatt sok carotin válik le. A szüredék elszappanosítása homogén fázisban, methanolos kálival 2 nap alatt megy végbe. Az éterral elegyített oldatból, az alkohol kimosása közben kiválik a nyers daucosterin (1,8 g). Kevés pyridinben oldva, sok forró alkohol hozzáadására 1,06 g anyag kristályosodik ki, az anyalúg vizezése további 0,18 g-ot eredményezett.

Mikroszkóp alatt finom tűkből álló szövedéket látni; a kép, valamint az anyag oldódási viszonyai, színreakciói teljesen egyeznek a napraforgó sterolinjánál (l. II. c) közölt adatokkal. 295^o-nál barnul és 305^o-on felhabzás közben megolvad.

²¹ Ber. d. d. chem. Ges. 63, 1935 (1930).

Forgatás pyridinben:

$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 0,72^0) : (2 \times 0,736) = - 49,6^0$. (110⁰-on, vákuumban szárítva):

Elemzés: 5,500 mg anyag 14,597 mg CO₂, 5,118 mg H₂O. — 4,190 mg anyag: 11,134 mg CO₂, 3,958 mg H₂O.

C₃₅H₆₀O₆. Számított: 72,85⁰/o C és 10,49⁰/o H.

Talált: 72,38, 72,47⁰/o C és 10,41, 10,57⁰/o H.

Hidrolízis: Híg vizes, vagy alkoholos sósavval főzve, a kristályok fellazulnak és cukor válik szabaddá, az anyag pedig éterben oldhatóvá lesz. A cukor d-glukose, amit a forgatás, részszám és phenylosazon olvadáspontja (208⁰) bizonyít. Az oldatlanul visszamaradó aglukon (a kiindulási anyag 73—74⁰/o-a) 70⁰/o-os alkoholból kétszer átkristályosítva, 137—138⁰-on (korr.) olvad. Keverékolvadáspont sito-sterinnel: 138⁰.

Az aglukon forgatása kloroformban:

$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 1,38^0) : (4 \times 0,9489) = - 36,3^0$.

5,134 mg anyag (110⁰-on, vákuumban szárítva): 15,795 mg CO₂, 5,474 mg H₂O. — 5,235 mg anyag: 16,091 mg CO₂, 5,671 mg H₂O.

C₂₉H₅₀O. Számított: 83,97⁰/o C és 12,16⁰/o H.

Talált: 83,90, 83,83⁰/o C és 11,93, 12,12⁰/o H.

Molekulasúly: 5,293 mg anyag 40,72 mg exaltonban: $\Delta = 7,1^0$, 7,0⁰, 7,3⁰.

C₂₉H₅₀O. Számított: M = 414. Talált: M = 390, 396, 379.

Untersuchungen aus der Reihe der Sterine.

Die Isolierung des Phytosterins der Brennessel (*Urtica urens*) wird beschrieben und gezeigt, dass die Substanz identisch mit Sitosterin C₂₉H₅₀O und frei von Stigmasterin ist. Aus den Blütenblättern der Sonnenblume (*Helianthus annuus*) sind drei Sterine isoliert worden: einwertiges Sterin C₃₀H₅₂O; ferner Helisterin C₂₈H₄₄O₂ mit 2 Hydroxyl-Gruppen, endlich ein Sterolin C₃₅H₅₆O₆, welches bei der Hydrolyse 1 Mol d-Glucose und 1 Mol Phytosterin — als Aglucon — von der Formel C₂₇H₄₀O, lieferte. Es ergab sich aus der näheren Prüfung des Daucosterins, dass diese, von *H. v. Euler* und *E. Nordensön* (Zeitschr. f. physiol. Chem. 56, 223 [1908]) aus der Mohrrübe (*Daucus carota*) dargestellte Verbindung Sitosterin-d-glucosid C₃₅H₆₀O₆ ist. Vergl. die in deutscher Sprache veröffentlichten Aufsätze: Zeitschr. f. physiol. Chem. 183, 74 (1929); 192, 22 (1930); 238, 204 (1936).

P. Tuzson.

A karbonátkeménység meghatározása.*

Bitskei József-től.

Érk. 1937. II. 3.

A karbonátkeménység ma használatos módszerének kidolgozása a budapesti József Műegyetem egykori nagyhírű tanárának, *Wartha Vincének*¹ nevéhez fűződik. A kivétel az idők folyamán alig változott: 100 cm³ vizet 1—2 csepp metilnarancssal megfestve $\frac{1}{10}$ n sósavval titrálunk az első vöröses árnyalat mutatkozásáig; az elfogyott cm³-ek száma 2,8-el szorozva szolgáltatja a német fokban kifejezett karbonátkeménységet.

* A m. kir. Pázmány Péter Tud.-egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a szakosztálynak 1937. január 26-án tartott 287. ülésén,

¹ V. Wartha: Berichte 13, 1195 (1880).

A módszer gyors és egyszerű, csak az a kár, hogy igen sok esetben — különösen kis keménységű vizek esetében — kifogásolható a pontossága. A módszer pontosabbá tételének reményében ajánlották *Sydney A. Kay* és *Susan H. Newlands*² a forralás közben való titrálást és a metilvörös jelzőanyagul való alkalmazását.

Ha mindenképen ragaszkodunk a nagyobb pontosság eléréséhez úgy a pontatlanság okozóját, a szénsavat feltétlenül el kell távolítanunk a vízből. A szénsavnak a vízből — általában a hidrokarbonát-, illetőleg karbonátoldatokból — való eltávolítására igen alkalmasnak mutatkozott a bórsavval való bepárlás. A gyengébb bórsav u. i. kiűzi vegyületeiből az erősebb, de illékony szénsavat. Miután pedig a képződött borát, a lúgoságnak új hordozója metilvörös jelzése mellett $\frac{1}{10}$ n sósavval úgyszólván hiba nélkül titrálható, magától értetődőnek tűnik fel a pontosság növekedése.

Két feladatot kellett megoldani, ú. m. a feleslegben alkalmazott bórsav kedvező mennyiségét megválasztani és a keletkezett kalcium-és magnéziumborát feloldódásáról gondoskodni.

Az első feladat megoldása céljából metilvörös indikálása mellett bóraxoldatokat titráltam $\frac{1}{10}$ n sósavval különböző mennyiségű bórsav jelenlétében. Az idevágó adatok a következők:

$\frac{1}{10}$ n bóraxoldat cm ³	Az oldat deszt. vízzel hígított térfogata cm ³	Az adagolt krist. bórsav mennyisége g	Az átmeneti szín jelenlétében	
			leolvasott bűrettaállítás cm ³	a $\frac{1}{10}$ n só- savból elfo- gyott csep- pek száma
10	100	—	10,1	1
10	100	0,2	10,05—10,10	2
10	100	0,4	10,06—10,13	2
10	100	0,6	10,04—10,14	3
10	100	0,8	9,98—10,10	4
10	100	1,0	9,90—10,10	7

Fenti adatokból látható, hogy a bórsav zavaró hatása — bár jelentékenyen kisebb a szénsavénál — nagyobb töménységek esetében nem hagyható figyelmen kívül. Szerencsére a bórsavnak az átalakulás-hoz szükséges és tapasztalati úton kedvezőnek adódott mennyiségei nem nagyok, amint ez az alábbi összeállításból kitűnik:

A bikarbonát $\frac{1}{10}$ n oldatban kifejezett mennyisége cm ³	Az átalakuláshoz szük- séges kristályos bórsav kedvező mennyisége g
0— 5 között	0,2
5—10 „	0,4
10—15 „	0,6
15—20 „	0,8

² Sydney A. Kay and Susan H. Newlands; Journ. Soc. Chem. Ind. 35, 445—447. 29/4. Edinburg.

Tekintetbe véve, hogy az átalakulás megtörténte után a bórsav itt szereplő mennyiségeinek csak egy törtrésze tekinthető feleslegesnek, könnyű belátni, hogy az átcsapás elég éles lesz.

Ami pedig a második feladatot illeti, azt tapasztaltam, hogy a száraz maradék nemcsak oldhatatlanságával, hanem a porcelláncsésze falához való erős tapadásával is akadályt gördít a titrálás útjába. Mindkét akadályt egyszerre sikerült azonban elhárítanom azzal, hogy a vizsgálandó vízhez 1 g-nyi nátriumkloridot adagoltam. A munkamenet az előzőekből önként adódik.

Munkamenet. A savfogyasztás közelítő meghatározása céljából 100 cm³ vizet 1—2 csepp metilnarancs jelzése mellett $\frac{1}{10}$ n sósavval titrálunk. Az elfogyott cm³-ek számának figyelembevételével — amely ugyanannyi $\frac{1}{10}$ n bikarbonátoldatnak felel meg — az előbbi összeállításból kiválasztjuk az alkalmazandó kristályos bórsav kedvező mennyiségét. Most fehér porcelláncsészebe újabb 100 cm³ vizet mérünk és ehhez 1 g nátriumkloridot, meg az előbb kiválasztott kedvező mennyiségű kristályos bórsavat adagoljuk. A csészét ezután vízfürdőre helyezve, az elegyet bepároljuk. A maradéknak 80—100 cm³-nyi forró desztillált vízben való feloldása és az oldatnak 3—4 csepp metilvörös-sel való megfestése után — a folyadékot üvegbottal állandóan kevergetve — $\frac{1}{10}$ n sósavval titráljuk a rózsaszín eléréséig.

E módszer pontosságának megítélésére szolgálnak az alábbi adatok:

A vizsgált víz megjelölése	A közeli- tő $\frac{1}{10}$ n savfo- gyasztás cm ³	Az adagolt		A $\frac{1}{10}$ n sósav el- fogyott mennyi- sége cm ³	Karbonát- kemény- ség német fok	Eltérés a közép- értéktől német fok
		krist. bórsav	nátrium- klorid			
		mennyisége g				
Pilisszentiváni kútvíz	3,4	0,2	1	3,14	8,79	−0,06
		0,2	1	3,16	8,85	±0,00
		0,2	1	3,18	8,90	+0,05
Középérték: 8,85						
Piliscsabai kútvíz	8,3	0,4	1	8,06	22,57	±0,00
		0,4	1	8,07	22,60	+0,03
		0,4	1	8,05	22,54	−0,03
Középérték: 22,57						
Solymári kútvíz	7,6	0,4	1	7,45	20,86	−0,06
		0,4	1	7,49	20,97	+0,05
		0,4	1	7,48	20,94	+0,02
Középérték: 20,92						

A középértékektől való átlagos eltérés a fenti adatokból kerekén ±0,03 német foknak adódik.

A $\frac{1}{10}$ n sósavat célszerűen káliumbikarbonáttal a következő módon állíthatjuk be: Vegytiszta káliumbikarbonátból pontosan lemérünk

1 g-nyi mennyiséget és ezt 100 cm³-es mérőlombikban feloldjuk, majd az oldatot jelig hígítjuk. Ez oldatból 10—20 cm³-nyi mennyiséget mérünk 14 cm átmérőjű fehér porcelláncsészébe és hozzáadjuk a szükséges mennyiségű kristályos bórsavat. Az elegyet 5—10 cm³-nyi desztillált vízzel való körülöblítés után vízfürdőn bepároljuk. A maradékot 80—100 cm³-nyi forró desztillált vízben oldjuk és metilvörös jelzése mellett ugyanúgy titráljuk, mint fentebb a karbonátkeménység meghatározásánál.

A káliumbikarbonátnak, mint alapanyagának e módszer szerint való használható voltát az alábbi adatok igazolják:

A káliumbikarbonát mennyisége		A kristályos bórsav alkalmazott mennyisége g	¹ / ₁₀ n sósav elfogyott mennyisége g
mg	¹ / ₁₀ n oldat cm ³		
50	5	0,2	5,00
100	10	0,4	10,00
150	15	0,6	14,95
200	20	0,8	19,95

Megjegyzendő végül, hogy e módszer tetemesen megrövidíthető azáltal, hogy a vizsgálandó vizet a megfelelő mennyiségű kristályos bórsav hozzáadása után 5 percig forraljuk a mintegy 1 órát igénylő bepárlás helyett. Ez azonban természetesen csakis a pontosság rovására történhet.

Bestimmung der Carbonat-Härte der Wassers.

Es wurde auf Grund der Fähigkeit der Borsäure, Hydrocarbonate zu zersetzen, eine Bestimmungsmethode der Carbonathärte ausgearbeitet. Siehe auch Zeitschr. f. anal. Chemie, 108, 18.

Adatok a cukor meghatározásához.*

Bitskei József-től.

Érk. 1937. II. 3.

Rövid idővel ezelőtt olyan cukormeghatározási módszert ismer tettem,¹ mely a lúgos rézszulfát redukálásán alapszik és röviden — a forralás egyenletessé tétele céljából — apró márványdarabkák alkalmazásával, meg a kivállott kuprooxid jodometriás meghatározásával jellemezhető.

Abban az esetben, ha a kuprooxidot oxidimetriásan óhajtjuk meghatározni, a keresett cukortartalomhoz a következő úton juthatunk:

A 300 cm³-es Erlenmeyer-lombikba mért cukoroldathoz 10 cm³ „A” oldatot² csurgatunk és desztillált vízzel 40 cm³-re hígítjuk. Az

* A m. kir. Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a szakosztálynak 1937. évi január hó 26-án tartott 287. ülésén.

¹ Magy. Chem. Folyóirat, XLII. 118.

² 69,28 g rézszulfát 1 literben.

elegyet most 5—10 magnezitdarabka³ és 10 cm³ „B” oldat⁴ hozzáadása után felmelegítjük (3 perc), illetőleg forraljuk (2 perc). Ezután a lombikot vízzel lehűtjük és ferdén állítjuk a csapadék leüleptítése céljából. A leülepedett csapadékot és folyadékot egymástól a szokásos módon, az ú. n. Allihn-cső igénybevételével választjuk el, miközben a magnezitdarabkák a csapadék nagyobb része mellett a lombikban maradnak. A csapadéknak 1—2-szeri dekantáció útján történt tisztítása után 40 cm³ ferriszulfátot⁵ öntünk az Allihn-csővön keresztül a lombikba. A lombikot most az élénk gázfejlődés eléréséig enyhén felmelegítjük. Rövid idő múlva (1—2 perc) lehűtjük az oldatot és $\frac{1}{10}$ n káliumpermanganátoldattal szürkésibolya átmeneti színig titráljuk.

Tapasztalataim szerint ilyen módon éles átmenetet kapunk. Ez összhangzásban van Lenk⁶ kísérleteivel, aki hasonló célból a magnézium-sulfát alkalmazását javasolta.

A $\frac{1}{10}$ n káliumpermanganátoldat elfogyott mennyiségének megfelelő cukortartalom a Schoorl-féle táblázatból adódik leolvasás, ill. interpoláció útján. Néhány idevágó adat a következő táblázatban van összefoglalva:

A d-glükóz meghatározása.

A $\frac{1}{10}$ n káliumpermanganátoldat elfogyott mennyisége cm ³	A cukor mennyisége		Eltérés mg
	talált mg	számított mg	
3,50	11,—	9,9	+ 1,1
6,10	19,5	19,8	— 0,3
9,60	30,9	29,7	+ 1,2
12,58	40,9	39,6	+ 1,3
14,74	48,5	49,5	— 1,0
17,57	58,3	59,4	— 1,1
20,35	68,2	69,3	— 1,1
23,25	79,5	79,2	+ 0,3

Ámbár a magnezitdarabkák alkalmazása abban az esetben is hasznos szolgálatokat tehet, amikor a rézmeghatározás jodometriás úton történik, az előbb említett okoknál fogva mégis különösen ama módszereknél — mint pl. a Bertrand-féle — látszik előnyösnek, melyek a kuprooxid oxidimetriás meghatározásával kapcsolatosak.

Zur Bestimmung des Zuckers.

Bei den Methoden, die auf Grund der Kupferreduktion in alkalischer Lösung aufgebaut worden sind, können — zwecks Regelung des Siedens — Magnesitstückchen (Magnesit pro anal.) vorteilhaft verwendet werden. Im Falle, wenn die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bestimmt wird, erreicht man sogar noch einen scharfen Endpunkt, wenn eine lebhaftere Kohlendioxidentwicklung (1—2 min.) vor der Titration durch Erwärmen der Mischung von Eisensulfat-Schwefelsäure, Kupferoxydul und Magnesitstückchen hervorgerufen wird. Diese Erfahrung steht im Einklange mit den Resultaten von Lenk. (Ztschr. f. angew. Chem. **30**, 45.)

J. Bitskei.

³ Magnesit gran. pro anal.

⁴ 346 g seignett-só és 100 g nátriumhidroxid 1 literben.

⁵ 50 g ferriszulfát és 200 cm³ kénsav 1 literben.

⁶ Ztschr. f. angew. Ch. **30**, 45.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat chemiai szakosztályának 1936. évi október hó 27-én, november hó 24-én, december hó 15-én, 1937. évi január hó 26-án, február hó 23-án, március hó 30-án és április hó 27-én tartott 284., 285., 286., 287., 288., 289. és 290. üléséről.

284. ülés. *Zemplén Géza* elnök az ülés megnyitása után kegyeletes szavakkal emlékezett meg szakosztályunk tiszteleti elnökének *nagyilosvai dr. Ilosvay Lajosnak* elhunytáról. Bejelentette, hogy Ilosvay emlékének majdan egy külön ülésen fogunk hódolni, mert az ő érdemei a szakosztály alapítása és irányítása körül felmérhetetlenek. A megjelentek az elnöki bejelentéseket az elhunyt iránti tiszteletük jeléül állva hallgatták meg.

A napirend szerint azután *Mauthner Nándor* „Egy új pyrogallolaldehid szintézise” és „Vizsgálatok a tetroxibenzolokról” c. előadásokat tartotta meg, utána *Sándor Zoltán* tartott előadást „A benzoésav és származékai mint konserválószerek” címmel. Többek felszólalása után az ülés véget ért.

285. ülés. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte a megjelenteket, köztük a m. kir. Dohányjüvedék központi igazgatóját *dr. Fattinger Sándor* min. osztályfőnök urat, azután felkérte *Gärtner Károly* tagtársát „A dohányok chemiai összetételének változása természetes és mesterséges fermentálás alatt” c. előadásának megtartására. Utána *Gerecs Árpád* „A rhodánsav hatása szőlőcukorra” címmel tartott előadást. *Hoffmann Sándor*, *Földi Zoltán* és *Plank Jenő* hozzászólása után az elnök bejelentette, hogy a legközelebbi ülés december hó 15-én lesz és az ülést bezárta.

286. ülés. Az ülés megnyitása után *Polster Alfréd* „A színes fényképezés különös tekintettel a Kódachrom eljárásra” címmel tartott előadást, melyben a természetes színekben pompázó fényképeknek előállítására való törekvések ismertetése után a legújabb eljárásról beszélt. Utána egy színes keskenyfilmet vetített az elmondottak igazolására. Hozzászóltak *Plank Jenő*, *Putnoky László*, *Zemplén Géza* és *Földi Zoltán*. Az előadó viszontválaszai után az ülés véget ért.

287. ülés. *Zemplén Géza* elnök megnyitotta az ülést és bejelentette, hogy *Hoffmann Sándor* megbetegedése miatt a mai ülésre hirdetett előadása elmarad. Ezután *Bitskei József* tartotta meg két előadását „Adatok a cukor meghatározásához” és „A karbonátkeménység meghatározása” címmel. Az első előadáshoz *Zemplén Géza* tett megjegyzéseket. Több tárgy nem lévén, elnök az ülést bezárta.

288. ülés. Ezen az ülésen tartotta meg *Hoffmann Sándor* előadását „A digitális glükozidák kémijáról”, mely az előző ülésen betegsége miatt elmaradt. A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadás után *Salamon András*, *Zemplén Géza* és *Plank Jenő* intéztek az előadóhoz kérdéseket, aki a kívánt felvilágosításokat megadta. Ezzel az ülés véget ért.

289. ülés. Az ülést *Zemplén Géza* nyitotta meg és azután két előadásban „A neolinarinról, a *Linaria vulgaris* új glükozidjáról” és „A lusitanicosidnak a *Cerasus lusitanica* glükozidjának szerkezete és szintézise” címmel beszámolt kutatómunkájának legújabb eredményeiről. *Földi Zoltán* és *Varga László* néhány kérdése és az előadó válasza után az ülés véget ért.

290. ülés. Az ülés megnyitása után *Weisz Rezső* tartott előadást „A női sexuális hormonokról”. A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadáshoz nem szólt senki, mert az előadó a tárgyhöz tartozó minden részletet megvilágított. Az előadónak *Zemplén Géza* elnök köszönte meg az érdekes előadást és az ülést bezárta.

Könyvismertetés.

Die chromatographische Adsorptionsmethode. Írta: *Dr. Zechmeister László* és *v. Cholnoky László*. Kiadó: Springer, Wien, 1937. XI + 231 oldal; ára RM. 14,40. — A kromatográfia csak néhány éve vált általánosan ismertté, de máris nélkülözhetetlen segédeszköz a szerves kémiai kutatólaboratóriumban, sőt várható, hogy rövidesen az iparban is értékesíthető eljárásá fejlődik. Ezért nagyon örvendetes, hogy erről az érdekes és értékes módszerről összefoglaló ismertetés jelent meg, még hozzá magyar szerzőktől. A kromatográfia alapjainak ismertetése után a szerzők részletesen leírják a gyakorlati kivitel minden részletét, amin

meglátszik, hogy e téren rengeteg tapasztalattal rendelkeznek. Ezután kromatográfia eddigi sikereiről találunk részletes előadásokat, sőt nemcsak elvégzett kísérletekről, hanem újabb alkalmazási lehetőségekre is mutatnak rá a szerzők. Nagyon érdekes a könyvnek az a fejezete, mely a kromatogramm és az adszorbeált vegyületek közötti összefüggést tárgyalja.

Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Írta: *Ernst v. Angerer*. Kiadó: Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1936. 201 oldal. III. kiadás. Ára RM. 9,80. — Egy bonyolult kémia kísérlet sokszor apró hibák miatt marad eredménytelen és sikerülhetett volna, ha a kísérletező a hiba gyors kiküszöbölésének módját ismerte volna. Az ilyen gyakorlati fogásokhoz nyújt útmutatást a szerző, amikor könyvében leírja mit kell tenni ha pl. a vákuum nem tart, egy forrasztás kienged, milyen ragasztóanyagokat lehet használni stb. Aki a kis könyvet figyelmesen átlapozza sok ügyes utasítást talál, sokszor ismert de elfelejtett jó tanácsokat. Szerzőnek érdeme, hogy az irodalomban mindenféle zét-szórt adatokat nemcsak összeszedte és leírta, hanem saját tapasztalataival kiegészítve írta le. A modern kísérletezésnél nélkülözhetetlen eljárások és készülékek u. m. légritkított térben való munka, szelepek, termoelemek, fényképezés, szűrők stb. stb. mind fellelhetők és ezek mellett a beszerzési források és hozzávetőleges árak is fel vannak tüntetve. Az első kiadást a szerző főként kezdő kísérletezőknek szánta, de a gondosan átdolgozott III. kiadásban már a kísérletezésben tapasztalt egyén is sok értékes tanácsot talál.

Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. Ein Taschenbuch für chemische Laboratorien und chemisch-technische Betriebe. Írta: *Dr. P. Wulff*. Kiadó: Müller & Steinicke, München, 1936. 238 oldal; ára RM. 7,80. — Az utóbbi években mind gyakrabban alkalmaznak kémiai elemzési módszerek helyett fizikai módszereket. Ennek oka az, hogy a fizikai eljárások sokszor kényelmesebbek, egyszerűbbek, gyorsabbak mint a kémiai analitikai eljárások, de részben az is, hogy kevesebb kémiai szaktudással is elérhetők így a kívánt eredmények. A szerző munkája a fizikai „elemzési“ módszerek ismertetésével ezeknek elterjedését akarja szolgálni. A befejező fejezetekben általános áttekintést nyújt a fizikai vizsgálati módszerek alkalmazási lehetőségeiről, kiemelve az előnyöket és hátrányokat, az elérhető pontosságot stb. A mérési eredmények rajzos ábrázolásának és az eredményeknek ily módon való megállapításának módjai és nomogramok tárgyalása után foglalkozik azokkal az anyagi sajátságokkal ill. ezeken alapuló fizikai mérőmódszerekkel, melyek a kémiai elemzést helyettesítik. Foglalkozik a sűrűség, viszkozitás, optikai forgatóképesség, vezetőképesség, dielektromos állandó stb. mérésével, ezeknek megvilágítására jól áttekinthető ábrákat közöl és a részletek iránt érdeklődő számára megfelelő irodalmi utalások sem hiányzanak. Végül felsorolja azon anyagokat, melyek a tárgyalt fizikai módszerekkel „elemmezhetők.“

Chemische Analyse mit dem Polarographen. Írta: *Dr. H. Hohn*. Kiadó: Springer, Berlin, 1937. 102 oldal. Ára: RM. 7,50. — A polarograffal való elemzés, melynek alapjait Heyrovský vetette meg, az utóbbi időben tetemes fejlődést mutat. Az erre vonatkozó irodalom már nagyon tekintélyes és a most megjelent munka az első, mely erről az érdekes módszerről összefoglaló képet ad. A módszer elvének rövid ismertetése után a szerző nagy hozzáértéssel írja le a méréshez szükséges apparaturát, kapcsolási módját, azután az elemzési módszert írja le részletesen. A példák egész sora egészíti ki a munkát.

Helyreigazítás.

A XLVII. (1936.) évf.-ban a 191. lapon „Bokspütit“ a „Brandöosit“ elé helyező, a 193. lapon a „Mangualdit“ képlete helyesen $3[(Mn, Fe)(Ca, Mg)O \cdot P_2O_5]$.

Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönb 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 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 rendez 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.

404

A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1937. MÁJUS—SZEPTEMBER

XLIII. ÉVFOLYAM. 5—9. FÜZET

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

1937

TARTALOM.

	Oldal
<i>W. Świątoslawski</i> : Lassú átalakulások kaloriméteres vizsgálata	61
<i>v. Cholnoky László</i> : Lycopin, lycoxanthin, lycophyll	69
<i>Goll György</i> : Eljárás a dielektromos állandó gyakorlati meghatározására	79
<i>Zombory László</i> : Mikro-arany meghatározások aranyötvszövetekből	101
— Mikro-Goldbestimmungen in Goldlegierungen	103
<i>Dr. Hampel László</i> : Összetett testek disszociációja	103
— Die Dissoziation der zusammengesetzten Körper	113
<i>Dr. Brummer Ernő</i> : Műipari kémiai technológia	113
— Die chemische Technologie der Kunstgewerbe	117
<i>Dr. Urmánczy Antal</i> : Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. I.	117
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten. I.	124
<i>Polster Alfréd</i> : Színes fényképezés, különös tekintettel a Kodachrom eljárásra	124
<i>Urmánczy Antal</i> : Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. II.	129
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten. II.	135
Achema VIII.	136
Jelentés a szakosztály gyárlátogatásáról (a 291. ülés helyett)	136

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIII. KÖTET.

1937. MÁJUS—SZEPTEMBER

5—10. FÜZET.

Lassú átalakulások kaloriméteres vizsgálata.*

W. Świątoslawski-tól.

Hosszú idő alatt végbemenő kémiai-fizikai átalakulások közben felszabaduló hőmennyiségek megmérésének szükségessége arra készítette a kutatókat, hogy új, pontos módszereket dolgozzanak ki. A XIX. században végzett klasszikus kutatások csaknem kizárólag a gyors lefolyású reakciók mérésére irányultak. Amikor mégis hosszabb idő alatt felszabaduló hőmennyiséget mértek, a pontosság tetemesen csökkent és az eredmények nem voltak kielégítőek, hacsak a felszabadult hő nem volt nagyon jelentékeny.

A természettudományok fejlődésével kívánatos volt olyan módszerek kidolgozása, melyek nemcsak élő szervezetekben hosszú idő alatt, vagy állandóan lejátszódó folyamatok alatt felszabaduló hőmennyiségek mérésére alkalmasak, hanem olyan átalakulások vizsgálatát is lehetővé tették, melyeknél az időegységben felszabaduló hő minimális. Elegendő utalnom a rádióaktív átalakulásokra, melyeknél egy gramm anyagból óránként százszázalék kalória nagyságrendű hő szabadul fel, a buza csírázása vagy a növények fejlődése közben felszabaduló kis hőmennyiségekre stb. A technika is a problémák egész tömegét ismeri, melyeknek megoldását új mérési módszerektől várja. Ilyen kérdés pl. a cement kötésénél felszabaduló csekély hő, mely azonban nagy cementtömegek alkalmazásánál a hatalmas betontömbök jelentékeny melegedését idézi elő és így a beton térfogat vagy alakváltozását okozhatja. Ennek megismerésére is olyan kaloriméteres módszer szükséges, mellyel nagyon csekély hőmennyiségek mérése lehetséges, mert a beton technológiája szempontjából ez nagyon fontos kérdés.

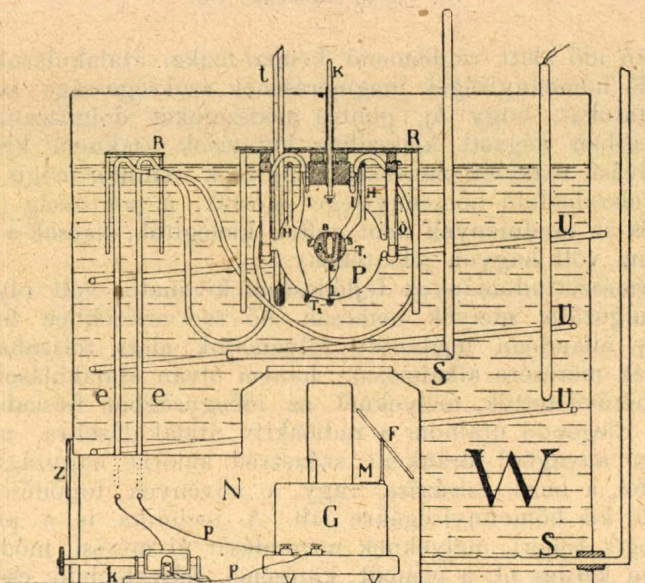
E helyen csak azokról a módszerekről kívánok megemlékezni, melyeket a varsói műegyetem kémiai-fizikai intézetében munkatársaimmal kidolgoztam, anélkül, hogy más kutatók hasonló módszereivel összehasonlítanám.

Az első módszer, melyet rádióaktív-anyagok vizsgálatánál, folyadékok párolgási hőjének és cementkötésénél felszabaduló hő mérésére alkalmaztunk az adiabatikus mikrokaloriméteres módszer. A „mikro” jelző itt nem a kaloriméter méreteire értendő, hanem a mért

* A lengyel vallás- és közoktatásügyi miniszter úr öngagyelműtségének, a József-Nádor-Műegyetemen, díszdoktorrá avatását megelőzően (1937. évi jún. 3.-án) tartott francianyelvű előadásának kivonata. (Ford. Szerk.)

hőmennyiségre, mely időegységenként és g anyagmennyiségre 10^{-4} – 10^{-5} cal. nagyságrendű volt.

Az 1. ábra a jelenleg használt készülékek egyikét mutatja. A mikrokaloriméter üvegből vagy rézből készült A gömbje három selyemszállal van központosan felfüggesztve és tartalmazza a vizsgálandó anyagot, pl. rádioaktív anyagból ismert mennyiséget. A W tartály több, különböző rendeltetésű csővel van felszerelve. A dugóval elzárt nagy cső a mikrokaloriméter emelésére és süllyesztésére szolgál. Három kisebb csövön az anyag rögzítésére szolgáló három selyemszál halad keresztül. Az N térben van a G galvanométer és k kommutátor elhelyezve, melyhez termoelem sarkai kapcsolódnak. A T_1 elem egyik forrasztási helye az A mikrokaloriméter tömör részé-



1. ábra.

ben, a másik a P üvegedény falához forrasztott kicsiny T_2 kémcsőben van elhelyezve. A W edényben levő víz hevíthető vagy hűthető és az egyenletes hőmérséklet elérését keverő biztosítja. A víztartóban egy kaloriméter hőmérő van elhelyezve.

A mérés megkezdése előtt természetesen a hőmérséklet teljes kiegyenlítése szükséges. Ha a víztartály hőmérséklete a mikrokaloriméterével nem azonos a galvanométer kitér nyugalmi helyzetéből. A hőmérséklet kiegyenlítése végett a víztartó vizét addig kell melegíteni vagy hűteni, mígnem a galvanométer mutatója 0-ra áll be. Amikor az bekövetkezik az egész berendezés hőmérséklete egyenlő és a mérés megkezdhető. A most leolvasott hőmérséklet a kezdeti hőmérséklet. A vizsgált anyag hőtermelése folytán a galvanométer mutatója megint kitér, ezért a vizet állandóan és oly mértékben kell melegíteni, mint amilyen mértékben a mikrokaloriméterben elhelyezett vizs-

gált anyag hőt termel. Ha tehát a tartály vizét mindig annyira melegítjük, hogy a galvanométer ne mutasson kitérést, vagyis az egész készülékben azonos a hőmérséklet, akkor nem kell már mást tenni, mint időnkint feljegyezni a hőmérőn leolvasott hőmérsékletet, hogy evvel a kaloriméter hőmérsékletének növekedését megismerjük. Ha pl. Δt a hőmérséklet növekedés egy óra alatt és K a kaloriméter vízértéke, akkor a vizsgált anyag hőtermelése

$$\Delta Q_0 = K \cdot \Delta t \text{ cal/óra}$$

Az alábbi táblázatban egy mérés adatai láthatók.

Idő	hőmérséklet	Galvanométer kiérés
11,20	18,345 ⁰	0·0
11,50	18,371 ⁰	+0·2
12,15	18,414 ⁰	-0·1
12,20	18,422 ⁰	-0·2
12,40	18,443 ⁰	0·0
12,55	18,465 ⁰	+0·2
1,20	18,497 ⁰	0·0

$$\Delta t = \frac{0\cdot152}{2} = 0\cdot076/\text{óra} \quad K = 6\cdot41$$

$$\Delta Q = 6\cdot41 \cdot 0\cdot076 = 0\cdot487 \text{ cal/óra}$$

Ahhoz, hogy az adiabatikus mikrokaloriméterrel a lehető legkedvezőbb mérési eredményeket elérhessük, a kísérleti berendezést olyan teremben kell felállítani, melynek hőmérséklete $\pm 0\cdot1$ vagy $\pm 0\cdot05^0$ -ra állandó. Ezt az állandó hőmérsékletet úgy értük el, hogy a teremben hosszú, kapillárisban végződő csőben higany volt elhelyezve, ez pedig egy elektromos fűtőtesttel összekapcsolva, mely a hőmérséklet ingadozásakor önműködően be- és ki-kapcsolódott.

Az első itt leírt típusú kalorimétert 1927-ben munkatársammal *Dorabialska* kisasszonnyal állítottam össze és az csak lényegtelen részletekben különbözik a jelenleg is használatban levőtől (1. ábra).

A kísérletek azt igazolták, hogy ilymódon mérhető az adszorpcióshő, folyadékok és szilárd testek párolgási- és fajhője, rádióaktív elemek sugárzási hője stb.

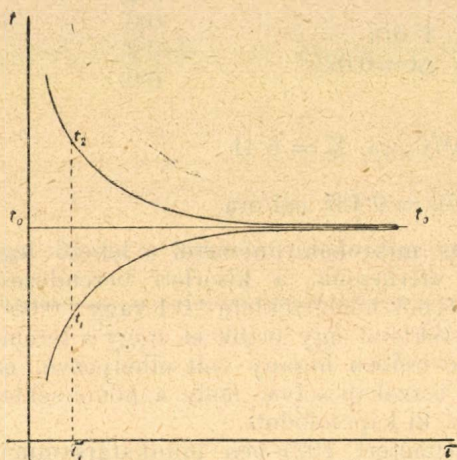
Az adiabatikus mikrokaloriméternek nagyon érdekes alkalmazhatósága mutatkozott a rádióaktív anyagokkal kapcsolatban. A mérések egyrészét Varsóban, de nagyobb részét a párisi Rádium Intézetben végezték munkatársaim *I. Zlotowski* és *Dorabialska* kisasszony, akik bebizonyították, hogy a készülékkel az α , β és γ sugárzással termelt meleg kellő pontossággal mérhető. Ugyanannak *I. Zlotowski* pontosan meghatározta a párisi intézetben őrzött rádium-etalonból kisugárzott hőt. Ezekhez a mérésekhez egy sorozat növekvő átmérőjű ólomgömböt alkalmazott a sugárzó anyag elhelyezésére. Ezt a berendezést azután vele annyira tökéletesítettem, hogy a γ -sugárzás termelte hőt külön is megmérhettük. A sugárzó anyagot kis hűtőben helyeztük el, mely több koncentrikusan elhelyezett csőből állt és ezeken keresztül állandó sebességgel víz áramlott. A víz felvette az

α és β sugárzás hőjét és részben a γ sugárzási hőjét is, de utóbbinak legnagyobb részét az az ólomhenger vette fel, mely a sugárzó anyagot körülfogta.

Zlotowski mérési eredményei szerint

az α és β sugárzás energiája	130.5 cal/g Ra pro óra
a γ sugárzás energiája	9.1 " " "
összes sugárzási energia	139.6 cal/g Ra pro óra $\pm 0.2\%$

Nagy haladást jelentett a kaloriméteres kutatásokban, mikor az adiabatikus mérések helyett az izotermás módszert alkalmaztam a hosszú idő alatt végbemenő folyamatok vizsgálatára. Ugyanezzel a készülékkel a mérőmódszert úgy módosítottam, hogy a $\pm 0.001^\circ$ -ra állandó hőmérsékletű termosztátban elhelyezett tömb lehülési ill. felmelegedési görbéjét tettem tanulmány tárgyává. Ehhez elsősorban szükséges



2 ábra.

volt a termosztát állandó hőmérsékletét biztosítani, amit termoregulátorral és hozzákapcsolt relével önműködő szabályozással elértem. Ha már most egy B tömböt felmelegítünk t_2 hőmérsékletre is ezt elhelyezzük a t_0 hőmérsékletű termosztátban, akkor B elveszti melegét, átadva azt a termosztátnak, mely, míg a tömb lehül t_1 -ra, felmelegszik. Két eset lehetséges: 1. ha a tömb termikus szempontból passzív, tehát nem megy benne végbe oly energia-átalakulás, mely hő forrása lehetne, 2. a tömb nem passzív termikus szempontból, következésképpen

a benne végbemenő átalakulásból származó hőt leadja.

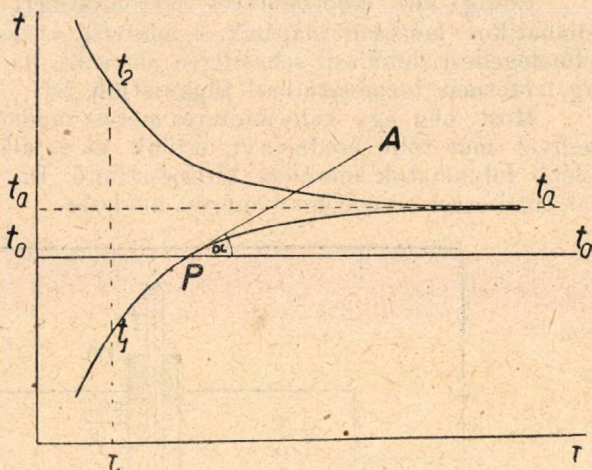
Egy termikus szempontból passzív anyag melegedési és lehülési görbéi egymással szimmetrikusak és aszimptotikusan közelednek a t_0 t_0 egyeneshez. (2. ábra.) Ez azt jelenti, hogy a B tömb bizonyos idő múlva gyakorlatilag a termosztát t_0 hőmérsékletére hűl le. Ha azonban az anyag termikus szempontból aktív, akkor a hőmérsékleti egyensúly beáll, amikor a tömb hőmérséklete t_a és $\Delta t = t_a - t_0$, tehát magasabb mint a termosztát hőmérséklete. (3. ábra.) Az egyensúly pillanatában

$$\frac{dt}{d\tau} = B \cdot (t_a - t_0) = B \cdot \Delta t = tg a = a$$

hol a jelenti a hőfokok számát, melyre a B tömb az időegységben melegszik (hűl), feltéve, hogy a jelenség adiabatikus. Az egyenletben B a tömb lehülési állandója, mely természetesen méreteiből és a kezdeti hőmérséklettől függ. Ha ismerjük a görbe alakját t_2 -től t_a -ig

vagy t_1 -től t_a -ig, akkor az összes szükséges adatokat (B , Δt , és a) és így a vizsgált anyag óránkénti termikus hatását kiszámíthatjuk.

A tapasztalatok azt mutatták, hogy a t_1 t_a görbe metszéspontja a t_0 , t_0 tengellyel különös figyelmet érdemlő pont, mert tga közvetlenül megadja a vizsgált anyag önkéntes melegedésének értékét adiabatikusan lefolyó jelenség esetén. Másrészt a $t = t_a - t_0$ érték fontos és végül a B felmelegedési (lehülési) állandója jellemzi az egész rendszert. Ezt kísérlettel úgy határozzuk meg, hogy mérjük azt az időt, mely alatt a tömb felmelegszik (lehűl) a $t_1 - t_0$ vagy $t_2 - t_0$ különbség felére. Kísérleti adatok szerint tömör tömb vizsgálata esetén az eredmények nagyon pontosak.



3. ábra.

Eddig a következő méréseket végeztük ezzel a módszerrel: 1. ha a vizsgált anyag termikus szempontból passzív, 2. rádióaktív ásványok pl. uránszurokére által termelt hő, 3. ötvözetek pl. dur-aluminium öregedését (Czochralski munkatársammal), 4. vizsgáltuk (Keffler munkatársammal) azokat a hőjelenségeket, melyek egy horgokra felfüggesztett ólomtömb mechanikai alakváltozását kísérik. Mindezen méréseknél 10^{-4} — 10^{-5} gcal/g és óra nagyságrendű hőmennyiségeket mértünk.

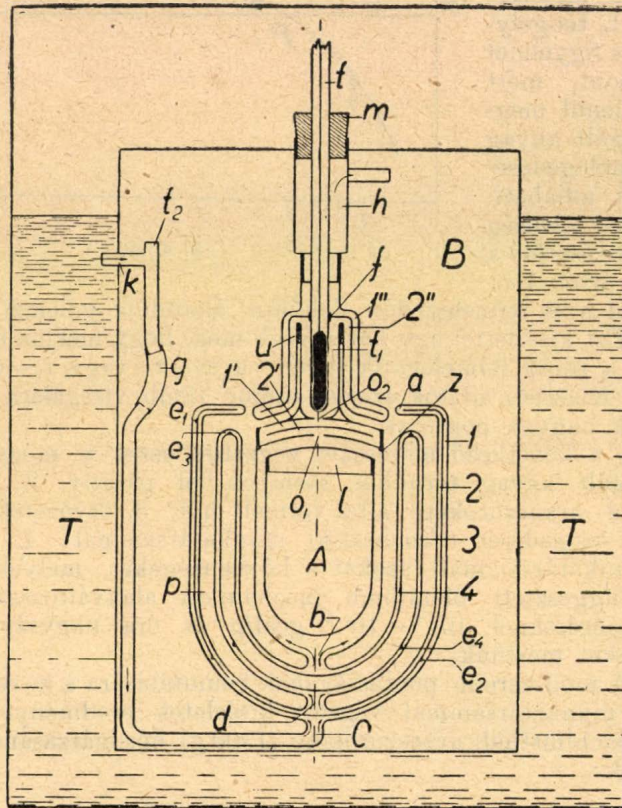
Mérési módszereim pontosságának bemutatására a következőkben *Salcewicz* munkatársammal végzett kísérletek eredményeit közlöm, melyeket joachimsthali uránszurokére (1900 g) hőszugárzásának mérésekor kaptunk:

1. adiabatikus mérés $a = 0.00207$ fok/óra $\pm 10\%$
2. a lehülési és felmelegedési görbék kiértékeléséből . . . $a = 0.00207$ fok/óra $\pm 4\%$
3. a görbe és t_0 , t_0 egyenes metszéspontján tga -ból. . . $a = 0.00210$ fok/óra $\pm 2.5\%$
4. Δt közvetlen megállapításából $a = 0.00207$ fok/óra $\pm 3\%$

Megállapítottuk méréseinkből azt is, hogy régi vagy nem régen gyártott puskapor zárt térben eltartva termikusan teljesen passzív. Ez a passzivitás azonban azonnal megszűnik, ha levegő jut hozzá. Ha előzetesen huzamos ideig volt melegítve a lőpor, akkor jelentékeny hőhatást lehet észlelni, mely idővel fokozódik és az anyag gyors elbomlását jelzi.

Eddig két kaloriméteres mérőmódszert ismertettem: az első adiabatikus mérésen alapszik, a második a vizsgált anyag önkéntes felmelegedési (lehűlési) sebességén alapszik, ha az anyagot gyakorlatilag izotermás termostátban függesztjük fel.

Most még egy kaloriméteres mérési módszert kívánok ismertetni, mellyel már több eredményt értünk el és alkalmazása a legkülönbözőbb folyamatok mérésére kiterjeszhető. Ez az átömlési labirintus-kaloriméterrel elvégezhető mérési módszer.

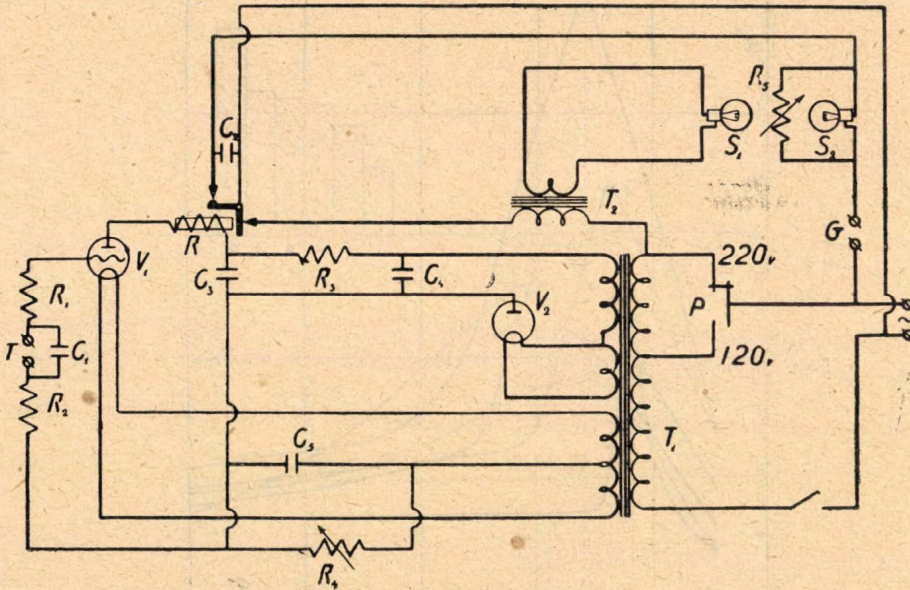


4. ábra.

Ennél a módszernél a kaloriméteren keresztül víz, levegő vagy más gázáramot vezetünk állandó sebességgel, mely a kaloriméter közepében elhelyezett anyagtól termelt hőt felveszi és elvezeti. Hogy hővesztés elkerülhető legyen a folyadék vagy gázáram körüljárja a hősugárzó anyagot és a hőmérés helyét, mely hasonló szerkezetű labirintus-rendszerrel van körülvéve. Ezzel a módszerrel legutóbb a cement kötésekor felszabaduló meleget mértük.

A kaloriméter (4. ábra) középső tere A, melybe a vizsgálandó anyag helyezendő, *l* fedővel van lezárva és alulról felfelé irányuló vízáram közvetlenül hűti. A víz az alsó *b* nyílásra lép be és a kes-

keny o_1 nyíláson ömlik ki a kaloriméter alsó edényéből, miután az 1, 2, 3 és 4-el jelölt, szűk, koncentrikusan elhelyezett edények alkotta csatornákon áthaladt. A csatornákat p légpárnák választják el egymástól. A T termosztátból érkező víz, az A tér körülöblítése után elhagyja az ú. n. belső labirintust és átfolyik a második labirintus-rendszeren, a felső részen. Ez úgy van kiképezve, hogy az alsó résznek z peremére támaszkodva és piceinnel vagy más anyaggal rögzítve, az alsó részt teljesen lezárja. Az alsó rész belső labirintusát átjáró víz a felső labirintusba o_1 nyíláson ömlik be, majd $2'$, $1'$ csatornát elhagyja a szűk o_2 nyíláson is körülöblíti a t_1 hőmérőt. Ha termoelementet használunk, annak forrasztási helyét t_1 -nél, végét t_2 -nél helyez-



5. ábra.

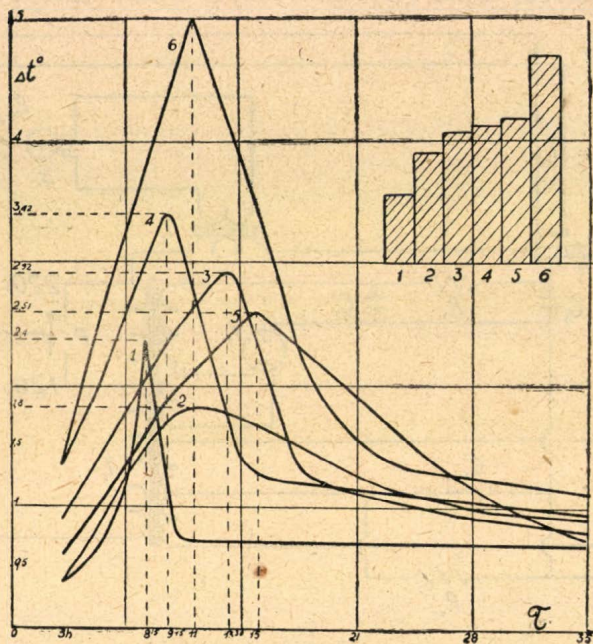
zük el. Hogy végül a felmelegedett víz t_1 helyen, ahol a mérés történik ne hűljön le, még két csatornán ($2''$ $1''$) halad keresztül, áthatol h közön és a kiömlő víz mennyiségét ott egy készülék méri. A kalorimétert egy 1100 liter vizet befogadó termosztátban helyeztük el, melyet 3 gyorsan forgó keverő tartott élénk mozgásban. A termosztát hőmérsékletének pontos betartásához többágú, toluóllal és higanyal töltött termoregulátort használtunk, mely elektroncső-relé segítségével (5. ábra) elektromos fűtőtestet működtet. A termoregulátor a relé V_1 lámpája rácsának áramkörébe a T polusokon kapcsolódik. A toluól összehúzóda következtében megszakított áramkör a rácsfeszültséget változtatja, ami viszont az anódáram intenzitásváltozását vonja maga után. Az anódáramnak ezek az aránylag csekély változásai elegendők ahhoz, hogy a relét és ezzel az elektromos fűtést működésbe hozzák. A termoregulátor ilyen kiképzésével a tű és higanyfelület között áthaladó áram 0.002 mA-re csökken és így lehetséges

volt a termosztát hőmérsékletét napokon keresztül 0.001° pontossággal megtartani.

Végül önműködő berendezéseket alkalmaztunk az idő (τ), az időegységben a kaloriméteren átfolyó víz vagy más folyadék mennyiségének és a ki- és beömlő folyadék hőmérséklete közötti különbségnek ($t_2 - t_1$) regisztrálására. A $d\tau$ időegységben termelt meleget a következő egyenlettel számítjuk

$$dQ = V \cdot d \cdot c (t_2 - t_1) d\tau$$

ahol V jelenti az időegységben keresztülfolyó folyadék térfogatát, d a sűrűségét, c a fajhőjét.



6. ábra.

A legtöbb esetben vizet alkalmaztunk, de néha célszerűbb olyan folyadékot alkalmazni, melynek sűrűsége és fajhője kisebb, mert ezáltal a $t_2 - t_1$ különbség nagyobb, mint víz esetében.

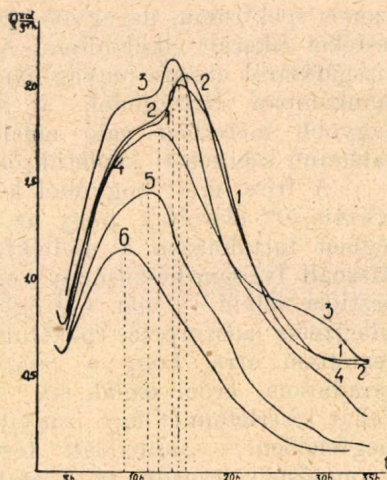
Ezzel az átömlési kaloriméterrel végzett különböző méréseink közül a 6. és 7. ábrában bemutatom azon kísérleteink eredményeit, melyeket a cement kötésekor felszabaduló hő mérésekor kaptunk.

A 6. ábrán hat lengyel gyárban előállított cementféleség melegedési görbéje látható, melyekből kitűnik, hogy a vízzel való összekeveréstől számított, első 35 órában, a felszabadult hőmennyiségek nagyon különbözők. A 7. ábra görbéi az egy gramm cementtől termelt meleget, ugyancsak az idő (az első 35 óra) függvényeként ábrázolják, amikor az 1 gramm cement keveréséhez használt vízmennyiséget 0.372 g (1. görbe)-től 0.08 g (6. görbe)-ig csökkenttük. Ezekhez a mérésekhez önműködő regisztráló készüléket hasz-

náltunk és ezek fotogrammjaian egyidejűleg leolvastuk az időt, az időegységben átfolyt vízmennyiséget és a víz hőmérsékletének növekedését a kalorimeteren való átömlés alatt.

Módomban volt olyan hazai gyárból származó cementpróbákat is vizsgálni, melyek már annak szem előtt tartásával készültek, hogy a kötéskor lehetőleg kevés hő szabaduljon fel és megállapítottuk, hogy a mai technika már rendelkezik olyan módszerekkel, melyekkel a cement termikus tulajdonságait változtathatja. Ennek az újabb haladásnak a nagy betonépítmények szempontjából nagy jelentősége van. Gyakran nagyon kívánatos olyan cement alkalmazása, melynek kötéskor kevés hő szabadul fel, másrészt télen a felszabaduló hő megóvhatja a betont túlgyors lehűléstől és gyorsíthatja a szilárdulását, ami sokszor ugyancsak fontos. Ezeket figyelembe véve az adódik ki, hogy tulajdonképpen mindig ismerni kellene a cementnek termikus tulajdonságait azaz egy munkához alkalmas cementet ezen az alapon kellene megválasztani.

Az átömlési kaloriméter alkalmazhatóságának még igen tág tere van, különösen a biológiában és fiziológiában, mert ezzel meg van adva a lehetőség az élőlények által termelt meleg tanulmányozására. E módszer fő előnye, hogy víz vagy más folyadék helyett levegőt is áramoltathatunk keresztül a labirintus-csatornákon. Az első ilyen irányú kísérleteim nagyon kielégítő eredménnyel jártak és meg van a remény, hogy a készülék további tökéletesítésével sokkal egyszerűbben lesz mérhető az ember, az állatok és növények által termelt meleg.



7. ábra.

Lycopin, lycoxanthin, lycophyll.

vitéz Cholnoky László-tól.

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1937. II. 4.

Elméleti rész.

A közelmúltban beszámoltam arról,¹ hogy a *Solanum dulcamara* (édes-keserű csucsor) bogyoiból előállított *lycopin*-készítményeimet *Tswett*-féle fracionált adszorpciónak vetve alá,² azokból a lycopinnal

¹ Magy. Chem. Folyóirat 41, 117 (1935).

² Az eljárás technikai kivitelét lásd: *Zechmeister-Cholnoky*, Die chromatographische Adsorptionsmethode, Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Wien, Julius Springer (1937).

azonos spektrumu, de egyéb tulajdonságaiban teljesen eltérő mellékfestéket sikerült elkülöníteni. Az utóbbi készítmény tüzetesebb megvizsgálásáról eleinte (anyaghiány miatt) le kellett mondanom. Jelen munkámban beszámolok a *Solanum dulcamara* mellékfestékeinek nagyobb méretben való előállításáról, tulajdonságaikról, valamint valószínű szerkezeti képletükről is.

A friss, érett bogyból készült kivonatok előzetes „*chromatogramjai*“ elárulták, hogy az eredeti dróg jóval nagyobb mennyiségben tartalmazza a mellékfestékeket, mint az általam régebben használt lycopin-készítmény; ez érthető is, mert — minden további tisztítás nélkül — már a drógból készült nyers kivonatok a lycopin jellegzetes adszorpciós-spektrumát mutatták, amiből jogosan következtettem arra, hogy a *Solanum dulcamara* bogyói úgy, mint a paradicsom, erdei szulák stb. csupán *lycopint* ($C_{40}H_{50}$) tartalmazzak. Tehát kísérleteimet úgy irányítottam, hogy — az akkori felfogásnak megfelelően — „autoxidált“ festékek a tisztítás folyamán eltűnjenek.³ A minőségi, csupán tájékoztató „*chromatogramm*“ még egy megjelentést hozott. Már a legelső kísérletnél kiderült, hogy a friss bogyó nem egy, hanem két olyan mellékfestéket is tartalmaz, amelynek spektruma teljesen azonos a lycopinéval. Ezek közül az adszorbensoszlop legfelső részén megkötött új festéket *lycophyllnak*, az alatta levőt pedig *lycoxanthinnak* neveztem el.

A *lycophyll* korrigált olvadáspontja 179° , a *lycoxanthin*é 168° , a *lycopin*é 175° ; az első összegképlete $C_{40}H_{56}O_2$, míg a másodiké $C_{40}H_{56}O$. Tehát a *lycophyll* izomerje a növényekben hihetetlen elterjedt zeaxanthinnak és luteinnak, míg a *lycoxanthin* a kryptoxanthinnal és rubixanthinnal izomer. (Az előző közleményemben szereplő 151° olvadáspontú pigment *lycophyll* és *lycoxanthin* keverékének bizonyult.)

Az új festékek szerkezetének felderítésére, az első támpontot spektrumaik mérése szolgáltatta. Ugyanis a lycopin, *lycoxanthin* és *lycophyll* abszorpciós csíkjai bármely oldószerben ugyanazon hullámhosszon fekszenek; színük annyira megegyezik, hogy a három festék csupán spektrumuk alapján meg sem különböztethető egymástól. Legtisztább készítményeim a következő optikai súlypontokat adták (Zeiss-féle rács-spektroszkóp, rézoxid-ammoniak szűrő):

	lycopin	lycoxanthin	lycophyll
szénkéneg	548, 507, 473 $\mu\mu$	547, 507, 473 $\mu\mu$	546, 506, 472 $\mu\mu$
benzol	522, 487, 455 „	521, 487, 455 „	521, 487, 456 „
benzin	503, 472, 443 „	503, 472, 443 „	504, 473, 444 „
alkohol	503, 472, 443 „	503, 473, 442 „	505, 474, 444 „

Mint a spektroszkópiai mérések mutatják, a két új festék chromophorjának teljesen egyezőnek kell lennie a lycopinéval, amelynek szerkezetét *Karrer*, *Helfenstein*, *Wehrli* és *Wettstein*⁴ állapították meg. Az általuk felállított képlet helyességét *Kuhn* és *Grundmann*⁵ későbbi vizsgálatai teljesen igazolták. Az kizártnak látszik,

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 787 (1930).

⁴ Helv. chim. Acta **13**, 1084 (1930).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 898, 1880 (1932).

hogy C-kettős-kötés helyett rejtett carbonyl-csoport venne részt a chromophor képzésben. Ez esetben ugyanis az alkoholban mért spektrumnak viszonylag nagyobb hullámhosszú abszorpciót kellene mutatnia, mint benzines oldatban.⁶ Ilyen különbség azonban nem volt észlelhető. Tehát a két új festék chromoforja 13 kettős-kötésből áll (ezek közül 11 „konjugált”, 2 „izolált”).

Ezt a feltevést megerősíti a lycoxanthin teljes hidrogénezése is; kísérletileg meghatározott H_2 -felvétele 12·9 mol. A lycophyll hidrogénezését anyagihiány miatt nem végezhettem el, azonban a spektruma alapján bizonyítottnak veszem, hogy chromoforja ugyanaz mint a lycopiné és lycoxanthiné. A C_{40} -es molekulában nem tudjuk úgy csoportosítani a kettős-kötéseket, hogy a vegyület színe meg ne változzék.

Az oxigén-atomok szerepét acylálás útján állapítottam meg. Pyridines közegben savkloriddal mindkét festék már hidegen észtert képez. A kristályos termékek C- és H-tartalma pontosan megegyezik a monoacetyl-lycoxanthin, illetőleg a dipalmityl-lycophyll képletéből számított értékekkel. Tehát a lycoxanthinban egy, a lycophyllban mindkét oxigén-atom, mint hidroxil van jelen.

A hidroxilok helyzetére vonatkozólag nincs kísérleti bizonyítékunk, azonban az irodalom eddigi adatai szerint minden valószínűség szerint ugyanaz lesz a hidroxilok helyzete, mint a közismert polyen-alkoholokban.⁷

A Solanum dulcamara érett bogyóiban előforduló, lycopin-spektrumu mellékfestékek szerkezetét — eddigi ismereteink szerint — legjobban az alábbi képletek szemléltetik, amelyekben a szénláncot teljesen bizonyítottnak vesszük, míg a hidroxilok helyzete csupán analógiákra támaszkodik.

A képletek helyességét jól alátámasztják a Tswett-féle chromatogrammban, más polyen-festékekkel szemben való viselkedésük. Minél több kettős-kötést tartalmaz egy polyen, annál magasabban helyezkedik el az „adszorpciós rangsorban”; a polyen-alkoholok viszont erősebben adszorbeálódnak, mint az ugyanolyan chromophorú szénhidrogének. A hidroxilok száma szintén emeli az adszorpciós-affinitást. Tényleg a lycophyll (13 F, 2 hidroxil) a zeaxanthin (11 F, 2 hidroxil) felett kötődik meg a Tswett-féle oszlopon; ez utóbbi festék azonban megelőzi a licoxanthint (13 F, 1 hidroxil). A kryptoxanthin (11 F, 1 hidroxil) ismét alacsonyabban foglal helyet, mint a lycoxanthin.

Érdekes a teljesen alifás felépítésű lycopin és oxilycopinok, valamint a molekulájuk mindkét végén zárt gyűrű-rendszert hordó β -carotin és oxilycopinok oldékonyságának összehasonlítása. A lycopin, mint ismeretes, benzinen sokkal rosszabbul oldódik, mint a β -carotin; a licoxanthin szintén rosszabbul, mint a vele izomer kryptoxanthin és végül a lycophyll gyakorlatilag épúgy oldhatatlan, mint a zeaxanthin.

Az említett festékek viselkedése az ú. n. „Entmischung“-nál a következő: a) Benzinben oldott lycoxanthin 90%-os methanollal rázva, tökéletesen a benzinben marad; 95%-os methanol és benzin

⁶ Kuhn-Brockmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 828 (1933).

⁷ A carotinoidok irodalmát lásd: Zechmeister, Carotinoide. Berlin. Julius Springer (1934).

között megoszlik; teljesen így viselkedik a kryptoxanthin is.⁸
 b) A lycophyllt forró benzinben oldjuk (hidegen oldhatatlan), majd s lehűtött oldatot 90%-os metanollal összerázzuk; a folyadék-rétegek szétválása után, a felső (benzines) réteg teljesen szintelen; a festék egy része metanolba vándorolt, nagyobbik fele pedig a két oldószert határfelületén kristályosan kivált. E viselkedés alapján a lycophyll könnyen elválasztható a lycopin- és lycoxanthintól, ha benzines oldatukat 90%-os metanollal kirázzuk. A lycophyll a metanolos fázisba vándorol (ha aránylag nagy mennyiségben van jelen és így a 90%-os metanol nem tudná feloldani, a felesleg kicsapódik), míg a lycopin és lycoxanthin a benzinben marad.

A *Solanum dulcamara* boggyóinak feldolgozásánál — akkor még nem ismerve az egyes pigmentek idevágó tulajdonságait — sajnos, elmulasztottam a lycophyllt „Entmischung“ útján a lycopin + lycoxanthintól elválasztani, hanem mindhárom festék kinyerését együttes „chromatografálás“ útján próbáltam elérni. Célom ezzel az volt, hogy minél kevesebb műveletet alkalmazva, egy fogással válasszam szét a három pigmentet, remélve, hogy így lesz a legkisebb veszteség az egyes festékekben. Ennek éppen az ellenkezője történt. Az adszorbens-oszlopul használt mészen kiválóan szétvált a három festék, de közülük a lycophyll oly erősen kötődött meg, hogy annak csak egy kisebb része volt később kioldható. Az adszorbensben maradt nagyobbik festék-mennyiség kioldása még forró oldószerekkel sem sikerült s ez a kioldhatatlan lycophyll a további kísérletezés szempontjából elveszett. Így érthető, hogy a kolorimeteresen talált lycophyllnak csak 13%-át sikerült kristályosan kinyernem. A helyes eljárás az lett volna, hogy a lycophyll további tisztítását, a többi festéktől „Entmischunggal“ elválasztva, kalciumkarbonáton benzinből való adszorpcióval végeztem volna.

A lycopin és lycoxanthin 77, illetve 61%-os termeléssel volt kinyerhető, mert adszorpciójukhoz az alkalmazott mész teljesen megfelelt.

A *Solanum dulcamara* az elkülönített pigmenteken kívül, egyéb a lycopinál rövidebb hullámhosszon adszorbeáló mellékfestékeket is tartalmaz (lásd a kísérleti részben leírt „chromatogramot“); ezeknek közelebbi megvizsgálásától egyelőre eltekintettem, mert (kis mennyiségük miatt) praeparatív feldolgozásuk nem sok kilátással bíztatott. Közülük kettőnek az adszorpció spektruma megegyezik a γ -carotin, illetve a rubixanthinével.⁹

A lycoxanthin és lycophyll elkülönítése megvilágítja azt a régi kérdést, mely már a lycopin összegképletének megállapításánál felmerült. *Willstätter* és *Escher*¹⁰ a paradicsomból előállított lycopinál csak abban az esetben nyertek a $C_{40}H_{56}$ összegképlettel egyező C- és H-értékeket, ha azt szénkénegből való többszöri kristályosítás útján úgy tisztították, hogy a forró oldatból először kiváló anyagot (már ez a frakció is tökéletes lycopin kristályokat és éles spektrumot

⁸ *Kuhn* és *Grundmann*: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1746 (1933).

⁹ *Kuhn* és *Grundmann*: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 339 (1934).

¹⁰ *Z. physiol. Chem.* 64, 47 (1910).

mutatott) gyorsan kiszűrték és csak a későbben kiváló kristályokat használták fel C- és H-meghatározáshoz. Tehát az „autoxidált“ anyagnak gondolt mellékfestékeket kifrakcionálták. Régebben különböző drógtokból elkülönített lycopin-frakciók égetésénél magam is azt tapasztaltam, hogy kristályosítás után a termékek C- és H-értékei sokkal alacsonyabbak lettek a számítotttnál, sőt a kristályosítás többszöri megismétlése még inkább csökkentette ezen értékeket. Tehát nem hogy tisztult volna az anyag, hanem a kristályosítás alatt még jobban „autoxidálódott“. Erre az volt akkor az egyetlen lehetséges magyarázat, hogy a „carotinoidek igen hajlamosak autoxidációra“.

A kristályosan elkülönített lycoxanthin és lycophyll tulajdonságai megadják a helyes magyarázatát az említett régebbi megfigyeléseknek. Az oxilycopinok rosszabbul oldódnak, mint a lycopin azokban az oldószerekben, melyből az utóbbit kristályosítani szokás; így forró oldatból ők válnak ki először, a lycopin egy része pedig az anyalúgban marad. Ennélfogva, ha ezt a folyamatot többször megismételjük, a festékek aránya fokozatosan az oxilycopinok javára tolódik el. Így a készítmény oxigéntartalma megnő, ahelyett, hogy csökkenne, de nem autoxidáció eredményeként, hanem az oxigéntartalmú mellékfestékek felhalmozódása folytán.

Ennek kapcsán felvetődött az a gondolat, hogy egyéb növényi drogokat is, amelyek régebben lycopin előállítására szolgáltak, megvizsgáljam abból a szempontból, hogy nem tartalmaznak-e oxilycopinokat? A festék-mennyiségek mérése, chromatogrammon való szétválasztásuk után, kolorimeteresen, azonosításuk pedig a „Misch-chromatogramm“ alapján és spektroszkóposan történt. Az idevágó vizsgálatok eredményei a következők:

A *paradicsom* (*Lycopersicum esculentum*) festéktartalma érettségének fokától függően, nagy különbségeket mutat. 1935 szeptember végén gyűjtött délbaranyai paradicsomban, egy esetben 4·47 mg lycopin mellett 7·3 mg, másik esetben 23 mg mellett csak 0·3 mg lycoxanthin volt kg-ként; a lycophyll mennyisége mindkét esetben kevesebb volt 0·1 mg-nál.

Paradicsom-konzervben, amelyet leginkább szokás lycopin előállítására felhasználni, nem sikerült oxilycopinokat kimutatnom.

1 kg *erdei szulák* (*Tamus communis*) érett bogója (kb. 1800 drb) tartalmazott 78 mg lycopint és kevesebb mint 0·1 mg lycoxanthint; lycophyll nincs jelen.

1 kg *Solanum dulcamara* bogója (kb. 2000 drb) tartalmazott 70 mg lycopint, 12 mg lycoxanthint és 4 mg lycophyllt.

A *Rosa canina* és *Actinophleus Macarthuriei* (Jáva) gyümölcsében oxilycopinok nem voltak kimutathatók.

E negatív eredmények azonban még nem jelentik azt, hogy esetleg máshonnan beszerzett drógok sem tartalmazzák a kérdéses mellékfestékeket. De a festékek egymásközti viszonya is nagymértékben ingadozhatik, mert a növényekben lezajló polyen-szintézis valószínűleg a külső behatások (hőmérséklet, napfény stb) függvénye. *Euler, Karrer, Krauss* és *Walker* kimutatták,¹¹ hogy a paradicsom-

¹¹ Helv. chim. Acta 14, 154 (1931).

ban lejátszódó lycopin-képződéshez 20—30° hőmérséklet a legalkalmasabb; 30° felett (carotin és xanthophyll mellett) lycopin csak nyomokban képződik. *Kuhn* és *Grundmann*¹² szerint az éretlen paradicsom carotin-tartalma felülmúlja a lycopint, viszont a teljesen érett gyümölcsben a lycopin-mennyiség tízszerese a carotinnak.

A lycophyll és lycoxanthin a már régebben ismert polyen-alkoholok bioszintézisének egy-egy láncszemét képezik. A dehidrált izoprén-gyökökből álló polyen-molekula felépítésével párhuzamosan halad, annak esetleges hidroxilálása. Így a bioszintézis folyamán egymás mellett polyen-szénhidrogének és a velük azonos spektrumú alkoholok képződhetnek. Ennek alapján már régebben szokásos volt az egyes polyen-szénhidrogéneknek közös családba való sorozása a belőlük leszármaztatható alkoholokkal. Ilyen családok: a β -carotin, kryptoxanthin (monooxi- β -carotin) és zeaxanthin (dioxy- β -carotin); α -carotin és xanthophyll (dioxy- α -carotin); γ carotin és rubixanthin (monooxy- γ -carotin). Ezek valamennyien molekulájuk egyik (γ -carotin, rubixanthin) vagy mindkét végén (α , β -carotin, zeaxanthin, xanthophyll, kryptoxanthin) zárt gyűrű rendszert hordanak. Csupán a lycopinnek nem volt eddig egyetlen ismert oxigén-tartalmú származéka sem. A lycoxanthin és lycophyll a növényekben lezajló oly polyen-szintézis terméke, melynél a vegyület hidroxilálása már végbement, mielőtt a molekula végén álló szénatomok gyűrűvé zártak volna. Az ilyen bioszintézis eredménye: *teljesen alifás jellegű polyen-alkohol*.

Kísérleti rész.

I. Lycopin, lycoxanthin és lycophyll elkülönítése Solanum dulcamarából.

17 kg frissen gyűjtött bogyót 200 g-ként tengeri homokkal mozsárban eldörzsöltem, amíg teljesen egynemű péppé vált. Felöntöttem Büchner tölcsérré, majd víztelenítés végett alkohollal többször kimostam a tömeget; a festékeket kioldottam peroxidmentes éterrel. A kivonás végén lecsepegő, festékben szegény oldatokat egy következő 200 g-os részlet kivonásához használtam fel. A dróg kivonásához 15 liter éterre volt szükség. Az egyesített éteres kivonatból az alkoholt kimostam, a főoldatot nátriumszulfát felett megszáritottam és vacuumban lepároltam. A maradékra egymás után kétszer benzolt öntöttem és ezt újra lepároltam. Az így víz- és alkoholmentesített száraz maradékot (jelentékeny szintelen anyagot is tartalmaz) oldottam 3 liter benzolban. Jégszekrényben, 1 napi állás után szintelen, gyantászerű anyag vált ki, melyet szűrés útján eltávolítottam.

Az így előkészített oldatból a festékeket 100 cm³-ként 30 részletben Ca(OH)₂-oszlopon (200 mm magas, 55 mm széles) adszorbeáltattam. A benzollal való „utánmosást“ addig kell folytatni, míg az egyes festék-rétegek tökéletesen szétváltak. A következő chromatogramot nyertem (a baloldali számok az egyes rétegek vastagságát

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1880 (1932).

jelzik mm-ben; a spektrumok mérése hexanban, optikai súlypontjaik alapján történt):

- 3 barna: nem kristályosítható (spektruma elmosódott).
- 2 sötétbarna: nem kristályosítható (spektruma elmosódott).
- 5 vörös: *lycophyll* (spektruma: 503, 473, 444 $\mu\mu$).
- 2 barna: nem kristályosítható (spektruma elmosódott).
- 8 vörös: *lycoxanthin* (spektruma: 503, 473, 444 $\mu\mu$).
- 2 sárgás-vörös: nem vizsgáltam (spektruma: 494, 461, 433 $\mu\mu$, rubixanthin?).
- 10 sárga: nem vizsgáltam meg.
- 100 vörös: *lycopin* (spektruma: 503, 473, 444 $\mu\mu$).
- 10 sárgás-vörös: nem vizsgáltam (spektruma: 493, 462, 432 $\mu\mu$ γ -carotin?).
(Egy sárgás festék nem kötődött meg az oszlopon.)

A három vörös réteget mindegyik oszlopból kivágtam és az összetartozókat egyesítve, festéktartalmukat benzol+methanollal (3:1) kioldottam. A lycopin és lycoxanthin kioldása már hidegen sikerült, a lycophyll fele azonban még forró oldószerekkel való kezelés után is az adszorbensben maradt.

Az oldatokat megsűrtem (jénai Büchner-tölcséren, „G. 4^a”) s az alkohol kimosása után megszáritottam, majd az egyes festékeket a fent vázolt módon újra chromatografáltam. Az adszorpció megismétlése a lycopinál egyszer, a lycoxanthinnál kétszer, a lycophyllnál pedig háromszor volt szükséges. A kívánt homogenitás elérése után, az egyes festékek benzolos oldatát vacuumban szárazra pároltam; a maradékot feloldottam forró benzolban, majd addig adtam hozzá methanolt, amíg éppen megzavarosodott a folyadék. A teljes kihülés után kivált, finom tükből álló kristályokat megsűrtem. Termelés: 920 mg lycopin, 125 mg lycoxanthin és 9 mg lycophyll, ami megfelel a koloriméteresen talált mennyiségek 77, 61 illetve 13 0/0-ának.

II. Lycopin.

A lycopin forró szénkéneges oldatból kristályosítható legszebben; teljes kiválását 2—3 térfogat petroléter hozzáadása elősegíti. Ilyen körülmények között 1 napi jégszekrényben való állás után, csak jelentéktelen festék marad az anyalúgban. Tiszta szénkénegéből való kristályosításnál aránytalanul nagyobb a veszteség; bár így a kivált tűk hosszúsága néha az 5—6 mm-t is eléri. Az átkristályosított anyag tulajdonságai mindenben megegyeznek az egyéb növényekből előállított lycopinéval. Op.: 175⁰ (korr.). Paradicsomból előállított lycopinál összekeverve, olvadáspontja nem változik.

A C- és H-tartalom meghatározása következő eredménnyel járt:

4·142 mg anyag adott: 13·586 mg CO₂-t és 3·895 mg H₂O-t.

C₄₀H₅₆ számított: C 89·48 és H 10·52 0/0,

talált: C 89·45 és H 10·53 0/0.

*Katalizises hidrogénezés.*¹⁸ 150 mg aktív palladium hatására 29·84 mg lycopin felvett 16·12 cm³ H₂-gázt (0⁰, 760 mm), ami megfelel molekulánként 12·92 kettős-kötésnek (számított 13).

¹⁸ Zechmeister és Cholnoky: Chem. Zeitung 60, 655 (1936).

III. Lycoxanthin.

Az I. szerint előállított készítmény szénkéneg-petroléter, benzol-benzin vagy benzol-methanolból kristályosítható át. Utóbbi esetben csak mikroszkópos kristályokat nyerhetünk, amelyek rövid, ferdén levágott prizmák. A benzol-etilalkoholból gyorsan átcsapott anyagnak nincsenek jellegzetes kristályformái, majdnem amorfnak látszik. A benzol-benzinből nyert kristályok a legjellegzetesebbek (az így végzett kristályosításnál azonban a veszteség igen nagy): körszerű képződmények, amelyek legtöbbször egy egyenes vonal mentén vannak összenőve. Színük vöröses-barna, fedésnél sötétbarna. A lycopin hasonló körülmények között, lila árnyalatú vörös, rövid prizmákban kristályosodik. Szénkéneg-petroléterből kristályosítva, tús szerkezetű. Ha szénkéneg-etilalkoholból kristályosítjuk, a lycopin hasonlóan nyert kristályaitól alig különböztethetjük meg a lycoxanthint.

Az olvadáspont, a kristályosítás módjától függetlenül, 168° (korrigált).

Bőségesen oldódik szénkénegben, benzolban, mérsékelten benzinen vagy forró alkoholban; az utóbbiban hidegen rosszul oldódik.

Éteres oldatát tömény sósav nem szinezi.

Adszorpciós viselkedése: CaCO_3 -oszlopon csak benzinből kötődik meg, benzolos oldata átszalad rajta; azonban $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vagy Al_2O_3 ebből is adszorbeálja. Kryptoxanthin és lycoxanthin benzines oldatból CaCO_3 -oszlopon együtt adszorbeáltatva, egymástól élesen elhatárolt rétegekben kötődnek meg és pedig az oszlop felső részén a lycoxanthin, alatta a kryptoxanthin. Ugyanezt a kísérletet lycoxanthin+lutein keverékével ismételve meg, a lutein felül, a lycoxanthin alatta kötődik meg. A két festék szétválasztása ebben az esetben is tökéletes.

A C- és H-tartalom meghatározásához két, egymástól függetlenül tisztított készítményt használtam; szárításuk vacuum-exsiccatorban, foszforpentoxid felett történt.

5.410 mg anyag adott:	17.140 mg	CO_2 -t és	4.995 mg	H_2O -t,
3.775 " " "	12.025 " " "		3.500 " "	
3.190 " " "	10.160 " " "		2.950 " "	
$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}$ számított:	C 86.89,		H 10.22 %	
	talált: C 86.41, 86.87, 86.86,		H 10.33, 10.37, 10.35 %.	

Katalizises hidrogénezés: 70 mg palladium hatására 27.94 mg lycoxanthin felvett 14.62 cm^3 H_2 -gázt (0° , 760 mm), ami megfelel 12.89 kettős-kötésnek.

Lycoxanthin-acetát: 30 mg festéket oldottam 1 cm^3 pyridinben és hozzáadtam 1 csepp acetylkloridot; esetleges oxidáció elkerülése végett lassú áramban N_2 -gázt vezettem be. 1 óra múlva hozzáadtam 100 cm^3 benzint és a pyridint teljesen kimostam; a benzint vacuumban lepároltam s a maradékot pár csepp benzolban oldottam, amelyből methanol hatására kicsapódott az észter. Termelés 24 mg. Többszöri átkristályosítás után az észter olvadáspontja (137° , korr.) nem változott. Az acetyl-lycoxanthin viasz-állományú anyag, benzinen, alkoholban rosszul, szénkénegben, benzolban jól oldódik. „Entmischung“-nál (benzin+95%-os methanol) a benzinen marad. Spektruma tel-

jesen megegyezik a szabad alkoholéval. CaCO_3 -on vagy Al_2O_3 -on benzintől adszorbeálódik, de benzolból nem. Ellentétben a lyc-xanthinnal, *Tswett*-féle oszlopon a kryptoxanthin alatt kötődik meg.

C- és H-tartalom meghatározása:

4·820 mg anyag adott: 14·930 mg CO_2 -t és 4·230 mg H_2O -t,
 4·225 " " " " 13·100 " " " 3·716 " " "
 $\text{C}_{12}\text{H}_{58}\text{O}_2$ számított: C 84·79, H 9·83 %, " "
 talált: C 84·48, 84·56, H 9·82, 9·84 %.

IV. Lycophyll.

Már a nyers festék is teljesen tisztának tekinthető, mert átkristályosítás után sem változik az olvadáspontja (179°, korr.). Átkristályosítható benzol-methanol vagy benzol-benzintől. Az első esetben apró lapokban, az utóbbi keverékből tűkben kristályosodik, amelyeknek színe teljesen megegyezik a lycopinéval. Tekintettel a rendelkezésre álló kis mennyiségre, anyagvesztés elkerülése végett, más oldószerekből való kristályosítással nem kísérleteztem. Legjobb oldószere a szénkéreg; benzolban csak mérsékeltén oldódik a festék, benzinben hidegen gyakorlatilag oldhatatlan.

CaCO_3 -oszlopon erősen megkötődik, de belőle alkoholtartalmú benzollal könnyen kioldható. Benzolból CaCO_3 -on nem adszorbeálódik; ebből $\text{Ca}(\text{OH})_2$ köti csak meg; viszont itt regenerálása ütközik nehézségbe, mert teljesen nem oldható ki belőle.

C- és H-tartalom meghatározása:

4·080 mg anyag adott: 12·610 mg CO_2 -t és 3·662 mg H_2O -t.
 $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$ számított: C 84·44, H 9·93 %, "
 talált: C 84·29, H 10·04 %.

Lycophyll-dipalmitát: A lycophyll észterifikálására palmitinsavat választottam, hogy a kis mennyiségben rendelkezésemre álló festék molekulá súlyát erősen növeljem és így több anyagot kapjak. 4 mg lycophyllt oldottam 5 csepp pyridinben és hozzáadtam 1 csepp palmitylkloridot; a továbbiakban úgy jártam el, mint a lyc-xanthin-acetátnál (l. fent). A benzolos oldat bepárlása után az észtert pár csepp forró benzolban oldottam. 2 cm³ methanol hozzáadására kristályok váltak ki, amelyeket jégsezkrényben való állás után leszűrtem. Termelés 4 mg. Op.: 76°. Lila színű, mikroszkópos tűk, amelyek gömbökké csoportosultak. Ragadós, viaszos állományú; szénkéregben, benzolban mérsékeltén oldódik. Benzinben is csak igen korlátoltan oldódik, bár e közegben oldékonysága sokkal nagyobb, mint az észterifikálatlan festéké. Alkohol még forrón is csak kis mértékben oldja. „Entmischung“-nál (benzin+95 %-os methanol) teljesen „epifázisosan“ viselkedik. Spektrumát az észterképződés nem változtatja meg.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -on vagy Al_2O_3 -on benzintől adszorbeálódik. Ha zeaxanthin-dipalmitáttal keverve adszorbeáltatjuk, az utóbbi felett, élesen elhatárolt rétegben kötődik meg. Szabad zeaxanthinnal szemben az adszorpciós sorrend fordított: felül van a zeaxanthin és alatta a palmitinsavas lycophyll.

C- és H-tartalom meghatározása:

2·105 mg anyag adott: 6·370 mg CO₂-t és 2·119 mg H₂O-t.

C₇₂H₁₁₆O₄ számított: C 82·68 és H 11·19 %,
talált: C 82·53 és H 11·26 %.

V. Lycopin, lycoxanthin és lycophyll mennyiségi meghatározása drógokban.

20—30 g drógot az I. fejezet szerint tökéletesen kivonunk éterrel, amíg az oldószer teljesen szintelenül csepeg le. Az éteres kivonat száraz maradékát 50 cm³ benzolban oldjuk és mész-oszlopon (200 × 40 mm) adszorbeáltatjuk, a chromatogrammot addig mossuk benzollal, míg az egyes festékrétegek között néhány mm széles szintelen zónák képződtek. Az oszlop szétvágása után, a lycopint és lycoxanthint alkoholtartalmú benzollal kioldjuk; a lycophyllra pedig benzolt öntve, a meszet 10 %-os ecetsavban feloldjuk (az utóbbi festék ugyanis egyszerű oldással tökéletesen nem oldható ki a mészből). A benzolos oldatoknak vacuumban való bepárlása után visszamaradó festékeket benzinben, vagy — ha nehezen oldódnának — pár csepp forró benzolban oldjuk és benzinnel megfelelő térfogatra hozzuk (színárnyalatukat az esetleg szükséges néhány csepp benzol nem befolyásolja).

Koloriméteres mérő-oldatul szolgál: 145 mg azobenzol 100 cm³ 96 %-os alkoholban oldva (*Kuhn és Brockmann*).¹⁴ Ez az összehasonlító oldat színegyenlőség esetén a következő festék-mennyiségeknek felel meg cm³-enként (benzinben): 0·0078 mg lycopin, 0·0080 mg lycoxanthin és 0·0083 mg lycophyll.

¹⁴ Z. physiol. Chem. 206, 41 (1932).

Eljárás a dielektromos állandó gyakorlati meghatározására.*

Goll György-től.

Érk. 1937. III. 2.

A tisztán kémiai alapokon álló vizsgálati módszerek mellett azon esetben, ha az anyagi összetétel jellemzésére csak a gyakorlati pontosság határain belül van szükség, mind tiszta anyagoknál, mind pedig keverékeknél az anyag jellemzésére célszerűnek mutatkozik a fizikai állandók megállapítása és az összetételnek, illetve egyneműségnek fizikai úton való ellenőrzése. Ennek oka abban rejlik, hogy a fizikai vizsgálati módszerek közül mindig kiválasztható olyan fajta, amely a kérdéses anyagi tulajdonság illetve összetétel megállapítására a legalkalmasabb és viszonylag gyorsan elvégezhető, eredményei

* **Irodalom.** *P. Debye*: Polare Molekeln 1929. — *Hoffmann*: Handb. d. Experim. Physik Bd. 10. — *Güntherschulze*: Phys. Handb. 12. 493. és 16. 540. 1929. — *Estermann*: Ergebn. d. exakt. Naturw. VIII. 258. — *H. Sack*: Ergebn. d. exakt. Naturw. VIII. 307. — *C. P. Smyth*: Dielectric Constant and Molecule, N. Y. 1930. — Phys.-Chemisches Taschenbuch Bd. I. 123. és 433.

azonnal felhasználhatók és végül üzemi gyakorlat szempontjából a pontosságuk is teljesen kielégítő. Ilyenkor azon fizikai állandó meghatározására kell a súlyt helyezni, mely a tiszta anyagra a legjellemzőbb és amiben az a járulékos szennyezésekre nézve a legeltérőbb számértéket adja; ugyancsak keverékek esetében azon fizikai állandót célszerű meghatározni, amely az összetevőkre nézve a leginkább különbözik. A tiszta fizikai vizsgálati célokra szolgáló eszközök különleges kivitele lehetővé teszi azt, hogy a mérési eredmények függetlenek jóformán a külső körülményektől és ezért az ipari tömeges vizsgálati eljárások számára igen alkalmasak, azonfelül maga a vizsgálat igen kevés anyagi kiadással jár.

A gyakorlati chemia az anyagok optikai viselkedésére alapított vizsgálatokat igen sokszor bevonja céljai végrehajtásának munkakörébe és elegendő arra a nagy elterjedésre mutatni, amit a polarizációs cukormeghatározási eljárások elértek a kémiai cukormeghatározó módszerekkel szemben, melyek alkalmazási tere jóformán csak a kutató laboratóriumok számára maradt meg. A fizikai vizsgálati módszerek mindig egy kitűzött részletkérdés megoldására alkalmasak és egyedül azon körülmény akadályozza szélesebb elterjedésüket, hogy rendszerint különleges eszközöket igényelnek. Célszerűnek mutatkozott megfontolás tárgyává tenni azon körülményeket, melyek betartása esetében az anyagok dielektromos állandója, elektromos törésmutatója meghatározható olyan célok szolgálatában, hogy belőlük kémiai irányban értékesíthető eredményeket lehessen nyerni.

A dielektromos állandó segítségével jellemezhetünk egy anyagi összetételt azáltal, hogy a mért állandót hasonlítjuk a standard szerepét betöltő anyag állandójához, amikor is a számszerű egyezés az anyagi összetétel egyezésének is bizonyítéka. Felhasználható két összetevőből álló keverék mennyileges meghatározására is különösen nagy pontossággal azon esetben, ha a keverék összetevőinek dielektromos állandója egymástól erősen különbözik. Ezen eljárás akkor igen kedvezően alkalmazható, ha olyan szerves folyadékok keverékéről van szó, melyek elválasztása egyébként nehézkes. Igen hasznosan felhasználható a dielektromos állandó meghatározása arra, hogy segítségével bármilyen nem elektrolitként viselkedő folyadékban vagy szilárd anyagban kis mennyiségű víz jelenlétét megállapíthassuk és megmérhessük, aminek pontos meghatározását a víz nagyértékű dielektromos állandója teszi lehetővé. A nedvességtartalomnak ilyen módon való meghatározása a közvetlen tapasztalatok szerint a legkényelmesebbnek mutatkozik, amibe belejátszik az a körülmény is, hogy a szárítási eljárásokon kívül alig van más mód kis vízmennyiségek mérésére, aminél a dielektromos állandó segítségével való mérés sokkal gyorsabb és általában megbízhatóbb.

Különösen szerves eredetű anyagoknál kis mennyiségű szervetlen szennyezések kimutatására a dielektromos állandó mérése segítségével meghatározható u. n. dielektromos veszteségi tényező megállapítása igen alkalmas. Így például ásványolaj raffinátumoknál a kellően el nem távolított sav-lúg maradékok a veszteségi tényező számértékében még olyan kismennyiségekben is szembetűnően mutatkoznak, hogy kémiai kimutatásuk csak viszonylag nagymennyiségű

anyagból sikerül, akkor is csak nem egyszerű műveletek eredményeképpen. A dielektromos állandó hőfoktól való függésének vizsgálata anyagszerkezeti igazolásokra használható, aminek újabban a kolloid-chemia veszi hasznát.

A folytatólagosan részletesen leírt berendezések azon cél szolgálatában készültek, hogy a gyakorlati chemikus számára kipróbáltassék egy berendezési összeállítás, melynek segítségével a tiszta fizikai szempontok elmellőzésével rendelkezésre álljon olyan készülék, aminek segítségével a dielektromos állandó a gyakorlati célok által megkívánt pontossággal mérhető legyen. A chemiai célok részletes ismertetése túlságosan a működés ismertetésének rovására menne és ennek bemutatására a kiválasztott gyakorlati példák inkább alkalmasak, de azonfelül is az alkalmazás lehetősége olyan széleskörű, hogy a kimerítő ismertetés túlhaladná a kitűzött célt, mely abban áll, hogy a tiszta fizikai vizsgálati elvek a gyakorlati chemikus számára hasznos segítőkezet nyújtsanak.

* * *

A dielektromos állandó számszerű értéke kifejezi azokat az erőviszonyokat és túrtulajdonságokat, melyek egy anyag mint közeg belsejében fellépnek azon esetben, mikor ott az elektromos potenciálnak megváltozása jön létre, vagy pedig a potenciál állandósága mellett, az a tér különböző pontjaiban eltérő értékkel bír. Eszerint az összes Coulomb-féle erők nagysága a közeg dielektromos tulajdonságától függ és ennek segítségével a tér azon fizikai tulajdonsága meghatározható, melyet általában dielektromos állandónak nevezünk. Ez számszerűleg kifejezhető olyan értelemben, hogy ha összehasonlítjuk azon vonzási-taszítási erők hatását egyszer a vizsgált közegben, egyszer pedig a légüres térben, amely erők kifejlődését azonos térbeli elhelyezkedés mellett azonos potenciálkülönbségek hozták létre. Az erők viszonyát kifejező szám a dielektromos állandó. Ez jellemző az illető anyag összetételére és fizikai állapotára, de függ azon külső körülményektől is, amelyek mellett az elektromos erőter létrejött. Az olyan anyagot, amelynél az erőter minőségileg ugyanúgy keletkezik és marad fenn, mint a légüres térben ideális dielektrikumnak nevezhetjük. Ilyen anyag dielektromos tulajdonságai a következők lennének. Az erőter keletkezése a fénysebesség, illetve a relativitás által megszabott gyorsasággal történik. A keletkezett erőter külső energia felhasználása nélkül változatlan értékben megmarad. Az erőter külső fizikai tényezők behatására mint pl. hőmérsékletkülönbségek létrejövése nem változik. Végül az erőter számszerű értéke lineárisan függ az őt létrehozó potenciál számszerű nagyságától.

Az előbbieik alapján a dielektromos állandó mérési eljárásainak a nem ideális anyag tulajdonságaival kell számolni, egyen értelemben, hogy az ideális közegre vonatkozó követelmények egyike sincs teljesítve, hanem azok mind a mérendő anyagtól függenek és befolyásuk mellett kell a dielektromos állandót meghatározni. A gyakorlati meghatározások számára azonban igen hátrányosan esik latba az, hogy a mérőberendezések nem eléggé egyszerűek arra, hogy a dielektromos állandó a mérési célszerűségi viszonyok szem előtt tartásával könny-

nyen és gyorsan meghatározható legyen, olyan pontossággal, mint azt a gyakorlati cél megkívánja. Az alábbi vizsgálatoknak az volt a célja, hogy kísérletileg megvizsgáltassanak azok a körülmények, melyek betartása mellett lehetségesnek mutatkozik a dielektromos állandó meghatározása gyorsan és egyszerűen azért, hogy sorozatos mérések végzésére alkalmas legyen és a készülék működése közben ne legyenek olyan változások, amelyek a berendezés gyakori ellenőrzését tegyék szükségessé. Azonkívül a mérési elv olyan számszerű összefüggéseken alapuljon, hogy az eredmény egyszerű műveletekkel kiadódjék. Ezért a pontossági határ is alacsonyabbra került és általában elegendőnek bizonyult a mérendő mennyiség 0.5 százalékáig pontos érték nyerése, mely minden átlagos gyakorlati célra elegendő.

A klasszikusoknak mondható dielektromos állandó meghatározások mind olyan közegekre vonatkoznak, melyek csak igen elenyésző vezetőképességgel rendelkeznek és ezért a gyakorlatilag számbavehető anyagokra, melyek tisztasági foka vezetőképesség szempontjából mindig igen kétséges, nem alkalmasak.

Ha a vizsgálandó közeget nem állandó irányú potenciálkülönbségű elektromos tér hatásának tesszük ki, úgy ott a tér kifejlődése, az anyag dielektromos polarizációja nyomon igyekszik követni a befolyásoló tér változásait. Ennek az eredménye gyanánt az anyag belsejében kifejlődő térerősség is a külső változó erőter periódusának megfelelő nagyságú és tartamú lesz. Ilyen gyorsan váltokozó irányú és erősségű tér azon jótulajdonsággal fog rendelkezni a mérés szempontjából, hogy a változások számának időegységre eső növekedésével, mindig kevesebb befolyást fog mutatni a közeg vezetőképessége, illetve lesz egy olyan változásszám, melynél szaporábbat alkalmazva a szigetelő tulajdonságok hiányos volta ahhoz a felvett elektromos energiához képest, mely szükséges a váltakozó irányú tér fenntartásához csak elenyésző csekély mellékszárlatot képez. Ez esetben a felvett és váltakozó teret előállító elektromos mennyiségeknek, azonos térméretekre vonatkozó része arányos az ottlevő anyagok Coulomb-féle erőhatásaival és ha az erőtereket egyik esetben légüres térben, másik esetben pedig a mérendő anyagban azonos potenciálesésűeknek képezzük ki, úgy a két közeg dielektromos állandójának viszonyával, bevezetve azt a (fogalmat) kiindulási egységet, hogy a légüres tér relatív dielektromos állandója a pozitív egység.

Mivel az azonos méretű anyagok belsejében egyforma potenciálesésű erőterek előállítására szükséges elektromos mennyiségek meghatározása viszonylagosan könnyű feladat és az erőter előállítására szükséges kondenzátor lemezek feltöltési számát kifejező kapacitásértékében nyer kifejezést; ezt az eljárást volt célszerű követni a dielektromos állandó meghatározására is.

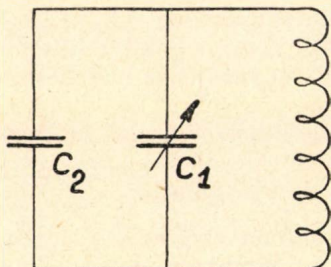
Ami a meghatározások gyakorlati célját illeti, azokat röviden az alábbiakban lehet összefoglalni. Először is a dielektromos állandó mint az anyagi állapotot jellemző mennyiség, számszerű értékének ismerete alapján alkalmas arra, hogy vele az anyagok azonosságát, tisztasági fokát megállapítsuk. Elegyeknél két összetevő esetében azok százalékos összetételére következtethetünk. A dielektromos állandó hőmérsékletváltozások esetében mért értékéből az anyag $u. n.$

dipol jellegű molekuláira, illetve azok tulajdonságára következtethetünk. A dielektromos állandó mérések könnyen kibővíthetők a vizsgálandó anyag dielektromos veszteségi tényezőjének megméréseire, aminek alapján olyan kismennyiségű szennyezésekre következtethetünk; melyek a szokásos analitikai módszerekkel nehezen mérhetők.

A mérőberendezés leírása és vizsgálata.

A közeg dielektromos állandójának számértéke azáltal van meghatározva, hogy a közeget mint egy kondenzátor dielektrikumát képezzük ki és mérjük egy ilyen sűrítő kapacitásainak különböző értékeit az esetben, ha először a dielektrikum a vizsgálandó közeg, másodsor pedig változatlan méretű légüres tér, mikor is a dielektromos állandót a kondenzátor elektromos kapacitásainak viszonya szabja meg, a légüres tér dielektromos állandóját egységnek feltételezve. Feltétel még, hogy a kondenzátor elektromos erőterének szerkezete mindkét esetben állandó legyen. Emellett azt értjük, hogy ne legyenek a kondenzátor lemezek között változó dipolszerkezetű anyagok olyan értelemben hogy a mérőáramnak a kondenzátor kapacitására csak akkora feszültségese jusson, hogy az ottlevő anyagok ezt dielektromos deformáció nélkül kibírják. Ezzel a dielektromos állandó mérése kapacitások viszonyának meghatározására van egyszerűsítve. Mivel a klasszikus dielektromos állandó meghatározások mind csak olyan közegre alkalmasak, melyek szigetelő tulajdonságúak, ezek egyike sem használható olyan kondenzátorok kapacitásainak megméréseire, melyek dielektrikuma az igen kérdéses szigetelő tulajdonságú gyakorlati tisztaságú anyag. De előreláthatólag nem lehetett alkalmas *Nernst*¹ dielektromos állandó meghatározási módszere sem, ahol a közeg csekély vezetőképessége mesterséges úton ellensúlyozható, mivel igen sok anyag elektromos vezetőképessége is legtöbbször nagyobb azon felső határértéknél, melyek mellett *Nernst* módszere kielégítően használható. Lehetővé tette azonban ilyen nem minimális vezetőképességgel bíró kondenzátorok kapacitásának meghatározását mérőáram forrásként igen szapora váltakozású sinus lefolyású váltakozó áram használata. A nagy frekvencia alkalmazása vezető anyagok dielektromos állandójának mérésénél a mérőberendezésnek viszonylagos egyszerűsítését teszi lehetővé, amivel a mérés kivihetősége igen sokat nyer, másrésről azonban különleges szempontok figyelembevételét kívánja. A kondenzátor, mely a mérendő anyagot tartalmazta állandóan párhuzamosan volt kötve egy folytonos értékben változtatható forgókondenzátorral és a mérendő kondenzátor kapacitásának megváltozása a változtatható kondenzátor ellenkező értelmű kapacitás változtatásával kiegyensúlyozható úgy, hogy a két kondenzátor eredő kapacitása mindig állandó. Ha ezt a kettős kondenzátort rezgőkörbe kapcsoljuk és azt kívülről valamilyen rezgőkeltetővel gerjesztjük úgy a rezgőkör az önindukciók és kapacitások kellő értékén a rezgőkeltető önfrequenciájával rezonanciába hozható. Így a rezgőkörben szereplő kapacitások érték-változása a rezonancia állandó előállításával nyomon követhető.

¹ *W. Nernst: Z. f. phys. Chemie 14. 622. 1894.*



C_1 forgókondenzátor
 C_2 mérendő kondenzátor
 1 ábra.

körbe kapcsolva, ahol is a vele párhuzamosan kapcsolt kondenzátor segítségével a rezgőkört mindkét esetben rezonancia helyzetéig kell hangolni, a rezgőkörre ható rezgésgenerátor frekvenciájára. Megjegyzendő, hogy az alábbiakban mindig a mérendő kondenzátor kapacitás értékei egyszer anyaggal töltve, egyszer pedig üresen levegővel telve értendők. Ezt az egyszerűsítést az teszi lehetővé, hogy a levegő dielektromos állandója a légtüres tér állandójától csak oly keveset különbözik, hogy gyakorlati dielektromos állandó meghatározások szempontjából a mérési pontosság korlátolt volta miatt nem jön számításba, hogy azok az adatok levegőre vagy légtüres térre vonatkoznak. Bár a későbbi számításokból kitűnik, hogy ez az egyszerűsítés csak a közelítő pontosságú mérések esetében engedhető meg. Az esetben, ha a berendezéssel elérhető legnagyobb pontossággal akarunk dolgozni, a levegő dielektromos állandóját is figyelembe kell venni. Ez a különbség kis dielektromos állandók mérésénél esik különösen latba. A mérendő kondenzátor kapacitásának megváltozása mértéke a kondenzátorban levő közeg dielektromos állandójának, ha tehát a kondenzátor a benne lévő anyag folytán kapacitását megnöveli a levegővel telt állapotában levő kapacitásához képest úgy a rákapcsolt rezgőkör a rezgésgerjesztő saját rezgésével csak úgy maradhat a rezonanciában, ha a mérendő kondenzátor kapacitásnövekedését a vele párhuzamosan kapcsolt változtatható kondenzátor kapacitásának megfelelő csökkentésével a rezgőkör eredeti kapacitását helyreállítjuk. Egy rezgőkör önrezgésszámát Thomson egyenlete szabja meg;

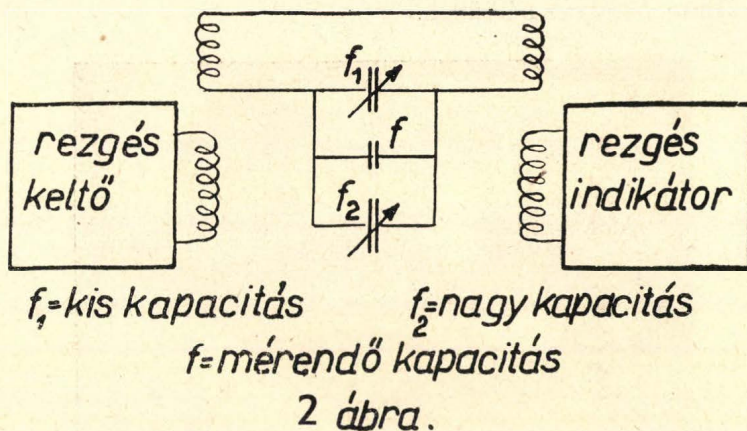
$$N = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C}}$$

ahol L a körben szereplő tekercsek önindukcióját C pedig azokkal sorba kötött kondenzátorok kapacitásai, jelen esetben tehát a két kondenzátor kapacitásának összege. Ha a rezgőkör önfrequenciája egyezik a rezgéskeltővel, úgy a körben folyó váltakozó áram és a

Ez a rezonanciamódszernek nevezett eljárás célszerű alkalmazást nyert vezető dielektrikumok mérésénél is az esetben, ha a rezgésgenerátor saját rezgésszámát sikerült igen nagy értéken állandóan tartani. A módszer helyességét számos kutató vizsgálta úgy, hogy az eljárás elvi szempontból nem eshetett kifogás alá. Tehát a mérések kivételének elve az, hogy egy kondenzátorpár egyik tagja felváltva a mérendő anyaggal, illetve levegővel telve kerül egy rezgő-

¹ Tank: Phys. Zeitschr. 17. 114. (1916). — Theodortschich: Phys. Zeitschr. 23. 344. (1922). — Walden: Zeitschr. f. Phys. Chemie 115. 177. (6925).

rezgőkör úgy viselkedik, mintha csak ohmikus ellenállást tartalmazna, intenzitása maximális lesz. Ha tehát a kör egyik C_M kapacitása megnövekszik pl. azáltal, hogy a kondenzátor lemezei közé a vizsgálandó anyag kerül úgy a rezonancia feltétele csak úgy maradhat teljesítve, ha a vele kapcsolt párhuzamos forgókondenzátor kapacitásértékét csökkentjük annyival, hogy a végső eredő kapacitás összeg egyenlő legyen a Thomson-egyenlet rezonanciaértékének megfelelő kiindulási kapacitás nagyságával. Ezen elv szerint végezzük a mérést. Előállítjuk az üres mérőkondenzátort egy ismeretlen változtatható forgókondenzátorral párhuzamosan kötve a rezonancia helyzetét, majd a mérőkapacitást a vizsgálandó anyaggal töltve ismét megkeressük az ismert kapacitás folytonos csökkenésével a rezonancia helyzetét, amikor is az ismert kapacitás értékének leolvasott csökkenése egyenlő a mérendő kapacitás növekedésével a kapacitás mérőszámmal pl. mikro-mikrofaradokkal kifejezve. Hogy a kapacitásváltozásnak megállapí-

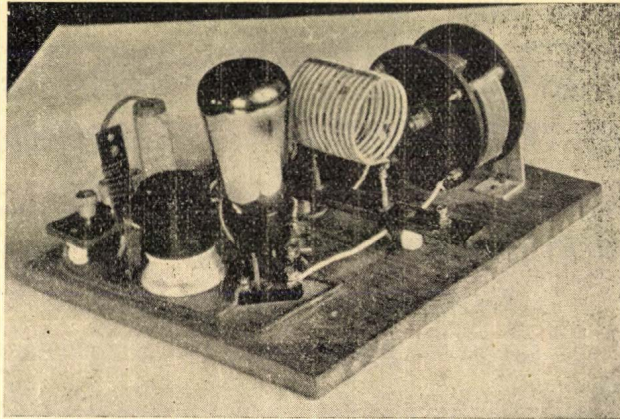


tása tényleg egyenlő legyen a mérendő kapacitásnak a megváltozásával, mely a közeg betöltésével jött létre, szigorúan szükséges, hogy a rezgéskeltő berendezés saját rezgésszáma állandó maradjon. Ennek a biztosítása nem könnyű feladat és ameddig ezen a téren kívánnivaló marad hátra, addig a nyert eredmények megbízhatatlanok. A rezonanciamódszerrel dolgozók az újabb időkben kizárólag elektroncsöves rezgéskeltővel dolgoztak, kihasználván az elektroncsöveknek azon kellemes tulajdonságait, melyek mellett, aránylag igen nagy rezgésszámok kényelmesen és egyszerűen állíthatók elő. Nem részesült azonban kellő figyelemben az előállított rezgések frekvenciaállandósága, illetőleg azt a kísérleti feltételeken belül állandó értéket képviselőnek tulajdonították, ami azután hibás eredményekre is vezetett.¹ Könnyen belátható ugyanis, hogy a rezonancia helyzet beállításánál a rezgéskeltőtől tényleges energia elvonás történik, amely visszahatván egyrészt a rezgéskeltő elektroncső karakterisztikus működésére, másfelől a rezgéskeltő és az inductív rácsatolt mérőkör teker-

¹ Hellmann u. Zahn: Phys. Zeitschr. 26. 636. (1926).

cseinek kölcsönös indukciójának a köztük lévő induktív visszahatás folytán előálló kölcsönös indukció tényező megváltozása mind olyan tényezők, melyek mellett a rezgés állandósága igen kérdéses, sőt nem is valószínű.

Célszerűnek látszott tehát a rezgéskeltőt az eddigi szokástól eltérően olyan alakban képezni ki, ahol az elektroncső csak mint a reáható kényszerrezgések erősítője gyanánt szerepel és egyéni adataival nem szerepel a rezgésszám meghatározásában. Az állandó frekvencia előállítására a piezoelektromos kvarckristály tulajdonságainak felhasználása elektroncső frekvencia vezérlésére volt az út, melyet a mai rádiótechnikai fejlettség már kellőképpen kivizsgált és értékelt. Ilyen kvarckristállyal vezérelt rezgéskeltő berendezés azután megnyugtatólag biztosít arról, hogy az általa előállított rezgések frekvenciája csak a benne rezonátorként használt kvarckristály méreteitől függ és a külső viszonyok, melyek a mérés közben változhatnak az önrezgésszámra befolyás nélküliek.

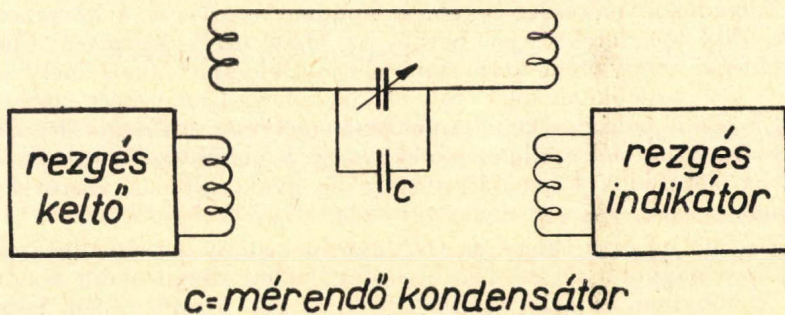


3. ábra.

A részletekbe ezen a téren nem bocsátkozva, azt érdemes még megemlíteni, hogy a frekvencia állandóság mérése kvarcvezérlésű elektroncsőgerjesztő mellett egy rezgésszuperonáló berendezéssel igen könnyen végrehajtható, úgy hogy az előre tudott frekvencia-állandóság mellett is van folyton lehetőség arra nézve, hogy ez a kényes pont állandó ellenőrzés alatt állhasson. Mivel lehetőleg magas frekvenciák használata kívánatos, de a kvarckristállyal való frekvencia-előállításnak elég hamar előáll a felső határa, a mérőfrekvenciát nem lehetett célszerűen az elérhető legmagasabb rezgésszámig fokozni, hanem meg kellett elégedni olyan rezgésszámokkal, melyek mellett a kondenzátorok kapacitása már kellőleg mérhető. Az ezirányú kísérletek azt mutatták, hogy a másodpercenkénti 7,5 millió rezgésszámok azok, melyek egyrészt elég nagyok ahhoz, hogy a kapacitásmérés átlagos anyag vezető tulajdonságai dacára kielégítően elvégezhető, másrészt a piezoelektromos rezgéskeltő ilyen frekvenciáknál még

hosszú ideig képes különleges berendezések nélkül hőfokállandó rezgésszámon dolgozni. A rezgéskeltő (3. ábra) működésénél a részletekbe nem bocsátkozva mindössze azt kell említeni, hogy a rezgésszám ellenőrzésére kényelmes módszer a generátor harmonikus rezgéseinek észlelése egy transzponáló berendezésen, ahol is egy segédrezgéssel a rezgéskeltő rezgéseinek felharmonikusát interferenciába hozva hallható magasságú lebegési hangot nyerünk, melynek állandó magassága és színezete biztosít a rezgéskeltő zavartalan egyenletes működéséről. Ez az ellenőrzés a mérések folyamán állandóan megtörtént, bár csak megnyugtatóképpen volt rá szükség. Ami a rezgésszám nagyságának megválasztását illeti, arra nézve az irodalomban eltérő nézetek uralkodnak. A dielektromos állandó számszerű nagysága ugyanis éppen úgy függ a mérő áramforrás rezgésszámától, mint az optikai törésmutató a megvilágító fény színétől. A mérés végrehajtására szolgáló további berendezés két részből állott.

Először a mérőkörből, melyben a folytonosan változtatható kondenzátor és az anyag befogadására szolgáló kondenzátor volt sorba kötve megfelelő önindukcióval, másodsor az indikátor körből,



4. ábra.

melyen a mérőkörön beállítandó rezonancia helyzetét kellett megállapítani. A mérőkör kiképzése (4. ábra) a kapcsolási vázlat szerint történt. A körben levő önindukciókat megosztani azért volt célszerű mert így az indikátor-körre a rezgéskeltő nem hatott közvetlenül és így az indikátor csak a mérőkörben lefolyt rezgésekre reagált. Ami a mérendő anyag felvételére szolgáló ú. n. mérőkondenzátort illeti, annak következő feltételeket kell teljesíteni. Szükséges, hogy alakját és így kapacitás értékét hosszú ideig a vele való dolgozás alatt változatlan értékben megtartsa. A vizsgálandó anyag könnyen legyen betölthető és eközben a kondenzátor méretei ne változzanak. Az anyagter olyan alakú legyen, hogy az anyagmennyiség kis változása ott, ahol a kondenzátorlemezek közötti elektromos tér van, ne hozhasson létre kapacitásváltozást. A kondenzátor anyagának, különösen a szigetelő részeknek olyanoknak kell lenniök, hogy a hőmérsékletváltozások alakjuk eltorzulását és ezzel kapacitásváltozást ne hozzon létre. Ezen követelmény teljesítése igen nehéz és különösen nagyobb hőfokkülönbségeken való méréseknél nincs is közvetlen eljárás a hőtágulások befolyásának kiküszöbölésére. Szükséges azonkívül, hogy

a mérőkondenzátor szigetelői lehetőleg kis dielektromos veszteségű anyagból legyenek. Az irodalomban ismertetett kondenzátortípusok egyike sem bizonyult alkalmasnak a mérések véghezvitelére és ezért a céloknak is megfelelőleg két kondenzátor formát kellett szerkeszteni, melyek közül az egyik szilárd anyagok a másik pedig folyadékok mérésére alkalmas.

Ami a szilárd anyag felvételére szolgáló kondenzátort illeti, meg kell jegyezni, hogy ez esetben kisebb mérési pontossággal is meg kell elégedni, mivel olyan kondenzátortípus, melyben lehetőleg kevés anyaggal lehet hézagmentesen megtölteni a kondenzátor lemezkörét, nem volt kialakítható. Kielégítően csak akkor végezhető el a mérés, ha a mérendő, anyag megolvasztott állapotban jutott a lemezek közé. Mivel a betöltött anyag megdermedését mindig meg kellett várni és a lejátszódó kristályosodási folyamatokra időt kellett engedni a kondenzátort igen szilárdan kellett elkészíteni, hogy a tágu-lási és összehúzó-dási jelenségek a méreteket túlságosan ne változtassák meg. A megmért anyag eltávolítása céljából a kondenzátorok szétszerelhetők és könnyen az eredeti méretekre összerakhatók.

Folyadékok mérésére alkalmas kondenzátoralakok a következők voltak. Első kísérletekre jól bevált az Ostwaldtól származó típusú elektrolitikai edény nem kormozott platina elektródokkal, mely eredetileg kis vezetőképességű folyadékok ellenállásmérésére szolgált. Ezt egy olyan pohárba kellett meríteni, melynek átmérője legalább háromszorosa az elektródlemezeknek, hogy a behelyezési bizonytalanságok az elektródok kapacitásértékeire ne gyakoroljanak észrevehető befolyást.

Tekintettel arra, hogy az Ostwald-féle edény hőfokváltozásokat nem képes nagyobb mértékben elviselni, kellett olyan alakú kondenzátort is készíteni, amely szélső hőfokhatárok között is jól legyen használható egyrészt az alakját megtartva, másrészt pedig az alkalmazott szigetelések épségben maradása mellett. Erre szolgált az alábbi típusú kondenzátor, melynél a hőtágulások csekély befolyását a felhasznált kistágulású invar acélanyagok szolgálták a hőállóságot pedig az biztosította, hogy a vezetékek a külső térbe a folyadék felszínén át vezettek, lehetővé téve azt, hogy a szigetelőket sehol sem kellett folyadékállóan, tehát szorosan tömíteni.

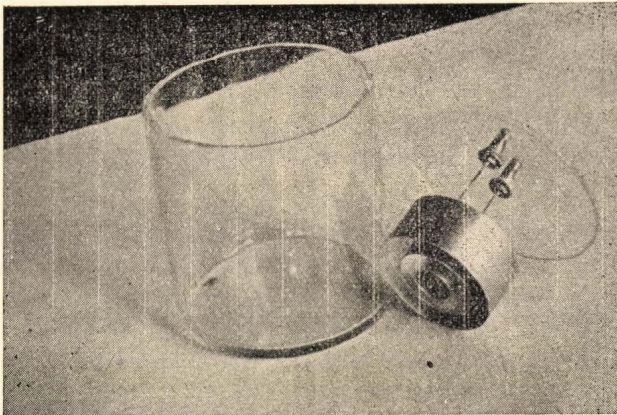
Amennyiben különféle egymástól igen távol álló dielektromos állandókat akarunk mérni, úgy igen jó szolgálatot tesz egy olyan mérőkondenzátor, melynek kapacitása változtatható. Az erre a célra szolgáló kondenzátor olyan kiképzésű, hogy ugyanazon fedőként is szolgáló lemez befogófejbe három illetve két kondenzátor-lemez fogható be. Három lemez esetén a kondenzátor kapacitása azáltal, hogy külső lemezek közös sarkot alkotnak, a kapacitás kétszerese annak az értéknek, mely két lemez esetében van. Azonkívül a külső lemezek a befogó-részen elmozdíthatók úgy, hogy a középső lemeztől, távolítva vagy ahhoz közelítve a kondenzátor levegőben levő kapacitásértéke igen tág határok között változtatható.

Természetesen az ilyen változtatható kondenzátor használata különösen óvatos kezelést igényel és mérés közben a kapacitásértékét

gyakran kell ellenőrizni. A fent leírt kondenzátorok kapacitásértékei és méretei mindig a felhasználási célnak megfelelően választandók meg és nagyjában a mérendő anyag dielektromos állandójához igazodnak. Nagy dielektromos állandójú anyagok kisebb mérőkondenzátort igényelnek és fordítva.

Legcélszerűbben és legpontosabban úgy járhatunk el, hogy egy változtatható kapacitású kondenzátorral tájékozódunk a körülbelüli dielektromos állandó felől és azután egy a viszonyoknak legjobban megfelelő méretű kondenzátort szerkesztünk a pontos mérésekre olyan típusban, mint azt a 5. ábra mutatja.

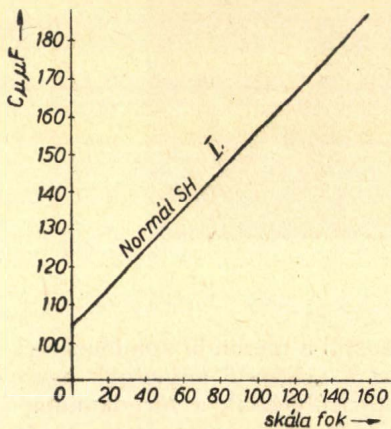
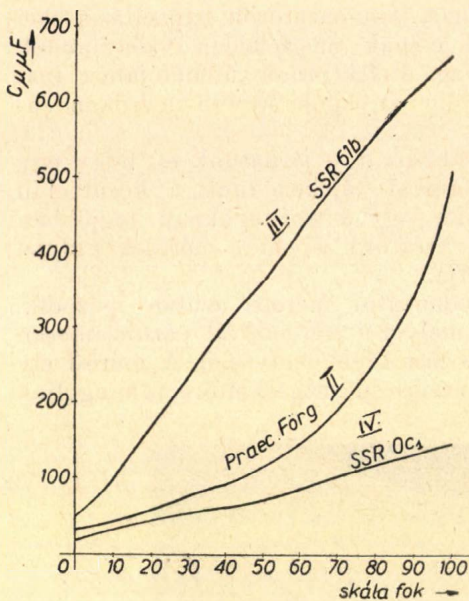
A pontos mérésekre való kondenzátor mérete azután igazodik, hogy azon a forgókondenzátoron, melyet a mérendővel párhuzamosan használunk, mekkora kapacitásváltozást lehet leolvasni. A mérési elv ugyanis az lévén, hogy a kristályvezérlésű rezgékeltőre ráhangoljuk



5. ábra.

a párhuzamosan kapcsolt forgókondenzátorral a mérendő kondenzátort üresen (levegővel telve), majd az utóbbit a mérendő anyaggal megtöltve a keletkezett kapacitásnövekvést ellensúlyozzuk a forgókondenzátor megfelelő kiforgatásával egészen addig, míg a rezgőkör ismét az eredeti rezonancia helyzetébe jut. Hogy a mérés százalékos pontossága a lehető legnagyobb legyen mindig törekedni kell arra, hogy a kondenzátort minél nagyobb szöggel kelljen elforgatni. Ez adott dielektromos állandó mellett a mérendő kondenzátor csak megfelelő értéke esetében jöhet létre.

A forgókondenzátornak, melyen a rezonancia helyzeteket beállítjuk, ismert kapacitásúnak kell lennie azért, hogy az elforgatásához tartozó kapacitásváltozásokat rajta leolvashassuk. A mérési eljárások számára itt két út adódik. A pontosabbik az, hogy a változtatható kondenzátort kapacitásegységekre kalibráljuk, vagy kalibráltatjuk; a másik lehetőség az, hogy a kondenzátort magunk értékeliük ki nem kapacitásváltóztatásokra, hanem közvetlenül a mérendő dielektromos állandókra.



6. ábra.

A 6. ábra négy különböző forgókondenzátor kapacitás értékeit mutatja az elforgatási szög függvényében feltüntetve. Az első egy pontos normalkondenzátor adatait mutatja, a többi pedig a kereskedelemben kapható azon jóminőségű forgókondenzátorokét mutatja, melyeket a mérések során eredménnyel lehetett használni. Dielektromos állandókra való graduálás céljaira legjobban a negyedik típusú, ú. n. logaritmusos kapacitásgörbével bíró kondenzátorok a legalkalmasabbak, mivel azok segítségével aránylagosan a legnagyobb dielektromos állandó átfogás érhető el közel egyenlő százalékos pontosság mellett. A forgókondenzátor állásait valamilyen beosztott tárcsán kell leolvasni. Szükséges, hogy ez a kondenzátorral mereven össze legyen kapcsolva és lehetőleg kevés holt járást mutasson. Igen célszerű, pontos méréseknél pedig elengedhetetlen, hogy az egyes fokleolvasások tört részei noniusz segítségével legyenek leolvashatók.

A következő táblázat tartalmazza a mérésekhez felhasznált forgókondenzátorok kapacitásértékeit a beforgatás függvényében kifejezve.

Az egyes kondenzátor mérések relatív értékek és az elsőnek feltüntetett Spindler—Hoyer (Göttingen) gyártmányú készü-

léssel történt kalibrálások eredményeinek középértékeit tüntetik fel. E forgókondenzátort a Physikalisch Technische Reichsanstalt hitelsítette, amelyen is a kapacitásértékek 0.2 mikromikrofarad értékig pontosak.

A rezgőkeltővel és indikátorral való induktív csatolásokat több különböző menetszámú tekercs segítségével lehetett előállítani. Szükséges, hogy ezen tekercsek minél merevebb szerkezetűek legyenek, mivel már igen kis tekercs alakváltozás az önindukciók értékeit erősen megváltoztatja és ezzel a rezonancia helyzete is hibát okozva eltolódik. Ezért a tekercsek mind vastag és merev, keményrehozott vörösrézdrótokból készültek. A mérendő kondenzátor kapacitás érté-

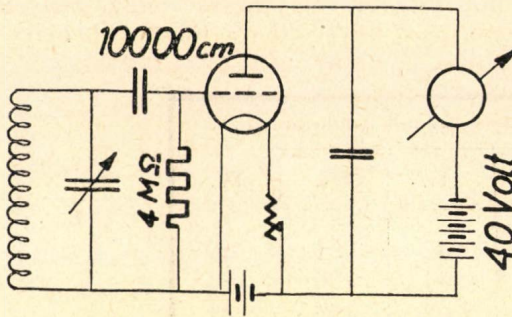
kének megfelelőleg ugyanazon rezgéskeltőhöz, a rezgőkörben más és más menetű tekercseket kellett használni. A könnyű tekercs kicserélések mindegyik tekercsen azonos méretű villás dugók voltak, melyek a vezeték tartó megfelelő helyen lévő hüvelybe a tekercs behelyezését tették lehetővé.

Beállítás fok:	Kapacitás mikromikrofarad:			
	I.	II.	III.	IV.
0	104.3	32	51	20
10	—	44	96	32
20	114.5	59	166	44
30	—	76	232	54
40	124.6	93	302	64
50	—	117	362	74
60	135.5	149	434	88
70	—	192	497	102
80	145.6	253	559	116
90	—	345	617	134
100	156.0	514	666	150
120	166.7	—	—	—
140	177.3	—	—	—
160	187.3	—	—	—

Minden nagyfrekvenciás mérőberendezésnek kényes pontja gyanánt szerepel a földelés kérdése. Emiatt az egész készüléket legjobb olyan helyen felállítani, ahol elsősorban minden részének a földhöz képest kis kapacitása van. Ennek elérése legtöbbször lehetséges azáltal, hogy az egész összeállítást egy faltól messzebben levő olyan asztalra tesszük, ahol nincs gáz- és vízvezeték. A földelési pontot pedig kereséssel állapítjuk meg olyan módon, hogy megkeressük a mérőkör azon pontját, melyhez kötve a földelést (vízvezetéktől jövő drótvezeték) a forgókondenzátor gombját megfogva az indikátorműszer kitérése nem változik. A legvalószínűbb földelési pont a forgókondenzátor forgórésze, bár volt több olyan eset, hogy a földelést máshová kellett kötni. Előfordult az az eset, hogy gondos keresés mellett sem sikerült azt a helyzetet elérni, hogy az indikátor a berendezéshez való közeledéskor kitérését ne változtassa. Ilyenkor nem segített más, mint a forgókondenzátornak szigetelt távállítóval való forgatása és az indikátor leolvasásnak távcsővel való eszközlése. Amennyiben a rezgéskeltőt közvetlenül, a városi hálózat egyenáramáról működtetjük, úgy vigyázni kell, hogy a földelt mérőkör tekercse véletlenül ne érjen a rezgéskeltő csatolótekercséhez, mivel rövidzárlatnál kívül legtöbbször a rezgéskeltő is összeég.

A mérőkörben előálló rezonancia észlelésére az indikátorkör szolgál. Mikor a mérőkör a rezonancia helyzetébe kerül, a körben keringő szapora váltakozású áram erőssége a legnagyobb lesz. Ezen intenzitásmaximum megállapítására szolgál az indikátor. A mérőkör

Elektroncsöves voltmérő.



7 ábra.

bizonyult az észlelésre egy jó minőségű mutató galvanométerrel sorbakötött kristálydetektoros egyenirányító.

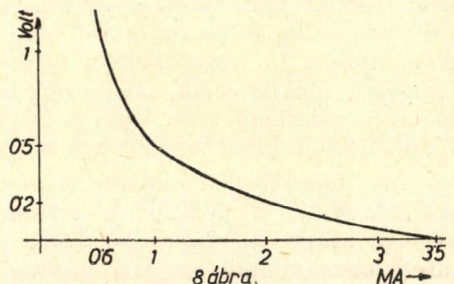
Igen kívánatos a detektorkört is hangolhatóvá tenni, mert ezzel, az érzékenység nagyon növekszik. Sorozatos és különösen összehasonlító mérésekre, az esetben, ha a galvanométer kitéréseit is számszerű értékekben akarjuk egymással összehasonlítani, ezen indikátor nem alkalmas, mivel a kristálydetektor egyirányító hatása a reáható feszültség léptékében nem lineáris és az érintkezési hely előregedése folytán nem állandó, illetve az érintkezőtű beállításától függ és nem reprodukálható. A megfigyelés úgy történik, hogy az észlelőkört először a rezgékeltőhöz csatolva a műszer legnagyobb kitérésére hangoljuk és ezután változatlanul hagyva tesszük a mérőkör megfelelő helyére. Ez esetben a detektor helyébe egy elektroncsöves voltmérőt tesszük ú. n. audion-kapcsolásban. (7. ábra.)

Az elektroncsöves voltmérő beállítása úgy történik, hogy a cső fűtésének és anódfeszültségének változtatásával az anódkörben levő milliampermérőt közelítőleg a maximális kitérésre állítjuk, azután potenciométerrel levett és ismert feszültségű alacsony váltakozásszámú (50 periodusú) árammal grafikusán kalibráljuk a műszer kitérés-csökkenéseit feljegyezve. Vigyázni kell arra, hogy a csővoltmérő a váltakozóáram csúcshőfeszültségeit mérje, így a kalibráló feszültséget is csúcserőértékekre kell átszámítani.

A csővoltmérő fűtését és anódfeszültségét állandó értéken tartva a kalibrálása hosszabb ideig érvényes marad, érzékenysége pedig annál jobb, minél nagyobb meredekségű statikus karakterisztikájú csövet használunk.

Ami a méréshez használt áramforrásokat illeti, az oscillá-

megosztott önindukciójának egyik tekercsén történik a rezgékeltőből az energiafelvétel, és így a berendezés másik oldalán levő tekercs körül is váltakozó mágneses mező keletkezik. Ezen második tekercshez csatoljuk induktív úton a rezonancia helyzetet mutató eszközt. A rezonancia indikátor szerepét minden olyan készülék betöltheti, mely szapora váltakozásszámú áramok érlelésére alkalmas. A dielektromos állandó mérési célokra legtöbb esetben elegendőnek

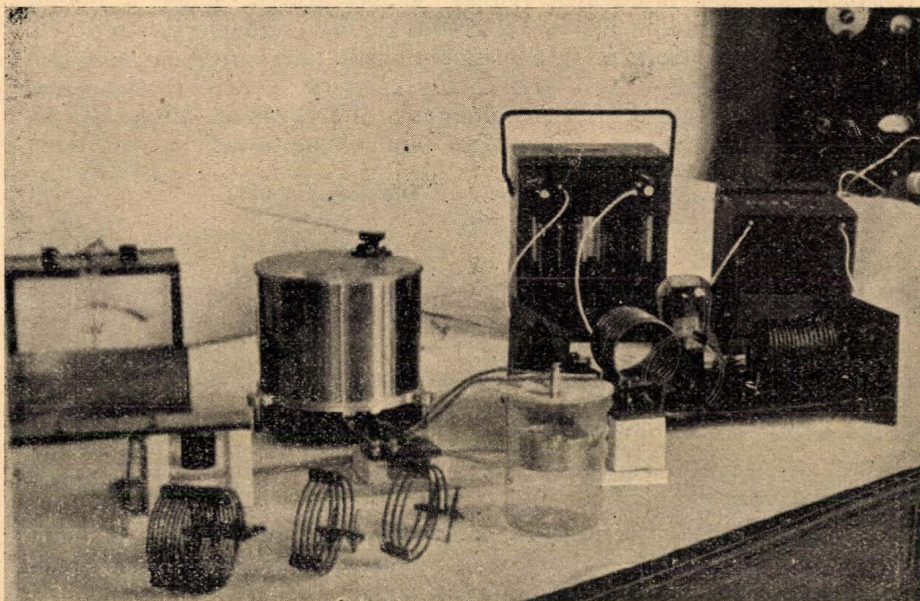


8 ábra.

torra nézve megjegyzendő, hogy annak táplálása piezoelektromos kvarc rezgésszám állandósító hatása folytán, teljesen kielégítően eszközölhető megfelelő transzformáló és egyenirányító berendezések segítségével a világítási hálózatból is, míg az elektroncső voltmérő üzeme csak akkumulátorok, illetve szárazelemek segítségével tartható fent.

A mérés végrehajtása és az észlelés.

A rezgéskeltő üzembehelyezése alkalmával a feszültségek és áramkörök bekapcsolása után az anódkondenzátor állásának változtatásával az anódkört a kvarckristály rezgésszámára hangoljuk, ennek rezonanciahelyzetét az anódáramot mutató milliampermérő kitérésének



9. ábra.

csökkenéséből állapítjuk meg. Igen jó szolgálatot tesz ilyenkor egy kis izzólámpa, melynek két végére egy menetből álló tekercset forrasztunk és az oszcillátor rezgőköréhez közelítjük. Amennyiben az jól rezeg, úgy a lámpácska világít. Addig hangoljuk a rezgőkört, míg a lámpa legvilágosabban ég és az anódáram felvétel a legkisebb. Néha a kvarckristály tökéletlen volta miatt a rezgések maguktól kimaradnak, illetve akkor szűnnek meg, ha a kis lámpa tekercsét a rezgőkörhöz közelítjük. Ilyenkor az oszcillátor hangolását állítani kell, esetleg az anódfeszültség növelése szükséges. Ha most még valamilyen rezgésszuperponáló berendezéssel (rövidhullámú vevőkészülék, visszacsatolt audionnal) a rezgéskeltő hangját megfigyeljük, úgy észlelhetjük az úgynevezett „kristályhangot” mely magasságát alig változtatja meg a rezgéskeltő anódkör észrevehető elhangolásakor is. Ilyen-

kor a rezgéskeltő hullámhosszát a piezoelektromos kvare méretei szabják meg és a kibocsátott rezgések a kívánt állandósággal rendelkeznek.

A berendezések összeállítását a 9. ábra mutatja, megjegyezve azt, hogy az eszközök szilárd felerősítését csak akkor célszerű eszközölni, ha az előzetes próbákon a készülék már túlesett és a kísérletező kellő jártassággal rendelkezik.

A célnak megfelelő mérőkondenzátor birtokában, annak kapacitásértékét kell meghatározni. Ezt ismert dielektromos állandójú folyadék betöltésével állapítjuk meg. Sok anyagot végigvizsgálva a dielektromos állandó és az anyagtisztaság szempontjából arra a megállapításra jutottam, hogy a legalkalmasabb ilyen célokra a tiszta benzol. A közölt mérések mind arra vannak vonatkoztatva, hogy a benzol dielektromos állandója $2.288 = 2.29$ értékű, ha a hőmérséklete $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, illetve attól 1 fokkal még nem különbözik. Amennyiben nagyobb dielektromos állandót kell mérni, úgy célszerű a mérőkondenzátort benzol-aceton eleggyel tölteni, melynek dielektromos állandóját az összetétel függvényében a következő táblázat mutatja:

Aceton súlyszázalék:	Dielekt. állandó:
0	2.29
5.3	2.96
9.8	3.56
20.0	5.09
30.0	6.90
40.0	8.43
49.0	10.2
69.0	14.3
84.7	17.3
100.0	21.5

Amennyiben ritka esetben még nagyobb dielektromos állandókat kellene mérni, úgy kalibráló anyagnak a tiszta nitrobenzol használható 34.1 dielektromos állandó értékkel.

A mérési adatokból a kondenzátor kapacitásértéke a

$$K = \frac{A_k}{D-1} \text{ képletből adódik, ahol}$$

A_k : a kapacitásváltozás, D : a betöltött folyadék dielektromos állandója, K : a kondenzátor kapacitása.

A mérés százalékos pontossága annál nagyobb, egyenlő forgókondenzátor állásleolvasási pontosságot feltételezve, minél nagyobb kapacitásváltozást okoz a betöltött anyag, illetve minél inkább megközelíti a mérendő kapacitásváltozás anyaga a forgókondenzátor kapacitásátfogását. Az üres kondenzátor kapacitásértékét így kimérve valamilyen ismeretlen dielektromos állandót meghatározhatunk azáltal, hogy most azt a mérőkondenzátorba töltve észleljük a két rezonancia helyzetet (üres és a mérendő anyaggal töltött kondenzátor esetében).

A keresett dielektromos állandót ismét egyszerű arány adja.

$$D_x = \frac{A_k}{K} + 1, \text{ ahol}$$

D_x : a kérdéses dielektromos állandó, A_k : a kapacitás-változás, K : a kondenzátor kapacitása.

A fent leírt módon ismeretlen anyag dielektromos állandója meghatározható.

Amennyiben nem áll rendelkezésre megbízható kapacitásértékekben a forgókondenzátor kalibrálási táblázata, elvégezhető a mérés a már elvileg ismertetett módon azáltal is, hogy a mérőkondenzátort közvetlenül dielektromos állandó értékekre mérjük ki. Ez az eljárás azonban csak akkor adhat pontos eredményt, ha a rezgéskeltő változósszáma igen állandó, tehát a kvarcvezérlésű generátor alkalmazása mintegy előfeltétele a megbízható méréseknek. Ezen követelmény nem kielégítő teljesítése hozta magával azt, hogy az irodalom számos olyan mérésorozatot ismer, melyek meglepő eredményei az előbbi feltétel elhanyagolásából keletkeztek.

A kimérés abból áll, hogy a mérőkondenzátorba egymás után különböző ismert dielektromos állandójú folyadékot öntünk és sorra feljegyezzük, hogy a rezonancia helyzete milyen forgókondenzátor-állásokra esett. A nyert eredményekből grafikont, esetleg interpolációs egyenletet készítve, bármilyen, a mérésnél felhasznált dielektromos állandók közé eső rezonanciaértékhez a megfelelő dielektromos állandó hozzárendelhető.

Az eljárás igen egyszerűnek látszik, de használata megfelelő óvatosságot és gyakori ellenőrzést kíván. Elsősorban is ilyenkor az egész mérési összeállítást elmozdíthatatlanul össze kell erősíteni, hogy egy alkatrésznek se változzon meg a viszonylagos helyzete a mérés folyamán. A mérőkondenzátor vezetőkeinek olyan rövideknek és mereveknek kell lenniök, amennyire csak lehetséges. Az üres kondenzátor-rezonancia helyzetén kívül is legalább egy ismert folyadékkal gyakran kell az ellenőrző mérést elvégezni. Végül is, ez az eljárás sokkal érzékenyebb a forgókondenzátor szerkezeti bizonytalanságai iránt mint a közvetlen kapacitásmérésen alapuló módszer.

A kimérésre felhasznált anyagok tisztasága igen fontos tényező és ezért csak olyan anyagok használhatók erre, melyek amellet, hogy chemiailag jól tisztíthatók, a dielektromos állandó számértékére nézve is megbízható számértékkel rendelkeznek. Ilyen anyagok és dielektromos állandók vannak feltüntetve az alábbi táblázatban, megjegyezve azt, hogy a benzol-aceton már ismertetett elegyei is felhasználhatók.

Széntetraklorid	2.25
benzol	2.288 = 2.29
szénkéneg	2.64
etiléter	4.37
kloroform	4.95
etilacetát	6.11
etiljodid	7.42
metilformiát	8.37
etilbromid	8.90

klorbenzol	10.9
aceton	21.5
metanitrotoluol	23.8
nitrobenzol	34.1
glikol	41.2
víz	80.6

Az összes értékek 19 fok Celsiusra vonatkoznak és mindaddig használhatók, míg a hőmérséklet attól 1.5 foknál jobban el nem tér.

A „Förg“ kondenzátor kimérését különböző dielektromos állandójú folyadékokkal végeztem. A mérések adatait a következő táblázatban foglaltam össze és az eredményekből a 10. ábra görbéjét szerkesztettem.

Az üres kondenzátoron levő anyag	Dielektromos áll.	Rezonancia helyzet a kondenzátoron skr.
levegő	1	50.0
benzol	2.29	59.7
széntetraklorid	2.25	59.2
etiléter	4.37	81.2
szénkéneg	2.64	62.5

Mindegyik adat 5 mérés középértéke és az egyes mérések eltérése a középértéktől legfeljebb 0.2 kondenzátorosztályrész.

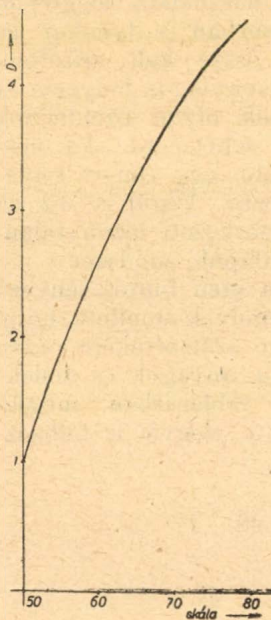
Amennyiben nem abszolút értékekben akarunk dielektromos állandót mérni, hanem csak a dielektromos állandó változásait pl. anyagtisztítás vagy hőfokváltozás folyamán nyomon kísérni, úgy az alábbi módon a különbségek meghatározását igen érzékeny módon végezhetjük. (11. ábra).

f_1 = kiskapacitású forgó

f_2 = nagykapacitású forgó

f = mérőkondenzátor.

Ilyenkor nagykapacitású mérőkondenzátort alkalmazunk, melyet két forgókondenzátorral kötünk párhuzamosan. Az önindukciókat úgy választjuk meg, hogy az üres kondenzátor esetében a nagyobbik forgókondenzátort lehetőleg teljesen, a kisebbiket pedig körülbelül félig kelljen beforgatni, azután a mérendő kondenzátort megtöltve a rezonancia helyzetet csak a nagyobb forgókondenzátor kiforgatásával állítjuk elő. Így a dielektromos állandó értékét a kapacitásváltozásból számítjuk és ezáltal kb. 1 százaléknál valamivel pontosabb eredményt nyerünk a dielektromos állandó abszolút nagyságára. Új folyadékot betöltve a rezonancia helyzet kis változását, melyet az esetleg a más dielektromos állan-



10. ábra.

Förg-kondenzátor elforgatásának skálaértékei dielektromos állandókra graduálva.

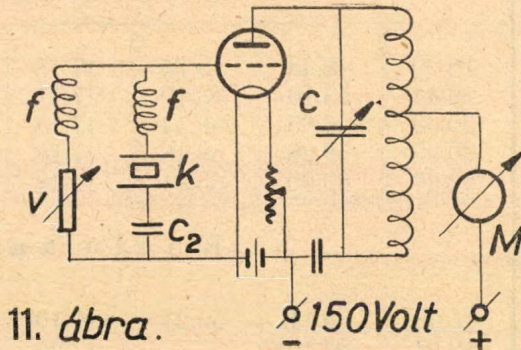
dóval bíró, tisztítandó, vagy tisztított anyag mutat ezután már csak a kisebbik forgó állításával észleljük és annak kapacitásértékében számíttjuk. Ilyenkor a dielektromos állandók különbségét relatív értékben kb. 0.05 százalék pontossáig mérhetjük. Természetesen a két folyadék hőfokának egyenlőnek kell lennie és ez a tapasztalat szerint 0.1° C pontossáig betartandó.

Az ismertetett módon gyakorlati pontosságú mérésekkel a számbavehető összes anyagokra a dielektromos állandó meghatározása elvégezhető.

A „motalko“ dielektromos állandója.

Törvényes rendelkezések előírása szerint közönséges célokra szolgáló motorhajtóanyag a „motalkó“, mely 20 súlysúlyszázalékban tiszta etilalkoholt tartalmazó közepes fajsúlyú benzín.

M=milliampèrmérő
c₁=forgókondensátor
k=piezoelektromos kvarc
f=fojtó tekercs
c₂=kondensátor
v=változtatható ellenállás



11. ábra.

150Volt

Az összetétel ellenőrzése, illetve az alkoholsúlyszázalék meghatározása, a szokásos egyszerű módokon nem vihető keresztül, illetve csak olyan eljárások segítségével, melyek feltétlenül laboratóriumban végzendők és meglehetősen hosszadalmasak és kényesek. Célszerűnek mutatkozik az összetétel ellenőrzése az elegy dielektromos állandóján keresztül, mivel a benzinféleségeknek átlagosan 2 körüli és az etilalkohol 20.8 értékű dielektromos állandója közötti nagy különbség a keverék dielektromos állandójának az összetételtől igen érzékenyen függ. A méréshez tehát olyan benzinekből, melyeket a motalkó készítésére használnak különböző mennyiségű alkohol hozzáadásával pontosan ismert összetételű elegy sorozatot készítettem.

Ezeknek a dielektromos állandóját megmérve lehetett következtetést vonni a 20 súlysúlyszázalék alkoholtartalmú motalkóra, másrészt pedig arra, hogy az alkoholmennyiség változása a dielektromos állandóban mekkora különbségeket okoz és így mennyire használható az eljárás a motalkó összetételének ellenőrzésére. A felhasznált benzinek dielektromos állandóját 20 C°-on megmérve a következő értékeket kaptam:

Benzin.	Dielektromos áll.	Sűrűség.
A jelű	1.98	0.7379
B jelű	2.02	0.7521
C jelű	2.04	0.7636

A benzinek dielektromos állandói tehát eléggé közelálló értékűek bár a fajsúlyuk közötti különbség már jelentékeny. A motorkó készítésére általában a 0.75 sűrűségű benzin szolgál.

A különböző összetételű keverékek készítése közvetlen súlymérésekkel és pontosan kimért edényekben történt és minden mérés hőfoka 20° C volt. Az eredményeket a következő táblázat tartalmazza.

Elegy összetétele (benne levő alkohol súly %)	Kapacitás változás $\mu\mu F$		Kondenzátor kapacitás $\mu\mu F$		Dielektromos állandó	
	Első mérés	Ismételt mérés	Első mérés	Ismételt mérés	Első mérés	Ismételt mérés
A j e l ű a n y a g						
18.20	48.43	48.75	17.18	17.10	3.81	3.85
19.44	53.10	53.10	17.17	17.10	4.10	4.10
20.33	56.65	56.54	17.18	17.10	4.30	4.30
20.99	59.28	59.18	17.18	17.10	4.45	4.46
22.20	63.90	65.21	17.18	17.10	4.72	4.70
B j e l ű a n y a g						
18.08	50.11	50.21	17.10	17.18	3.93	3.91
19.01	54.10		17.26		4.13	
20.12	57.70	58.26	17.18	17.18	4.36	4.39
20.87	60.85		17.10		4.56	
21.69	63.97	64.27	17.18	17.18	4.72	4.74
C j e l ű a n y a g						
18.05	51.26	51.21	17.18	17.10	3.98	3.99
18.95	54.09	54.26	17.18	17.10	4.15	4.17
20.00	58.68	58.73	17.18	17.18	4.42	4.42
21.05	62.75	62.85	17.18	17.10	4.65	4.67
21.99	65.84	65.94	17.18	17.10	4.83	4.86

A közbenső értékeket egyszerű interpolációval egész százalékokra átszámítva a következő táblázatban feltüntetett dielektromos állandót minden anyagnál a két mérés középértékéből számítottam.

Összetétel súly %	Dielektromos állandók		
	A anyag	B anyag	C anyag
18	3.75	3.90	3.98
19	4.00	4.13	4.17
20	4.23	4.34	4.42
21	4.46	4.59	4.65
22	4.67	4.79	4.85

A táblázatból látható, hogy a különböző motalkó-anyagoknál annak ellenére, hogy a keverék egyik alkatrészét kitevő benzinek dielektromos állandója egymástól alig különbözik a motalkóban már aránylag nagy eltéréseket észlelünk attól függően, hogy milyen benzinyagból indultunk ki. Az eltérések onnan származnak, hogy a felhasznált benzin sűrűségei egymástól jelentősen különböznek és a keverékben, mivel az állandó súlyösszetétel alapján 20 súlyszázalékosnak készül már igen észrevehető eltérések keletkeznek. Fizikailag ez annyit jelent, hogy a motalkó összetétele az elegy súlyszerinti aránya alapján nem lehet egyenletes. A benzinek égéshője fajsúlyoktól függően alig változik, de a motalkó-keverékben a (benzin) sűrűség változástól származólag az történik, hogy a nagyobb fajsúlyú benzinnel készült motalkó a térfogategységében több alkoholt tartalmaz mint a könnyű benzinnel előállított és ennek megfelelőleg a nehezebb benzin elégethetősége is csökken. A robbanó motorokban a tüzelőanyag adagolása térfogatok szerint történik és ennek következtében a súlyszázaléknyi motalkó-keverési szabály alkalmazásánál a felhasznált benzin fajsúlya miatt összetételváltozást, és a motorok üzemében határfokváltozást okoz.

Az előbbi eredményeket átszámítva az alkohol sűrűsége alapján térfogatszázalékokra, a háromfajta benzinnel készített különböző összetételű keverékek dielektromos állandóira a következő táblázat adódik:

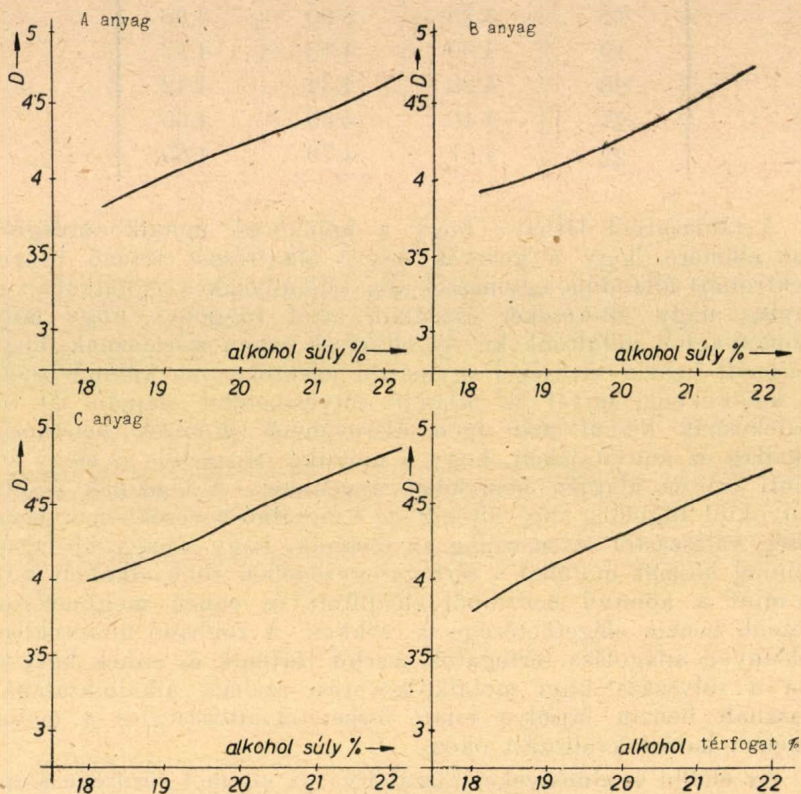
Alkohol térfogat %	A anyag.	B anyag.	C anyag.
17	3.78	3.82	3.88
18	4.01	4.08	4.09
19	4.29	4.30	4.32
20	4.49	4.54	4.56
21	4.71	4.75	4.77

Az eltérések, melyek mint mérési pontatlanságok mutatkoznak, alig valamivel nagyobbak, mint 1 % és okuk részben abban keresendő, hogy a mérési hőfokok kb. 1 C⁰-ig bizonytalanok voltak, mivel technikai irányú mérésekről volt szó.

A súlyszázalék szerinti összetétellel készült motalkóban az alkoholmennyiség átlagosan a táblázatok szerint 0.8 százalék pontoságig mérhető, ami az alkohol tartalomban általában 14 százaléknál

bizonytalanságnak felel meg. Amennyiben pontosabb mérésekre van szükség, úgy a keverékben levő benzín sűrűségét és dielektromos állandóját ismerni kell.

Ezen esetben a pontosság kb. négyszerese az előbbieknak.



12. ábra.

A 12. ábrában tüntettem fel a három fajta benzínből készített keverékek dielektromos állandóit a súlyszázalékos alkohol függvényében. A negyedik görbe arra az esetre vonatkozik, mikor térfogatszázalékos keverési szabály szerint készítjük a keverékeket, a háromféle benzínből készített elegy dielektromos állandóit arra a közbűlő esetre extrapolálva, hogy a kiindulási benzínanyag dielektromos állandója: 2.00. Ilyenkor a görbék csaknem teljesen egymásra esnek, illetve egy görbével ábrázolhatók. Az előbbi viszonyok teljesítésekor a motalkóban levő alkoholtartalom a 0.45% pontossággal határozható meg.

A közvetlen gyakorlati célokra szolgáló méréseket megkönnyíti az a körülmény, hogy a motalkó legtöbbször a „B” típusú anyagnak megfelelő benzínből készül, míg a másik két benzínfajta felhasználása sokkal ritkábban történik.

Mikro-arany meghatározások aranyötvözetekből.*

Zombory László-tól.

Érk. 1937. III. 3.

A múzeumi vegyésznek változatos feladatai között igen gyakran fordulnak elő különféle ötvözet-elemzések. A legkülönbözőbb korokból származó fémtárgyak anyagának ismerete nagy segítőeszköz a régész vagy műörténész számára; a jellemző alkotórészek egyezése vagy különbözősége döntő fontosságú adat lehet egyes leletek megítélésében.¹

Egészen természetes, hogy a ritka és nagy értéket képviselő műtárgyak megelemzése céljából nagyobb anyagmennyiségek ritkán állnak rendelkezésre. Fokozottan áll ez a nemesfém-tárgyakra, melyeknél a művészi vagy régészeti érteken kívül maga az anyag is nagy értékű. Így a gazdaságosság elve is, de a kényszerű anyagihiány is a mikroanalitikai módszerek alkalmazásához vezet.

Az arany mikroanalitikai meghatározására ismeretes eljárások legnagyobb része a gyakorlatban nem használható. Kis aranytartalmú ötvözetek elemzésére ismerünk jó eljárásokat,² ezek azonban nagy aranytartalmú ötvözeteknél, mint amilyeneket elemeztem, nem adnak pontos eredményt.

A közelmúltban jelent meg *J. Donau* gráci professzornak egy dolgozata,³ amelyben új mikro-eljárást ír le, arany-ötvözetek aranytartalmának meghatározására. Az eljárás kis gyakorlattal könnyen elsajátítható és nagyon pontos eredményeket ad.

A módszer lényege az, hogy *Donau* a feltáráshoz 87% Cd-ot tartalmazó Cd-Zn ötvözetet használ, amelyik aranyötvözetekkel aránylag alacsony hőfokon összeolvad, az aranyon (és a gyakorlatban nem igen zavaró Pt-csoport fémein) kívül a többi alkotórész lúg HNO_3 -val könnyen és maradék nélkül kioldható és eltávolítható, a maradék színarany mérhető; az elválasztott oldatból a többi alkotórész meghatározható.

A meghatározásokhoz szükséges felszerelést (Al-tömbök, mikro-pipetták, üvegsövecskék) pontosan a *Donau* előírásának megfelelően elkészítettük és alább részletezett módon sorozatos meghatározásokat végeztem.

A lemért néhány mg-nyi aranyötvözetet kis jénai üvegsőben (4 cm hosszú, 8 mm átmérőjű) 4–6-szoros mennyiségű Cd-Zn ötvö-zettel⁴ hidrogén áramban, óvatosan — mikroégő segítségével és a csövecskét gyengén kopogtatva — addig olvasztottam, amíg egy szürkés-vörös regulust kaptam.⁵ E regulust a csövecskének megfelelő furattal

* (Dolgozat az Orsz. Természettudományi Múzeum Ásvány-Őslénytárának kémiai laboratóriumából. Igazgató: dr. Zsivny Viktor.)

¹ B. Oberschall M.: „Konstantinos Monomachos császár koronája.“ Arch. Hung. XXII. 1937. (Függelék.)

² G. Klein u. R. Strebinger. Fortschritte der Mikrochemie. Wien. 1928.

³ Mikrochemie. XXVII. 1935. 174.

⁴ Fenti ötvözetemet maga *J. Donau* bocsátotta rendelkezésemre, amiért neki itt is hálás köszönetemet fejezem ki.

⁵ A hidrogén-bevezető üvegső végén szürke verődék rakodik le, amelyik a HNO_3 -as oldásnál gyorsan és könnyen oldható.

ellátott Al-tömbben. 110° C-on, néhány csepp 1:1 arányú HNO_3 -val 20 percig melegítettem. Az oldatot mikro-pipettával leszívtem⁶ a csövecskében maradt részhez $0,5 \text{ cm}^3$ HNO_3 -at adtam és 110° C-on 10 percig melegítettem. Ezt az oldást még egyszer elvégeztem, a harmadik oldat Ag-ot vagy Cu-ot már nyomokban sem tartalmazott. A maradék szinaranyat⁷ forró dest. vízzel többször jól kimosva⁸ Al-tömbben 150° C-on kiszárítottam. Ezután egy szemcse NH_4Cl -dal melegítettem — az aranyrészecskék tömörítése és az esetleges Sn eltávolítása céljából — majd gyengén kiizzítottam (erősen nem szabad, mert az üvegebe beleég és így veszteség állhat elő), Al-tömbben lehűtöttem és kitarázott mikro-porcelláncsészébe átvive lemértem.⁹

Meghatározásaimat — fent leírt módon — az alábbi aranyötvözetekből végeztem el:

A. Kunágota-i (Csanád vm.) avar vezérlelet, hozzávetőleg a Kr. u. VII. század első évtizedeiből. (Orsz. Történeti Múzeum; dr. László Gyula részére). A megvizsgált aranytárgyak valószínűleg egy aranyveretes nyiltegez alsó abroncsából származnak.

B. Karos-i (Zemplén vm.) leletből kb. 6 cm hosszú, vastagabb, sárga, már kiegyenesített drót, eredetileg valószínűleg fülbevaló volt. Diszítés nem lévén rajta, művészi értéke nincsen, csak aranyértéke volt megállapítandó. (Orsz. Történeti Múzeum; dr. Horváth Tibor részére.)

C. Az Orsz. Tört. Múzeum régészeti gyűjteményéből 107/1893. sz. állítólagos „népvándorláskori“ arany-karperec. Szakértők megállapítása szerint modern hamisítvány, szinarany-tartalma volt megállapítandó. (Orsz. Tört. Múzeum; dr. Fettich Nándor számára.)

A meghatározások eredményei az alábbi táblázatban vannak összefoglalva:

Ötvözet.	Lemért ötv. mg.	Kapott szinarany mg.	Finomság ‰
A.	2,710	2,483	900
A.	4,405	3,960	899
B.	9,210	8,065	876
B.	7,073	6,202*	877
C.	14,865	13,800	928
C.	13,203	12,263**	929

Amint a fenti kísérleti adatokból látható, aranyötvözetek aranytartalmának meghatározása Donau mikro-módszere szerint nagyon pontos eredményekkel végezhető.

⁶ Ez oldatokat megelemezve azokban, Cd-on és Zn-en kívül Ag-ot és Cu-ot találtam minden esetben.

⁷ Jól dolgozva megghasadozott, de összefüggő regulusként marad vissza.

⁸ Természetesen mindvégig abban a csövecskében dolgozunk, amelyikben a feltárás történt.

⁹ A lemért szinarany-szemcskét néhány esetben ellenőrzésképen újból feltártam és fenti módon feldolgoztam. A kapott eredmények mutatják a módszer megbízhatóságát.

* Újra feltárva 6,200 mg-ot kaptam vissza.

** Újra feltárva 12,264 mg-ot kaptam vissza.

Meghatározásaimat az Egyetemi I. sz. vegytani-intézet mikrolaboratóriumában végeztem, amelynek szives átengedéséért dr. Széki Tibor egyet. ny. r. tanár úrnak, az intézet igazgatójának itt is leg-hálásabb köszönetemet fejezem ki.

Mikro-Goldbestimmungen in Goldlegierungen.

Es wurde bestätigt, dass die Bestimmung des Goldgehaltes in Goldlegierungen mit der Mikromethode von J. Donau sehr gute Werte liefert.

Összetett testek disszociációja.

Dr. Hampel László-tól.

Érk. 1937. május 3.

Meggondolásaink a Gibbs-féle fázisszabályban foglalt azon esetre vonatkoznak, amikor a fázisok száma eggyel több, mint a független komponensek száma. Így a rendszer teljes heterogén egyensúlyban van s a nyomás csak a hőmérséklet függvénye. Ha az egymással érintkező fázisok száma kettő s köztük megfordítható folyamat megy végbe, fennáll Clapeyron egyenlete, ahol Q a folyamat közben leadott hőmennyiség σ illetve s a két fázis tömegegységeinek térfogata, T az abszolút hőmérséklet, p a nyomás.

$$Q = (\sigma - s) T \frac{dp}{dT} \dots \dots \dots 1.$$

Az 1. egyenlet tudvalevőleg leírja a halmazállapotváltozásokat. Felteesszük, hogy ezenkívül leírja azokat a kémiai reakciókat is, amelyeknél izoterm folyamat közben a fázisok összetétele nem változik meg,¹ a reakcióban résztvett testek egymással érintkezésben maradnak s egyensúly áll be olyképen, hogy bármilyen irányú lehetséges változás megfordítható módon megy végbe. Ilyen kémiai reakciót, ha alkatrészekre bomlással jár, disszociációnak nevezünk. Disszociációra alkalmazható az 1. egyenlet, de ekkor Q a grammolekulasúlyra vonatkozó leadott reakcióhőt jelenti, s és σ pedig a vegyület, illetve a bomlás-termékek grammolekula súlyai fajlagos térfogatát.² Az így értelmezett egyenletet ezentúl *Clapeyron-Horstmann* egyenletnek nevezzük.

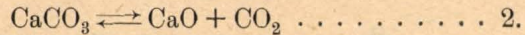
Azáltal, hogy az 1. egyenlet leírja a halmazállapotváltozásokat és a disszociáció jelenségeket is, az utóbbi kémiai jelenségesoport tárgyalása a fizikai jelenségesoport mintájára történhetik. Jelen dolgozatban vizsgálni kívánjuk, miféle következtetések vonhatók az említett osztályba tartozó kémiai reakciók lefolyására, ha a kémiailag összetett testek disszociációját telített állapotban lévő testek halmazállapotváltozásának mintájára tárgyaljuk.

A Gibbs-féle fázisszabály említett esetében, más esetekre most nem is terjeszkedünk ki, teljes heterogén egyensúly áll fenn s ekkor egyetlen független változó a hőmérséklet mindkét jelenségesoportnál.

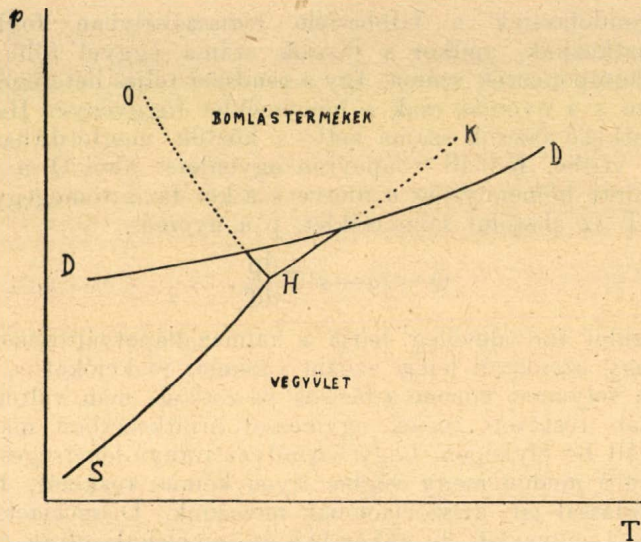
¹ W. Nernst: Theoretische Chemie. IV. Aufl. 460. old.

² Horstmann: Chem. Ber. 2. 137. (1869.)

Az idetartozó kémiai reakciók abban állnak, hogy az összetett testet T hőmérsékletre és p nyomásra hozva, disszociációfolyamat indul meg s addig tart, ameddig a kiindulási vegyület és bomlástermékei közt egyensúly nem áll be. Ha homogén folyadék telített gőzével érintkezik s állandó hőmérsékleten a térfogatát (külső nyomást) változtatjuk, nem a gőz nyomása változik meg, hanem bizonyos anyagmennyiség megy át egyik fázisból a másikba. A megfelelő disszociációfolyamatot kémiailag összetett testtel végezhetjük, amire klasszikus példa a kalciumkarbonát bomlása,



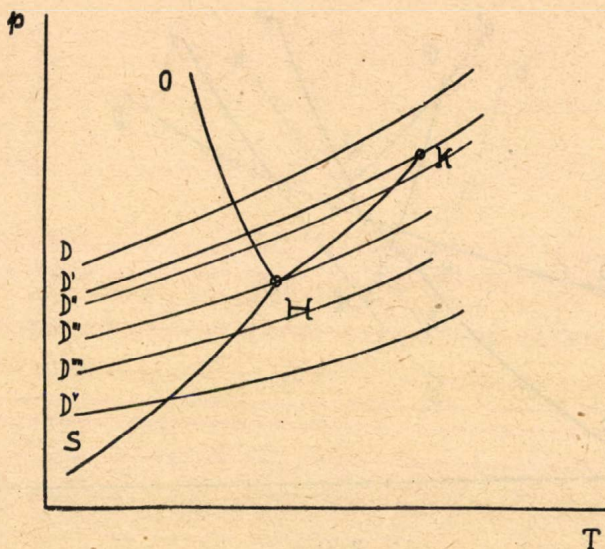
Ha izotermikus térfogatnagyoobbítást végzünk, a kalciumkarbonát mennyisége fogy, t. i. disszociál-kalciumoxidra és széndioxidra, a térfogat csökkentésekor pedig ellenkező értelmű folyamat indul meg.



1. ábra.

Valamely vegyület mint egységes anyag, háromféle halmazállapotban lehet. Egyik halmazállapotból a másikba megfordítható módon térjünk át, adott hőmérsékleten és a hozzátartozó nyomáson. Az összetartozó (p, T) értékek, amelyeken t. i. végbemegy a halmazállapot változása, derékszögű Descartes-féle kordinátarendszerben ábrázolva adják az átmenetek görbéit. (1. ábra). Az ábrán HO az olvadás, HK a forrás, HS a szublimáció görbe s a három metszéspontja H a hármaspont. A görbék által határolt síkrészek pedig az egyes fázisok tartományai. $p = p(T)$ függvényből számítva, emelkedő hőmérsékleten elérhetünk oly (p, T) értékpárokhoz, amelyeken az összetett test alkatrészeire bomlás állapotába jut. Ezeket az értékpárokat ábrázolva az 1. ábrán, kapunk egy görbét, melyet az irodalomban reakciónyomásgörbe néven ismernek. Mi disszociáció-görbe néven fogjuk említeni (D D).

Kérdés, hogy általában milyen e görbe menete? Ennek megállapíthatása végett hivatkozunk az ismert tényre, hogy a disszociáció foka nő a hőmérséklettel és csökken, ha a külső nyomás csökken.³ A disszociációfok csökkenése adott hőmérsékleteken, növekvő külső nyomáson azt jelenti, hogy „redisszociáció,” vagyis vegyülés történik: a vegyület tömege növekszik a disszociáció „fázis” rovására éppen úgy, amint a telített gőz esetében a gőzfázis tömege csökken és a folyadékfázis tömege növekszik, ha bizonyos hőmérsékleten a külső nyomást növeljük és viszont. Ha megmarad a nagyobb külső nyomás és azt kívánjuk, hogy ugyanakkora folyadékmennyiség elpárologjon, illetve a mi esetünkben ugyanakkora vegyületmennyiség disszociálódjon, amekkora előbb lecsapódott, illetve redisszociált: a hőmérsékletet emelnünk kell! Más szavakkal, a disszociációpont ugyanúgy függ a nyomástól, mint a forráspont. Vagyis a disszociáció-görbe menete ha



2. ábra.

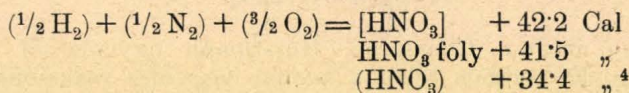
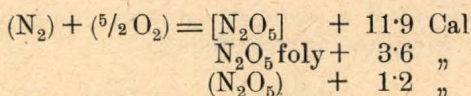
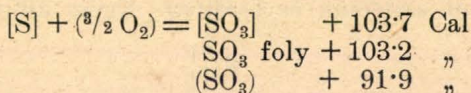
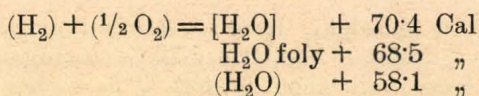
egyik alkatrész gázalakú, irányra nézve a HK görbe menetéhez fog közel állni. E görbe egyik oldalán van a vegyület fázisainak tartománya. Egyik tartományban a test disszociálatlan, a másikban teljesen disszociált állapotban van, míg a disszociációgörbe egyik pontjában, a hozzátartozó hőmérsékleten és nyomáson előálló disszociációs egyensúlyban. A görbén túl a vegyület átmeneteinek görbéit pontosan folytattuk, jelezve, hogy arra haladna, ha közben nem disszociálna.

A disszociáció görbe az említett feltevés szerint, az átmenetek görbéihez képest, többféle helyzetű lehet. (D, D', D'' . . .) (2. ábra.) A disszociáció görbének a vegyület szilárd fázisába eső pontjaiba a szilárd állapotú vegyület disszociál, a folyadék fázisba eső darabján

³ W.Nernst loc. cit. 347. old.

A 4. feltétel azt jelenti, hogy a kritikus disszociációpontban 1 köbcentiméterben ugyanannyi grammolekula vegyület van, mint ahány grammolekula disszociációtermék. A disszociáció hőtermelés és hőfelhasználás (munkavégzés) nélkül történik: a kémiai kötés éppen olyan laza, mint a különvált alkotrészek közt. A kritikus disszociációtermékek olyan hőmérsékleten és nyomáson vannak, mintha a teret egyedül tölténék ki, vegyület nem is volna jelen. Az analogia a telített gőzökkel nyilvánvaló. Érdekes állapot áll elő, ha a két kritikus pont összeesik.

A 3. ábrából látjuk, hogy a disszociációgörbe egyes pontjainak környezetében a vegyület és bomlástermékei meghatározott halmazállapotúak. E pontokban Q tehát függ e halmazállapotoktól s a vegyület halmazállapotától való függés mikéntje ismeretes is, mint az alábbi összeállítás mutatja. Az is kitűnik belőle, hogy a kritikus disszociációpontok a növekvő T felé esnek! A disszociációgörbe egyes pontjainak megfelelő állapotokban t. i. a kémiai kötés felbontásához más és más hőmennyiség szükséges, Q mind jobban és jobban, de nem lineárisan közeledik a nullához, minél közelebb érünk a görbén a kritikus disszociációponthoz. Az összeállításból észrevevesszük, hogy a legnagyobb hőmennyiség termelődik, ha szilárd, kevesebb, ha cseppfolyós és legkisebb hőmennyiség keletkezik, ha gáznemű vegyület keletkezik az alkotórészekből. Jelöljük (-) -el a gáznemű, foly(-) a cseppfolyós, [] -el a szilárd halmazállapotot s vegyük pozitívnak a keletkezett hőt, akkor a mérések szerint



A jelzett helyeken nincs megadva, milyen hőmérsékletre és nyomásra vonatkoznak az adatok. Eddig a termokémiai egyenletekben szereplő hőmennyiségekre nézve nem szokták azt feltüntetni.

A 3. ábráról leolvashatjuk, hogy a disszociációgörbe egyes pontjainak megfelelő reakciókban a vegyület és a bomlástermékek milyen halmazállapotban vesznek részt. Ez az ábra az 1.-ből úgy keletkezett, hogy berajzoltuk a bomlástermékek valószínű olvadás, forrás és szublimációgörbéit, a vegyület tartományában szaggatott, a disszociációtermékek tartományában folytonos vonallal. A két hármaspont H_1 illetve H'_1 .

⁴ Landolt—Börnstein : Physikal.-chem. Tabellen. 4. kiad. II. kötet. 1489. old.

Újabb fontos következtetéshez jutunk, ha kiszámítjuk az 1. egyenletből Q számértékét oly módon, hogy σ helyébe csak a gázalakú bomlástermék grammolekulasúlyának fajlagos-térfogatát helyettesítjük be s a szilárd, illetve a cseppfolyós halmazállapotú bomlástermékét mellette elhanyagoljuk. Ekkor a legtöbb esetben megkapjuk Q -nak a Landolt—Börnstein táblázatok 1489—1545. oldalain található képződéshő értékeit. Sajnos csak nyolc esetben tudtuk a számításokat végrehajtani, mert a táblázatok nem tartalmazznak több összetartozó Q , s , T , $\frac{dp}{dT}$ értékeket, csak azokat a számadatokat lehetett felhasználni, amelyeket ilyeneknek ismertünk fel. Ezek a számok található az I. táblánkban. A Landolt—Börnstein táblában szereplő Q értékek az 1. oszlopba kerültek, míg a következő 3 oszlopban számított reakcióhő értékek vannak. A T . hőmérséklet mindig az, amelyen a $\frac{dp}{dT}$ számértékét tekintetbe vettük. Mivel Q -ra nézve nincs megadva a hőmérséklet, a számított és a mért értékek eltérhetnének, mégis egy kivételével az egyezés jó.

Kérdés, hogyan értelmezhetjük ezt a tapasztalatot. Esetünkben a gáz moltérfogata (σ) mellett σ foly és $[\sigma]$ -t elhanyagoltuk. Továbbá, ha a vegyület nem gázállapotú, az 1. egyenletben írhatjuk

$$\frac{\text{a vegyület gr. mol. súlya}}{\text{a vegyület térfogata.}} \approx \frac{\text{gázalakú bomlástermék gr. mol. súlya}}{\text{a vegyület térfogata.}}$$

Ekkor tehát σ -s a gázalakú termék térfogatváltozása. A folyamat olyan, mintha a gázalakú bomlástermék σ térfogatra huzódott volna össze, miközben leadott Q nagyságú munkát, melyet mi reakcióhőként észlelünk és fordítva. Egész általánosságban valamely gázt

$$T \frac{dp}{dT}$$

nyomással σ térfogatról s térfogatra nyomva össze, a gáz által leadott munka, mivel e kifejezés nyomás-jellegű

$$T \frac{dp}{dT} (\sigma - s) = Q$$

éppen akkora, mint a Clapeyron—Horstmann egyenletből számított hőmennyiség. Ez esetben tehát a kémiai vegyülés reakcióhője, mint a gázalakú bomlástermék grammolekulasúlynyi mennyiségének, a reakció hőmérsékletén és a hozzátartozó nyomáson kémiai kötés nélkül elfoglalt térfogatáról, a vegyület moltérfogatra történt összenyomáskor keletkező hőmennyiség szerepel. Fordított folyamatnál, a bomlásnál ez a hőmennyiség tűnik el, tehát a kémiai affinitás legyőzésére semmi, vagy elenyésző csekély munka fordítható. A kémiai affinitás kissé misztikus szerepe megszűnni látszik s egyszerű fizikai folyamat lép helyébe. Ez a körülmény a disszociációgörbére vonatkozó megfontolásainkkal is megegyezésben van, de kívánatosnak látszik olyan kísérleti vizsgálatok elvégzése, melyek az állapotjelzők egymáshoz tartozó számértékeit szolgáltatnák s minél több reakcióra nézve lehetővé tennék a mért és számított Q értékek összehasonlítását.

A most tárgyalt eseten kívül, azonban még több is bekövetkezhetik, de azokat a táblázatból előállítani nem tudjuk, csupán létezésüket megállapítani. A most tárgyalt eset az volt, amikor a gáznemű bomlástermék moltérfogata mellett minden más moltérfogat elhanyagolható volt. Hasonlóképen elhanyagolható a gáznemű vegyület fajlagos térfogata mellett a többi, ha az nem gáznemű alkatrészekre bomlik. Ez esetben a képződéshőt negatívnak várhatjuk, mert az alkatrészek kiterjednek a reakció közben. Nem hanyagolható el azonban, ha a moltérfogatok közt nincs elég nagy különbség, pl. ha nemcsak egyik bomlástermék, de a vegyület is gázalakú s forrásgörbéik elég messze esnek a disszociációgörbe megfelelő pontjától, tehát a gázok a cseppfolyós állapottól. Nem hanyagolható el akkor sem, ha a disszociációban résztvevő összes alkatrészek, beleértve a vegyületet is, szilárd, illetve cseppfolyós halmazállapotúak. Ezekre az esetekre csak akkor alkalmazhatjuk elgondolásunkat, ha majd ismerjük a hozzátartozó $\frac{dp}{dT}$ differenciálhányados értékét és előjelét.

Nernst is felismerte már a halmazállapotok szerepét a kémiai változásoknál, amikor a szilárd termék egyesülését gázállapotú termékkel, úgy képzelte el, hogy a szilárd alkatrész először szublimál és gázállapotban vegyül. Nem vette tekintetbe azonban a reakcióhő szerepét.

* * *

Ismeretes, hogy a termokémia megkülönböztet exoterm és endoterm kémiai reakciókat. Előbbiek hőt termelnek s a + Q, utóbbiak hőt fogyasztanak s a - Q esetnek felelnek meg. Kérdés, hogyan egyeztetődik össze a kétféle előjelű reakcióhő felfogásunkkal. Erre már céloztunk is az előző fejezetben.

Az 1. egyenlet szerint exoterm reakciók azok, amelyeknél a mindig pozitív T-től eltekintve a két tényező egyenlő előjelű, tehát

$$\text{sig } \frac{dp}{dT} = +1 \quad \text{és} \quad \sigma > s \quad \dots \dots \dots 6.$$

vagy

$$\text{sig } \frac{dp}{dT} = -1 \quad \text{és} \quad \sigma < s \quad \dots \dots \dots 7.$$

Endoterm reakciók azok, amelyeknél különböző előjelűek, tehát

$$\text{sig } \frac{dp}{dT} = +1 \quad \text{de} \quad \sigma < s \quad \dots \dots \dots 8.$$

vagy

$$\text{sig } \frac{dp}{dT} = -1 \quad \text{de} \quad \sigma > s \quad \dots \dots \dots 9.$$

$\frac{dp}{dT}$ előjele mutatja, hogy a görbe emelkedően-e, vagy süllyedően halad-e át a szóbanforgó ponton, a reakcióhő előjele tehát függ a disszociációgörbe alakjától is. A differenciálhányados a Landolt-Börnstein-féle táblázatokban mindig pozitív. A következőkben e táblázatokból ellenőrizni kívánjuk, mennyiben helyesek az előbbieken levont következtetések. Adatok hiánya miatt az ellenőrzés nem lesz teljes. A diffe-

I. Táblázat.

Reakció		Mért	Számított		
		reakcióhő			
$4 \text{Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2 \text{O}$	T°		325		
	Q	+6·0	+2·13		
$2 \text{CaO} + \text{O}_2 = 2 \text{CaO}_2$	T°		250	300	350
	Q	+5·4	+7·46	+1·39	+2·78
$2 \text{Hg} + \text{O}_2 = 2 \text{HgO}$	T°		380	440	580
	Q	+21·4	+17·10	+24·73	+17·73
$2 \text{Cu}_2 \text{O} + \text{O}_2 = 4 \text{CuO}$	T°		920	980	1040
	Q	+35·6	+62·57	+50·33	+45·14
$\text{BaO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{BaO}_2$	T°		555	670	750
	Q	+18·4	+15·99	+18·41	+18·50
$\text{Na}_2 \text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2 \text{CO}_3$	T°		750	857	920
	Q	+76·9	+8·52	+6·46	+9·15
$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	T°		650	750	850
	Q	+42·6	+37·46	+43·09	+40·53
$\text{Li}_2 \text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2 \text{CO}_3$	T°		750	888	965
	Q	+54·23	+36·65	+31·56	+38·37

II. Táblázat.

N e m f é m e k d i s s z o c i á c i ó j a.																			
1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.		8.		9.			
[] + [] = []		[] + [] = foly		[] + [] = ()		[] + foly = []		[] + foly = foly		[] + foly = ()		[] + () = []		[] + () = foly		[] + () = ()			
+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
8	1	0	1	0	1	8	0	7	0	0	0	46	5	25	3	18	13		
				Neg.								Neg.		Poz.		Poz.			
10.		11.		12.		13.		14.		15.		16.		17.		18.			
foly + foly = []		foly + foly = foly		foly + foly = ()		foly + () = []		foly + () = foly		foly + () = ()		() + () = []		() + () = foly		() + () = ()			
+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-		
0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	5	1	8	2	3	7		
				Neg.				Poz.		Poz.						Poz.		Poz.	

ÖSSZETETT TÍPSTÉK DISSZOCIÁCIÓJA

reenciálhányados előjelét és nagyságát csak az I. tábla 8 esetében ismerjük, a többi esetben vagy egyik, vagy másik adat hiányzik.

A II. táblázatban közöljük a Landolt—Börnstein-táblázatokból a nemfémekre vonatkozó reakcióhő (képződéshő) számértékek számát halmazállapot és előjel szerint osztályozva. Az első oszlop tetején áll a reakció schémája, alatta a + illetve a - jel. Ez Q előjele. Az alattuk található szám mondja meg, hány olyan reakció található az idézett helyen, amelyik a reakcióschéma szerint folyik le és azt az előjelű Q értéket szolgáltatja. Némelyik oszlopban még alul ez a jelzés is olvasható: poz., vagy neg. Ez azt jelenti, milyennek kellene lenni Q előjelének felfogásunk alapján. Ez a jelzés csak azokban a rovatokban található, ahol egyik, vagy másik bomlástermék térfogatából a vegyület térfogatához képest (gáz, szilárd stb.) következtethetünk összenyomásra, illetve tágulásra. A következtetés ellenkezni fog a tapasztalattal olyan esetben, amikor $\frac{dp}{dT}$ nem a kívánt értékű,

vagyis a görbe nem az 1. ábrában feltételezett menetű. Erről azonban határozott kijelentést tenni nem áll módunkban. A II. táblázat csak a halmazállapotváltozást veszi figyelembe.

Ha a vegyület is gáznemű, akkor úgy képzelvén a dolgot, mintha az egyik szilárd, vagy cseppfolyós állapotban lévő bomlástermék vegyüléskor gáznemű állapotot vett volna fel, ami tágulással, tehát lehűléssel jár, Q negatív lenne. Ha a reakcióegyenlet egyik oldalán sem szerepel gáznemű anyag, vagy pedig mindegyik gáznemű, akkor az 1. egyenletre rátekintéssel Q előjelére következtetést nem vonhatunk, t. i. a kellő adatok hiányoznak, ezért csak a kísérleti vizsgálatokkal lehet ez esetben az ellenőrzést elvégezni.

Nemfémeknél éppen azok a rovatok hiányosak, amelyek biztos választ adtak volna felfogásunk megerősítésére, így a 3, 6, 12, 13, 14, 16. rovatban. Ellentmondó egy reakció a 16. rovatban. A 7. rovatban 46 várt eredménnyel szemben 5, a 8. rovatban 25-tel szemben 3, a 17. rovatban 8-al szemben 2 az ellentmondó reakciók száma. A fémeknél csak a 7. rovat kerülhet szóba, mint olyan, amelyikből következtetést vonhatunk, ezért nincs külön táblázat a fémekre. Ott kb. 750 megfelelő eredménnyel áll szemben 20 ellentmondó, vagyis ennyi ad negatív reakcióhőt a várt pozitívval szemben. Felfogásunkkal ellentétes előjelek két okból állhatnak elő. Első az 1. egyenletben szereplő differenciálhányados előjele, másik az, hogy a lemért Q nem a számítás alapjául vett T számértékhez tartozik.

Mivel a reakciók túlnyomó többsége olyan, amelyiknél egyik reagens gázállapotú s ezeknél a disszociációgörbe menete legtöbbször a HK görbéjéhez áll közel, a disszociációk reakcióhője leginkább a 6. és 8. egyenlőségnek megfelelő előjelű. Statisztikailag a 6. feltételnek megfelelőek vannak többségben.

A II. táblázat adatai tehát nagy százalékban megerősítik felfogásunkat és lehetővé teszik annak a határozott kijelentését, hogy a disszociációknak nevezett kémiai reakciók közben fejlődött hőmennyiség, leszámítva a külső erők ellen végzett munkát, fizikai eredetű. A fizikai eredet úgy értendő, hogy a disszociáció közben

egyed-bomlástermékek halmazállapotváltozást és térfogatváltozást szenvednek, ami munkával jár. Ennek a munkának egyenértékét észleljük reakcióhő gyanánt.

A következő lépés megvizsgálni, mennyiben vihető át felfogásunk a Gibbs-féle fázisszabály többi esetére, valamint a radioaktív bomlásra.

Nem mulaszthatom el hálás köszönetemet nyilvánítani Dr. Tangl Károly egyetemi nyilvános rendes tanár úr öméltóságának, ki vizsgálataim elvégzését a Pázmány Péter Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében lehetővé tette.

Die Dissoziation der zusammengesetzten Körper.

Die Untersuchungen beziehen sich auf den Fall der Gibbs'schen Gleichung, wenn
Phasenzahl = Komponentenzahl + 1 ist.

Wenn die Zahl der Phasen zwei sind, dann gilt auf die umkehrbaren Vorgänge die Clapeyron'sche Gleichung (1). Nach Horstmann bezieht sich diese Gleichung auch auf diejenigen chemischen Reaktionen, welche man Dissoziation nennt. Verfasser untersuchte, welche Folgerungen man aus dieser Erkenntnis ableiten kann. In Abb. 1. sind HS, HO, HK die Kurven des Aggregatzustandswechsels; DD ist die Dissoziationskurve (Zersetzungs-kurve) in deren Punkten die Verbindung bei gegebener Temperatur dissoziiert. H ist der Tripelpunkt, K der kritische Punkt. In einigen Fällen hat die Verbindung keinen Tripelpunkt oder keinen kritischen Punkt. Wo die Reaktionswärme $Q = 0$ ist, dort ist der Endpunkt der Dissoziationskurve: der kritische Dissoziationspunkt. Verfasser stellte die Frage: wie hängt Q von dem Wechsel des Aggregatzustandes der Verbindung und der Produkte? Auf diese Frage geben die Tabellen I. und II. Antwort. Die beobachtete Reaktionswärme Q ist eine Arbeit, welche von den Produkten während der Reaktion geleistet wird, als diese sich vom Volumen σ zum Volumen s zusammenziehen und vice versa. Die Reaktionswärme hat also einen physikalischen Ursprung, sie stammt nur von dem Volumenwechsel der Produkte.

L. Hampel.

Műipari kémiai technológia.

Dr. Brummer Ernő-től.

Érk. 1937. VI. 4.

Annak felismerése, hogy a kémiai tudás eredményesebbé teszi a termelést, ennek fokozatos bekapcsolását jelentette a különböző iparágak ismeretszükségletébe. Ez természetesen a fontosság sorrendjében történt. Először a legnagyobb jelentőségű, vagyis a gazdaságilag legszámottevőbb termelési ágak anyagismeretköre alakult ki, amelyeket összefoglalva az illető termelési ágazat kémiai technológiájának nevezünk. Ilyen értelemben beszélünk a különböző nagyipari, pl. bőr-, építőanyag-, textil- és textilfestő-, vas- és egyéb fémipari valamint mezőgazdasági vagy élelmiszeripari kémiai technológiákról. Érthető, hogy ilyen nagy és jelentős munkaterületek mellett csak későn fordult az érdeklődés a kis- és a műiparok és még későbbben a háziiparszerűen üzött iparművészet felé. A kémikust ezek nem, vagy csak alkalmasszerűen érdekelték. — Újabban az iparművészet üzemeltetett válfaja, a műipar is gazdaságilag jelentős tényezővé vált. Ezidőszent széles néprétegnek nyújt megélhetést. Egyben már nem elhanyagolható piaca lett a legkülönbélebb vegyipari termékeknek.

(Festékek, textil-, mű-, üveg-, máz- és zománcanyagok, vegyszerek stb.) Ezek felhasználása egyre számottevőbb, amivel párhuzamosan itt is fokozottabban jelentkezik az anyagismeret szükségyszerűsége. A gyár- ipar igyekszik is ismertetések és mintagyűjtemények segítségével termékei számára ezt a piacot biztosítani és megnövelni. Másrészt az iparművész is érzi, hogy az új anyagok új lehetőségeket és ezáltal az ő készítményeinek is új piacokat jelentenek. Minden üzemi- és minőségjavulás a versenyképességet fokozza. — A szaktudás megszerzésének megkönnyítése nemzeti érdek is. A kémikus bekapcsolódása értékesíthetővé tesz eddig fel nem használt munkaerőket és újabb munkaterületeket.

A kisiparosok és műiparosok agyagismeretszükségletének feldolgozása ezidőszereint még hézagos. Emellett a tárgykör nincs körülhatárolva és az oktatás is nagyrészt szervezetlen. Ezek a hiányok azonban mind érezhetőbbé lettek. Innen ered az, hogy a korszerű iparoktatásban már a kémikusnak is jut szerep. Az eredményes bekapcsolódás előfeltétele természetesen az, hogy a feladatkör tisztázva legyen.

Az alábbi összefoglalás célja a kisiparok egyik ágazatának a műiparosoknak a kémiai ismeretszükségletét, a műipari kémiai technológiai tárgykörét körülhatárolni. Egyben néhány példa kapcsán annak a megvilágítása is, hogy ennek az ismeretkörnek a szerepe a szóbanforgó területeken el nem vitathatóan fontos.

* * *

Hogy a műipari kémiai technológia tárgykörét körülhatárolhassuk, előbb a műipar fogalmát kell tisztáznunk. Ehhez az út az ipar és az iparművészet meghatározásán át vezet. Előrebocsátjuk, hogy ennek a hármás egységnek a műszaki ismeretszükséglete lényegében azonos.

Minden ipar célja a tárgy. Egyedüli kivétel a vegyészeti. Ez csak anyagot állít elő, vagy helyesebben: változtat meg, tárgyi vonatkozások nélkül.

Az ipartól különálló iparművészet készítményeiben már eszmei (esztétikai) vonatkozásoknak is szerepe van. Nemcsak célszerű, használható, hanem egyben műbecsű tárgyakat készít. Elegendő itt a művészi kerámiára hivatkozni. Ellentétben áll véle a szoros értelemben vett képzőművészet. Ez sem nélkülözi a tárgyi elemet, amelynek szerepe azonban alárendelt nála. Megnyilvánulása csak anyaghoz kötött kényszerűség. Olyanforma, mint pl. a gondolatközlésnél az írás. Ezért nem „mesterség” jellegű. A jó képzőművészeti alkotásnál a „művesség”-beli tényezők száma és jelentősége eltörlül a szellemiekhez viszonyítva.¹ De amint az iparok egyrésze és a szorosan vett vegyipar között sem vonhatunk éles határt, úgy az iparművészet és a képzőművészet is számos átmenetben olvad össze.

A tárgy megmunkált anyag. Ezért elsőrendű fontosságú az iparban és az iparművészetben is az alakítás, a megmunkálás lehető-

¹ De azért: „még a szépművészeti alkotásokban is a mű tartóssága s hatásának egy része az előállítás technikájától függ.” — Wartha Vince: A kémia a műipar szolgálatában. Természettud. Közl. 31, 327 (1899).

ségeinek, módozatainak ismerete, másszóval az anyaggal bánni tudás. Ez a mesterségi- vagy művészeti-tényező. Utóbbi az anyag fizikai és kémiai sajátságaira épített műszaki ismereteket jelent. Ezeken alapul a műhelymunka. Ennek egyik, a fizikai sajátságokból fakadó része kimagaslóan hat. Ugyanis szerepe szembeötlőbb. Ez a mechanikai technológia. Utóbbinak köszönheti a tárgy az elsősorban szembe-tűnő tulajdonságait, így alakját, mintázatát, stb.

Az anyagi sajátságok másik, általában kevésbé szembebeszökő csoportjának, a minőségbeli tulajdonságoknak az ismerete még fokozottabban szükséges. Ezek birtoklása eredményessé teszi az anyag megválasztását és megmunkálását is. Világítsa meg ezt néhány példa. Az acélmetsző pl. sokkal könnyebben ér célt, ha az acélminőségen kívül a megeresztéshez és az edzéshez is ért. Biztosabban dolgozik az a zománczó-ötvösművész vagy az a műpatinát készítő műötvs is, aki ismeri anyagait és a munkájával kapcsolatos folyamatokat. A ma annyira elterjedt kézi- vagy szitanyomtatásnál sem mindenható a díszítmény. A festésnek valódinak kell lennie. Az iparművésznek a mintán kívül a kelme anyagával és a festékkel is számot kell vetni. Szintartó, mosható és sok más követelményt is kielégítő készítményt csak úgy nyerhet, ha a szükséges anyagismeretek birtokában van és az eljárás vegyi része sem rejtély előtte. A műhelymunka ilyen vonatkozása, az alkalmazott kémia, tehát elsőrendű fontosságú. Nem tudása azonban legtöbbször nem olyan szembebeszökő, mint a mechanikai ismeretek hiánya. Innen ered az, hogy az iparosok és az iparművészek kiképzésében ez az alapvető jelentőségű ismeretscsoport sokhelyen még ma is háttérbe szorul. Pedig mennyi ipari lehetőség és művészi elképzelés vetődik el, mert a máz vagy a zománc lepatrog, az olajfestés lecsurog, felhólyagzik vagy reped, az al-secco leporlik és kifakul, a galvanizált ezüstréteg feketén válik le, az enyvfestés penészedik, a batikolt sál esőben lefog, a plakát színeit a nap „kiszívja“, az ultramarin- vagy cinobertartalmú nyomdafestéktől a vörösréznyomóforma tönkremegy, a többszínnyomásnál az illésztők mellényomnak stb. Ugyanekkor a vegyiipar százával termeli az alkalmas anyagokat, a kiváló kelmefestékeket, lakkokat, üvegfajtákat, az új ötvözeteket, a színes (pigment) anyagokat, a festéklakkokat és a szálas-anyagokat, az ú. n. műrostokat, a műgyantákat vagy másnéven műanyagokat stb. Ezek nagyrészt még csak nem is tudnak. Másrésztük bevezetése pedig az anyagismeretben szűkölködő iparos vagy iparművész erejét meghaladó feladat. Így nem lehet korszerűnek maradni. Még nehezebb haladni, újítani, kiválni a többi közül. A legnehezebb művészinak lenni, hiszen ennek előfeltétele a könnyed anyagkezelés. S még ha ez utóbbi sikerült is, de a tárgy tartóssága korlátozott, az iparművészet másik célja, a használhatóság szenved miatta.

Az ipart, mivel szempontjai tisztára gazdaságiak, a gondos méretezés jellemzi. Elve: takarékoság az anyaggal és a munkával.

Az iparművész célja az iparosénál magasabbrendű. A használhatóságon felül eszmei tartalomra is törekszik. Utjaik itt különválnak. Az iparművész a gazdaságossággal csak addig vet számot, amíg ez a megjelenés rovására nem megy. Nem hajlandó valamely aránylag

kisfokú gazdasági előnyt, pl. jelentéktelen ármérséklést a szép rovására megszerezni. A gazdaságosságot bíráló szemmel nézi és megakadályozza ennek túlhajtását. Természetes, hogy itt nem a látszatra gondolunk.

Az iparos műszaki ismereteit kizárólag a célszerűség alapján válogatja össze. Az iparművész, bár szintén gazdaságos termelésre törekszik, már nem éri be ennyivel. Miután a csak használhatón kívül szépet is óhajt, eszmei- (esztétikai-) kritikai működést is kifejt. Ezt nem teheti meg, ha csak a művészetekhez ért. Műszaki tudásra is szüksége van, még inkább, mint az iparosnak. Ebben sem lehet egyoldalú. Mechanikai és kémiai tudással egyaránt kell bírnia. Ennyiben, bármily szorosan tartozzék is össze az ipar és az iparművészet, lényeges különbségek vannak köztük. A képzett iparművész kellő tudás birtokában eszmei és anyagismereti többletből fakadó bírálatot kezd úgy a tervezéshez mint a kivitelezéshez.

Az iparművész feladat- és ismeretkörének fentebbi megállapítása körülhatárolja a *műiparét* is. Utóbbi *üzemesített iparművészet*. Az iparművész műiparossá válik, ha az iparozhoz hasonlóan sorozatos termelésbe kezd. Természetesen anélkül, hogy ezért a készítményei esztétikájában megnyilvánuló magasabbrendűséget feláldozná. A két fogalom közeli rokon és így tárgykörük lényegében azonos. Ezek alapján lefektethetjük a műipar műszaki ismeretcsoportjának kémiai vonatkozásait.

A szoros értelemben vett *vegyiipar*, amint láttuk, csak anyagot állít elő, (változtat meg). Pl. acélt és nem acélpengét, üveget és nem ablaktáblát, színes- (pigment- vagy festéklakk-) és kötőanyagot, de nem festéket stb. Az *alkalmazott kémiai technológia*, mint a milyen többek között a műipari kémiai technológia is, már a készítménnyé — vagy a tárggyá — alakítás munkamenetébe is bekapcsolódik. Gondoljunk az acélszerszámokra, az üvegtárgyakra, a kész pl. tempera-festékekre stb. Ezáltal jut jelentős szerephez az iparban, az iparművészetben és a műiparokban is.

A krómsárga-pigment vagy valamely olajos festékkötőanyag elkészítése *tisztára vegyiipari* ténykedés. A festékkészítés, a *festék-ipar* már alkalmazott kémiai technológia és mint ilyen, szintén önálló. A *festő-, mázólo-ipar*, bár maga is előállíthatja, a kész festéket használja fel. Jó munkavégzéshez ismernie kell anyagát. (Összetétel, fedőképesség, fény-, alkáli- és kénhidrogénérzékenység, keverhetőség, mérgeesség, stb.) A kész, pl. temperafesték alkalmazása akkor *iparművészet*, ha olyan tárgyat, pl. plakáttervet festenek véle, amelynél eszmei vonatkozásokat is tekintetbe vesznek. *Műipar*, ha ez üzemeltetve van, pl. a tervező-iparművész az eredetit többszörösíti, másolja, (mozgófényképszínház plakátok) vagy egy nyomdaüzem személyzete kő- (vagy offset)-nyomó eljárással sokszorosítja. Az ilyen üzemeket is az iparművészetet jellemző kritika uralja.

A műipari kémiai technológiát eszerint a következőkben határolhatjuk körül:

A műipari kémiai technológia az alkalmazott kémiai technológiának az a műiparonként elkülönülő ága, amely az iparművészet vagy műipar alap- és segéd-anyagainak tulajdonságait és ki-

választásának szempontjait, ezek előkészítésének (finomításának) majd változtatásának (nemesítésének) módzatait végül céltudatos felhasználását és a mindezekkel kapcsolatos vegyfyolyamatokat, beleértve a használat közben jelentkezőket is, tárgyalja.

Természetesen annyiféle műipari kémiai technológiát különböztetünk meg, ahány műipart. Így pl. sokszorosító-, ötvös-, agyagipari- (kerámiai-) diszító-festő-, textil- és textilfestő-, diszítószobrász-, faipari stb. kémiai technológiákat.

Die chemische Technologie der Kunstgewerbe.

Die Betriebs- und Qualitätsverbesserung erhöht die Konkurrenzfähigkeit jedes, so auch der Kunstgewerbes. Beide erfordern schon zwecks der wirtschaftlichen Betriebsführung technisches Wissen. Die werkstättliche Arbeit ist eng mit den mechanisch-technischen Kenntnissen verknüpft. Zwar nicht so auffallend, aber garnicht weniger bedeutend sind die chemischen Kenntnisse. Besonders heute, wo täglich neuere Materien (Kunst- und Farbstoffe usw.) hergestellt und gleichzeitig fachgemässe Anwendungsverfahren ausgearbeitet werden, die sich rasch verbreiten. Dies weist auf die Notwendigkeit hin, die chemischen Fachkenntnisse jedes Kunstgewerbes zusammengefasst zu behandeln. Die Sammlung dieser, sich in jeder Richtung des in Frage stehenden Industriezweiges ausbreitenden chemischen Sachkenntnisse können wir als die chemische Technologie der betreffenden Kunstgewerbeart bezeichnen.

E. Brummer.

Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. I.

Dr. Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1937. V. 12.

Folyadék határterületén lejátszódó heterogén kémiai változások általános törvényszerűségeinek tárgyalásánál nézzük a korrozionak azt azt az esetét, mikor a folyékony fázisban oldott anyag hat a szilárd fázist alkotó anyagra. A korrozio sebességét a *Fick*,¹ *Noyes* és *Whitney*,² *Nernst*³ és *Brunner*⁴ által kiépített elmélet értelmében a

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot (c-x) \dots \dots \dots 1.$$

egyenlet adja, hol x a t idő alatt átalakult anyagmennyiséget, c a V térfogatú folyékony fázisban levő reakciókomponens töménységét, D ugyanannak diffúziókoeficiensét jelenti. δ a két fázis határfelületén levő, a szilárd fázishoz viszonyítva mozdulatlan folyadékrétegnek vastagságát jelöli. A δ réteget diffúziós rétegnek mondjuk, mivel az oldatban levő reakciókomponensnek e rétegen kell átdiffundálni, hogy a szilárd fázis felületére érve ott reagáljon. Az 1. egyenlet érvényességének feltétele, hogy az oldott anyag molekulái a szilárd test felületéhez érve, ott pillanatszerűleg fejtsék ki a hatást.

A reagens koncentrációja a szilárd test felületén nulla, attól δ távolságban $c-x$. Mivel a reakció sebességét a diffúzió sebessége

¹ A Fick: Pogg. Ann. 94 (1855) 59. — H. R. Kruyt: Einführung in die Physikalische Chemie und Kolloidchemie. Leipzig. (1926) 50.

² Noyes und Whitney: Ztschr. physikal. Chem. 23 (1897) 689.

³ W. Nernst: Ztschr. physikal. Chem. 47 (1904) 52.

⁴ E. Brunner: Ztschr. physikal. Chem. 47 (1904) 56.

szabja meg, a reakció rendje ennek megfelelően monomolekulás, függetlenül attól, hogy az oldott anyagnak hány molekulája reagál a szilárd test egy molekulájával.

Adott kísérleti viszonyok között a δ réteg vastagságát a folyékony fázis keverési foka szabja meg. Pontosan megszabott kísérleti viszonyok csak úgy érhetők el, ha állandó fordulatszámú keveréssel biztosítjuk a diffúziós réteg vastagságát.

$$D/\delta = k \dots \dots \dots 2.$$

értéket helyettesítve be az 1. egyenletbe, a

$$k = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{V}{F} \cdot \frac{1}{(c-x)} \dots \dots \dots 3.$$

egyenlethez jutunk:

A k összetett tényezőt a heterogén kémiai változás sebességi állandójának nevezzük. A keverést fokozva csökken a diffúziós réteg vastagsága, azaz emelkedik a sebességi állandó értéke.

Míg a homogen rendszerekben végbemenő kémiai változások törvényszerűségeiről számos kísérleti és elméleti dolgozat jelent meg, addig a heterogen rendszerekre vonatkozó kutatás jóval lassabban halad, bár nemcsak elméleti, de biológiai és ipari szempontból sem kisebb jelentőségű e tárgykör.

*Klein*⁵ behatóan foglalkozott a heterogen kémiai változások sebességi állandója és a keverő fordulatszáma közti összefüggés vizsgálatával. Kísérleti eredményei, valamint az irodalomból vett kísérleti adatok alapján arra a megállapításra jutott, hogy a heterogen kémiai változások sebességi állandója a keverő fordulatszámával (N) lineárisan változik. Klein a

$$k = a + b \cdot N \dots \dots \dots 4.$$

egyenlettel írja le a keverés hatását, hol a és b állandó számok. a értéke adott rendszernél független a keverő és a berendezés alakjától, de jellemző a kérdéses heterogen változásra. b értéke adott rendszernél a keverő és a kísérleti berendezés alakjától, méreteitől is függ. Mivel δ fordítva arányos k -val a diffúziós réteg vastagsága is lineárisan változik a keverő fordulatszámával Klein megállapítása szerint.

*Heller*⁶ kísérletei alapján a Klein által megállapított lineáris összefüggés mellett foglalt állást.

Klein és Heller megállapításával szemben az irodalomban található idevonatkozó sok más kísérleti adat amellel bizonyít, hogy a diffúziós réteg vastagságának lineáris változása a keverő fordulatszámával, nem általános érvényű megállapítás.

Más szerzők⁷ szerint a keverés hatása a

⁵ A. Klein: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 137 (1924) 56.

⁶ W. Heller: Ztschr. physikal. Chem. 142 (1929) 431.

⁷ L. Brunner és S. Tolloczko: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 53 (1905) 239. — E. Brunner: Ztschr. physikal. Chem. 47 (1904) 56. — O. Sackur: Ztschr. physikal. Chem. 54 (1906) 644. — K. Jablczyński: Bull. Ac. Crac. 1908. — K. Jablczyński, J. Gutman és A. Walczuk: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 202 (1931) 403. — R. G. van Name und Graham Edgar: Ztschr. physikal. Chem. 73 (1910) 97. — Bredig.: Ztschr. Elektrochem. 12 (1906) 581.

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^y \dots \dots \dots 5.$$

egyenlettel írható le, hol k_1 a keverő N_1 fordulatszáma mellett, k_2 a keverőnek N_2 fordulatszáma mellett mért sebességi állandó, y a fordulatszámtól független állandó szám, melynek értéke a különböző heterogen rendszereknél 0,2—1 értékek között mozog.

A diffúziós réteg vastagságának a keveréssel való változását leíró általános érvényű szabályt ezideig nem közöltek az irodalomban. Jelen dolgozat célja e hiányt pótolni. Dolgozatom első részében a határfelületi diffúziós réteg sajátságait tárgyalom, s hidrodinamikai tétel alapján vizsgálom a keverésnek a diffúziós réteg vastagságára gyakorolt hatását. Dolgozatom második részében reakciósebességi méréseim és az irodalomban található kísérleti adatokat tárgyalom a dolgozat első részével összhangban.

A folyadék határfelületi rétegének állapotát megszabó tényezők.

A folyadék bensejében annak valamely molekulájára a szomszédos molekulák minden irányból egyforma kohéziós erővel hatnak. Ha a folyadék molekulájának hatószférája egy r sugarú gömbfelülettel határolt, akkor a folyadék felszínétől r -nél kisebb távolságban levő molekulákra a szomszédos molekulák kohéziós erejének eredőjeként egy, a folyadék belseje felé irányuló, a folyadékfelszínre merőleges erő hat, mit kohéziós nyomásnak nevezünk. A kohéziós nyomás értéke a felületen a legnagyobb, az alsóbb rétegekben rohamosan csökken, a felszíntől számított r távolságban értéke nulla. Az Eötvös törvény értelmében valamely folyadék felületi feszültségének értéke a kritikus hőfoktól, molekulasúlyától és sűrűségétől függ.

A folyadék feszültség alatt álló felületi rétegének vastagságát azonosnak vesszük a folyadék molekulái hatószférájának sugarával, r -el. Az r rétegen belül a folyadék sűrűsége és belső súrlódása a felszín felé növekszik.⁹ r értéke a különböző anyagoknál néhány $\mu\mu$ nagyságrendű.¹⁰

Ugyanazon molekuláris erők, melyek a folyadék szabad felszínén a felületi feszültséget létesítik, a folyadéknak valamely folyékony vagy szilárd fázissal közös határfelületén mint adhezios erők hatnak. Az adhezios erők hatására a folyadéknak $\mu\mu$ nagyságrendű vastagságú rétege a szomszéd fázishoz kötődik. A megkötés erőssége a két fázis határsíkján a legnagyobb, attól távolodva erősen csökken.

Mivel a határfelületi réteg vastagsága a molekulák hatószférájával azonos nagyságrendű, kémiai változásnál a reakciókomponensnek nem kell az adhezios rétegen átdiffundálni ahhoz, hogy a reakció végbemenjen. Az adhezios réteg tehát nem része a diffúziós rétegnek. A diffúziós rétegben a folyadék ugyanolyan sűrűségű és viszkozitású, mint a folyadék belső terében.

⁸ R. Kreemann: Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe. (1928) 387—388. — H. Freundlich: Kapillarchemie. IV. Aufl. (1930) Bd. I. 433.

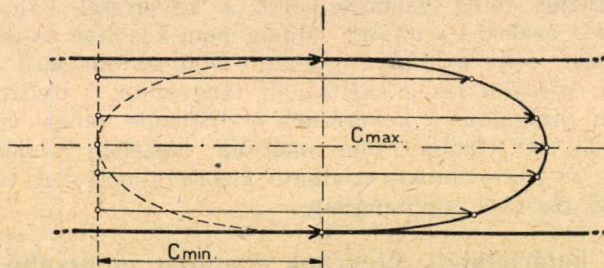
⁹ R. Zsigmondy: Kolloidchemie. V. Aufl. (1925) I. Allgemeiner Teil. 82.

¹⁰ H. Freundlich: Kapillarchemie. IV. Aufl. (1930). Bd. I. 435. — The Svedberg: Kolloidchemie: Leipzig (1925) 175, 191.

Sebességeloszlás folyadékban.

A keverésnek a folyadék diffúziós rétegére gyakorolt hatását kutatva, a hydrodynamika ismert törvényszerűségeiből kell kiindulnunk.

Kísérleti adatok igazolják,¹¹ hogy nagyobb átmérőjű, körkeresztmetszetű, hosszú, egyenes vízvezetéki csőben a cső falától különböző távolságban levő vízrétegek sebesség-vektorainak végpontjai egy fél

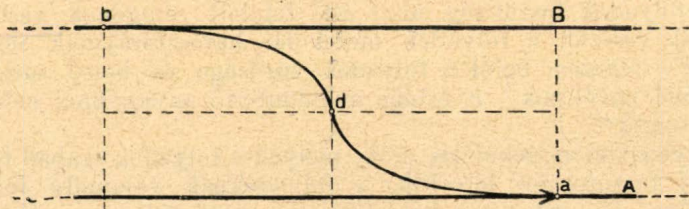


1. ábra.

forgási ellipsoid felületén fekszenek. (1. ábra). Az utóbbit alkotó ellipsis tengelyei a csőátmérő és a C_{max} központi sebesség. A cső fala felé közeledve egyre alacsonyabb sebességgel mozgó rétegekhez jutunk. A cső fala közelében levő réteg sebessége a legkisebb, értéke

$$C_{min} = C_{max}/2 \dots \dots \dots 6.$$

Mivel itt kísérletileg megállapított értékről van szó, C_{min} nem a cső falához adherálódott, $\mu\mu$ nagyságrendű, hanem annál jóval vastagabb rétegre vonatkozik. Nagyobb sebességgel áramoltatva a vizet, az



2. ábra.

ellipsis nagy tengelye, C_{max} növekszik. Mivel az ellipsis kis tengelye, a csőátmérő ugyanakkor változatlan marad, a forgási ellipsoid egyre nyúltabb lesz, fókuszai távolodnak egymástól a víz áramlási sebességének növekedtével.

Hasonlóképpen, ha egy nyugvó víztérben két egymással párhuzamos lemezt (2. ábra A és B) helyezünk el és ezeket azonos, állandó C sebességgel egymással ellenkező irányban mozgatjuk, akkor

¹¹ Bánki Donát: Energiaátalakulások folyadékokban. II. kiadás, Budapest, (1920) 44. — G. S. Williams, Cl. W. Hubbel, G. H. Frenkel: Translations of the American Society of Civil Engineers. vol. XLVII, (1902). — Sasvári G.: Doktori értekezés. Budapest, (1915).

a két lemez közti vízrétegben a sebességeloszlást az adb görbevonal adja, melynek a pontjában a sebesség $+C$, a d pontjában nulla, a b pontjában $-C$.

Ugyanez a kép akkor is, ha a B lemez mozdulatlan, s az A lemezt mozdítjuk el C sebességgel. Ekkor a d pont síkjában a sebesség $C/2$, a b pontban nulla.

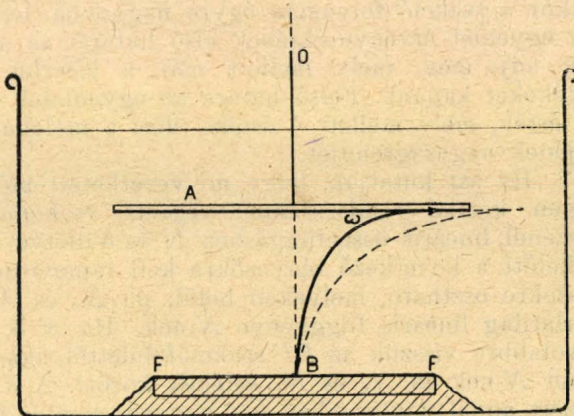
Az A sík sebességét növelve, változik a sebességeloszlás is, az adb görbe egyre erősebben megnyúlik. Tekintsük a B síkot a heterogén kémiai változás reakciófelületének. Ettől távolodva egyre nagyobb sebességgel mozgó vízsíkokhoz jutunk. A B -vel szomszédos mozdulatlan réteghez tartozónak tekintjük mindazon vízsíkokat, amelyek sebessége az igen csekély C' értéket nem haladja meg. Legyen a B felülettől l távolságban levő vízsík sebessége C' . Ily esetben a mozdulatlan réteg vastagsága $\delta = l$. Valamely kicsiny l vastagságú rétegen belül a vízsíkok sebessége lineárisnak vehető a B felülettől számított távolsággal. δ lineáris függvénye a keverő, A lemez sebességének, ha a B felülettől l távolságban levő sík sebessége lineáris függvénye annak. E feltétel azonban a hidrodinamika ismeretettől törvénye szerint (a sebességeloszlás változik az A lemez sebességével) nem teljesülhet. A diffúziós réteg vastagsága A sebességének egyenletes növekedtével egyre kisebb mértékben csökken.

Diffúziós réteg kialakulása folyadék és szilárd fázis határfelületén.

Mivel a folyadék határfelületén lejátszódó kémiai változások vizsgálatánál a folyadék keverését nem végezzük egy lemeznek egyirányú egyenletes sebességű elmozdításával, az 1. és 2. ábrán vázolt rendszerek vizsgálatánál szerzett ismereteink alapján egy reális kísérleti berendezésnél kell megállapítanunk a keverő fordulatszámát és a δ diffúziós réteg vastagsága közti összefüggést.

Térjünk vissza a bevezetőben leírt korrozíosebességi kérdésre. Legyen a kísérleti berendezés vázlata a 3. ábra. A korong alakú B szilárd fázist a reakció szempontjából közömbös anyaggal, pl. viasszal rögzítsük az edény aljához s vonjuk be a felületét is a felső lapja kivételével viasszal. A reakciófelület tehát a FF sík. Ugyanakkora körlemez legyen a keverő A , mely a B fázistól bizonyos távolságban az FF síkkal párhuzamos síkban forog az O tengely körül.

Legyen a keverő szögsebessége ω . Tekintsük a vízsíkok mozgását rendezett-



3. ábra.

nek. A keverőtől a B fázis felé haladva a vízsíkok sebessége egyenletesen hajló görbevonallal mentén csökken (lásd 3. ábra). Az A lemezek ω szögsebessége mellett az FF síktól l távolságban levő vízsík ω' szögsebességet vesz fel. Ha az ω' -nél kisebb szögsebességgel bíró vízsíkokat mozdulatlanak tekintjük, a diffúziós réteg vastagsága $\delta = l$ lesz. Feladatunk δ és ω értéke közti összefüggést megállapítani.

ω növekedtével a szögsebességeloszlást ábrázoló görbe megnyúlik (3. ábra szakgatott vonallal jelzett görbéjét). Ha ω értéke nő, δ értéke csökken. δ lineárisan csökkel ω -val, ha ω' lineárisan változik azzal. E feltétel azonban a sebességeloszlásnak a keverő sebességével való változása miatt nem teljesülhet. A keverő fordulatszámának egyenletes növekedtével az FF síktól l távolságban levő vízsík szögsebessége (ω') egyre kisebb mértékben növekszik. Ebből a keresett összefüggésre nézve az adódik, hogy a diffúziós réteg vastagsága nem változhat lineárisan a keverő fordulatszámával, hanem annak egyenletes emelkedése esetén egyre kisebb mértékben csökken.

Mint azt a második dolgozatban közölt mérési adataim igazolják, a diffúziós réteg vastagságának a keverő fordulatszámával való változása az

$$\frac{1}{\delta} = a + b \cdot N^2 \dots \dots \dots 7.$$

egyenlettel írható le, hol a és b a rendszerre jellemző, a keverő fordulatszámától független állandó számok. A 2. és 7. sz. egyenlet alapján a heterogen kémiai változások sebességi állandójának a keverő fordulatszámával való változását a

$$k = D (a + bN^2) \dots \dots \dots 8.$$

egyenlet adja, hol D az oldatban levő reakciókomponens diffúziós állandóját jelenti. A k ill. $1/\delta$ és a keverő fordulatszáma közti összefüggés képe tehát parabola.

A fentiekben láttuk, hogy a heterogen kémiai változások sebessége csak akkor meghatározott, ha kellő mértékű keveréssel biztosítjuk a diffúziós réteg vastagságának állandó voltát. Ha $N \rightarrow 0$, akkor a reakció folyamán egyre nagyobbá lesz δ értéke. A 7. és 8. sz. egyenlet érvényességének alsó határát az a legalacsonyabb N érték adja meg, mely mellett már a kísérlet folyamán csökkenő k értékeket kapunk. Felső határa az egyenletek érvényességének az az N érték, mely mellett δ értéke eléri a molekulák hatószférája átmérőjének nagyságrendjét.

Ha azt kutatjuk, hogy mi vezethetett mégis a különböző heterogen kémiai rendszeréknél végzett, reakciósebességi mérések egy részénél lineáris összefüggéshez N és δ illetve k között, akkor mindezekelőtt a következő tényezőkre kell rámutatnom. A 4. ábra görbéje részekre osztható, melyeken belül, pl. N_x és N_y érték között k gyakorlatilag lineáris függvénye N -nek. Ha a 3. ábra keverőkorongját távolabbra visszük az FF reakciófelülettől, akkor k lineáris függvénye lehet N -nek az N_x és N_y értékek között. A k pontok sora N_x és N_y között annál pontosabban egy egyenes mentén fekszik, minél távolabb van a keverő a reakciófelülettől. Másrészt, ha az A keverőkorong a

3. ábrán jelölt távolságban marad a reakciófelülettől, de az átmérőjét erősen lecsökkentjük, ez az N és k közti összefüggés szempontjából hasonló módon hat, mint a keverőnek a reakciófelülettől való távolodása.

A keverő fordulatszámát csak bizonyos határig ($N = 1000$, — 3000) fokozhatjuk, mert ott már a folyadék tölcséalakú kiképződése, a levegőnek buborékok alakjában való beáramlása következik be.

Éppen ezért kis méretezésű, vagy a reakciófelülettől távol elhelyezett keverővel nem érhető el kellő nagy keverőhatás. Folyadék/gáz és folyadék/folyadék-rendszereknél korlátozza a keverés fokozhatóságát az a körülmény, hogy a reakciófelület már aránylag alacsony fordulatszámú keverés mellett rezgésbe, hullámszásba jön, miáltal ismeretlen módon változik a reakciófelület nagysága is.

Könnyen belátható, hogy a 7. és 8. sz. egyenlet érvényben marad akkor is, ha a szilárd fázist keverőként alkalmazzuk, azaz azt forgatjuk el percenként N fordulatszámmal. Ily berendezés látszik legalkalmasabbnak arra, hogy folyadék szilárd fázis határfelületén lejátszódó heterogén kémiai változásoknál a keverés hatásának vizsgálatára irányuló mérések eredményei összehasonlíthatók legyenek.

Keverés hatása folyadék/folyadék valamint folyadék/gáz határfelületén lejátszódó kémiai változások sebességére.

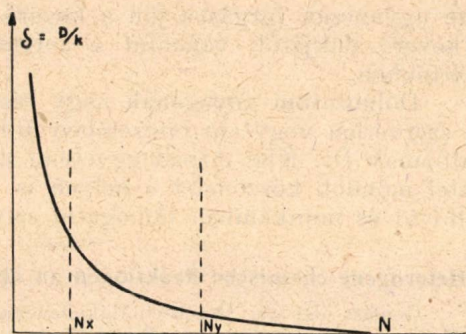
Nézzük, milyen a keverés hatása az 1. fejezetben leírt korrozíós változások sebességére akkor, ha a szilárd test a folyékony fázis felszínén úszik. Ily rendszernél már alacsony N érték mellett forgásba jön a szilárd fázis és szögsebessége nő N értékével. A keverés hatása a diffúziós réteg vastagságára ily rendszereknél kisebb méretű, mint a 3. ábrán vázolt rendszernél. Természetesen itt aránylag nagy közben is lineárisnak mutatkozhat az N és k közti összefüggés.

Mint azt már a második ábrán vázolt hidrodinamikai feladatnál láttuk, általános szabály az, hogy a keverőnek a reakciófelülethez viszonyított sebességére kell figyelemmel lennünk. Ennek megfelelően, ha a reakciófelület fordulatszámát n -el jelöljük, a 7. és 8. sz. egyenleteket általános érvényűvé tehetjük, N helyére az $N-n$ értéket vezetve be:

$$\frac{1}{\delta} = a + (N-n)^2 \dots \dots \dots 9.$$

$$k = D [a + b(N-n)^2] \dots \dots \dots 10.$$

Az e fejezetben közölt megállapításom egyaránt érvényes folyadék/gáz valamint folyadék/folyadékrendszerekre is, melyek reakciófelü-



4. ábra.

lete ugyancsak forgásba jön a keverő fordulatszámától, az edény és a keverő alakjától, valamint a folyadék anyagi minőségétől függő mértékben.

Dolgozatom anyagának nagy részét a szegedi egyetem általános és szervetlen vegytani intézetében állítottam össze. Az intézet igazgatójának Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak mély tisztelettel mondok köszönetet e helyen is, hogy figyelmem e tárgykörre felhívni és munkámban támogatni szives volt.

Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten.

Gemäss der die Geschwindigkeitsverteilung strömender Flüssigkeiten betreffenden hydrodynamischen Regel kommen wir zu der allgemeingültigen Feststellung, dass die Geschwindigkeitskonstante der an der Grenzfläche der Flüssigkeit verlaufenden heterogenen chemischen Reaktionen, mit der auf den Bewegungszustand der Reaktionsfläche bezogenen Tourenzahl nicht in linearem Verhältniss stehen kann.

Die Geschwindigkeitskonstante erhöht sich anfangs wenig mit der Erhöhung der Tourenzahldifferenz des Rührers und der Reaktionsfläche, später immer stärker.

Wenn man die Tourenzahldifferenz mit $N-n$ bezeichnet, dann ist

$$b = a + b(N-n)^2$$

wo a und b die das System charakterisierende Konstanten sind.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorg. Chemie der Universität Szeged.) *Direktor Prof. A. v. Kiss.*

A. Urmánczy.

Színes fényképezés, különös tekintettel a Kodachrom eljárásra.*

Polster Alfréd-tól.

Érk. 1937. jún. 28.

A fényképezési vegyészet 1938-ban éri el születésének 100-ik évfordulóját (Daguerre kísérletét 1838-ban mutatta be). Ezen első 100 év alatt állandó törekvés volt a természetet adott színpompában megörökíteni. A fekete-fehér eredményű fényképezésnél igyekeztünk a színeket megkülönböztető értékkel a fekete-fehér skálán elhelyezni. Különböző vegyi és fénytani szenzibilizátorokkal a spektrum nem látható részére is érzékennyé lehet tenni az ezüsthálokat tartalmazó emulziókat. Színes fényképezésnek nem ez a feladata. Célja az, hogy egy színes tárgyról jövő sugarakat nemcsak intenzitásuk szerint, hanem hullámhosszuk szerint is érzékeltesse. Erre a célra sem a vegyi, sem a fénytani szenzibilizátorok nem alkalmasak, csupán segítséget nyújtanak a kérdés megoldásánál.

Az első *Lippmann*-lemeztől a *Kodachrom*-filmig a kísérletek egész hosszú sorát találjuk. Négy csoportot lehet megkülönböztetni:

I. *Lippmann*-eljárás.

II. *Seebeck*-kísérlet.

III. *Rheinberg*—*Wood* fizikai megoldás.

IV. *Joung*—*Helmholtz* elmélet additív vagy szubtraktív megoldással.

* A kémiai szakosztály 286. ülésén tartott előadás kivonata.

Sem a Lippmann-féle interferenciás szinképzés, sem a Seebeck-kísérlet, amelynél kolloid-ezüstöt kevertek ezüstkloridba, eredményeit állandósítani nem lehetett, s így a kísérleteknek maradandó hatása nincs. A Rheinberg—Wood-féle fizikai megoldás Berthou és Keller—Dorian javításával a Joung—Helmholtz additív rendszerén alapuló barázda lencsés eljárásnál talál gyakorlati alkalmazást.

A negyedik csoport a legnépesebb, ez a kiinduló pontja minden „háromszín fényképezésnek.“ Additív megoldásnál a szinképző vagy színszűrő elemek egymás mellé vannak helyezve, a szubtraktív megoldásnál egymás fölé. A szinképző, illetve színszűrő elemeknek olyan kicsinyeknek kell lenni, hogy az észrevehetőség határán kívül essenek.

Additív megoldásnál a három alapszín a következő:

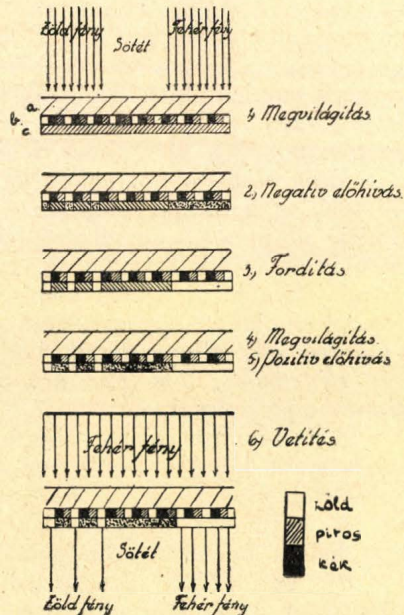
piros	7000—6000 Å
zöld	5700—5300 Å
viola-kék	5300—4200 Å

Az additív megoldás kétféle:

- a) Szemcse-raszteres.
- b) Barázda-raszteres.

Szemcse-raszteres megoldású az „autochrom“ lemez, amelynek keresztmetszetét az 1. ábra mutatja. A színszűrő elemeket az emulziós-réteg alatt helyezzük el. Az eredeti *Lumiere* megoldásnál festett keményítő-szemcsék szerepeltek mint szűrő-elemek, (keményítő fénytörési együtthatója közel van az üveg fénytörési együtthatójához) de keményítő helyett lehet gyantát, keményített zselatint is használni. Ha az autochrom-lemezt megvilágítás (expozíció) után normálisan előhívjuk és állandósítjuk, úgy a felvett tárgy negatív képét kapjuk a kiegészítő színekben. Ha azonban fordítási eljárást alkalmazunk a kidolgozásban (a negatív képet savanyú káliumpermanganáttal vagy savanyú káliumbikromáttal kioldjuk), úgy a szinképzés is helyes eredményt mutat.

Barázda-lencsés eljárásnál a színszűrést és képzést a felvevő és leadó gép lencséje elé helyezett három szektoros szűrő és a film hátsó oldalába préselt barázdák végzik. A barázdák méretei: görbületi sugár 30—35 μ ; barázda mélysége 3—4 μ ; egy miliméter széles sávon 25 barázda van. Minden egyes barázda lencse módjára működik és minden ilyen apró lencse a mögötte

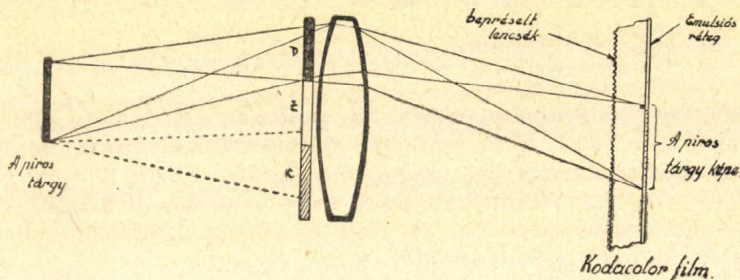


1. ábra.

lévő emulziós részen pontosan adja a szűrő hármasszerkezetét. A 2. ábra mutatja egy ilyen barázda-rendszeres felvétel sémáját, a kidolgozás természetesen itt is fordítási eljárással történik.

Az additív megoldás e két képviselőjénél az emulziós rétegek mind a három alapszínre egyformán érzékenyek kell lenni és az emulzió-szemcséknek még kisebbeknek mint a sziniszűrő elemeknek. Ezért rendszerint fénytani szenzibilizátorokkal érzékenyített emulziót alkalmaznak. A sziniszűrő-elemek a fény $\frac{2}{3}$ részét elnyelik, sőt saját színüknek megfelelő hullámhosszal bíró fényből is legalább 15%-ot elnyelnek. A barázda-lencses megoldásnál a szűrők a ráeső fénynek csak $\frac{1}{6}$ részét bocsátják át. Az itt alkalmazott emulziók érzékenységét nem lehet tovább emelni, mert az érzékenység emelésével a szemcse-nagyság növekszik igen erős mértékben. A sziniszűrő-elemek okozta fényvesztés olyan lényeges, hogy azt emulziós vagy optikai megoldással teljesen pótolni nem lehetett.

A Joung—Helmholtz elmélet szubtraktív megoldása inkább megfelel a színes fényképezés követelményeinek, jobban idomul a



2. ábra.

korszerű emulziókhöz. Szubtraktív megoldásnál az ezüst képeket megfestjük vagy a kép maga is festékből áll, vagy pedig egy festékkomplexumból a meg nem felelő hullámhosszal bíró elroncsoljuk.

Ezen eljárásokkal akkor kapunk tökéletes eredményt, ha a szűrők tényleg a három alapszínre bontják a fényt és az alkalmazott emulzió mind a három alapszínre egyformán érzékeny. A szubtraktív megoldások egyik formája az, amelyet az angolok „printing process” névvel jelölnek. A három alapszínű kép egyesítése egy közös alapon. A felvételt lehet egyszerűsíteni, különféle technikai megoldásokkal egyszerre elkészíteni a szín-bontást és a felvételt. Így van ez az *Irix eljárásnál*, *Jon Pee kamaránál*, a közismert *Technikolor* és *Bipack* eljárásoknál.

A festék roncsolásos eljárások közül a *Gáspár-color* eljárás a legismertebb, ahol a festék roncsolást a poliazo festékesoportba tartozó festékeknél savanyú thiocarbamid oldattal végzik.

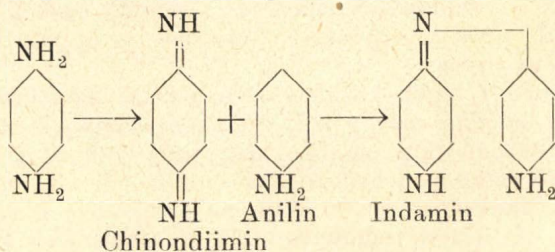
A harmadik csoportnál a kép maga festékből áll, illetve az ezüst helyét festékesomók foglalják el. A festékképzés kétféle:

a) Az előhívó oldatba adjuk a festékképző anyagokat és az ezüstháloid redukálásával kapcsolatos oxidációs folyamat szolgáltatja a festékképződéshez szükséges oxigént. (Kodachrom eljárás).

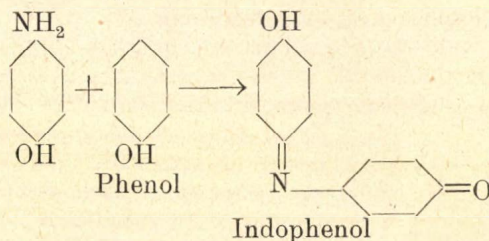
b) Az emulzióhoz adják a festékképzőket és az előhívással együtt történik a festékképzés (Agfa Farbfilm). Mindkét eljárásnál az emulzióban festék nincs és a festékképződés arányos a fotolízis által megindított, előhívás által befejezett redukálási folyamat fém-ezüst mennyiségével.

Dr. Fischer Rudolf 1912-ben végzett kísérletei képezik a fenti két eljárás alapját. Fischer megállapította, hogy az előhívó anyag az ezüstháloid redukálása közben oxidálódik és ez a folyamat elegendő a festékképzésre, sőt a festékképző vegyület az előhívó agens is lehet. Ilyen vegyület pl. a paraamidophenol, parafenilendiamin, diethyl-animoanilin, vagy ennek klorhidrátja.

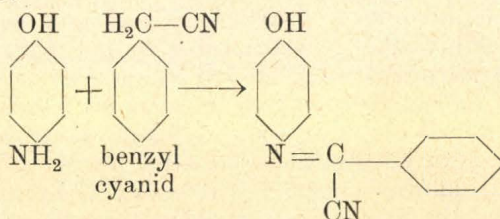
Parafenilendiamin festékképzése a következő:



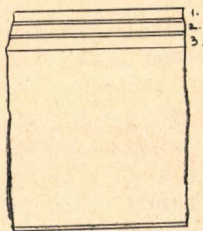
Paraamidophenol festékképzése a következő:



Paraamidophenolt olyan vegyület jelenlétében oxidálunk, amelyben savanyú metilen gyök van (azomethin reakció), pl.:



A benzylcyanidos alkatrészt változtatásával különféle festéket nyerünk, ezek a reakciók az indothiophenol reakcióval együtt a Kodachrom eljárás festékképzésének alapreakciói. Savanyú metilen gyök lehet alifás vagy aromás, pl. kloracetophenon (CH₃COC₆H₅), cyancetsav (CNCH₂COOH), nitrobenzylcyanid (NO₂C₆H₄CH₂CN), benzoylcetsav (C₆H₅COCH₂COOH) stb. Phenolok lehetnek phenol, kresol, naphtol vagy a származékok: anilin, triklornaphtol, aminonaphtol, stb.



3. ábra.
Kodachrom film met-
szete. (Kb. 200-szoros
nagyítás.)

A Kodachrom-film szerkezete (3. ábra) olyan, hogy maga a film végzi el a felvételnél a szinelosztást és kidolgozás után adja a három alapszínből összeállított képet. Ezért a Kodachrom film több rétegből áll; három érzékenyített rétege van, melyeket sárga festékes zselatinrétegek választanak el, tehát a film (acetilcelluloze) és az antihalo-réteg beszámításával a Kodachrom-rendszer 7 rétegből áll. A film vastagsága 0,12–0,13 mm, egy aktív réteg vastagsága 0,005 mm. A szinelválasztást ezek a rétegek végzik a megvilágítás alatt, fordítási eljárással a három réteget a kiegészítő színekbe visszük át, s miután ezek a rétegek elválaszthatatlanul vannak egymásra helyezve a helyes szinképzésnek semmi akadályja nincs.

Az emulziós-rétegek közül a felső normal ezüstbromid emulzióból áll, ez az emulzió csak a kék színre érzékeny. A második emulziós réteg ortokromatikus emulzió, nagyfokú zöld és sárga érzékenységgel, az alsó réteg panchromatikus emulzióból áll, melynek fokozott piros érzékenysége van és teljesen érzéketlen a sárga és zöld színek iránt. A három emulziós réteget elválasztja két zselatinos réteg, ezeknek kettős feladatuk van:

a) Izolálják a vegyi folyamatokat, melyek az ezüst kép átalakítása és kioldása közben játszódhatnak le.

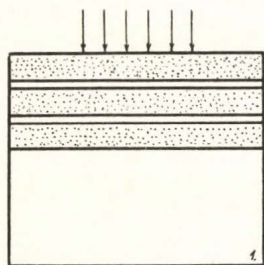
b) Szinszűrő, színelnyelő hatásuk van, teljesen mentesítik a második és harmadik emulziós-réteget a kék sugarak hatásától.

Ha a legfelső réteg érzékenysége 10^0 Scheiner, úgy a legalsó rétege 22^0 Scheiner. Ezzel némi összefüggésben van a rétegek ezüsttartalma, mert a legalsó réteg ezüstben igen gazdag. A rétegenként emelkedő ezüst tartalom biztosítja a Kodachrom-film érzékenységének állandóságát és a latens-kép irreverzibilitását.

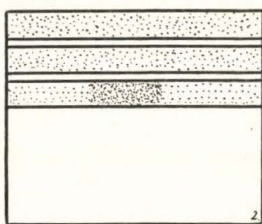
Kodachrom-film kidolgozási menete a pozitív előhívásig azonos a fordítási eljárás műveleteivel. A Kodachrom-film pozitív előhívásánál metol-hidrochinon hívó helyett olyan oldatot használunk, melyben az előhívó és a festékképző anyagok együtt vannak. Az első pozitív előhívásnál a három réteg haloid ezüstjét fémezüstté redukáljuk és a harmadik réteg eredeti színérzékenységének (piros) kiegészítő színével (kékes-zöld) festjük meg mind a három réteget. A festécsomók képződése arányos a redukált ezüst mennyiségével. A film szárítása után következik a második pozitív hívás előkészítése. Ellenőrzött diffúzióval a felső két rétegből eltávolítjuk a festécsomókat és a redukált ezüstöt visszaalakítjuk ezüsthaloiddá. A második pozitív előhívásnál a harmadik réteg festécsomóinak érintése nélkül a felső két rétegben az ezüsthalooid redukálásával a zöld szín kiegészítő színének (magenta) megfelelő festécsomókat helyezünk el. A legfelső réteg átalakítása hasonló módon történik.

A harmadik pozitív előhívás után az első réteget sárga, a másodikat magenta, a harmadikat kékes-zöld színű festécsomók alkotják. A harmadik pozitív előhívás után a rétegekben lévő ezüstöt kioldjuk, s így a vetítésre kész Kodachrom-filmen a képet csak festécsomók

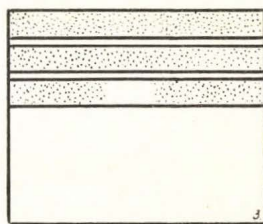
Kodachrom film kidolgozása.



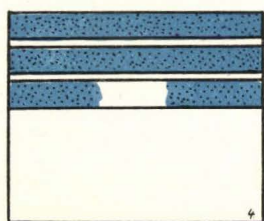
Megvilágítás.



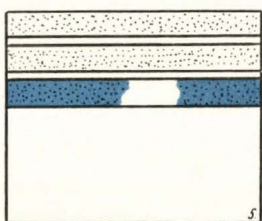
Negatív előhívás.



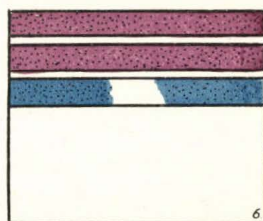
Negatív kép kioldása.



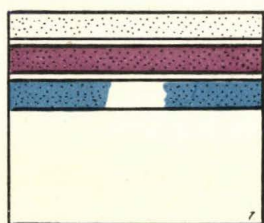
1. Pozitív előhívás



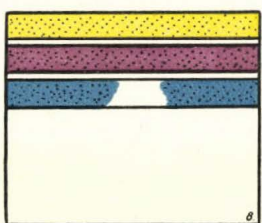
Kioldás.



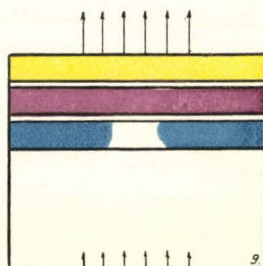
2. Pozitív előhívás.



Kioldás.

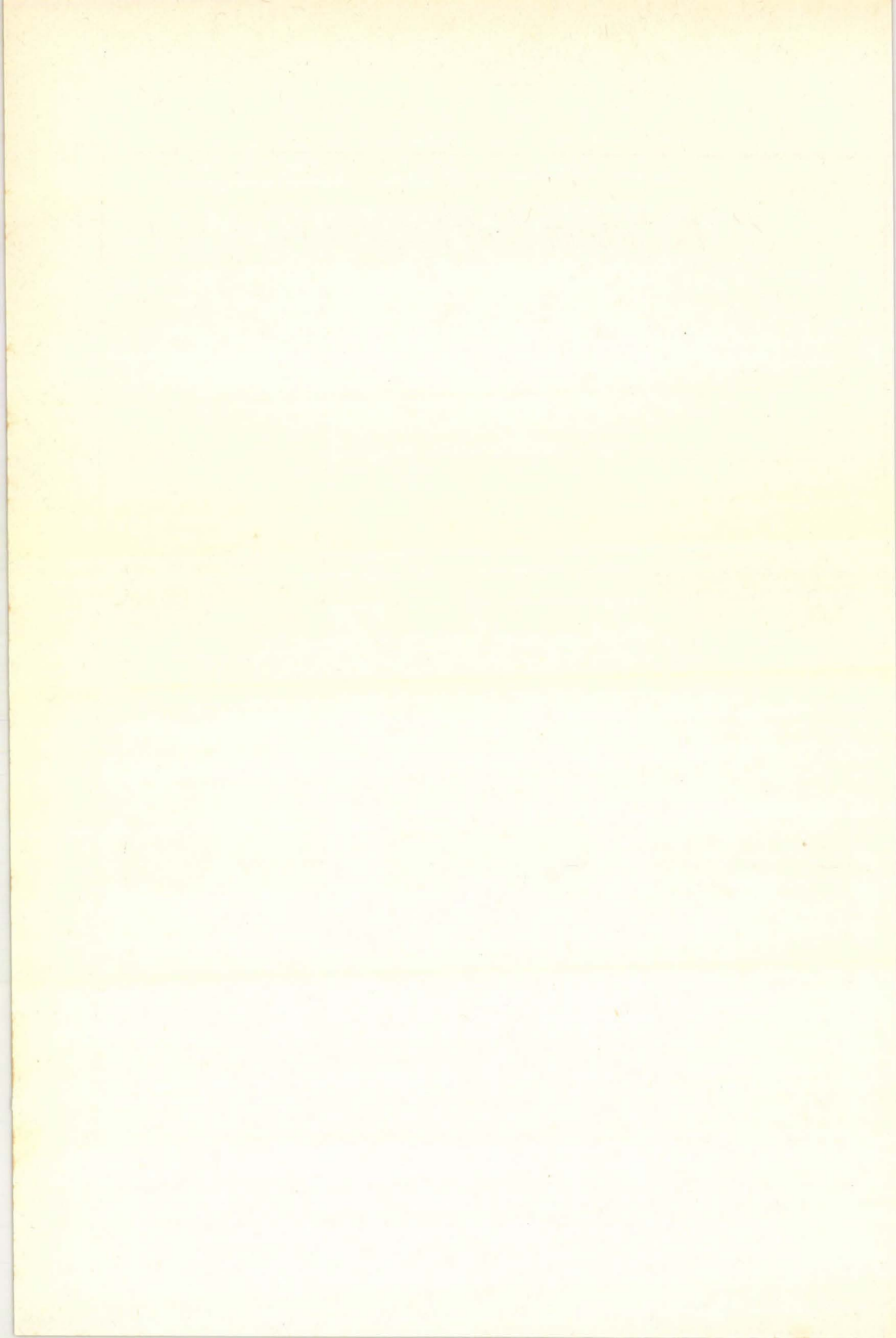


3. Pozitív előhívás.



Ezüst kioldás.

Vetítés.



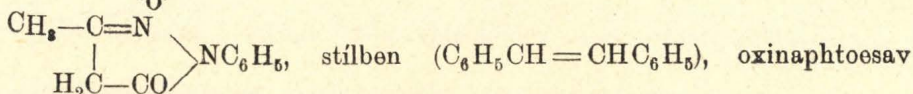
képezik, melyeknek nincsen szemcsézettsége és így a nagyítás (vetítés) mérvének a szemcsézettség nem szab határt.

A szubtraktív elv alapján a vetítés a következő: Pl. piros tárgy képe a harmadik rétegben minden festéktől mentes, a fehér vetítő fény zavartalanul áthalad a harmadik rétegen, de a második réteg visszatartja a zöld, az első réteg pedig a kék komponensét a fehér fénynek és így az eredmény piros színű vetítés, (a felvett piros tárgy képe).

Festék-diffúzió, fényszóródás hatásai elkerülhetetlenek, de olyan minimálisra csökkenthetők, hogy gyakorlatilag nem számítanak.

Az eddigi fényvegyészeti tapasztalatok szerint, ha a festékképzőket az emulziós-rétegben helyezük el, akkor a rendszer érzékenysége csökken, a latens-kép visszaalakul, a gamma-érték is csökken. Dr. Egger kísérlete szerint a zselatin-kötésű emulziókhoz a festékképző vegyületeket hozzáadjuk és egy újabb vegyület bevitelével a festékképzőket megkötjük, úgy hogy hatásuk csak egy rétegre terjed. Ilyen „szubsztantív“ hatású vegyületek: pl. azoxybenzol

$(C_6H_5-N-N-C_6H_5)$, diphenil $(C_6H_5 \cdot C_6H_5)$, metilphenilpirazonon



$(HO-C_{10}H_6COOH)$, stb. Agfa Farbfilm felépítése Dr. Egger kísérletén alapszik. Színelosztása és kidolgozása hasonlít a Kodachrom-filmhez, mely Mann L. és Godowszky L. Kodak-vegyészek sorozatos kísérleteinek eredménye.

A szubtraktív Kodachrom- illetve Agfa-Farbfilm megoldások a színes fényképezés fejlődésének határozott irányt szabnak. A papíralapon való színes fényképezés is csak szubtraktív lehet; az eddigi erre vonatkozó kísérleteknél még a felső réteg színe erősen uralkodik, de valószínűleg sikerül a színegyensúlyt helyreállítani azáltal, hogy az ezüstmennyiséget az alsó rétegekben növelik.

A fenti megoldások nemcsak a színes fényképezésnek újabb határkövei, hanem új fejezetet nyitnak a fényképezési vegyészeten és a fényvegyészeten.

Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. II.

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1937. VI. 9.

Előző dolgozatomban¹ leírtam a folyadék határfelületi rétegének kialakulását és sajátosságait. Ráműtattam arra, hogy a két fázis határán fellépő diffúziós réteg fizikai sajátosságai mindenben egyezők a folyékony fázis benső terében található folyadékrétegek sajátosságaival. Az adhéziós réteg, melynek viszkozitása és sűrűsége nagyobb, nem része a diffúziós rétegnek, lévén az adhéziós réteg vastagsága a molekulák ill. ionok hatószférájával azonos nagyságrendű.

¹ Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. évf. (1937.) 117.

A tiszta diffúziós heterogén kémiai változásoknál a reakció sebességi állandója (k), a hatóanyagok diffúzióskoefficiensének (D) és a diffúziós réteg vastagságának (δ) függvénye.

$$k = \frac{D}{\delta} \dots\dots\dots 1.$$

A diffúziós réteg vastagságát a folyadék keverési foka szabja meg. A keverésnek a diffúziós réteg vastagságára gyakorolt hatását számos kutató vizsgálta. Méréseik eredménye azonban nem ad egységes képet. Ezideig még hiányoztak a szakirodalomból oly mérésorozatok, melyek alkalmasak volnának arra, hogy a diffúziós réteg vastagsága és a keverő fordulatszám közötti összefüggést számszerűleg követhessük δ lehetőleg nagy értékétől kezdve $\delta = 0$ értékig.

Jablczynski és munkatársai² kloroformos jódoldat és vizes thioszulfátoldat határfelületén lejátszódó kémiai változás sebességét vizsgálták 25 C° hőmérsékleten, a keverőnek 80, 130 és 182 percenkénti fordulatszám mellett. Vizsgálataik eredményéből kiszámították a diffúziós réteg vastagságát. Adataikat az 1. sz. táblázatban tüntettem fel. A táblázat első oszlopában a fordulatszám (N) értékei vannak.

*E. Brunner*³ zink oldássebességét mérte sósavoldatban, $N = 250$ mellett.

*Jablczynski*⁴ kromklorürnek platina által katalizált bomlássebességét mérte $N = 250$ mellett, és az ehhez tartozó δ értéket számította ki.

*Heymann*⁵ hidrogénperoxidnak mérte platina által katalizált bomlássebességét 18 C° hőmérsékleten $N = 200-500$ határok között.

1. sz. táblázat.

Szerző	N	δ cm.
Jablczynski és munkatársai	80	0·0132
	130	0·0106
	182	0·0073
Brunner	250	0·0070
Jablczynski	250	0·0050
Heymann	200	0·0043
	300	0·0033
	400	0·0030
	500	0·0027

² K. Jablczynski, W. Wieckowski és A. Klein: Zeitschr. f. anorg. u.allgem. Chemie 143 (1925) 343.

³ E. Brunner: Zeitschr. f. phys. Chemie 51 (1905) 95.

⁴ K. Jablczynski: Zeitschr. f. phys. Chemie 64 (1908) 748.

⁵ H. Heymann: Zeitschr. f. phys. Chemie 81 (1913) 204.

A felsorolt kutatók adatait az 1. sz. táblázatban foglaltam össze. Mivel méréseiket különböző heterogen-rendszereknél és különböző berendezéssel végezték az 1. sz. táblázatban feltüntetett adatok csak arra szolgálhatnak, hogy a diffúziós réteg vastagságának nagyságrendjét ismerjük.

A δ és N közti összefüggésre vonatkozó közelebbi részletesebb adatok a szakirodalomban nem találhatók. A kérdés a heterogen kémiai változások törvényszerűségeinek ismerete szempontjából elsőrangú fontossággal bír. Dolgozatom további részében kísérleti vizsgálataimról számolok be, melyek a feladat teljes megoldására vezettek.

A diffúziós-réteg vastagsága és a keverő fordulatszáma közti összefüggés kísérleti vizsgálatának lehetősége.

Kísérleti eljárás mód után kutatva, mely a diffúziós-réteg vastagsága és a keverő fordulatszáma közti összefüggés részletes felderítésére quantitative is alkalmas, a következőkre kell tekintettel lennünk:

a) a választandó heterogen kémiai rendszerben kétségtelenül tiszta diffúziós változás történjen,

b) ismeretes legyen a reagens diffúziós állandója,

c) a folyamat teljesen mentes legyen zavaró hatásoktól,

d) a változás pontosan mérhető legyen.

Vizsgálataim alapján e feltételeknek az alkalmas mérőberendezéssel végzett dialízis-sebességi mérések felelnek meg.

A dialízis tudományos, élettani és ipari szempontból igen fontos jelenségének vizsgálatával egyre intenzívebben foglalkoznak a kutatóintézetek. A jelenség kinetikai elméletét *Susumo Miyamoto*⁶ dolgozta ki. Rendszeres kísérleti vizsgálatával külföldön különösen *Brintzinger* és munkatársai⁷ foglalkoznak.

A dialízis sebességi állandója és a keverő fordulatszáma közti összefüggést *Kiss* és munkatársai derítették ki.⁸ Az általuk konstruált és alkalmazott mérőberendezéssel végzett dialízis-sebességi mérések alkalmasak az e dolgozatomban kitűzött feladat megoldására.

A diffúziós-réteg vastagsága és a keverő fordulatszáma közti összefüggés.

Kiss és *Urmánczy*⁹ 25 C⁰ hőmérsékleten mérték membránnal elválasztott 0.1 n sósavoldat és tiszta víz között végbemenő dialízis sebességét oly dializátorral, melynél a membránt tartó üveghenger fordult el percenként N fordulatszámmal. N értékét 24—600 határok között változtatták. Ugyanily méréseket végeztek 0.1 normal kénsav-

⁶ Susumo Miyamoto: Kolloid Zeitschrift 74 (1936) 194.

⁷ H. Brintzinger és W. Brintzinger: Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 196 (1931) 33; 222 (1935) 113. Az idevonatkozó igen terjedelmes szakirodalom feldolgozását e helyen mellőzöm.

⁸ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 224 (1935) 40., Márton L.: Bölcsészdoktori értekezés, Szeged, 1934., Urmánczy A.: Acta Chem. Min. et Phys. Univ. Segediensis. 4 (1935) 239.

⁹ Kiss Á. és Urmánczy A.: Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 224 (1935) 40.; Urmánczy A.: Acta Chem. Min. et Phys. Univ. Segediensis 4 (1935) 239.

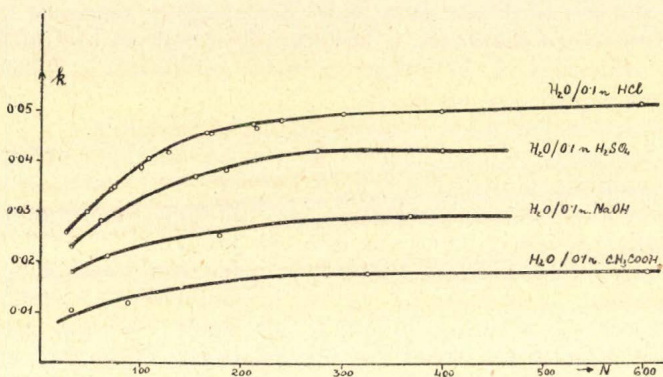
nátronlúg-, és ecetsavoldattal is. A dialízis sebességi állandójának a keverő fordulatszámával való változását az 1. ábra szemlélteti.

Ha egy sósavoldatot, melynek koncentrációja $a-x$ mol, membránnal választunk el egy x mol koncentrációjú sósavoldattól, akkor a sósav a két fázisban egyenletesen eloszlaní igyekszik. Az ennek következtében meginduló változás sebességét a

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot (a-2x) \dots\dots\dots 2.$$

egyenlet adja, hol F a membrán felületét jelenti cm^2 -ekben, V a két fázis azonos térfogatát adja cm^3 -ekben. k a dialízis sebességi állandója, melynek értékét a

$$k = \frac{D}{\delta + h} \dots\dots\dots 3.$$



1. ábra.

egyenlet adja meg. Itt δ a membrán két oldalán levő diffúziós-réteg közepes vastagságát jelenti, h a membránra jellemző állandó szám, melynek értéke a membrán porosságától és vastagságától függ.

A minden feltevéstől mentes 3. egyenletet tekintve, a sebességi állandó (k) értékének a keverő fordulatszámával való változását az szabja meg, hogy mily mértékben változik δ értéke N -el. Az 1. ábrán láthatjuk, hogy a 0.1 n sósav dialízis állandója emelkedik N értékével, de egyre kisebb mértékben, míg $N = 400$ értéknél maximumot érve el, gyakorlatosan változatlan marad, függetlenül N további növekedésétől.

k értékének e változása kizárólag azzal magyarázható, hogy N növekedtével δ értéke csökken. A 3. sz. egyenlet szerint ez k értékét csak addig befolyásolja, míg δ elhanyagolható nem lesz h mellett. A mérési eredményeink szerint a keverőnek percnkénti $N = 600$ fordulatszáma mellett k maximális értékét érte el, mely a 0.1 n sósavval végzett méréseknél

$$k_{\max.} = \frac{D}{h} = 0.0510 \dots\dots\dots 4.$$

0.1 normál koncentrációjú oldatban a sósav diffúziós állandója

18 C° hőmérsékleten 2·23 cm²/nap.¹⁰ Alapul véve, hogy ez érték a hőmérséklet emelkedésével fokonyként 3·0 0/0-al nő,¹¹ értéke 25 C° hőmérsékleten :

$$D = \left(\frac{2 \cdot 23 \cdot 21}{100} + 2 \cdot 23 \right) \cdot \frac{1}{24 \cdot 60} = 0 \cdot 00187 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \dots 5.$$

Ha a diffúziós állandó értékét a 4. egyenletbe helyettesítjük be, *h* értékéhez jutunk :

$$h = \frac{D}{k_{\text{max}}} = \frac{0 \cdot 00187}{0 \cdot 0510} = 0 \cdot 0367 \text{ cm.} \dots \dots \dots 6.$$

Utóbbi számérték azt jelenti, hogy a membránt egy fiktív folyamatnál egy nem keveredő vízréteggel helyettesíthetjük, melynek vastagsága 367 μ.

Feladatunk δ értékének kiszámítása N különböző értékei mellett. Helyettesítsük be az ismert *D* és *h* adatokat a 3. sz. egyenletbe:

$$\delta = \frac{D}{k} - h = \frac{0 \cdot 00187}{k} - 0 \cdot 0367 \dots \dots \dots 7.$$

A 7. alatti egyenletből kiszámíthatjuk a diffúziós réteg vastagságát a 0·1 normál sósavval végzett méréseknél. A sósavra vonatkozó dialízis-sebességi mérésekből kapott sebességi állandók interpolált értékeit tüntettem fel a 2. sz. táblázat második oszlopában. Az ezekhez tartozó fordulatszám-adatok feltalálhatók az első oszlopban.

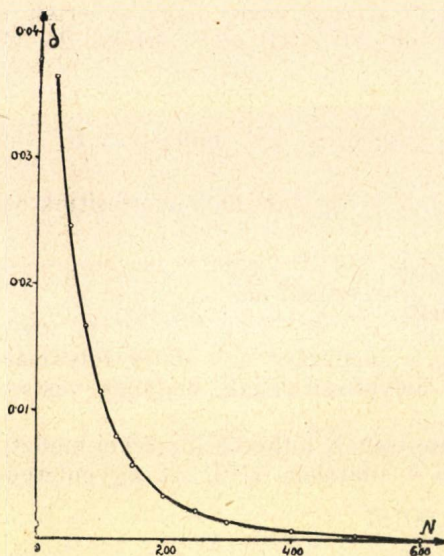
2. sz. táblázat. (0·1 n HCl.)

$$D = 0 \cdot 00187 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}; h = 0 \cdot 0367 \text{ cm.}$$

N	k	D/k	δ cm (talált)	δ cm (számított)	k _(h=0) = D/δ
25	0·0255	0·0733	0·0366	0·0372	0·051
50	0·0305	0·0613	0·0246	0·0233	0·076
75	0·0350	0·0534	0·0167	0·0153	0·112
100	0·0388	0·0482	0·0115	0·0101	0·162
125	0·0418	0·0447	0·0080	0·0070	0·233
150	0·0441	0·0424	0·0057	0·0051	0·328
200	0·0467	0·0400	0·0033	0·0030	0·570
250	0·0480	0·0389	0·0022	0·0020	0·850
300	0·0492	0·0380	0·0013	0·0014	1·44
400	0·0500	0·0374	0·0007	0·0008	2·67
500	0·0505	0·0370	0·0003	0·0005	6·23
600	0·0510	0·0367	0·0000	0·0000	∞

¹⁰ Landolt—Börnstein—Roth : Phys. chem. Tabellen.

¹¹ A. Eucken : „Lehrbuch der chemischen Physik.“ Leipzig. III. kiadás (1930) 624. old., K. Jablczyński, J. Gutman, és A. Walczuk : Zeitschr. anorg. u. allgem. Chemie 202 (1931) 409.



2. ábra.

A 7. egyenletről számított δ értékek a 2. táblázat negyedik oszlopában találhatóak. A diffúziós-réteg vastagsága és a keverő fordulatszáma közti összefüggést a 2. ábra szemlélteti.

Mint az első táblázat tárgyalásánál láttuk, ezideig csak a diffúziós réteg vastagságának nagyságrendjére nézve voltak számszerű ismereteink. A kellő számú kísérleti adattal alátámasztott számításaim, melyek eredményét itt ismertettem, a kitűzött feladat teljes megoldásához vezettek.

További feladat a diffúziós réteg vastagsága és a keverő fordulatszáma közti összefüggés matematikai leírása. Vizsgálataim alapján a keresett összefüggés pontosan leírható az

$$\frac{1}{\delta} = A + B \cdot N^2 \dots \dots \dots 8.$$

egyenlet segítségével, hol A és B állandó számok, melyek értéke ugyanazon kísérleti berendezésnél egyedül az oldat fajsúlyának és viszkozitásának függvénye. Az általunk alkalmazott kísérleti berendezésnél a 0.1 normal sósav-oldatokkal végzett mérésekre az

$$\frac{1}{\delta} = 22.0 + 0.0077 \cdot N^2 \dots \dots \dots 9.$$

egyenlet érvényes. A 9. egyenlet szerint számított δ értékek (2. sz. táblázat, ötödik oszlop) a kísérletileg talált adatokkal jó megegyezést mutatnak.

Az 1. sz. rajzon a sósavval végzett dialízis-sebességi méréseken kívül a kénsav-, nátronlúg-, valamint az ecetsav-oldatokkal végzett méréseim eredményeit is feltüntettem. E helyen részletesebben csak a sósavas mérésekkel foglalkozom, mivel azok a nagyobb számmal végzett kísérletek miatt pontos eredményt adnak. A kénsavval, nátronlúggal és ecetsavval végzett kísérletek átszámítását a fentiekben ismertetett módon ugyancsak elvégeztem, s ezek ugyanolyan eredményre vezettek, mint a sósavval végzett kísérletek. Az adatok részletes közlését ezért elhagytam.

Az elmondottakon kívül még egy a heterogen kémiai változások ismerete szempontjából nagyjelentőségű törvényszerűségekre kell rámutatnom.

Az ismertetett adatok birtokában módunkban van a dialízis sebességi állandóját kiszámítani oly rendszerre, melynél a membrán h

állandója végtelen kicsiny. Ily esetben a sósav dialízisének sebességi állandóját a

$$k_{(h=0)} = D/\delta \dots\dots 10.$$

egyenlet adja. A dialízis-sebességiállandó ez esetben ugyanoly függvénye a keverő fordulatszámának, mint általában a tiszta diffúziós heterogén kémiai változásoknak sebességi állandója (lásd 1. sz. egyenlet). A 10. sz. egyenlet szerint számított $k_{(h=0)}$ értékeket tüntettem fel a 2. sz. táblázat utolsó oszlopában. Amint a 3. sz. ábrán láthatjuk, a $k_{(h=0)}$ értéke a keverő fordulatszámával egy parabola mentén változik; a fordulatszám növekedtével egyre erősebben emelkedik, míg a keverő $N = 600$ fordulatszámánál végtelen nagy értéket vesz fel.

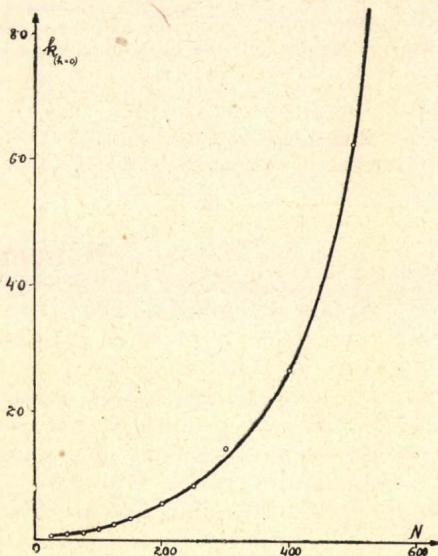
A 10. és 8. sz. egyenletek szerint

$$k_{(h=0)} = D (A + B N^2)$$

formulával írható le általában a heterogén kémiai változások sebességi állandója és a keverő fordulatszáma közti összefüggés.¹² Megállapításom minden feltevéstől mentes. Az irodalomban található a heterogén kémiai változásokra vonatkozó kísérleti adatok azonban nem adnak egyértelmű felvilágosítást a sebességi állandó és a keverő fordulatszám közti összefüggésre. Ahhoz, hogy az általam felismert törvényszerűség az egyes heterogén rendszerekben lejátszódó kémiai változások mechanizmusának felderítésére felhasználható legyen, a legtöbb esetben a meglévő kísérleti adatok számszerű feldolgozásán kívül azok kísérleti kiegészítésére is szükség van.

A további vizsgálatok folyamatban vannak.

Vizsgálataimat a szegedi egyetem általános és szervetlen vegytani intézetében végeztem. E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy az ily irányú vizsgálatok fontosságára figyelmem felhívni, és munkámban támogatni szíves volt.



3. ábra.

Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten.

Es wurde auf Grund Dialysegeschwindigkeitsmessungen festgestellt, dass die Änderung der Geschwindigkeitskonstante (k) der chemischen Reaktionen mit der Tourenzahl des Rührers sich durch eine Parabel darstellen lässt:

$$k = D (A + B N^2)$$

¹² Mint arra az előző dolgozatomban rámutattam, a keverő fordulatszáma alatt mindig a reakciófelület mozgási állapotához viszonyított fordulatszám értendő, ha a keverő nem maga a reakciószik.

wo D die Diffusionskonstante des Reagens, A und B konstante Zahlenwerte sind.
Die Änderung der Dicke der Diffusionschicht δ mit der Tourenzahl des Rührers ergibt sich bei demselben System durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\delta} = A + B \cdot N^2$$

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität in Szeged. Direktor: Prof. Á. v. Kiss.

A. Urmánczy.

Achema VIII.

A már világhírűvé vált „Achema“ (Ausstellung für chemisches Apparatewesen) nyolcadik kiállítása ez évi július 2-án nyílt meg Frankfurt a. Mainban, hogy bemutassa a német mérnök és vegyész együttes működésének újabb eredményeit. A nevezetes kiállítás sikerét már az eddig megrendezett hét „Achema“ biztosította és ezért megnyitását nagy érdeklődés előzte meg.

A kiállító cégek (kb. 400) a hatalmas területen mutatták be legújabb készülékeiket és az iparban alkalmazható berendezéseket, melyeknek megszerkesztésénél tekintettel voltak az új anyagok alkalmazására, az energia gazdaságosabb kihasználására, üzemi eljárások egyszerűsítésére és az üzemellenőrzés tökéletesítésére. A laboratóriumi használatra szolgáló új készülékek és anyagoktól a kémiai nagyipari gépek és készülékekig minden együtt volt, amit német vegyészek és mérnökök tudása az utóbbi években produkált. A sav-, hőálló és kémiai behatásoknak ellenálló anyagok és azoknak nagyméretű készülékeknek elkészítésére való használhatósága bizonyítja, mennyire tökéletesedett az anyagok megmunkálásának lehetősége. A műanyagok különféle fajtája nagyon sok drága vagy nehezen hozzáférhető, eddig alkalmazott anyagot tesznek feleslegessé. A gépek és készülékek tökéletesítése egyszerűsített sok gyártási eljárást, miáltal kevesebb költséggel, kevesebb munkával és kisebb energiafogyasztással ugyanaz vagy jobb eredmény érhető el.

Az egész kiállítás újabb bizonyítéka volt annak, hogy a tudomány és gyakorlat szoros együttműködésével olyan hatalmas eredményeket lehet elérni, melyek az emberiség jólétét valóban előmozdítani képesek.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1937. évi május hó 25-én (a 291. ülés helyett) rendezett gyárlátogatásáról.

A szakosztály tagjai Zemplén Géza elnök vezetésével, a Goldberger Sám. és Fiai r.-t. igazgatóságának szíves engedélyével, megtekintették a cég óbudai gyártelepét, melyen a gyár igazgatójának és mérnökeinek vezetésével mentek végig. A vezetők előzékeny és minden részletre kiterjedő bőséges magyarázata megvilágította a különböző berendezések és eljárások célját és végrehajtását úgy, hogy sok érdekes tapasztalattal gazdagabban távoztak a telepről. A vezetőknek és igazgatóságának a helyszínen tolmácsolt köszönetnek e helyen újból kifejezést adunk.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félvív 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 idegennyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chémia-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 kitéüzött előadás **rend-**

szerint 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 rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

65 H04 A BIBLIOGRÁFIAI KÖZPONTI OL

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1937. OKTÓBER—DECEMBER

XLIII. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET

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

1937

TARTALOM.

	Oldal
<i>Gerecs Árpád és Rados Márta: A glükóz egy új rodánvegyületének szerkezete</i>	137
<i>Roboz Erzsébet és Vavrincz Gábor: Átfolyó-mérőedény elektrometriás pH-meghatározásokhoz</i>	144
<i>Bognár Aurél: Laboratoriumi üvegfajták</i>	145
<i>Urmánczy Antal: Az aluminium és ötvözeteinek korrozio-vizsgálata</i>	148
— Über die Korrosionsprüfung von Aluminium und seinen Legierungen	155
— Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. III.	156
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten, III.	169
<i>Gerendás Mihály: Erős elektrolytek elnyelési szinképeről</i>	169
— Über die Absorptionsspektren starker Elektrolyte	175
<i>Vavrincz Gábor: A szaccharóz kristálytani vizsgálata VII.</i>	176
— Kristallographische Untersuchung der Saccharose VII.	186
Az Energia Világkonferencia	187
Könyvismertetés	188
Jelentés a szakosztály 292. és 293. üléseiről	188
Helyreigazítás	188

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIII. KÖTET.

1937. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET.

A glükóz egy új rodánvegyületének szerkezete.*

. Gerecs Árpád és Rados Mártától.

Érk. 1937. VI. 26.

A Kali—Chemie Akt. Ges. Berlin egy szabadalmat jelentett be (Darstellung schwefelhaltiger Verbindungen aus Monosen, D. R. P. 590,580) kéntartalmú cukorvegyületek előállítására. A szabadalmi leírás szerint a szerzők glükózból, galaktózból és fruktózból rodánkálium és sósav vagy kénsav segítségével állítják elő a megfelelő kéntartalmú vegyületet. Az alábbiakban a glükózból előállítható vegyülettel foglalkozunk.

A kérdéses vegyületet a szabadalmi leírásban megadott módon állítottuk elő. 540 g glükózt és 582 g rodánkáliumot feloldottunk 450 cm³ vízben vízfürdön való melegítéssel. Az oldatot lehűtöttük és apró részletekben, rázás közben 540 cm³ 1.19 fs.-ú sósavat adtunk az oldathoz. Rövid időn belül kiválás indult meg. Sárga színű oxidációs és polimerizációs termékek és káliumklorid vált ki. Ezekről harmadnap leszívattuk az oldatot és azt tovább hagytuk állni szobahőfokon. Kb. három hét múlva elkülönítettük az oldatból kivált anyagot. Az anyaglúgból később még kivált egy kevés anyag. A nyersterméket hatszoros alkoholból kristályosítottuk át. 148 g hófehér kristályos terméket kaptunk.

A szabadalmi leírás azt mondja, hogy ez a vegyület a glükon-thiolsavnak thiolaktonja C₆H₁₀O₅S összetétellel. Ez a megállapítás eleve valószínűtlen, mert így a rodánsavnak kellene a glükózt oxidálni, ami nehezen képzelhető el, másrészt a tapasztalati képletben nem szerepel a rodánsav nitrogénje. Lakton pedig már azért sem lehet mert a titrálással megállapítható lúgfogyasztása hidegen úgyszólván semmi, melegen pedig messze alatta marad az elméletinek. A fenti tapasztalati képlet tarthatatlanságát különben az elemzési adatok mutatják legjobban.

Olvadáspont: 172° C.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,64 \times 10}{0,1876} = +34,12^\circ$ vízben.

Kéntartalom: 1. Brómvízzel: 0,1022 g; 0,1052 g BaSO₄; 14,14% S.
2. Nátriumhipojodittal: 0,0516 g; 0,0558 g BaSO₄; 14,84% S.
3. Hidrogénhiperoxiddal: 0,0980 g; 8,88 cm³ n/10 NaOH; 14,53% S.

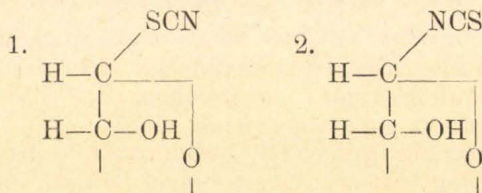
* A kémiai szakosztály 285. ülésén tartott előadás. Rados Márta: A glükóz egy új rodánvegyületének szerkezetére vonatkozó vizsgálatok. Bölcsészdoktori ért. Bp. 1935. — G. Zemplén, A. Gerecs, M. Rados: Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure. Ber. 69. 748 (1936).

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2078 g; 9,29 cm³ n/10 HCl; 6,26 % N.

A szabadalmi leírás adataival ellentétben az anyagban tehát van nitrogén.

A reakcióra vonatkozólag legegyszerűbb föltevés az, hogy a glükóz és a rodánsav egy molekula víz kilépése mellett kondenzál. Az így kapott C₇H₁₁O₅NS tapasztalati képlet alapján számított kén-tartalom, 14,50 %, és nitrogéntartalom, 6,33 %, elég jól egyeznek a fenti elemzési adatokkal.

Vízkilépéssel elképzelhető legegyszerűbb reakció az, hogy a glükóz és a rodánsav észtert képez:



Az 1. képletnek megfelelő vegyület nascens hidrogénnel redukálva thioglükózt és metilamint adna. Kérdéses vegyületünk ezt a reakciót nem adja. A 2. képlet esetében pedig a vegyületnek ammóniát és alkoholt kellene adicionálnia. Egyik eset sem következett be.

A vegyület további vizsgálata is azt mutatta, hogy egyszerű észterképződésről nem lehet szó.

A vegyület forgatóképességének stöchiometrikus változása n/10 nátriumhidroxiddal.

1. 0,2062 g anyag 10 cm³ n/10 NaOH-ban, 20 órai állás után:

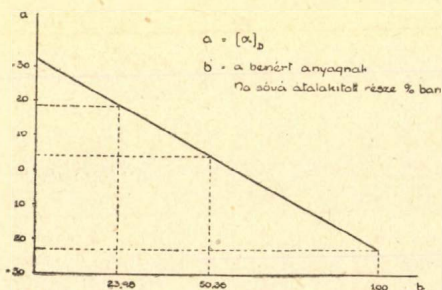
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-0,47 \times 10}{0,2062} = -22,80^{\circ}$$

2. 0,2196 g anyag, 5 cm³ n/10 NaOH, 10 cm³ térfogatban:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0,09 \times 10}{0,2196} = +4,10^{\circ}$$

3. 0,2306 g anyag, 2,5 cm³ n/10 NaOH, 10 cm³ térfogatban:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0,43 \times 10}{0,2306} = +18,65^{\circ}$$



Ha kiszámítjuk, hogy a méréseknél alkalmazott n/10 NaOH a lemert anyagnak hány százalékát tudná nátriumsóvá átalakítani, a következő értékeket kapjuk: I. 100%; II. 50,36%; III. 23,98%. Ha ezeket az értékeket a megfelelő forgatóképességekkel grafikonba vesszük fel, egyenes vonalat kapunk, vagyis a nátriumhidroxid reagál az anyaggal. Ecet-

savval megsavanyítva bármelyik oldat kiadja az eredeti anyagnak +32° értékű forgatóképességét, amiből következik, hogy csak nátriumsóképződésről van szó, nem pedig valami mélyebbre ható reakcióról.

Tetraacetát. (I.)

20 g anyagot 20 g vízmentes nátriumacetáttal és 100 cm³ ecetsavanhidriddel egy óra hosszat melegítettünk vízfürdőn. A reakciókeveréket 250 cm³ vízbe öntöttük és a másnapig kivált terméket alkoholból átkristályosítottuk. 20 g fehér kristályos terméket kapunk.

Olvadáspont: 120° C.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{23} = \frac{+2,27 \times 10}{0,1832} = +123,9^{\circ}$ kloroformban.

Kéntartalom (brómvízzel): 0,1510 g; 0,0900 g BaSO₄; 8,19% S
C₁₅H₁₉O₉NS alapján számított kéntartalom 8,24%.

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2988 g; 7,32 cm³ n/10 HCl; 3,43% N; a számított nitrogéntartalom 3,60%.

Acetiltartalom (Freudenberg szerint): 0,2976 g; 16,07 cm³ n/5 NaOH; 46,46% acetyl.

A számított acetiltartalom 44,21%. A meghatározásnál kapott magasabb értéknek a vegyület kéntartalma az oka. Nem is vesszük abszolút értéknek, hanem csak összehasonlító értéknek az alább leírt triacetáttal szemben.

Molekulasúly meghatározás (Rast szerint): 0,0088 g tetraacetát; 0,1010 g kámfor; a kámfor olvadáspontja zárt csőben 176,25° C; az ömledék olvadáspontja 167° C; $\Delta = 9,25^{\circ}$ C; M = 376,8.

C₁₅H₁₉O₉NS alapján számított molekulasúly 389,23. Tehát monomolekuláris vegyületről van szó.

Triacetát (II.)

4 g tetraacetátot elszappanosítottunk *Zemplén* szerint.¹ 10 cm³ kloroformban oldottuk, 0,2 g fémnátriumot oldottunk 10 cm³ abs. metilalkoholban és a két oldatot hűtőkeverékben lehűtöttük. Azután összeöntöttük a két oldatot, 5 percig hűtőkeverékben hagytuk; utána kb. 20 cm³ vizet adtunk a reakciókeverékhez és jégaccal megsavanyítottuk. Az elválasztott és megszáritott kloroformos oldat maradékát 5 cm³ metilalkoholban oldottuk és apránként 8 cm³ meleg vizet adtunk hozzá. A kivált kristályos termék 2,4 g.

Olvadáspont: 131,9° C.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = \frac{+2,17 \times 10}{0,2028} = +107,0^{\circ}$ kloroformban.

Kéntartalom (brómvízzel): 0,1540 g; 0,1046 g BaSO₄; 9,33% S.
C₁₃H₁₇O₈NS alapján számított kéntartalom 9,24%.

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2514 g; 7,62 cm³ n/10 HCl; 4,25% N.

A számított nitrogéntartalom 4,04%.

Acetiltartalom (Freudenberg szerint): 0,5024 g; 22,63 cm³ n/5 NaOH; 38,76% acetyl.

A számított acetiltartalom 37,17%.

¹ G. Zemplén, B. 59, 1258 (1926).

A triacetátot ecetsavanhidriddel és vízmentes nátriumacetáttal megacetileztük és így is megkaptuk a tetraacetátot (I).

A tetraacetát (I.) teljes elszappanosítása.

2 g tetraacetátot 5 cm³ kloroformban oldottunk, 0,4 g fémnátriumot pedig 6 cm³ abs. metilalkoholban. Az oldatokat hűtőkeverékben lehűtöttük, majd összeöntöttük és 5 percig a hűtőkeverékben hagytuk a reakciókeveréket. Utána 10 cm³ vizet adtunk hozzá és jégcettel megsavanyítottuk. A kloroformos részt elkülönítettük, a lakmuszra gyengén savas vizes részt pedig csökkentett nyomás alatt 40–50° C-on szárazra pároltuk. A száraz maradékot alkoholból kétszer átkristályosítottuk. 0,4 g kristályos anyagot kaptunk.

Olvadáspont: 171,3° C.

Kéntartalom: 0,1480 g; 0,1586 g BaSO₄; 14,71 % S.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,32 \times 10}{0,0996} = +32,13^\circ$ vízben.

Erélyesebb szappanosítással visszajutottunk tehát az acetilmentes eredeti anyaghoz.

Higanysó. (III.)

2,5 g tetraacetátot vízfürdőn 20 cm³ butilalkoholban oldottunk és 7 g frissen előállított és erősen leszívott merkurioxiddal melegítettük tovább egy óra hosszat gyakori rázás közben. A melegítés közben merkuriszulfid képződik. Csontszénen rétegen át leszívattuk az oldatot és 12 óra múlva elkülönítettük a belőle kivált kristályos anyagot. 1,1 g-t kaptunk.

Olvadáspont: 245° C.

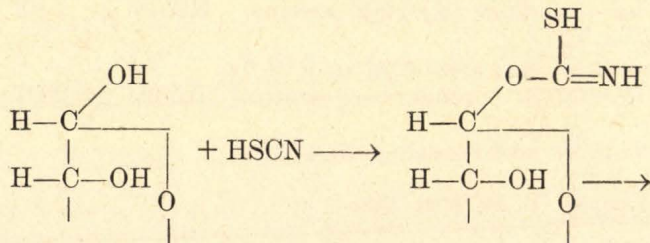
Higanytartalom (kénhidrogénnel): 0,1078 g; 0,0296 g HgS; 23,66 % Hg. C₂₆H₃₂O₁₈N₂Hg alapján számított higanytartalom 23,30 %.

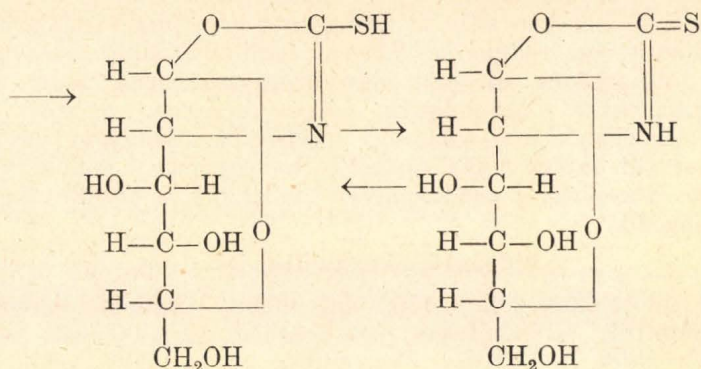
Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2492 g; 6,31 cm³ n/10 HCl; 3,55 % N. A számított nitrogéntartalom 3,25 %.

Acetiltartalom (Freudenberg szerint): 0,3264 g; 11,75 cm³ n/5 NaOH; 30,97 % acetil. A számított acetiltartalom 29,98 %.

* * *

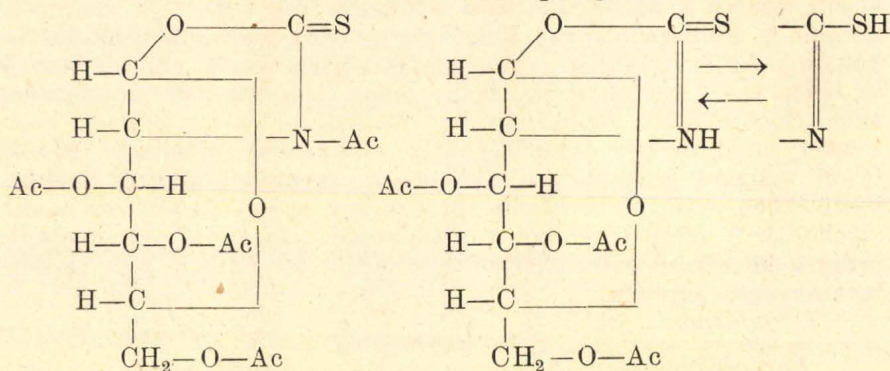
A glükóz-rodánsav vegyület forgatóképességének stöchiometrikus változása nátriumhidroxid hatására, azután a triacetát-képződés a tetraacetátból azt mutatja, hogy a vegyületben van egy —OH vagy —SH csoport, aminek viselkedése eltér a többi három hidroxilcsoport viselkedésétől. Mivel pedig merkurioxiddal kénmentes higany-sót kaptunk, ez a csoport csak a szulfhidro-csoport lehet. A szulfhidro-csoportnak föllépése glükóz és rodánsavnak kondenzációjánál víz kiképzése mellett csak gyűrűképződéssel magyarázható meg.





Eszerint a kérdéses vegyület μ -thiol-glükoxazolin.

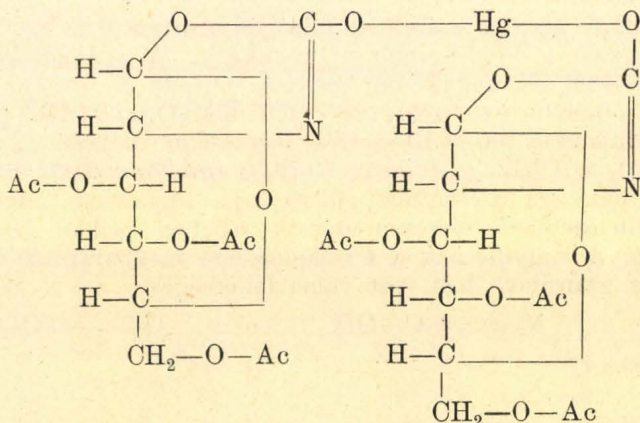
A fent leírt származékok szerkezete pedig a következő:



I. tetraacetyl μ -thiol-glükoxazolin

II. 3, 4, 6 - triacetyl -

μ -thiol-glükoxazolin



Triacetyl μ -hidroxi-glükoxazolin merkuri sója.

* * *

A vegyület további tulajdonságai is megfelelnek a μ -thiol-glükoxazolinak megfelelő szerkezetnek. Lúggal való forraláskor

csak részben és nehezen adja le nitrogénjét ammonia formájában. A Fehling-oldatot nem redukálja. Sósavas fenilhidrazinnal és nátrium-acetáttal glükoszazont ad, ami elég bizonyíték arra, hogy valódi glükózszármazékkal van dolgunk. Lúgos közegben 8 atom jódot fogyaszt, miközben a kén kénsavvá oxidálódik. Semleges közegben hidrogénperoxid hatására kén szakad le a vegyületből kolloid formában. Lúgos közegben a kén kénsavvá oxidálódik és μ -hidroxi-glükoxazolin képződik.

μ -hidroxi-glükoxazolin. (IV.)

30 g thiolglükoxazolin 1500 cm³ vízben vízfürdőn oldottunk, utána lehűtöttük szobahőfokra és hozzáadtunk 300 cm³ normál nátriumhidroxidot. Az oldathoz részletekben 120 cm³ 30%-os hidrogénhiperoxidot adtunk, ügyelve arra, hogy az oldat hőmérséklete 20–25° C között maradjon. Egy órát tartottuk ezután 20 és 25° C között, azután a nátriumhidroxid fölöslegét híg kénsavval semlegesítettük. A hidrogénperoxid fölöslegét ezüstoxiddal bontottuk szobahőfokon. Az ezüstoxiddal való bontás közben kissé visszalagosodik az oldat, ezért közben még néhány csepp kénsavat kell az oldathoz adni. Szűrés után kénhidrogénnel leválasztottuk az oldatba ment ezüstöt, majd derítés és szűrés után csökkentett nyomáson 40–45 C°-on szárazra pároltuk az oldatot. A száraz maradékot Soxhlet-készülékben extraháltuk háromszor egy-egy napig, 80–80 cm³ metilalkohollal. A metilalkoholból kikristályosodik az anyag, az anyalúgot pedig a következő extraháláshoz használtuk fel. 21,5 g fehér kristályos anyagot kaptunk.

Olvadáspont: 190,5° C.

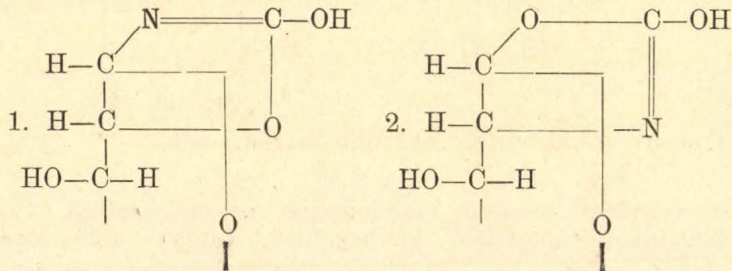
Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,07 \times 10}{0,1030} = +6,79^\circ$ vízben.

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2042 g; 9,93 cm³ n/10 HCl; 6,81 % N.

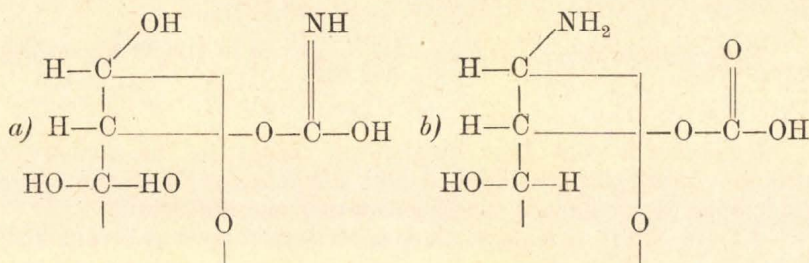
C₇H₁₁O₆N alapján számított nitrogéntartalom 6,83 %.

Az anyag a Fehling-oldatot redukálja. A redukálóképesség a forralás idejével nő, vagyis lúg hatására bomlik az anyag. 3 perces forralással: 0,0822 g; 13,80 cm³ n/10 KMnO₄ = 0,0462 g glükóz; 56,21 % (glükóz = 100). 10 perces forralással: 0,0824 g; 19,3 cm³ n/10 KMnO₄ = 0,0665 g glükóz; 80,70 % (glükóz = 100).

Lúg hatására a vegyület nitrogénje, ugyanúgy mint μ -thiolglükoxazolin esetében, nehezen és csak részben szakad le ammonia formájában. A vegyületnek ez a tulajdonsága meghatározza a nitrogén helyzetét a gyűrűben. Két eset volna lehetséges:



Mint említettük, a vegyület a Fehling-oldatot redukálja, ami azt jelenti, hogy lúg hatására a glükóz redukáló — első — szénatomja felszabadul. Ez kétféleképp történhetik meg:



Mindkét esetben a nitrogénnek teljes mennyiségében és könnyen kell lehasadnia ammonia formájában, tehát a nitrogén elhelyezkedése szempontjából is a 2. szerkezetet kell elfogadnunk.

A μ -hidroxi-glükoxazolin forgatóképessége is változik lúg hatására. De itt ez a változás két faktornak eredője: egyik a nátriumsó képződése, a másik a vegyület bomlása lúg hatására (l. redukálóképesség). Ezért itt a forgatóképesség változásából nem lehet olyan következtetéseket levonni, mint a μ -thiol-glükoxazolin esetében.

3, 4, 6—Triacetil μ -hidroxi-glükoxazolin. (V.)

15 g merkurisót 120 cm³ abs. alkohol és 18 cm³ jégcet keverékében oldottunk és kénhidrogénnel leválasztottuk a higanyt. Hogy jobban szűrhető legyen, néhány csepp sósavat kell az oldathoz adni, majd derítés után szűrjük. A sósav lekötésére 1/2 g nátriumacetátot adtunk az oldathoz és csökkentett nyomáson szárazra pároltuk. A kristályos maradékot vízzel eldörzsöltük, leszívatas után 30, másodszor 35 cm³ vízből átkristályosítottuk. 6,8 g színtelen kristályos anyagot kaptunk.

Olvadáspont: 139° C.

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2504 g; 7,68 cm³ n/10 HCl; 4,30 % N. C₁₃H₁₇O₉N alapján számított nitrogéntartalom 4,23 %.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{17} = \frac{+0,91 \times 10}{0,1546} = +58,86^\circ$ chloroformban.

Tetraacetil μ -hidroxi-glükoxazolin. (VI.)

5 g higany sót 50 cm³ alkohol és 5 cm³ 10 %-os sósav keverékében oldottunk és kénhidrogénnel leválasztottuk a higanyt. A szüredékből csökkentett nyomás alatt eltávolítottuk a kénhidrogént, azután ezüstkarbonáttal a sósavat. A szüredéket csökkentett nyomás alatt bepároltuk és a maradékot egy órán át melegítettük 8 cm³ ecetsav-anhidriddel és 3 g vízmentes nátriumacetáttal, azután a reakciókeveréket 30 cm³ vízbe öntöttük. A kivált kristályokat elkülönítettük és 15 cm³ forró alkoholból átkristályosítottuk; 1,7 g színtelen kristályos anyagot kaptunk.

Olvadáspont: 95° C.

Nitrogéntartalom (Kjeldahl szerint): 0,2024 g; 5,81 cm³ n/10 HCl; 4,02 % N. C₁₅H₁₉O₁₀N alapján számított nitrogéntartalom 3,75 %.

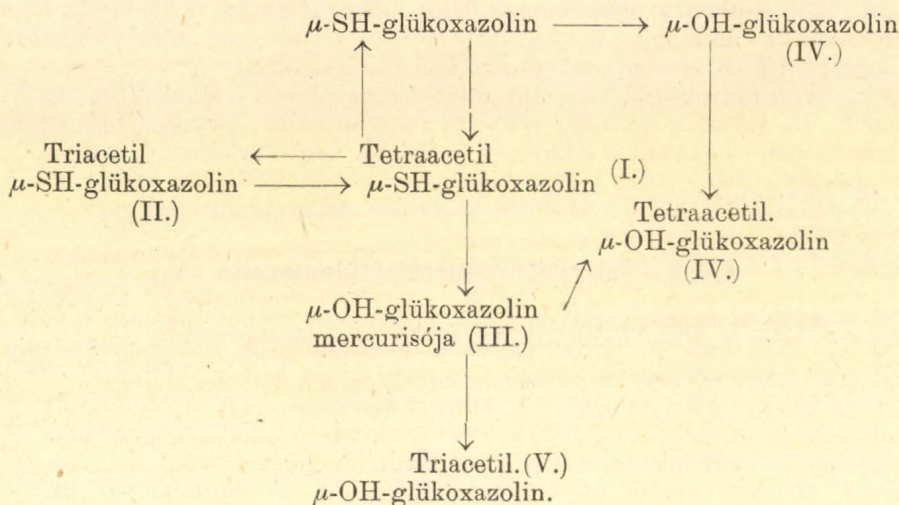
Acetiltartalom (Freudenberg szerint): 0,2250 g; 12,45 cm³ n/5 NaOH; 47,60 %. A számított acetyl 46,12 %.

Forgatóképesség: $[\alpha]_D^{17} = \frac{+1,56 \times 10}{0,1488} = +104,8^\circ$ kloroformban.

* * *

Ugyanezt a vegyületet megkaptuk akkor is, ha μ -thiol-glükoxazolinból hidrogénperoxiddal kapott μ -hidroxi-glükoxazolint ecetsav-anhidriddel és vízmentes nátriumacetáttal megacetileztük.

Az előállított származékok közötti összefüggés az elvégzett kísérletek alapján a következő:



Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure.
(Siehe Ber. 69. 748. (1936.)

Átfolyó-mérőedény elektrometriás pH-meghatározásokhoz.

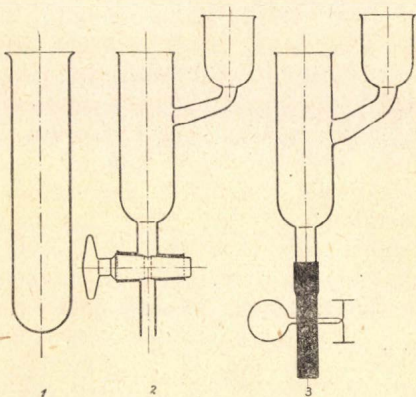
Roboz Erzsébet és Vavrincz G.-tól.

Érk. 1937. IV. 29.

Az elektrometriás reakcióméréseknél az egyes meghatározásokra fordított időt lényegesen befolyásolja az üvegedény, melyben az elektródvégek a vizsgálandó folyadékba merülnek. A mérésekhez többnyire rövid, széles kémcsöveket használnak (1. ábra), s ezeknek cserélgetése, különösen hosszabb sorozatoknál nagyon hátráltatja a munkát. A kémcsövek a hozzájuk tartozó terjedelmes állványokkal együtt sok helyet foglalnak el; mérésnél egyenkint a tartóba kell

őket helyezni és ott rögzíteni, miközben könnyen feldőlnek és tartalmuk szétfolyik. Az elektród-végződés a sokszor megismétlődő behelyezés és kivétel következtében minden elővigyázatosság ellenére is idővel elgörbülnek, sőt letörnek.

Ezeket a hátrányokat akartuk kiküszöbölni, amikor egy edényt szerkesztettünk, amelyben az elektródokat rögzíthetjük és az oldatokat is könnyen cserélhetjük. A mérőedényt oldaltöltésén át megtöltjük a vizsgálandó folyadékkal, majd a mérés befejezése után ezt egy alsó nyíláson leeresztjük. Ezáltal a mérőcsővecskébe gumidugóval rögzített elektródokat minden mechanikai behatástól megvédtük. Tiszta oldatokhoz a 2. ábrán látható kivitel használható, nagy viszkozitású oldatok vagy szuszpenziók (talaj) esetében pedig a 3. ábra szerinti, bővebb töltő- és leeresztő csővel bíró minta a megfelelőbb.*



Amint a három rajz összehasonlításából kitűnik, a pH-mérő készülékekhez eredetileg használt kémcsövek nagyobbak, mint a mi mérőedényeink. Az átfolyó-mérőcsőben 5–15 cm³-nyi folyadékmennyiség teljesen elegendő a reakciómérés keresztülviteléhez, ennél fogva ez az edény fél-mikro meghatározásokhoz is használható. Így pl. sikeresen alkalmaztuk a liquor cerebrosppinalis vizsgálatánál.

A munka tisztasága és folyamatossága sokat nyer még, ha a gyűjtőedényt nem tesszük közvetlenül a mérőedény alá, hanem a leeresztőcsőre gumicsövet húzunk és az elhasznált folyadékot azon át egy, a dolgozó asztal alatt levő vödörbe csurgatjuk.

A mérések pontosságát a közös mérőedény nem befolyásolja, ha minden meghatározás után vízzel kimossuk, majd a következő vizsgálandó folyadékkal átöblítjük az edényt (az elektródokkal). Mérési szünetek alatt az átfolyó-mérőedényt tömény KCl-oldattal töltjük meg, anélkül, hogy az elektródokat elmozdítanók.

* Az átfolyó-mérőcsövet a Fill és Bartuska budapesti üvegtechnikus cég állítja elő az általunk megadott és legmegfelelőbbnek talált méretben.

Laboratoriumi üvegfajták.

Bognár Aurél-tól.

Érk. 1937. VIII. 27.

A labororium üvegből készült tárgyai között az összes üvegfajták képviselve vannak, a közönséges üvegtől a hegyikristályig.

Az optikai üveget a műszerekbe beépített lencsék és prizmak, a színes üveget a sötétkamra lámpái, illetve a kálium lángfestéses kimutatásához használatos kóbaltüveg képviselik. A vegyész legnagyobb igénybevételnek kitett eszközeit, az üvegtechnikus által

csőből előállított készülékeket, a hőmérőket, az égetőcsöveket és a főzőedényeket pedig a különleges fizikai tulajdonságokkal rendelkező üvegfélékből állítják elő.

A közönséges üvegekhez legközelebb álló, de mégis kimondottan laboratoriumi célokra felhasznált üvegfajta az ú. n. *thüringiai üveg*. Ez a legelterjedtebb csőüveg, közönségesebb készülékek gyártására használják fel.

A könnyebben olvadó fajták összetétele: 68—70 % SiO_2 , 3—4 % Al_2O_3 , 5—8 % CaO , 20—22 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ között változik.

Előnye a közönséges üvegekkel szemben, hogy forrasztólámpa előtt, üvegszerű tulajdonságainak elvesztése nélkül dolgozható fel, kristályosodásra nem hajlamos. Alumíniumoxid tartalmának köszönhető még az, hogy kémiai hatóanyagokkal szemben a közönséges üvegeknél valamivel kedvezőbb ellenállást tanúsít. A nagy alkálitartalom azonban nem kívánatos tulajdonságok kiindulási forrását képezi, így kedvezőtlen a víz, sav és lúgoldhatóság. A hirtelen változásokkal szemben is érzékeny, a belőle készített, rosszul hűtött készülékek állás közben sokszor elpattannak.

Magasabb hőmérsékleten használatos csőfajták, vagy készülékek előállítására régente káliüveg-fajták voltak elterjedve, újabban a nagy alumíniumoxid-tartalommal előállított üvegeket alkalmazzák erre a célra. A jobb tűzállóság mellett ezek a hirtelen hőváltozásokra is érzékletlenebbek, kicsi a hőkiterjedési együtthatójuk, azonkívül kémiai hatóanyagoknak is jobban ellenállnak.

A két különböző fajta képviselőjének összetétele a következő:

	Kavalier	Supremax
SiO_2	74,4	56,4 %
B_2O_3	—	8,9
Al_2O_3	0,9	20,1
Fe_2O_3		0,2
CaO	9,1	4,8
MgO	—	8,6
K_2O	8,1	0,6
Na_2O	7,5	0,6

A supremax a kis alkáli, nagy magnéziumoxid és alumíniumoxid tartalmának köszönheti, hogy 800 C° körüli hőmérsékleten is jól használható. A bórsav a tűzállóságot segíti elő, azonkívül a kalciumoxiddal együtt a megmunkálásnál játszik fontos szerepet.

A *hőmérők* készítésére használatos jóminőségű üvegeknél, a hőváltozással járó térfogatváltozásnak egyenletesnek kell lenni. A legtöbb üvegnek ugyanis az a sajátsága, hogy magasabb hőmérsékletről hirtelen lehűtve, csak hosszabb állás után huzódik össze az eredeti térfogatára. Közönséges, vagy kevésbé jó hőmérő-üvegeknél ebből származik a secularis nullpont emelkedés és a nullpont depresszió. Az első mesterséges öregítéssel könnyen megszüntethető, a nullpont-depresszió azonban használat közben keletkezik, tehát csak az üveg minőségének megváltoztatásával tüntethető el. A jénai 16^{III}. „normál”-nak nevezett, valamint 59^{III}. jelzésű, magasabb hőmérséklet mérésére használatos hőmérő-üvegek nullpont depressziója igen kedvező.

Összetételük a következő:

	16. III.	59. III.
SiO ₂	67,5 ⁰	72,0
B ₂ O ₃	2,0	12,0
Al ₂ O ₃	2,5	5,0
ZnO	7,0	—
CaO	7,0	—
Na ₂ O	14,0	11,0

A kálium- és nátriumoxidot egymás mellett tartalmazó üvegek nullpont depressziója rendszerint nagyobb, mint, ha csak egy alkáli van jelen. Nátriumoxid alkalmazása kedvezőbb, mint a káliumoxidé.

A kis hőkiterjedési együtthatóval rendelkező üvegek hőméréskészítésre felhasználhatók, de ezeknél a gyártás szempontjából kívánatos alacsony lágyulási pont nehezen található meg.

Laboratoriumi eszközök: lombikok, főzőedények üveganyagának, a hirtelen hőváltozásokkal együtt, a víz, a savak és lúgok oldó hatásának kell ellenállni. A labororiumi edényzetnek a víz és a savakban való oldhatósága olyan csekély, hogy a feloldott mennyiség a közönséges analiziseknél szokásos mérési határokon alul esik. A lúgban való oldhatóság azonban számottevő, n/10 NaOH + n/10 Na₂CO₃ oldat 100 C⁰-on a legjobb minőségű főzőedényekből 3 óra alatt kb. 0,1-g. mennyiséget old fel dm³-ként. Egy kisebb főzőpohárnál 0,2–0,3 g.-t tehet ki a feloldott üveg mennyiség, amely a könnyen kiváló silikátok, borátok stb. miatt, az elemzés eredményét teljesen megváltóztathatja. Lugos oldatoknál lehetőleg úgy kell vezetni az analízis menetét, hogy magasabb hőmérsékleten ne maradjon az oldat hosszabb ideig (fém Al feloldás) üvegedényben.

A nehezen oldódó oxidok alkalmazása az üveg anyagában általában a kémiai ellenállóképességet elősegíti, ezért helyettesítik az alkáliakat, amennyire csak lehet a laboratoriumi edények készítésére szolgáló üvegen, CaO, MgO, BaO, ZnO, Al₂O₃-al. A bórsav a tűzállóság szempontjából nélkülözhetetlen, az oldhatóságot egy optimális mennyisége (kb. 10–12% üvegfajták szerint) rontja legkevésbé.

A legismertebb labororiumi edények üvegének az összetétele a következő:

	Pyrex	Nonsol	Ergon	Geräte 20.	Resista	Duran
SiO ₂	81,0	67,3	72,3	75,3	75,3	76,1 %
B ₂ O ₃	11,8	6,2	9,8	7,6	15,8	16,0
Al ₂ O ₃	1,7	2,5	7,1	6,2	2,5	1,7
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,2	—	—	—
BaO	—	—	2,9	3,5	—	—
CaO	0,4	0,8	1,8	1,1	—	0,2
K ₂ O	1,8	0,3	1,2	0,8	1,0	0,6
Na ₂ O	3,2	10,9	4,8	5,7	3,4	5,4
MgO	—	3,4	—	—	—	—
ZnO	—	7,8	—	—	—	—
Sb ₂ O ₃	—	0,6	—	—	1,3	—
As ₂ O ₃	—	—	—	0,1	—	—

Köztük látható a nemrég forgalomba került magyar gyártmányú „Ergon“ is, amely minőségben a külföldiekkel eredményesen versenyez. $n/10$ NaOH + $n/10$ Na₂CO₃ oldatban 0,098—0,102 g/dm² oldódik fel belőle 100 C⁰-on, 3 óra alatt, tűzállóság szempontjából pedig minden laboratóriumi edénnyel szemben támasztott kívánalmat kielégít. Hűtése tökéletes, polarizált fénnel megvizsgálva teljesen feszültségmentesnek mutatkozik.

Ha kissé jobban közismert lesz, reméljük minden laboratóriumban felismerik előnyeit és akkor magyar vegyészek megérhetik azt, hogy jó eredményeiket magyar gondolatból fakadt, magyar kézzel, magyar anyagból készített eszközöknek köszönhetik.

Az alumínium és ötvözeteinek korrozio-vizsgálata.¹

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1937. X. 5.

Alumíniumtermelésünk fejlődése szükségszerűen maga után vonja szakköreink érdeklődését az alumínium és ötvözeteinek összehasonlító vizsgálatára alkalmas módszerek iránt. E vizsgálati módszerek egyik fontos csoportja az, mely az alumínium és ötvözetei korrozioálló képességének meghatározására szolgál.

Idegen anyagok sok esetben kémiai hatást fejtenek ki a velük érintkező fémekre, azokat korrodálják. A korrozio a fém mechanikai tulajdonságaira hátrányos, és adott körülmények között a fém teljes szétbomlására vezet. A korrozio okozta anyagi veszteség igen nagy. A korrozio fokát a fém és a korrodáló anyag vegyi összetétele, a hatóanyag töménysége, a hatás ideje, a hőfok, a fém felületi állapota szabják meg. De lényeges hatással vannak arra a jelenlevő más anyagok is, melyek egymagukban nem okoznak ugyan korroziót, de a korrodáló anyag hatását lényegesen fokozhatják, vagy csökkenthetik.

A korrozio elleni védekezés már az alkalmazandó fém, ill. fém-ötvözet helyes kiválasztásánál kell kezdődjön.

A korrodáló anyagok hatáserősségének sorrendje a különböző fémeknél igen eltérő, még ugyanazon fém ötvözeteinél is. Ezért a korrozio jelensége nem könnyen áttekinthető, sok esetben nem egyszerű feladat a célnak legjobban megfelelő, adott körülmények között a leginkább korrozioálló ötvözet kiválasztása. Legmegbízhatóbban ez kísérletileg dönthető el, korroziosebességi mérések alapján.

Ismeretes, hogy a tiszta alumínium korrozioálló képessége jó, de mechanikai sajátságai nem előnyösek. Ezért folytonos próbálkozások folynak, melyek célja oly alumíniumötvözetet állítani elő, mely korrozioálló képesség szempontjából lehetőleg megközelítse a tiszta alumíniumot, viszont mechanikai sajátságai is megfelelőek legyenek.

Jelen dolgozatomban az alumínium és ötvözeteinek korrozio-vizsgálatára alkalmas egyszerű és gyors eljárást ismertetek.

A minta előkészítése a korrozio-vizsgálathoz.

A vizsgálandó alumíniumötvözetnek 2000 mm²-nyi felületű darabját előbb 1-es majd 0 jelzésű csiszolóvászonnal lecsiszoljuk az

¹ Közlemény a Felten és Guillaume R. T. (Budapest) kémiai laboratóriumából.

oxigénréteg eltávolítása végett. Azután a mintát alkohollal mossuk le, letöröljük, benzinnel mossuk, majd széntetrakloriddal.

Az előkészített minta korrozió-vizsgálatát azonnal megkezdjük. Ellenkező esetben a minta levegőn ismét oxidréteggel vonódik be. Csiszolás helyett polírozás alkalmazása nem előnyös, mert ezzel az oxidréteg nem távolítódik el teljesen. Azonkívül a polírozás következtében a fémfelület az ötvözet keménységi fokától függő mértékben elkenődik. A polírozás úgy hat, mintha apró kalapácsütések érnék a fémfelületet. Az ily felületeken a korrozió lassabban halad.²

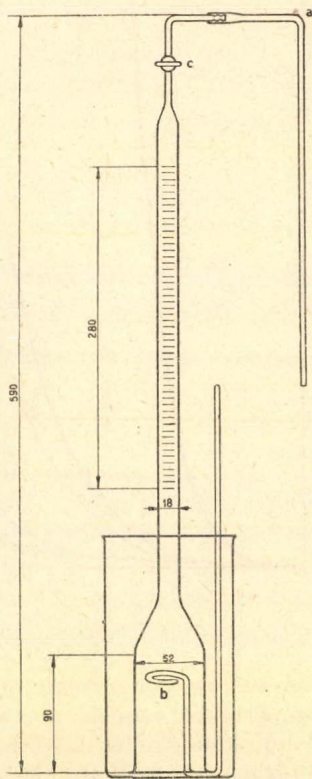
Az oxidrétegnek csiszolás helyett vizes savoldatban való pácolással történő eltávolítása nem ajánlatos. A pácolás alatt az alumínium-ötvözet felületéről az ötvözetkomponensek különböző arányban oldódnak ki, s ennek következtében a pácolt mintadarab felülete más összetételű, mint annak belseje. Méréseim alapján a pácolástól függően 50—70%-ig is változik a korrozió-vizsgálat eredménye. Egyszerre több alumíniumféleség összehasonlító vizsgálatánál gondosan ügyeljünk arra, hogy a minták lecsiszolása egyformán történjék. Az összehasonlító vizsgálatokat mindig egyforma felületű mintákkal végezzük.

Gáztérfogatos sósavpróba.

Az alumíniumnak savakkal szembeni korrozióálló képességének vizsgálatánál elterjedten alkalmazott eljárás a gáztérfogatos sósavpróba.³ Lényege ennek, hogy 10%-os, 20°C hőmérsékletű vizes sósavoldatba helyezük az alumíniummintát és mérjük az 50 cm³ hidrogén gáz fejlődéséhez szükséges időt.

Ily mérések gyors és pontos elvégzésére alkalmas egyszerű berendezést szerkesztettem (lásd 1. sz. rajz). A berendezéshez tartozik egy 1 literes magas formájú jeni főzőpohár; egy 0,5 cm³ beosztású, felül csappal ellátott gázbüretta, 0—50 cm³ mérési határral; egy, az alumíniumpróba alá-támasztására szolgáló meghajlított üvegbot, és egy hőmérő 0—100 C° mérési határral, 0,1 C fokbeosztással.

Az előkészített alumínium mintát a *b* üvegbotra helyezük. A főzőpohárba 350 cm³ 10%-os sósavoldatot mérünk. Feljegyezzük a sósavoldat hőmérsékletét, majd a gázbüretta csapját megnyitva, az *a* gumi-



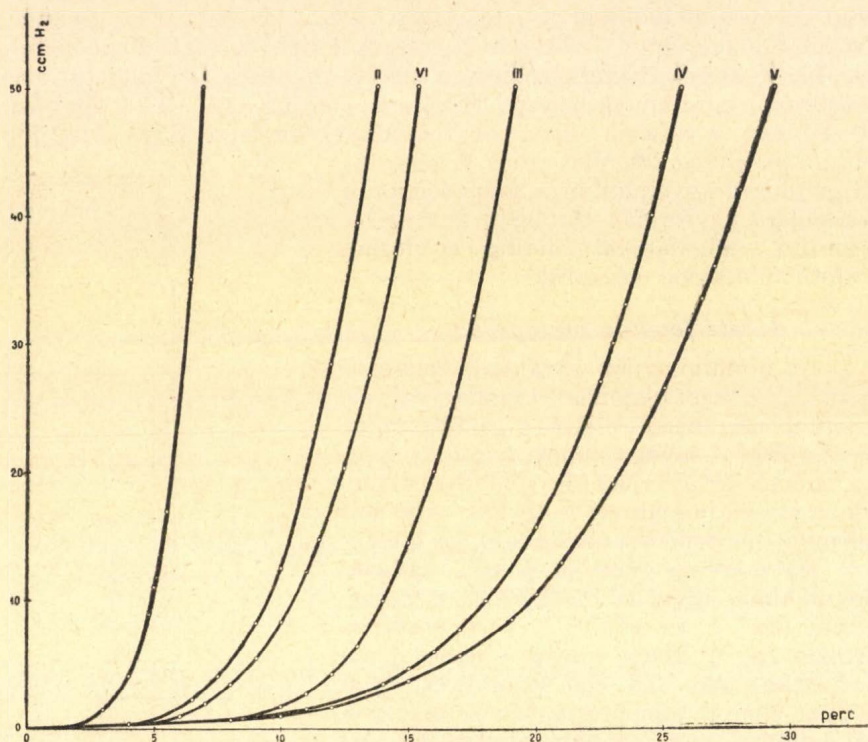
1. ábra.

² Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle. Beuth-Verlag. Berlin, 1927. G. 5. old.

³ A. v. Zeerleder: Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen. — II. Aufl. Akad. Verlagsges., Leipzig (1935) 61.

M. Centnerszwer: Ztschr. f. Elektrochem. 37 (1931) 598. — K. Jablczyński és J. Maczkowska: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 197 (1931) 292. — K. Jablczyński és T. Pierzchalski: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 217 (1934) 298.

cső segítségével felszívjuk a sósavoldatot a bürettába s gyorsan beállítjuk annak meniszkuszát a 0 jelre. A meniszkusz beállítása 10—15 másodperc alatt könnyen elvégezhető. A reakció kezdeti időpontjának vesszük azt az időpontot, mikor a sósavoldat a bürettába való felszívás közben eléri a mintát; a másodpercórát ekkor indítjuk el. A kísérlet folyamán időközönként leolvassuk a fejlődött hidrogén térfogatát, megállapítjuk az 50 cm^3 hidrogén fejlődéséig eltelt időt. Ugyanekkor a *c* csapot megnyitva, az *a* gumicsővön való befúvással kiszorítjuk a sósavoldatot a bürettából, a csapot ezután elzárjuk. Most ismét mérjük



2. ábra.

a sósavoldat hőmérsékletét. A reakció kezdetén és végén mért hőfok középértékét vesszük a reakció hőfokául. A kísérlet folyamán $0,1-0,8 \text{ C}^0$ hőfokemelkedés következhet be. Ugyanazon sósavoldat csak egy méréshez használható. Minden mérés után kimossuk a készüléket.

99,7%-os tiszta alumíniummal és ötféle alumíniumötvözetrel végzett sósavkorrozios mérés adatait tüntettem fel a 2. sz. rajzon. Az I. ötvözet korrodál a leggyorsabban, míg az V. ötvözet a tiszta alumíniumnál is jobban ellenáll a sósav hatásának. Amint a 2. sz. rajzon láthatjuk, egy kísérlet 30 percnél rövidebb ideig tart. A vizsgálati módszer gyors és pontos.

Az alumíniumötvözetek korrozio-vizsgálatánál ajánlatos pár-

huzamos mérést végezni tiszta alumíniummal is, s az ötvözet korrozio-álló képességét a tiszta alumíniuméra vonatkoztatni.

A 2. sz. rajzon szemléltetett mérések eredményét az 1. sz. táblázatban foglaltam össze.

1. sz. táblázat. (10 % HCl, 20 C°).

Ötvözet	min/50 cm ³ H ₂	Jósági szám
I.	7,0	27
II.	13,8	54
III.	19,1	74
Tiszta alumínium	25,7	100
V.	29,4	114
VI.	15,4	60

A táblázat második oszlopában az 50 cm³ hidrogén gáz fejlődéséhez szükséges időt tüntettem fel. Vegyük a tiszta alumínium korrozio-álló képességét, vagy jósági számát 100 nak. A vizsgált ötvözetek jósági számát megkapjuk, ha azok reakció-idejének (min. per 50 cm³ H₂) százszorosát osztjuk a tiszta alumínium reakció-idejével, mely az 1. sz. táblázatban közölt kísérletsorozatban 25,7 értékű. Az így kapott jósági szám az ötvözet korrozio-álló képességét a tiszta alumíniumra vonatkoztatott százalékban fejezi ki. Minél nagyobb a jósági szám, annál korrozio-állóbb ötvözzel van dolgunk.

A hőmérséklet lényegesen befolyásolja a korrozio-vizsgálat eredményét. Egy kísérletsorozatnál 1—2 C° hőfokingadozás könnyen bekövetkezhet, ha termosztát nélkül dolgozunk. Avégett, hogy a vizsgálat termosztát nélkül is pontosan elvégezhető legyen, szükségesnek láttam a térfogatósósavpróba hőmérsékleti koefficiensét megállapítani. E méréseimnél tiszta alumíniummal dolgoztam.

2. sz. táblázat.

C°	min/50 cm ³ H ₂	K = min _{t°C} /min _{(t+10)°C}
15	33,8	—
20	25,7	1,83
30	14,0	2,09
40	6,7	2,27
50	2,95	—

k. é.: 2,06

15—50°C hőmérséklet közben végzett kísérletek eredményét a 2. sz. táblázatban tüntettem fel. A reakció hőmérsékleti koefficiens K = 2,06 értékűnek adódik. Azaz 10°C hőemelkedés hatására a reakció sebessége közel 100 %-al emelkedik.

Eszerint a 10 %-os sósavoldatban szobahőmérsékleten végzett mérések eredményét 20 C° hőmérsékletre számíthatjuk át a

$$\min_{20^\circ\text{C}} = \min_t + (t-20) \cdot \min_t \cdot \frac{K-1}{10} = \min_t [1 + (t-20) \cdot 0,106].$$

egyenlet alapján, hol t a mérési hőmérsékletet jelenti.

A $K = 2,06$ hőmérsékleti koefficiens ismeretével a kitűzött cél, a hőfokkorrekció elvégzése a gyakorlati korrozio-vizsgálatoknál teljes

pontossággal elérhető. Tudományos szempontból való értékelésénél azonban figyelembe veendő, hogy a hidrogén gáz oldhatósága, nyomása, valamint a 10 %-os sósavoldat tenziója is változik a hőmérséklettel. E tényezőkre K kiszámításánál nem voltam tekintettel. Azonban figyelemre méltó az a körülmény, hogy a kémiai változások nagy részénél ugyanily nagyságrendű hőmérsékleti hatást észleltek. Az alumínium oldássebességét különböző hőfokon több kutató vizsgálta. *Jablczynski* és munkatársai⁴ szerint $K = 2,26$, *Centnerszwer* és *Zabloczki*⁵ szerint $K = 1,7 - 2,3$, *Sieverts* és *Lueg*⁶ szerint $K = 1,4$.

Gáztérfogatos nátronlúgpróba.

A vizsgálatmenet itt ugyanaz, mint a gáztérfogatos sósavpróbánál. Ugyanazon ötvözetsorozat korrozíósebességét mértem 10 %-os nátronlúgoldatban, 20 C°-on.

3. sz. táblázat. (10 % NaOH, 20 C°).

Ötvözet	min/50 cm ³ H ₂	Jósági szám
I.	10,75	59
II.	9,9	54
III.	9,7	53
Tiszta alumínium	18,2	100
V.	9,1	50
VI.	16,4	90

A 3. és az 1. sz. táblázatot összehasonlítva azt látjuk, hogy az ötvözetek jósági sorrendje más a lúgkorroziónál. A térfogatos sósavpróbánál említett okokból itt is mértem a reakció hőmérsékleti koefficiensét. E méréseket 1 %-os és 10 %-os nátronlúgoldatokban végeztem, tiszta alumíniummal.

4. sz. táblázat. (10 % NaOH).

C°	min/50 cm ³ H ₂	K
15	23,7	—
20	18,2	2,28
30	8,0	2,05
40	3,91	2,08
50	1,87	—
		k. é.: 2,14

5. sz. táblázat. (1 % NaOH).

C°	min/50 cm ³ H ₂	K
15	106,5	—
20	71,9	2,02
30	35,6	2,02
40	17,6	2,17
50	8,12	—
		k. é.: 2,07

⁴ K. Jablczynski, E. Hermanowicz és H. Wajchselfisz: *Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem.* 180 (1929) 184.

⁵ M. Centnerszwer: *Ztschr. f. Elektrochem.* 37 (1931) 598.

⁶ A. Sieverts és P. Lueg: *Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem.* 126 (1923) 207.

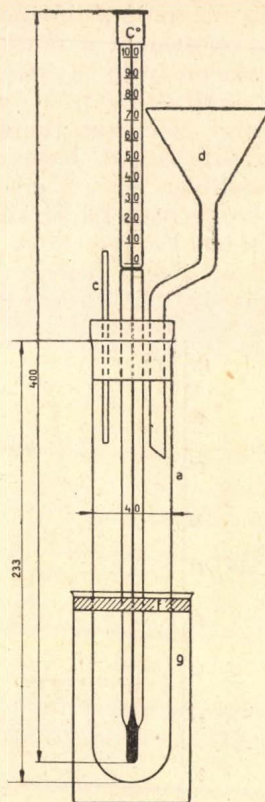
Amint a 4. és 5. sz. táblázatból láthatjuk, a hőmérsékleti koefficiens értéke a nátronlúg koncentrációjától függetlenül középértékben: $K = 2,10$. Ez az érték jól egyezik a 10 %-os sósavoldattal végzett mérések eredményével ($K = 2,06$).

Mylius-féle termikus sósavpróba.

Mylius⁷ alkalmazta először az alumínium és ötvözeteinek vizsgálatánál a termikus sósavpróbát. Az I—VI. sz. alumíniumféleségek korrozioálló-képességét e módszerrel is meghatároztam, hogy a gáztérfogat és a termikus vizsgálati eljárást összehasonlíthassam.

Méréseimet a 3. sz. rajz szerint egyszerű készülékkel végeztem. Az *a* kémcsőbe helyeztem az előkészített alumínium-mintát. A kémcsövet egy háromfuratú dugóval zártam le, melyen keresztül egy 1,0 C° beosztású, 0—100 C° skálával ellátott hőmérő nyúlik a kémcsőbe. A kémcső azonkívül egy lélegzőcsővel (*c*) és egy tölsérrel (*d*) volt ellátva. Az állványba fogott kémcső egy 250 cm³-es, magas formájú jénai főzőpohárba ért, melynek felső részére egy gyűrű-alakúra hajlított gummicsövet (*f*) illesztettem, hogy ezáltal a zárt levegőtérrel (*g*) hőszigetelést érjek el. A mintát a kémcsőbe helyezve, 25 cm³ 17 C° hőmérsékletű 10 %-os sósavoldatot mértem pipettával a tölsérbe. Azután feljegyeztem a hőmérséklet időbeli változását (4. sz. rajz). A hőmérséklet emelkedése kezdetben kismértékű, majd erősen fokozódva maximumot ér el, azután csökken. A hőmérséklet emelkedésével osztva a reakció kezdetétől a hőfokmaximum eléréséig eltelt időt, kapjuk az ötvözetre jellemző reakciószámot: $\min/(t_{\max} - t_0)$.

t_{\max} megállapítása grafikus úton történik. A görbe emelkedő és visszaeső része meghosszabbításának metszéspontja adja t_{\max} értékét. (Lásd 4. sz. rajzon szaggatott vonallal jelzett részt.)



3. ábra.

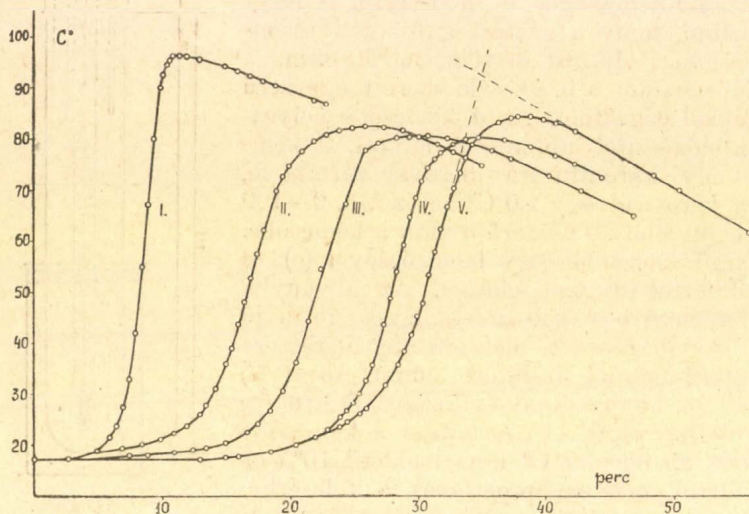
6. sz. táblázat.

Ötvözet	t_{\max} C°	min	$t_{\max} - t_0$	$\min/(t_{\max} - t_0)$	Jóság szám	Jóság szám gáztérfog. próbánál:
I.	98,7	10,3	81,7	0,126	26	27
II.	91,5	21,2	74,5	0,283	61	54
III.	88,5	27,0	71,5	0,378	82	74
Tiszta alumínium	85,7	31,7	68,7	0,461	100	100
V.	92,3	35,1	75,3	0,467	101	114

⁷ F. u. W. Mylius: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 114 (1920) 27. — A. v. Zeerleder: Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen. II. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig. (1935) 59. — W. Schwining és H. Jahn: Korrosion u. Metallschutz: 5 (1929) 49. — W. Wiederholt: Korrosion u. Metallschutz: 5 (1929) 49. — E. Maasz: Ztschr. des Vereines deutscher Ingenieure: 68 (1924) 880.

Méréseim eredményét a 6. sz. táblázatban tüntettem fel. A reakciószámot a táblázat negyedik oszlopában találjuk. Az ötvözetek reakciószámát a tiszta alumíniuméval osztva a jóság számhoz jutunk. A táblázat utolsó oszlopában a gáztérfogatossósavpróbánál talált jóság számokat tüntettem fel. A két utolsó oszlop adatait összehasonlítva azt látjuk, hogy a termikus és a gáztérfogatossósav módszer közelítően egyező eredményre vezet.

A két eljárás közül a gáztérfogatossósav módszer használata ajánlatosabb. Előnye, hogy a kísérletmenet grafikus ábrázolására szükség nincs, elég a kísérleti hőfokok és az 50 cm^3 hidrogén fejlődéséhez szükséges időt ismerni.



4. ábra.

Mylius-féle oxidációs próba.

Az alumínium és ötvözetek oxigén jelenlétében nedves levegőben vízben korroziót szenvednek. A korrozioálló képességnek e szempontból való vizsgálatára Mylius⁸ dolgozott ki eljárást. Az előbbi fejezetekben is tárgyalt, hat alumínium-féleséget Mylius eljárása szerint is vizsgáltam. A 2000 mm^2 -nyi felületű mintadarabokat lemérve, külön-külön pohárba helyeztem azokat. A poharakba 100 cm^3 3% hidrogénperoxidot és 1% konyhasót tartalmazó vizes oldatot mértem. Óraüveggel lefedve, zárt helyen tartottam a próbákat 24 órán át, szobahőmérsékleten. 24 óra múlva az oldatot leöntöttem a próbákról, vízzel mostam, majd konc. salétromsavat öntöttem rájuk, hogy a korrozióterméket a fémfelületről leoldjam. 10 perc múlva az ötvözetmintákat vízzel alaposan lemostam, 120 C° hőmérsékleten 30 percig szárítottam, visszamértem. Az észlelt súlycsökkenést a 7. sz. táblázatban tüntettem fel.

⁸ F. Mylius: Ztschr. f. Metallkunde 17 (1925) 148. A kérdés irodalmának összefoglalását lásd: A. v. Zeerleder: Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen. II. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig. (1935) 61.

7. sz. táblázat. (Oxidációs próba.)

Ötvözet	Súlycsökkenés mg	Jósági szám
I.	113,0	6
II.	20,6	33
III.	7,4	92
Tiszta aluminium	6,8	100
V.	10,1	67
VI.	10,8	63

Amint a táblázatból láthatjuk, az ötvözetek ellenálló képessége az oxidációs korroziópróba szempontjából nagyon különböző.

Annak szemléltetésére, hogy az aluminiumötvözetek jósági sorrendje más és más aszerint, hogy a korroziót, mely reagens idézi elő, a 8. sz. összefoglaló táblázatban feltüntettem a gáztérfogatos sósav- és nátronlúgpróbával, valamint az oxidációs próbával meghatározott jósági számokat.

8. sz. táblázat. (Jósági számok.)

Ötvözet	10% HCl	10% NaOH	3% H ₂ O ₂ + 1% NaCl	Jósági számok összege
I.	27	59	6	92
II.	54	54	33	141
III.	74	53	92	219
Tiszta aluminium	100	100	100	300
V.	114	50	67	231
VI.	60	90	63	213

Az aluminium és ötvözetek korroziojával foglalkozó szakirodalom igen terjedelmes. Jelen dolgozatom keretében a kérdés részletesebb tárgyalásától el kell tekintenem. A hazai szakmunkák az aluminium és ötvözeteinek korroziovizsgálati módszereit ezideig nem ismertették. Az egyszerű és gyorsan kivihető korrozio-vizsgálati módszerek iránt mutatkozó érdeklődés indított a kérdés vizsgálatára.

Über die Korrosionsprüfung von Aluminium und seinen Legierungen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Felten u. Guilleaume A. G. Budapest.

Es wurde ein Apparat zur schnellen und genauen Ausführung zur gasvolumetrischen Korrosionsprüfung konstruiert.

Es wurde der Wert des Reaktions-Temperaturkoeffizienten zwischen 20—50° C bei 99,7% igen Aluminium in 10%-ige HCl, 10%-ige NaOH und 1%-ige NaOH Lösungen bestimmt. Der mittels der gasvolumetrischen Methode gemessene Temperaturkoeffizient ist in allen drei Medien derselbe: 2,09.

Es wurde die Mylius-sche thermische Salzsäure-, und Oxydations-Korrosions-Probe auf Grund von Messungen, die an fünf Al-Legierungen und reinem Aluminium vorgenommen wurde, besprochen.

Dr. A. Urmánczy.

Heterogen kémiai változások folyadék határfelületén III.*

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1937. X. 5.

Munkám első részében¹ hidrodinamikai törvényszerűségből kiindulva kimutattam, hogy folyadék határfelületén lejátszódó heterogen kémiai változások sebessége nem lehet lineáris függvénye a keverő fordulatszámának. Második dolgozatomban² dialízis sebességi mérések alapján igazoltam, hogy a diffúziós réteg vastagsága (δ), a keverő fordulatszámának (N) négyzetével fordítva arányos:

$$\frac{1}{\delta} = A + B \cdot N^2 \dots \dots \dots 1.$$

Az 1. egyenletben A és B állandókat jelöl. A dialízis sebességi állandója

$$k_1 = \frac{D}{\delta + h} \dots \dots \dots 2.$$

hol D az oldott anyag diffúziós állandóját, h a membránállandót jelöli. A keverésnek a dialízis sebességére gyakorolt hatását a

$$k_1 = \frac{D}{(A + B N^2)^{-1} + h} \dots \dots \dots 3.$$

egyenlet adja. A 3. egyenlet szerint k_1 értéke N növekedtével maximumig emelkedik, és N további növelése nem lehet hatással k_1 értékére. A dialízis sebességi állandó maximális értéke:

$$k_{1 \max} = \frac{D}{h} \dots \dots \dots 4.$$

A dialízis sebességi mérésekből levonható fenti törvényszerűséget más típusú heterogen kémiai változásra, pl. szilárd test oldás sebességére alkalmazva, a változás sebességi állandóját a

$$k_2 = \frac{D}{\delta} = \frac{D}{(A + B N^2)^{-1}} \dots \dots \dots 5.$$

egyenlettel írhatjuk le. A keverő fordulatszámát növelve δ értéke csökken, míg nulla értéket nem ér el, mikor is

$$k_{2 \max} = \frac{D}{0} = \infty \dots \dots \dots 6.$$

Ha a gondolatmenet helyes, akkor a heterogen kémiai változások sebességi állandója egy parabola mentén kell emelkedjék N növekedtével. (1. sz. rajz, szakgatott vonallal jelzett görbe.) Ezzel szemben az irodalomban található kísérleti adatok egészen más összefüggést mutatnak.

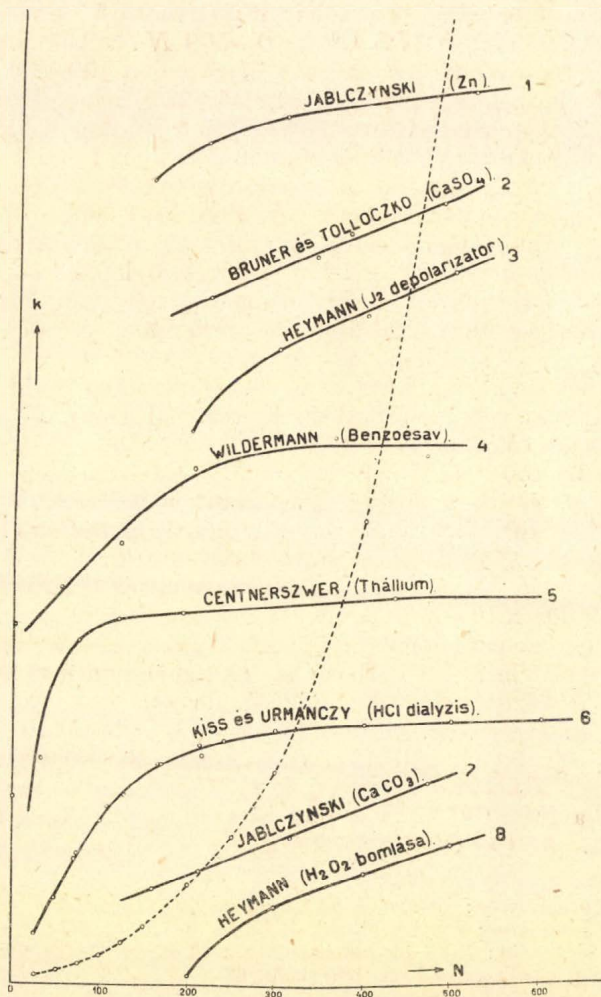
A δ és N közti összefüggés felderítése az irodalomban rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján csakis úgy érhető el, ha a kísér-

* Közlemény a szegedi egyetem általános és szervetlen kémiai intézetéből. Igazgató: dr. Kiss Árpád egyet. ny. r. tanár.

¹ Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. (1937). 117.

² Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. (1937). 129.

leti adatokat rendezzük. A két folyékony fázis határfelületén lejátszóó kémiai változásoknál zavaró hatások vannak. Ezért a kérdés megoldásához a szilárd és folyékony fázis határfelületén végbemenő heterogén kémiai változások vizsgálata útján kell eljutnunk. Ily rendszerekben lejátszóó különböző típusú reakciókra vonatkozó



1. ábra.

kísérleti eredményeket mutatok be az 1. sz. ábrán. *Brunner és Tolloczko*³ CaSO_4 oldássebességét mérte vízben, 25°C -on 400–1000, ill. 1000–2200 N mellett. Az oldássebességi állandót lineárisnak találták N értékével. Ugyanazt észlelte *Jablczynski*⁴ kalciumkarbonát-

³ L. Brunner és St. Tolloczko: Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 35 (1903) 23.

⁴ K. Jablczynski: Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie, Juli (1908).

nak híg sósavoldatban mérhető oldássebességére nézve 150–500 N mellett 25° C-on. *Centnerszwer*⁵ a thállium oldássebességét mérte 0–5 molos salétromsavoldatban 25 C°-on, 0–600 N értékek között. Az oldássebességi állandó itt nem változik lineárisan a keverő fordulatszámával, hanem maximum felé közeledő görbe vonalat ír le. Hasonló megállapításra jutottak a sebességi állandó és N közti összefüggés vizsgálatánál a következő szerzők: *Wildermann*⁶ benzoésav oldássebességét mérte vízben 17.5 C°-on, 0–500 N értékek között; *Jablczynski*⁷ cink oldássebességét mérte híg sósavban 150–500 N között; *Heymann*⁸ hidrogénperoxidnak platinázott platina által katalizált bomlássebességét mérte 18 C°-on, úgyszintén a jó depolarizáló hatását.

A felsorolt kutatók kísérleti eredményeit az 1. sz. ábra szemlélteti. Ugyanott tüntettem fel a sósav dialízis sebességére vonatkozó mérések⁹ eredményét is. Az 1. sz. rajz abszcissza tengelyére a keverő percenkénti fordulatszámát mértem fel. Az ordinata tengelyre a sebességi állandó értékeket mértem különböző léptékben, s a kapott görbéket eredeti helyzetükkel párhuzamosan eltoltam, hogy a helykímélés végett egy ábrán feltüntetett grafikonok csoportja áttekinthető legyen.

Láthatjuk az ábrán, hogy a 6. sz. grafikonhoz jóval több kísérleti adat tartozik, mint a többihez. Egészen alacsony N mellett csak *Wildermann* és *Centnerszwer* végeztek méréseket. A felsorolt többi kutató méréseit 150 fölötti fordulatszámú keverés mellett végezte. A 4., 5., és 6. sz. grafikon bizonyossága szerint a keverés hatása éppen az alacsonyabb fordulatszámú keverés mellett mutatkozik erősebben.

Feladatunk megoldásához nem vezethetnek el azok a kísérleti adatok, melyeknél alacsony N melletti mérések hiányoznak, vagy melyeket mindössze 2–3 N érték mellett határoztak meg. Ezért nem foglalkozhatom az irodalomban található számos más idevonatkozó adattal;¹⁰ ezek, mint az várható is, általában lineáris összefüggést adnak k és N között, vagy kis hajlású görbét.

Az 1. sz. rajz 2. sz. grafikonja a CaSO_4 oldássebességére vonatkozik, $N=400$ és $N=970$ határok között. k_1 linearisan változik N -el. Ugyanez a helyzet a CaCO_3 oldássebességénél is, melynek sebességi állandója $N=150$ és $N=500$ határok között egy egyenes mentén változik. A CaCO_3 oldássebességét azonban *Jablczynski* híg

⁵ M. Centnerszwer: Ztschr. f. Elektrochem. 37. (1931) 603.

⁶ M. Wildermann: Ztschr. physikal. Chem. 66 (1909) 445.

⁷ K. Jablczynski: Bull. intern. Acad. sci. Cracowe, Juli (1908), A. Klein: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 137 (1924) 63.

⁸ H. Heymann: Ztschr. physikal. Chem. 81 (1913) 204.

⁹ Kiss Á. és Urmánczy A.: Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. 224 (1935) 40., Urmánczy A.: Acta Chim. Min. et Phys. Segediensis. 4 (1935) 239.

¹⁰ R. G. van Name és Graham Edgar: Ztschr. physikal. Chem. 73 (1910) 97. — W. Heller: Ztschr. physikal. Chem. 142 (1929) 431. — G. Bredig: Ztschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 581. — W. Nernst és E. S. Merriam: Ztschr. physikal. Chem. 53 (1905) 238. — H. Heymann: Ztschr. physikal. Chem. 81 (1913) 204. — O. Sackur: Ztschr. physikal. Chem. 54 (1906) 644. — Weigert: Ztschr. physikal. Chem. 60 (1907) 513. — O. Collenberg és S. Bodfors: Ztschr. physikal. Chem. 101 (1922) 117. — K. Jablczynski, E. Hermanowicz és H. Wajchselfisz: Ztschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. 180 (1929) 184. — K. Jablczynski, J. Gutman és A. Walczuk: Ztschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. 202 (1931) 408.

sósavban mérte, hol a fejlődő CO_2 gáz maga is erős keverődést okoz. Ugyancsak gázfejlődés kíséri a Zn oldódását sósavoldatban, de az 1. sz. grafikon szerint itt mégis az abszcissza tengely felé hajló görbevonallal mentén változik k értéke N növekedtével. Ugyanilyen lefutást mutatnak az 1. sz. ábra 3., 4., 5., 6. és 8. sz. grafikonjai is.

Ezzel szemben, mint azt már megállapítottuk, ha az 1—6. sz. egyenletek helyesek, akkor a k/N grafikonok képe az 1. sz. ábrán szakgatott vonallal jelzett görbe, azaz parabola.

Az ismertetett kísérleti eredmények cáfolják a dialízis sebességi mérésekből levezetett 1—6. sz. egyenlet érvényességét. A folyadék határfelületén lejátszódó heterogén kémiai változások törvényszerűségeit kutatva, e ponton már úgy látszott, hogy még számos, megfelelően választott kísérleti viszonyok között végzett mérésre lesz szükség, hogy vizsgálataim kitűzött célja elérhető legyen.

Tovább foglalkozva e kérdéssel sikerült oly megoldáshoz jutnom, mely a fentemlített ellentmondást kiküszöböli. Vizsgálataimnak ezen újabb eredményéről számolok be a következőkben.

A határfelületi réteg szerkezete.

A diffúziós réteg vastagsága és N^{11} közti összefüggés vizsgálatánál mindenekelőtt meg kell állapodnunk abban, hogy N milyen határok között variálható. Mint arra már első cikkemben rámutattam, N legalacsonyabb értéke nem lehet nulla, mert $N=0$ esetben a diffúziós réteg vastagsága nincs definiálva. Figyelembe véve, hogy a reakciósebesség méréseire szolgáló berendezés rázkódtatásnak van kitéve, mely kis mértékben szintén hozzájárul a folyadék keverődéséhez, N legalacsonyabb értékét percenkénti 25 fordulatszámú állapotban állapíthatjuk meg. — N növelését viszont az a körülmény korlátozza, hogy magas N érték mellett a folyadék tölcseralakú kiképződése következik be, s ugyanakkor levegőbuborékok oszlanak el az oldatban. Ezért az alkalmazható maximális fordulatszámot $N=600$ értékűnek fogadjuk el. Az 1. sz. rajzon látjuk, hogy $N=25-600$ határok között kellő számban végzett mérés teljes mértékben elegendő a keverésnek a reakció sebességére gyakorolt hatása vizsgálatához.

Az egyenletesen kevert folyadékban levő szilárd test felületével szomszédos folyadékréteg a szilárd test felületéhez viszonyítva mozdulatlan állapotban van. Ez a határfelületi folyadékréteg két részre osztható:

1. a szilárd fázissal közvetlenül érintkező adhéziós rétegre, mely néhány $\mu\mu$ vastagságú, és

2. a δ diffúziós rétegre, mely alacsony fordulatszámú keverés ($N \sim 25$) mellett 0.02—0.03 cm vastag (l. 1. és 2. táblázat). A diffúziós réteg vastagsága, a heterogén-rendszerek vizsgálatára alkalmas berendezéseknél általában, a keverő fordulatszámának fokozásával csak δ_0 értékig ($N=600$) csökkenthető. A diffúziós réteg tehát:

¹¹ Mivel eredményes keverő hatás csak oly berendezésnél érhető el, hol a szilárd fázist magát forgatjuk N fordulatszámú, vizsgálatainkat is ily rendszeren végezzük.

$$\delta = \delta_0 + \delta_v \dots \dots \dots 7.$$

részekre bontható, hol δ_0 az $N = 600$ fordulatszámú keverés mellett még fennálló mozdulatlan diffúziós-réteg vastagságát jelenti. δ_v a keverő fordulatszámának négyzetével fordítva arányos, értéke $N = 600$ esetén nulla.

Az e fejezet további részében közölt adatok bizonyosága szerint a diffúziós-réteg változó részének vastagságát az

$$\frac{1}{\delta_v} = A + B N^2 \dots \dots \dots 8.$$

egyenlet adja, hol A és B állandó számok. Tehát a diffúziós-réteg változó részének (δ_v) vastagsága a keverő fordulatszámának négyzetével fordítva arányos. E megállapítás logikus következménye, hogy a folyadék/szilárd test határfelületén lejátszódó heterogén kémiai változásoknál általában a sebességi állandó a keverő fordulatszámának növekedtével egy, az abcissa-tengely felé hajló görbe vonal mentén kell, hogy változzon.

Azáltal, hogy a diffúziós-réteget állandó és változó részre osztottam, megszűnik az első fejezetben említett ellentmondás, mely a dialízisebességi mérésekből levont következtetések, és a különböző heterogén rendszereknél mért kísérleti adatok között mutatkozott.

Mielőtt a kísérleti adatok tárgyalására térnénk az 1—6. sz. egyenleteket módosítsuk az elmondottak értelmében. A dialízis sebességi állandójának értéke:

$$k_1 = \frac{D}{h + 2\delta_0 + 2\delta_v} \dots \dots \dots 9.$$

ugyanis a membránnak mindkét oldalán kialakul a diffúziós réteg. A sebességi állandó maximális értéke ($N = 600$ esetén) a

$$k_{1\max} = \frac{D}{h + 2\delta_0} \dots \dots \dots 10.$$

egyenlettel adható meg. Ha $(h + 2\delta_0)$ értékét a 10. egyenletből kifejezve a 9. alatti egyenletbe helyettesítjük be, s azt δ_v -re nézve megoldjuk, kapjuk:

$$\delta_v = \frac{D}{2k_1} \cdot \left(1 - \frac{k_1}{k_{1\max}}\right) \dots \dots \dots 11.$$

A sósavra vonatkozó dialízisebességi mérésekből (l. 1. sz. ábra., 6. sz. grafikon) a 11., egyenlet szerint számított δ_v értékeket az 1. sz. táblázatban tüntettem fel.

Megállapítottam a 8. sz. egyenlet A és B állandójának értékeit; az azokból számított δ_v értékeket a táblázat ötödik oszlopában találjuk. A kísérleti adatokból nyert, és a 8. egyenlet szerint számított δ_v értékek jó egyezése a 8. egyenlet helyességét bizonyítja.

A 6. alatti összefüggés figyelembevételével írjuk le szilárd és folyékony fázis határfelületén lejátszódó kémiai változás sebességi állandójának értékét.

1. sz. táblázat. HCl dialízis sebessége.

$$h + 2\delta_o = 0.0367 \text{ cm}; D = 0.00187 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}; \frac{1}{\delta_v} = 11.0 + 0.00385 \cdot N^2.$$

N	k ₁	k ₁ /k _{1,max.}	δ _v , talált	δ _v , számított
25	0.0255	0.500	0.0183	0.0186
50	305	598	123	116
75	350	686	84	76
100	388	760	58	50
125	418	820	40	35
150	441	865	29	26
200	467	916	17	15
250	480	942	11	10
300	492	964	7	7
400	500	979	4	4
500	505	991	2	2
600	510	1.000	0	0

$$k_2 = \frac{D}{\delta_o + \delta_v} \dots \dots \dots 12.$$

$$k_{2 \text{ max}} = \frac{D}{\delta_o} \dots \dots \dots 13.$$

E két egyenletből

$$\delta_v = \frac{D}{k_2} \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_{2 \text{ max}}} \right) \dots \dots \dots 14.$$

Ha azt nézzük, hogy milyen értékeket vesz fel δ_o és δ_v ha híg vizes oldatokban mérjük különböző szilárd testek felületén lejátszódó kémiai változások sebességét, a következő megállapításra jutunk:

Mivel az δ diffúziós rétegben a folyadék sűrűsége és belső sűrűlódása ugyanaz, mint a folyadék belső terében,¹² δ_o és δ_v értéke adott kísérleti viszonyok között független a szilárd fázis anyagi minőségétől, egyedül a folyékony fázis fizikai sajátosságainak függvénye. A szilárd fázisnak a vele szomszédos folyadékrétegre gyakorolt hatása az adhéziós réteg határán nulla értékű, a diffúziós rétegre nem hat ki.

Heterogen kémiai változások sebességegyenletei.

Az alább következő egyenletek olyan heterogén rendszerekre vonatkoznak, amelyeknél híg-oldatokkal van dolgunk.

I. Valamely szilárd test oldássebességét a

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot (1-c) = k \cdot \frac{F}{V} (1-c) \dots \dots \dots 15.$$

egyenlet adja, hol dc a dt időközben oldatba jutott anyag-mennyiségét jelenti molokban, V az oldat térfogatát cm³-ekben, F a reakciófelületet cm²-ekben, l a szilárd test oldhatóságát, c annak koncentrációját jelöli.¹³

¹² Lásd az idézett I. és II. sz. cikket.

¹³ Mindenütt molos koncentráció értendő.

Legyen a kezdeti, azaz a t_0 időre extrapolált oldássebesség

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = \varphi$$

Ugyanazon készülékkel azonos kísérleti viszonyok között mérve két különböző szilárd anyag oldássebességét, azt találjuk, hogy

$$\varphi_1 : \varphi_2 = D_1 \cdot l_1 : D_2 \cdot l_2 \quad . \quad . \quad . \quad 16.$$

azaz, ugyanazon készülékkel, azonos kísérleti viszonyok mellett mérve, *a különböző szilárd anyagok oldássebességei úgy aránylanak egymáshoz, mint a diffúziós állandójuk és oldékonyáguk szorzatai.*

II. Vizsgáljuk fémeknek híg savoldatokban való oldássebességét. Legyen egy egyértékű fém egyértékű savval képezett sójának oldhatósága l alacsony.

Vizsgáljuk mi módon változik φ értéke adott N mellett a sav töménységével.

Alacsony savkoncentráció mellett a fémfelülethez érkező valamennyi savmolekula azonnal reagál. A reakció sebességét a sav diffúziósebessége szabja meg, melynek értéke:

$$\varphi = \frac{D_{sav}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

hol b a sav koncentrációját jelenti. Amennyi savmolekula érkezik a fémfelülethez az időegységben, ugyanannyi fémsó molekulának kell onnan eldiffundálni. A só koncentrációja a diffúziós-réteg fémhatarfelületén c_f , a diffúziós-rétegnek az oldat felőli határfelületén nulla. Mivel a sómolekuláknak a fémfelülettől való eldiffundálását a diffúziós-réteg két határfelülete közti sókoncentráció-különbség okozza, a só diffúziósebességét a

$$\varphi = \frac{D_{só}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f \quad . \quad . \quad . \quad 18.$$

egyenlet adja.¹⁴ A 17. és 18. sz. egyenletből:

$$\varphi = \frac{D_{sav}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b = \frac{D_{só}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f \quad . \quad . \quad . \quad 19.$$

A 17. sz. egyenlet szerint φ lineáris függvénye a savkoncentrációnak, b nek. A 17. és 18. sz. egyenletet összehasonlítva látjuk, hogy c_f is lineáris függvénye b nek.

$$c_f = \frac{b}{b_{max}} \cdot l \quad . \quad . \quad . \quad 20.$$

c_f -nek van egy maximalis értéke, melyet nem haladhat meg, s ez nem más, mint a keletkező fémsó oldhatósága (l). A fém kezdeti

¹⁴ Egy kísérletnél időközönként meghatározott dc/dt értékeket t_0 időre extrapolálva φ értékéhez jutunk. φ így kapott értéke a valóságban nem azonos a t_0 időhöz tartozó reakciósebességgel. Ugyanis a reakció megindítása után egy kis időnek el kell telnie, míg a fémsó határfelületi koncentrációja a 18. egyenlet szerinti c_f értéket eléri. Feltételezzük azonban, hogy a c_f eléréséhez szükséges idő elhanyagolhatóan csekély.

oldássebessége tehát lineáris függvénye a savkoncentrációnak, míg az el nem éri a b_{\max} értéket, mely mellett $c_f = 1$.

Határozzuk meg b_{\max} értékét. A 19. sz. egyenlet b_{\max} esetén így alakul:

$$\frac{D_{\text{sav}}}{\delta} \frac{F}{V} \cdot b_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{\delta} \frac{F}{V} \cdot 1 \dots \dots \dots 21.$$

honnan

$$b_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{D_{\text{sav}}} \cdot 1 \dots \dots \dots 22.$$

Azaz b_{\max} értéke a sav és a keletkező fémsó diffuzios állandójától és a fémsó oldhatóságától függ; független a diffúziós réteg vastagságától, s így N értékétől is.

A b_{\max} -nál kisebb savkoncentráció mellett a diffuzios rétegben a fémhatárfelület felé a savkoncentráció csökken. Ha b_{\max} -nál magasabb savkoncentrációt alkalmazunk, akkor a fémfelülethez több savmolekula érkezik, mint amennyi oldatba juthat a keletkező sómolekulákból. Ezért a fémfelület sóval vonódik be („passzíválódik“) s a sóbevonat elzárja azt a további savbehatástól. Ettől kezdve a reakciósebesség a fémsó oldássebességével azonos folyamat.¹⁵ A jelenlevő sav szerepe ily rendszerekben arra szorítkozik, hogy a fémfelület sóbevonatának folytonosságát biztosítsa.

b_{\max} fölött növelve a savkoncentrációt, annak hatása a reakció sebességére csak annyiban lehet, amennyire l értékét, a közeg belső súrlódását és sűrűségét változtatja meg.

Az elmondottak érvényesek híg vizes oldatok esetén. Töményebb oldatoknál az aktivitási viszonyok változását, s a közeg fizikai sajátosságainak változását kell figyelembe vennünk.

Hasonló módon írható le fémeknek lúgdoldatokban mérhető oldássebessége is.

A fentiekben láthattuk, hogy a heterogen kémiai változások törvényszerűségeinek leírása, valamint a kísérleti anyag kiértékelése eredményesebben végezhető, ha a reakció kezdeti sebességét vesszük számításba. Ezt a következőkben is bizonyítani fogom.

Thallium oldássebessége savoldatokban.

Centnerszwer¹⁶ mérte a thallium oldássebességét 25 C⁰-on 0.5 molos salétromsavoldatban $N = 0$ és $N = 600$ határok között. Méréseihez elektrolites uton tisztított thalliumot használt. A reakciót a thallium súlycsökkenésének mérése által követte. A súlycsökkenést 1 cm² reakciófelületre számítva át egyenértékű hidrogén cm³-ekben (dv) fejezte ki. A reakciósebességi állandó kiszámítására a

$$\frac{dv}{dt} = k' \cdot n \dots \dots \dots 23.$$

egyenletet, ill. annak integral alakját alkalmazta. Itt n a sav koncentrációját jelenti g. aequivalens pro cm³ egységben.

¹⁵ Ha a keletkező só nem tapad kellő mértékben a felülethez, hanem részben lehull arról, akkor ez F értékének lényeges megnagyobbodását jelenti, φ anomális értéket vesz fel.

¹⁶ M. Centnerszwer; Ztschr. f. Elektrochem. 37 (1931) 603.

2. sz. táblázat.

Thallium oldássebessége 0·5 mol HNO_3 -ban. $V = 300 \text{ cm}^3$, $\frac{1}{\delta_v} = 130 + 0\cdot0227 \cdot N^2$.

N	dv/dt	g mol TlNO_3 pro min.	$\varphi = \frac{dc}{dt}$	k	$\delta \text{ cm}$	$\delta_v \text{ cm}$ talált	$\delta_v \text{ cm}$ számított
~10	0·193	0·00001720	0·00005730	387	0·0240	0·0132	—
32	267	2380	7930	533	173	65	0·0065
74	324	2900	9670	648	142	34	39
120	367	3280	10930	733	126	18	22
193	381	3400	11330	762	121	13	10
454	411	3670	12230	822	112	4	2
600 ¹⁷	—	—	12700	—	108(= δ_o)	0	0

Centnerszwer adatait a 2. sz. táblázatban tüntettem fel. A legalacsonyabb fordulatszámot N~10 értékkel jelöltem. Centnerszwer ennél mechanikai keverést nem alkalmazott, azonban a rendszer rezgése a folyadék áramlása, egy bizonyos fokú keverődést okozott, mely az 1. sz. ábra 5. grafikonja szerint közel $N=10$ fordulatszámú keverésnek felel meg. A 2. sz. táblázat ötödik oszlopában a Centnerszwer által a 23. alatti egyenlet szerint számított sebességi állandó értékeit tüntettem fel. Centnerszwernek e kísérleteinél oly csekély thallonitrát jutott oldatba, hogy egy-egy kísérlet folyamán végzett 8—10 mérés jól egyező dv/dt értékeket eredményezett. Az ezekből számított dc/dt értékek (2. sz. táblázat, 4. oszlop) tehát a reakció kezdeti sebességével azonosak.

Alkalmazzuk az előbbi fejezetben leírt egyenleteket a thallium oldássebességére.

A thallonitrát diffúziós állandóját az ionmozgékonyági adatokból számolva 25 C° hőmérsékleten $0\cdot00114 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ értékűnek kapjuk.¹⁸ Az e fejezetben közölt valamennyi diffúziós állandó értékét az ionmozgékonyágból számítottam ki. A thallonitrát oldhatósága 25 C°-on $0\cdot425 \text{ mol}$,¹⁹ a salétromsav diffúziós állandója $0\cdot00183 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

A 22. egyenlet szerint:

$$b_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{D_{\text{sav}}} \cdot l = \frac{0\cdot00114}{0\cdot00183} \cdot 0\cdot425 = 0\cdot264 \text{ mol HNO}_3 \quad 24.$$

A thallium oldássebessége tehát lineárisan változik a salétromsav koncentrációjával, míg az kisebb mint $0\cdot264 \text{ mol}$. b_{\max} mellett $c_f = l$. b_{\max} -nál a reakció kezdeti sebessége is maximális.

Számítsuk ki a thallonitrát oldhatóságát $0\cdot5 \text{ mol HNO}_3$ oldatban. A thallonitrát ionszorzata $L = 0\cdot181$ lévén, a keresett érték $L/0\cdot5 = 0\cdot362 \text{ mol}$.²⁰ Helyettesítsük be ezt a 18. alatti egyenletbe:

$$\varphi_{(b=0\cdot5)} = \frac{D_{\text{só}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f = \frac{0\cdot00114}{\delta} \cdot \frac{1}{300} \cdot 0\cdot362 = 0\cdot000001376/\delta \quad 25.$$

$$\text{azaz} \quad \delta = 0\cdot000001376/\varphi = \delta_o + \delta_v \quad \dots \quad 26.$$

¹⁷ Grafikusan extrapolált érték.

¹⁸ Kohlrausch—Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte. II. kiadás (1916) 214; Buchböck G.: Phys. chem. mérőműszerek. Budapest (1922) XII. tábla.

¹⁹ Landolt—Börnstein—Roth: Phys. Chem. Tab. Hw. I. 685, 419.

²⁰ Mivel az aktivitási viszonyokat nem vettük figyelembe, ez csak közelítő értéknek tekinthető.

Ha a 26. sz. egyenletbe helyettesítjük a 2. sz. táblázat negyedik oszlopában található φ -értékeket, akkor a diffúziós réteg vastagságát kiszámíthatjuk. A 28. sz. egyenlet alapján számított δ értéket a 2. sz. táblázat hatodik oszlopában tüntettem fel. Mivel az $N = 600$ értékhez tartozó δ érték nem más, mint δ_0 ($= 0.0108$ cm), módunkban van δ_v értékeit is kiszámítani a $\delta - \delta_0 = \delta_v$ összefüggésből. δ_v adatai a 2. sz. táblázat hetedik oszlopában találhatók. Ugyanott az utolsó oszlopban tüntettem fel δ_v -nek a 8. sz. interpolációs egyenlet szerint számított értékeit. Az interpolációs egyenlet A és B állandóját a táblázat fejlécén tüntettem fel.

A számított és a kísérletileg talált δ_v értékek jó egyezése e reakciónál is bizonyítja, hogy a diffúziós-réteg változó részének (δ_v) vastagsága N négyzetével fordítva arányos.²¹

Eddigi tárgyalásunk során ezt minden kétséget kizáró módon igazoltam, két egymástól teljesen eltérő típusú heterogen kémiai változásnál, ú. m. a HCl dialízisénel és a thallium oldásánál. Visszatérve az 1. sz. ábrához, a grafikonok összehasonlításából azt látjuk, hogy az N és δ közti összefüggés ugyanilyen a H_2O_2 bomlása, a I_2 depolarizáló hatása, a Zn oldása, benzoesav oldása folyamatánál is, melyekre vonatkozó számításokkal e helyen részletesebben nem foglalkozhatom.

A fémek oldássebességére vonatkozó elméletem kísérleti igazolása.

Centnerszwer²² mérte kereskedelmi thallium oldássebességét különböző töménységű sósav, kénsav és salétromsav oldatban 25 C°-on, mechanikai keverés alkalmazása nélkül. (3. sz. táblázat.) A kereskedelmi thalliummal végzett méréseknél dv/dt értéke 0.5nHNO₃-ban 0.121, tiszta thalliumnál ugyanez az érték 0.193 (lásd 2. sz. táblázatban az $N=10$ -hez tartozó értéket). Eszerint a kereskedelmi thallium közelítőleg 30%-al lassabban oldódik, mint az elektrolizissal tisztított.

Feltételezve, hogy ugyanily mértékben magasabb az oldássebessége a tiszta thalliumnak a különböző töménységű salétromsav, kénsav és sósav-oldatokban is, átszámítottam Centnerszwernek az adatait tiszta thalliumra, minden közegnél a reakció kezdeti sebességét véve figyelembe.²³

²¹ A δ és N között talált összefüggés, mint azt első cikkemben kifejtettem, hidrodinamikai törvényszerűségek alapján várható. A határfelületen működő adhéziós erőknek a diffúziós rétegre hatásuk nincs. A tárgyalás megkönnyítése végett vezettem be δ_0 és δ_v értékeket. Természetesen ha N értékét 600 fölé emeljük a diffúziós réteg vastagsága tovább csökken értéke kisebb mint δ_0 . A részletesen ismertetett kísérleti adatok arra engednek következtetni, hogy N értékét igen erős mértékben kell növelnünk a végett, hogy a diffúziós réteg további lényeges csökkenését előidézhesük. Minden bizonnyal igen magas, kísérleti berendezéseinknél el nem érhető fordulatszámú keverés volna szükséges ahhoz, hogy a diffúziós réteg vastagsága a molekulák hatószférája sugarának nagyságrendjére csökkenjen.

²² M. Centnerszwer: Ztschr. f. Elektrochem. 37 (1931) 603.

²³ Az átszámítás mindenesetre bizonytalan eredményre vezet. Nem hihető, hogy a kereskedelmi és a tisztított thallium oldássebessége közti különbség független a sav anyagi minőségétől. Éppen ezért a 4. sz. táblázatban közölt φ (talált) értékek megbízhatósága is oly mértékű, hogy azokat csak nagyságrendileg helyes, tájékoztató adatoknak tekinthetjük.

3. sz. táblázat.

Sav normalitás	$\frac{dv}{dt} \cdot 10^3$	k'	
HNO ₃	0.125	58.2	465.3
	0.25	116.0	464.1
	0.5	120.9	241.7
	1.0	101.2	101.2
	2.0	87.4	43.7
HCl	0.5	0.165	0.330
	1.0	0.155	0.155
	2.0	0.146	0.073
	4.0	0.161	0.040
H ₂ SO ₄	1.0	0.268	0.268
	2.0	0.336	0.168
	4.0	0.344	0.086
	10.0	0.800	0.080

4. sz. táblázat.

Thállium oldássebessége 25 C^o-on. (Centnerszwer). $V=300 \text{ cm}^3$, $F=1 \text{ cm}^2$, $N=10$.

Sav molaritás	dv/dt	talált	számított	
$dc/dt = \varphi$				
HNO ₃	0.125	0.0926	2750 · 10 ⁻⁸	3200 · 10 ⁻⁸
	0.25	0.185	5500 . "	6400 . "
	0.5	0.193	5730 . "	5800 . "
	1.0	0.161	4780 . "	(2890 . ")
	2.0	0.139	4130 . "	(1440 . ")
HCl	0.5	0.000447	13.3 · 10 ⁻⁸	8.9 · 10 ⁻⁸
	1.0	398	11.8 . "	(4.5 . ")
	2.0	335	10.0 . "	(2.3 . ")
	4.0	351	10.4 . "	(1.2 . ")
H ₂ SO ₄	0.5	0.000428	6.3 · 10 ⁻⁸	8.9 · 10 ⁻⁸
	1.0	535	7.9 . "	6.3 . "
	2.0	548	8.1 . "	(4.5 . ")
	5.0	1270	18.8 . "	(2.8 . ")

A Centnerszwer dolgozatából átvett adatokat a 4. sz. táblázat második oszlopában tüntettem fel. A harmadik oszlopban a kezdeti sebesség (φ) értékek találhatók.

Kísérreljük meg most a thálliumnak a különböző savoldatokban elméletileg várható oldássebességét kiszámítani az előző fejezetben ismertetett egyenleteim alapján.

Salétromsavoldatokra b_{\max} értékét a 24. sz. egyenlet szerint kiszámítottuk már az előbbi fejezetben. $b_{\max} = 0.264 \text{ mol HNO}_3$. A 2. sz. táblázat szerint $N=10$ esetén $\delta = 0.0240 \text{ cm}$. A b_{\max} -hoz tartozó kezdeti sebesség értéke.²⁴

²⁴ Közelítő számításról lévén szó, számításaimat logarléccel végeztem.

$$\varphi_{\max} = \frac{D_{\text{sav}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b_{\max} = \frac{0.00183}{0.0240} \cdot \frac{1}{300} \cdot 0.264 = 6700 \cdot 10^{-8}.$$

Ugyanezen értéket kiszámíthatjuk Centnerszwer kísérleti adataiból is a következő módon. A 4. sz. táblázatból 0.125 mol HNO₃ oldatban a thallium kezdeti oldássebessége 2750 · 10⁻⁸. Ebből, mivel φ egyszerű egyenes arányban van a savkoncentrációval, míg az kisebb mint b_{\max} , a maximalis kezdeti sebesség értéke:

$$\varphi_{\max} = \frac{0.264}{0.125} \cdot 2750 \cdot 10^{-8} = 5800 \cdot 10^{-8}$$

Az elméletileg várható és a kísérletileg talált φ_{\max} értékek egyezése teljesen kielégítő.

Kiszámítottam φ értékeit a kísérletileg is vizsgált töménységű HNO₃ oldatokra is a 18. sz. egyenlet szerint, az $l = L/b$ összefüggés figyelembevételével. Mint az várható is, töményebb oldatoknál a kísérletileg talált és a számított értékek között eltérés mutatkozik. A sav töménységével az aktivitási viszonyok és a közeg is megváltoznak. 0.5 mol HNO₃ koncentrációig a kísérletileg talált és az elméletileg várható φ értékek egyezése várakozásunknak teljesen megfelel.

Nézzük, milyen a thalliumnak elméletileg várható oldássebessége sósavoldatokban:

A thalloklorid oldhatósága 25 C^o-on 0.0164 mol.²⁵ ionszorzata $L = 0.000269$; a sósav dialízis sebességi állandója 0.00193, a thallokloridé 0.00119 cm² · min⁻¹.

$$b_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{D_{\text{sav}}} \cdot l = \frac{0.00119}{0.00193} \cdot 0.0164 = 0.0101 \text{ mol HCl.}$$

$$\varphi_{\max} = \frac{D_{\text{sav}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot b_{\max} = \frac{0.00193}{0.0240} \cdot \frac{1}{300} \cdot 0.0101 = 273 \cdot 10^{-8}$$

A thallium kezdeti oldássebessége tehát 0.0101 mol HCl oldatban a legnagyobb, értéke 273 · 10⁻⁸. Magasabb koncentrációjú sósavoldatban a thalloklorid oldhatósága, azaz l ill. c_f értéke kisebb, ennek megfelelően az oldássebességnek csökkenni kell b növekedtével. Kiszámítottam φ értékeit a 18. sz. egyenlet alapján, a thalloklorid ionszorzatának figyelembevételével, a Centnerszwer által vizsgált sósavkoncentrációkra is. (4. sz. táblázat.) 0.5 mol HCl oldatban az elméletileg várható φ érték 9 · 10⁻⁸, a Centnerszwer kísérleteiből számított érték 13 · 10⁻⁸. A két adat közelítő egyezése elméletem helyességét bizonyítja. Az 1—4 mol HCl oldatoknál mint az várható is, jelentékenyebb az eltérés a kísérletileg talált és az elméleti úton kapott φ értékek között.

Foglalkozzunk végül a thalliumnak kénsavoldatokban mérhető oldássebességével. A thalloszulfát oldhatósága 25 C^o-on 0.0108 mol.²⁶ Ionszorzata $L = 4 \cdot 10^{-3} = 5.04 \cdot 10^{-6}$, diffúziós állandója 0.000405, a kénsav diffúziós állandója 0.000550 cm² · min⁻¹.

²⁵ Landolt—Börnstein—Roth; Phys. Chem. Tab. Hw. I. 684.

²⁶ Landolt—Börnstein—Roth; Phys. Chem. Tab. Hw. I. 685.

$$b_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{D_{\text{sav}}} \cdot l = \frac{0.000405}{0.000550} \cdot 0.0108 = 0.00796 \text{ mol H}_2\text{SO}_4.$$

$$\varphi_{\max} = \frac{D_{\text{só}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot l = \frac{0.000405}{0.0240} \cdot \frac{1}{300} \cdot 0.0108 = 61 \cdot 10^{-8}.$$

b_{\max} fölötti kénsavkoncentráció mellett c_f ill. l értéke alacsonyabb, ennek következtében a thallium kezdeti oldássebessége kisebb. Az

$$l = \sqrt{\frac{L}{b}}$$

összefüggés figyelembevételével a 18. sz. egyenlet szerint számított φ értékek találhatóak a 4. sz. táblázatban. A talált és számított φ értékek alacsonyabb kénsavkoncentráció mellett kielégítő mértékben egyeznek. Amit a töményebb oldatokról a sósav és salétromsav oldatknál elmondottam, az a kénsavoldatokra is áll.

Tekintettel arra, hogy fentti számításaimtól Centnerszwer kísérleti adataival csak közelítően egyező eredményeket várhattunk, részben mert a kísérletek nem tiszta thalliummal végeztek, részben mert számításainkban az aktivitás és a közeg változását nem vettük figyelembe, meg kell állapítanunk, hogy az elméleti megfontolások alapján számított értékek a kísérleti adatokkal teljes mértékben összhangban vannak. E megállapítás igazolja a folyadék és a szilárd fázis határfelületén végbemenő heterogén kémiai változások mechanizmusára vonatkozó elméletem helyességét.

Centnerszwer savoldatokon kívül szénsavval telített és szénsavmentes vízben is mérte a thallium oldássebességét. Az elméletileg várható oldássebességet ez esetben kiszámítani még nem tudjuk. Erre vonatkozó vizsgálataim folyamatban vannak.

Különböző kísérleti berendezéssel végzett mérések összehasonlíthatósága.

A heterogén kémiai változások törvényszerűségeinek felderítését ezideig erősen gátolta az a körülmény, hogy a különböző ily rendszerekben végzett mérések eredményei összehasonlíthatók nem voltak. A kutatók különböző mérőberendezést használtak, különböző nagyságu keverőt alkalmaztak. Közülük csak kevesen használták magát a szilárd fázist keverő gyanánt. Bár a keverés hatásának vizsgálatánál nyilvánvalóan az volna a cél, hogy adott fordulatszámú keveréssel a maximális keverő hatást érjük el.

Egy bizonyos normál készüléktípust ajánlani, hogy valamennyi ilyen irányban dolgozó kutató azzal végezzen méréseket, nem vezetne célhoz, csak vitát indítana. Azonkívül a kezdetben legmegfelelőbbnek látszó normal készülék is idő multával tökéletesítésre szorulna.

A normal készülék bevezetésénél egyszerűbb és egészen alkalmas megoldás a következő. Könnyen követhető heterogén kémiai változást kell kiválasztanunk, melynél a reakciókomponensek egészen tiszta állapotban is könnyen beszerezhető anyagok.

Adott készülékkel vizsgálva az alapul választott kémiai változás sebessége és N közti összefüggést híg vizes oldatban, kiszámíthatjuk

a δ_0 és az egyes N értékekhez tartozó δ_v értékeket, melyek ugyanazon kísérleti berendezésre jellemző állandó számok, függetlenül attól, hogy milyen kémiai változást vizsgálunk, mindaddig, míg híg vizes oldatokkal van dolgunk. Ha az irodalomban éppen vannak egy A készülékre vonatkozó értékek, akkor valamely B készülékkel mért kísérleti adatok A -ra átszámíthatók, ha a B készülékkel is elvégzett az alapul választott heterogén kémiai változás sebességének mérése 2—3 N érték mellett. A kísérleti adatok felhasználhatóságát növeli, ha ugyanazon készüléknél mindig azonos a keverő mérete és F értéke.

E kérdésre még egy későbbi cikkemben visszatérek, mikoris megfelelő kísérleti adatok keretében fogom tárgyalni.

Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten. III.

Mitteilungen aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged (Ungarn). — Direktor: Prof. dr. A. v. Kiss.

Bei chemischen Reaktionen die sich in einem System, bestehend aus Phasen flüssig/fest, abspielen, ist die Änderung der Dicke der Diffusionsschicht umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Tourenzahl des Rührers.

Es werden die Gesetze der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säure- und Laugenlösungen, sowie die Vergleichbarkeit der mit verschiedenen Apparaten ausgeführten Messungen behandelt.

A. Urmánczy.

Erős elektrolytek elnyelési színeképéről.*

3. Kobaltosók elnyelési színeképe tömény nátriumthioszulfát oldatban.

Gerendás Mihály-tól.

Érk. 1937. X. 18.

A kobaltosók színeképváltozásának értelmezésére még a század elején két elmélet alakult ki. *Russel*,¹ *Hartley*,² továbbá *Jones* és *Uhler*³ szerint a kobaltosóknak alkoholokban, tömény vizes oldatban és semleges sók jelenlétében bekövetkező színváltozása a kobaltion hidratációjának változásával kapcsolatos. (Hidrát elmélet.)

Ezzel szemben *Engel*⁴ a $ZnCl_2$ -os oldatnál észlelt jelenségek-ből, később pedig *Donnan* és *Bassett*⁵ ionátviteliszám méréseik nyomán a hidrát elmélet tarthatatlanságára mutattak rá. Utóbbiak megállapították, hogy a kék oldatokból a kobalt az anódon válik le, amit úgy értelmeztek, hogy a $CoCl_4^{--}$, vagy ehhez hasonló komplex anion keletkezik. A komplex elmélet ellen főképpen *Hantzsch* foglalt élesen állást.⁶ A vitába igen sok kutató beleszólt, azonban a probléma végleges megoldásához nem jutottak el

* Közlemény a szegedi M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből. Igazgató: Kiss Árpád ny. r. tanár.

¹ W. J. Russel: Proc. Roy. Soc. 32 (1881) 258.

² W. N. Hartley: Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 402.

³ H. C. Jones és H. S. Uhler: Am. Chem. Journ. 37 (1907) 129.

⁴ R. Engel: Bull. Soc. Chim. 6 (1891) 239.

⁵ F. G. Donnan és H. Bassett: Journ. Chem. Soc. 81 (1902) 939.

⁶ A. Hantzsch: Z. anorg. Chem. 159 (1927) 273., A. Hantzsch és Y. Schibata: Z. anorg. Chem. 73 (1912) 309.

Hantzsch halála óta (1935) ez, az elektrolyt oldatok ismerete szempontjából érdekes kérdés ismét előkerült. *Dirking*⁷ a régi adatokat részben ellenőrizve, részben újabb kísérletekkel kiegészítve megerősíti a CoCl_4^{--} komplex keletkezését, de egyben rámutat arra is, hogy a CoCl_2 -nak különböző oldószerben, vagy semleges só jelenlétében létrejövő színváltozását csupán a CoCl_4^{--} komplex keletkezésével nem lehet megmagyarázni, hanem amint azt ionátviteliszám és molekulaszám meghatározásokkal igazolja, más összetételű komplexek is szerepet játszanak a színváltozás létrehozásában. A kérdés tisztázása céljából szükséges, hogy a színváltozást minél több oldószerben vizsgálat tárgyává tegyük.

Előző közleményemben említettem, hogy a CoCl_2 különböző oldószerekben kapott kék színű oldatainak színe nagymértékben eltér egymástól.⁸ Az eltérések oka nyilvánvalóan az, hogy az oldószer hatására keletkező és a fényelnyelésben résztvevő komplexek összetétele minden esetben más és más. A sósavas oldat kék színét a legnagyobb valószínűség szerint a $[\text{CoCl}_4]^{--9}$, a thioszulfátoldatét pedig a $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{--10}$ vagy a $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{--11}$ komplex ion hozza létre és ennek megfelelően a színekük is különböző. Vizsgálataim célja ezen különbségek felderítése, továbbá a thioszulfát koncentráció és a színek megváltozása közötti összefüggések mennyiségi megállapítása volt.

A fontosabb alapfogalmakra vonatkozólag *Kiss* dolgozatára¹², a kísérleti eljárásmodot illetőleg pedig ugyancsak korábban megjelent dolgozatokra utalok.¹³

Kísérleteimhez minden további tisztítás nélkül „pro analysi” jelzésű Merck-féle $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ készítményt használtam. A $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ előállításáért Kocsárdi S. vegyészhallgató úrnak kell köszönetet mondanom, aki azt frissen lecsapott CoCO_3 -ból készítette a p. a. HClO_4 -ban való oldás és ismételt átkristályosítás által. A közeg gyanánt használt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ból törzsoldatot készítettem és annak koncentrációját Zeiss-féle merülő refraktométerrel ellenőriztem. Miután kezdetben az oldatból finom eloszlású kén vált ki, azért néhány hétig állni hagytam, majd minden kísérlethez frissen szűrve használtam fel. A kobaltklorid nátriumthioszulfátos oldata nem állandó, hanem az összeöntéstől számított 10–15 óra elteltével fekete színű CoS csapadék kiválása közben erősen megsötétedik. Ezért az oldatokat készítésük után azonnal felhasználtam és a felvételt 4 órán belül befejeztem. Összehasonlító oldat gyanánt a közeg koncentrációjával azonos töménységű $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatot alkalmaztam.

⁷ H. Dirking: Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1937) 321.

⁸ Gerendás M.: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 31.

⁹ Kiss Á. és Gerendás M.: Z. phys. Chem. (A) 180 (1937) 117.

¹⁰ Kiss Á. és Geszner M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934) 124.

¹¹ H. Brintzinger és W. Eckardt: Z. anorg. u. allg. Chem. 227 (1936) 107.

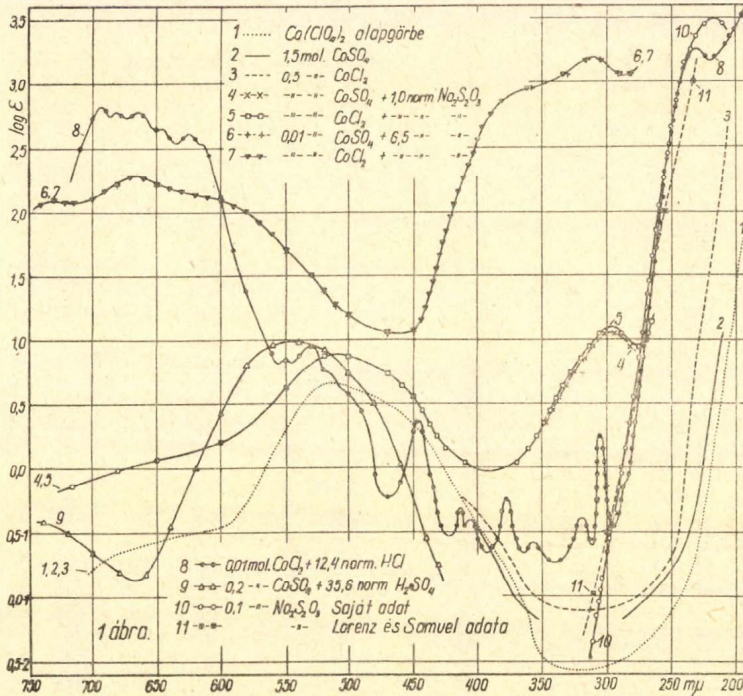
¹² Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.

¹³ Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1935) 272., 5 (1937) 153., továbbá Kiss Á.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1937) 101.

Kísérleti eredmények ismertetése.

A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatban felvett elnyelési görbéket a $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ híg vizes oldatának színeképével hasonlítottam össze,¹⁴ azért azt az előbbi közleményből átvettem és az ábrákon pontozott vonallal tüntettem fel. (1. ábra 1. görbe, 2. ábra 1. görbe.)

Kísérletet végeztem annak eldöntésére, hogy a CoSO_4 és CoCl_2 vizes, ill. thioszulfátos oldatainak elnyelési színeképe között észlelhető-e különbség. Minthogy ezen sók híg vizes oldatának színeképénél a 200–230 μ körüli felszálló görberész a CoSO_4 esetén a hosszabb



hullámok felé tolódik el (1. ábra 2. és 3. görbe), ennek megfelelően az 1 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentrációig a CoCl_2 , ill. CoSO_4 -al felvett görbék is a 270–350 μ közötti területen kevésbé különböznek egymástól. (1. ábra 4, 5. görbe.) Nagyobb (6, 5 norm.) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentrációnál ezek a különbségek eltűnnek. (1. ábra 6, 7. görbe.)

Az ibolyántúli területen a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ saját abszorpciója olyan erős, hogy ennek következtében az általam használt eljárásommal a CoCl_2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -os oldatának elnyelési színeképét csupán 260 μ -ig tudtam felvenni.

Az 1. ábrán összehasonlítás céljából feltüntettem még a CoCl_2 12,4 norm. HCl -as oldatának (8. görbe), továbbá a CoSO_4 tömény

¹⁴ Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.

H₂SO₄-as oldatának (9. görbe), végül magának a közeg gyanánt alkalmazott Na₂S₂O₃ oldatnak elnyelési görbéjét. (10. és 11. görbe.) Amint látható (11. görbe) *Lorenz* és *Samuel*¹⁵ adatai pontatlanok, a 218 m μ körüli maximumról egyáltalán nem adnak számot.

1. sz. táblázat.

A CoCl₂ Na₂S₂O₃-os oldatának színképében levő sávmaximumok hullámhossza és log ϵ értéke.

Na ₂ S ₂ O ₃ norm.	I. max. λ_{\max} log ϵ_{\max}	II. max. λ_{\max} log ϵ_{\max}	III. max. λ_{\max} log ϵ_{\max}	IV. max. λ_{\max} log ϵ_{\max}	V. max. λ_{\max} log ϵ_{\max}	
0,0	Kifejezett	Kifejezett	Kifejezett	Kifejezett	—	—
0,05	maximum	maximum	maximum	maximum	294,0	0,745—1
0,2	nincs	nincs	nincs	nincs	294,5	0,380
0,5	"	"	"	"	295,0	0,665
1,0	"	"	"	"	298,5	1,10
2,0	"	"	"	"	302,2	1,46
3,0	"	"	"	377 "	306,0	1,74
4,0	726 0,86	665 1,06	590 1,16	380 1,53	307,0	2,16
5,0	728 1,36	668 1,56	592 1,50	382 2,10	308,2	2,51
6,0	731 1,78	670 2,00	596 1,80	384 2,48	309,0	2,90
6,25	—	—	—	386 2,68	310,0	3,07
6,5	732 2,10	672 2,27	600 2,10	388 2,77	310,8	3,18

2. sz. táblázat.

Rendszer	log $\epsilon = 0,5-1$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
0,5 m. CoCl ₂ + 0,05 n. Na ₂ S ₂ O ₃	320	—	—	—	—	—	—	—
" + 0,2 "	343	322	—	—	—	—	—	—
" + 0,5 "	—	333	313	—	—	—	—	—
" + 1,0 "	—	380	342	310	—	—	—	—
0,01 m. CoCl ₂ + 2,0 "	—	—	404	357	—	—	—	—
" + 3,0 "	—	—	—	390	334	—	—	—
" + 4,0 "	—	—	—	408	380	326	—	—
" + 5,0 "	—	—	—	443	412	386	312	—
" + 6,0 "	—	—	—	—	427	410	382	—
" + 6,25 "	—	—	—	—	430	417	397	323
" + 6,5 "	—	—	—	—	434	420	401	344

3. sz. táblázat.

A CoCl₂ Na₂S₂O₃-os oldatában talált sávok növekedési aránya.

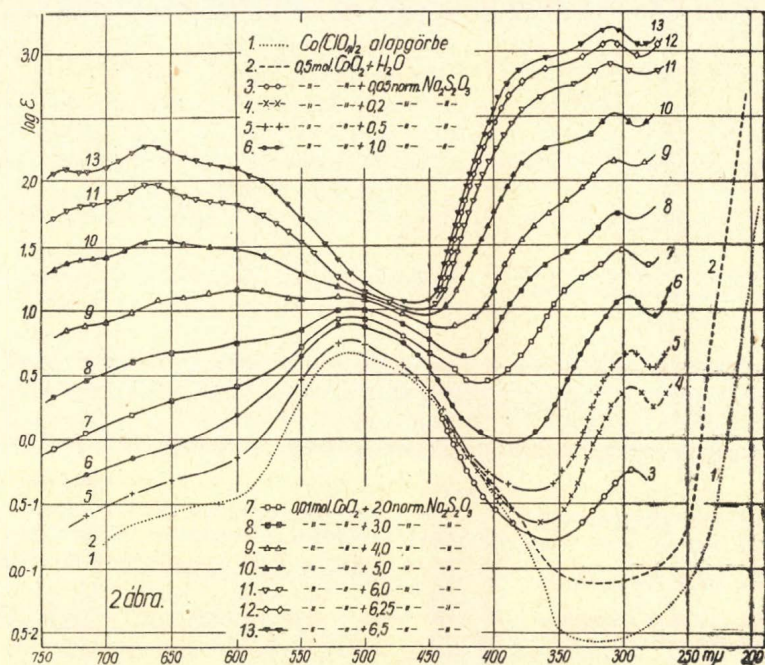
	732 m μ	672 m μ	600 m μ	388 m μ	310 m μ
$\epsilon_{1,0}/\epsilon_{H_2O}$	—	3,02	4,58	3,56	159,0
$\epsilon_{2,0}/\epsilon_{1,0}$	2,09	2,35	1,58	4,26	2,28
$\epsilon_{3,0}/\epsilon_{2,0}$	2,51	2,45	2,18	3,31	2,01
$\epsilon_{4,0}/\epsilon_{3,0}$	2,89	2,92	2,64	2,34	2,50
$\epsilon_{5,0}/\epsilon_{4,0}$	3,16	3,15	2,18	3,80	2,24
$\epsilon_{6,0}/\epsilon_{5,0}$	2,63	2,76	2,00	2,63	2,45
$\epsilon_{6,5}/\epsilon_{6,0}$	2,09	1,86	2,00	2,19	1,90

¹⁵ L. Lorenz és R. Samuel: Z. phys. Chem. (B) 14 (1931) 219.

CoCl_2 elnyelési görbéjét 0,05, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 6,25, 6,5 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatban vettem fel. (2. ábra 3—13. görbe.) Ezáltal az elnyelési színek változása jól kimutatható és a maximumok kialakulása, ill. eltolódása is nyomon követhető.

Az 1. táblázat a sávok maximumát $m\mu$ -ban és az ezekhez tartozó $\log \varepsilon$ értékeket tartalmazza.

A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció növelésére az ibolyántúli területen talált felszálló görbeág erősen a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el. Az erre vonatkozó adatokat a 2. táblázatban foglaltam össze, míg a 3. táblázat a látható és ibolyántúli területen található sávok növekedési arányát tünteti fel.



Az elnyelési görbék elemzése.

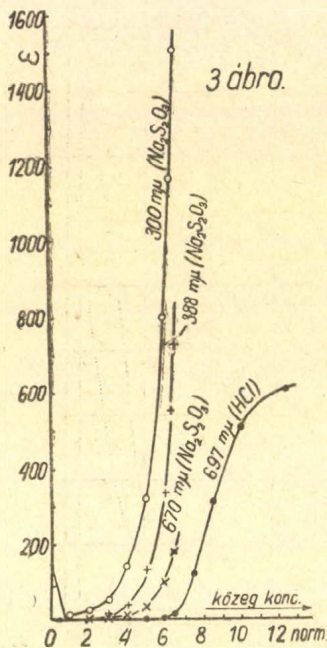
A kobaltoklorid sósavas, ill. thioszulfátos oldatával nyert eredmények¹⁶ több tekintetben eltérnek egymástól. Thioszulfátos oldatoknál a látható és ibolyántúli részben egy-egy széles elnyelési sáv jelenik meg, mely a 6,5 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció mellett jól kifejlődik. A két sáv itt is összetett, azonban a HCl-as oldattal ellentétben itt a komponensek széles és egymásbaolvadó sávok, ezért a sávmaximumok helye csak magasabb $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció mellett állapítható meg pontosan, míg alacsonyabb koncentrációknál csak a 310 $m\mu$ körüli sávnál található kifejezett maximum. (2. ábra és 1. táblázat.)

A látható színekterületen lévő széles elnyelési sáv maximumai 732, 672 és 600 $m\mu$ -nál vannak. Valószínű, hogy az ibolyántúli terü-

¹⁶ Gerendás M: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 31.

leten is három sáv van, azonban a thioszulfát saját abszorpciója következtében csupán a 388 és 310 $m\mu$ körüli sáv figyelhető meg. Ez a hármas tagozódás hasonlít a HCl-as oldatban találhatóhoz. A HCl-as oldatban azonban a hármas sávcsoport hatszor, míg a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -os oldatnál csak kétszer ismétlődik meg, tehát ez utóbbi szinkép sokkal kevésbé strukturált. A széles elnyelési sávok pedig arra vallanak, hogy a szinkép létrehozásánál szerepet játszó elektronok ugrását a thioszulfát ion, vagy az oldószer molekulái valami módon befolyásolják.

A sósavas oldatnál a sávcsoportokon belül az ϵ egyes sávok növekedési aránya azonos volt,¹⁷ míg a thioszulfátos oldatnál meglehetősen nagy eltérések mutatkoznak. Itt a sávok növekedési arány-



száma szerint (3. táblázat) a 310 $m\mu$ körüli sávnál 1,0 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatban ϵ -értéke a maximum helyén a vizes oldatéhoz képest 159-szeresre emelkedik, míg a többi sávokra vonatkozó arányszámok ennél az értéknél sokkal alacsonyabbak (2–4-szeresek). Így kétségtelen, hogy a 310 $m\mu$ körüli sáv a többitől eltérően viselkedik. Ellentétben áll a sósavas oldatnál találtakkal az is, hogy itt az ibolyántúli területen levő sáv jelenik meg legelőször és növekedése is intenzívebb. A szinkép megváltozása már egészen alacsony (0,05–0,2 norm.) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció esetén is számottevő, ugyanakkor a HCl-as oldatnál csak 2,5–5,0 norm. oldatban áll be észrevehető változás. Ez a jelenség a 310 $m\mu$ -nál levő sávot létrehozó komplex nagy állandóságára vall. ϵ -értékeknek a koncentrációval való változását feltüntetető görbékből (3. ábra.) viszont látható, hogy ϵ -értékei még a legnagyobb thioszulfát koncentrációnál sem közelednek határérték felé. Így a sávok keletkezése sem fejeződött

be, az azokat létrehozó komplex átalakulása is folyamatban van. Összehasonlításképpen feltüntettem a HCl-as oldatban kapott összefüggést is, ahol a 697 $m\mu$ -nál levő sávnál 12,4 norm. HCl oldatban ϵ -értéke már határérték felé közeledik.

1,0–6,5¹⁷ norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció között $\log \epsilon$ lineárisan változik a közegkoncentrációval. (4. ábra.) Ezen összefüggésnek egyelőre nem sikerült magyarázatát adni. A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció növelésekor kapott elnyelési görbéknek közös metszéspontjuk nincsen (2. ábra.), hanem azok egymással csaknem párhuzamosan tolnak felfelé, ami azt jelenti, hogy az átalakulás folyamán keletkező komplexek elnyelési görbéiben nincsenek azonos extinkcióju helyek.

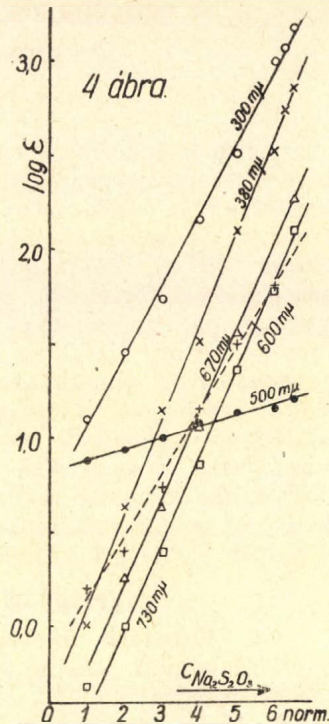
¹⁷ Gerendás M.: 1. e. 2. táblázat.

Miután a 6,5 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció mellett még egyik sáv kifejlődése sem fejeződik be, lehetséges az is, hogy a $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ komplex töményebb $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatban többmagvú komplexeket képez. Ez esetben az egyes összetevők színeképeinek szétválasztása eléggé nehéz, de nem megoldhatatlan kérdés.

Legközelebbi feladatomban az itt leközölt kísérleti anyagnak ebből a szempontból való feldolgozása lesz.

E helyen is hálás köszönetet mondok dr. Hóman Bálint vallás- és közoktatásügyi miniszter úr Önagyméltóságának, aki a belföldi kutatási ösztöndíj adományozásával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

Köszönettel tartozom dr. Kiss Árpád egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, aki állandó szives utbaigazításával és tanácsával munkámat vezette és a Rockefeller alap támogatásával vásárolt műszereket rendelkezésemre bocsájtotta.



Über die Absorptionsspektren starker Elektrolyte.

Es wurden die Absorptionsspektren von verdünnten, wässrigen CoCl_2 -Lösungen aufgenommen, die mit steigender Natriumthiosulfatkonzentration auftretenden Umwandlungen der Spektren im Sichtbaren und Ultravioletten beobachtet und die in konzentrierter Natriumthiosulfatlösung entstandenen Absorptionsbanden bestimmt.

Es wurden fünf Absorptionsbanden bei den Wellenlängen 732, 672, 600, 388 und 310 $\text{m}\mu$ festgestellt.

Bei zunehmender $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Konzentration (schon bei 0,05 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Konz.) erscheint als erste die Bande bei 310 $\text{m}\mu$. Die Banden 732, 672, 600 und 388 $\text{m}\mu$ treten nur bei höherer Konzentration auf. Die Entwicklung der Banden ist auch in 6,5 norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung noch nicht beendet, woraus folgt, dass der die Farbenänderung bestimmende Komplex, bzw. die Komplexe in fortwährender Umwandlung sind.

An der Stelle der Bandenmaxima verändern sich die $\log \epsilon$ Werte linear mit der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Konzentration.

Die experimentellen Daten weisen darauf hin, dass sich die Komplexe $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ in mehrkernige Komplexe umwandeln.

A szaccharóz kristálytani vizsgálata VII.*

Cukornádból származó kristályok.

Vavrinecz Gábor-tól.

Érk. 1937. IX. 24.

Sem a cukoripari, sem a kristálytani irodalomban nem találunk olyan tanulmányokat, amelyek kifejezetten a cukornádból származó kristályokkal, azok morfológiájával foglalkoznának. Jóllehet nincs kizárva, sőt valószínű, hogy a legrégebb megfigyelések (*Hankel* 1840, *Miller* 1842, *Wolff* 1843, *Rammelsberg* 1857) nádból származó szaccharózon történtek, mert abban az időben a répából való cukorgyártás még gyermekcipőben járt, a kor színvonalán álló vizsgálatok, melyek *Schaaf* (1883) és *Wulff* (1887) nevével kezdődnek, kizárólag répacukorra** vonatkoznak. Csupán *Phelps* (4) végzett újabban szög-méréseket magas tisztaságú nádcukorból készített kristályokon. Ezek a tények indokolják nádcukor-kristályok részletesebb morfológiai vizsgálatát. Erre a célra a jávai cukorintézet (Proefstation voor de Java-Suikerindustrie te Pasoeroean), valamint *J. Vernon* ur (Sidney) bocsátott rendelkezésemre különböző eredetű gyártmányokat, melyekért e helyen is hálás köszönetet mondok.

Nyersgyári készítmények. (I. táblázat.)

1. **Étkezési nyerscukor, Demerara.** Különleges cukornád-fajtából készült, amely halvány leveket ad. A nyerslevet egyszerű méshozzáadással (defekatio), melegítéssel és szűréssel tisztítják. Az ebből főzött nyerscukor valóban szokatlanul világos, színe barnás kénsárga. A termék közvetlenül asztali fogyasztásra szolgál, mert a cukornád nemcukoranyagainak ize és zamata kellemes, ellentétben a cukorrépával. A kristályokat bevonó szirupréteg eltávolítása után a készítmény szépen fejlett, fényes kristályokból áll, szemnagysága egyenletes. A kristályokon a mellső ferde véglap d (101) ritka, a III. véglap c (001) és a hátsó ferde véglap r ($10\bar{1}$) egyensúlyban van. Az I. tipushoz tartozó ikreknél említésre méltó, hogy d teljesen hiányzik (cukorkristályokon nem gyakori jelenség), helyét a kiszélesedett c foglalja el. Nevezetes az is, hogy a karcsusági hányados (π) egynél kisebb, vagyis az ikrek a b -tengely irányában nyúltak meg s ezért inkább széles, mint magas táblák. Ezzel ellentétben az egyszerű kristályok a c -tengely irányában nyúltak meg, tehát karcsusági hányadosuk egynél nagyobb. Az egyszerű alakok és kombinációk gyakorisági számai, a karcsusági hányados értékei és az ikrek viszonylagos súlya a táblázatban megtalálható. Ugyanitt tüntettem fel az egyszerű alakok *Goldschmidt*-féle nagysági számát (1, 3); ebben az egyszerű alak gyakorisága, fellépő lapjainak száma és nagysága is kifejezésre jut. Ennek szemléltető voltát legjobban a d formánál látjuk, amely egyszerű kristályoknál igen ritkán és keskeny lapokkal jelenik meg, azért nagysági száma kicsiny, holott helyi gyakorisága

* A VI. közlemény egy német cukoripari szakfolyóiratban jelent meg (11).

** „Répacukor“, „nádcukor“, „juharcukor“ stb. a különböző növényekből iparszerűen előállított szaccharózkészítmények közhasználatú neve (*Ullmann*, Enzykl. d. techn. Chemie, 2. kiad. 1932., 10. köt. 773).

9, kombinációs gyakorisága pedig 50. Ikreknél a bal félprizma p ($\bar{1}10$) nagysági száma tükrözi vissza azt, hogy lapjai az ikerösszenövés folytán sokszor keskeny csikokká zsugorodnak vagy teljesen eltűnnek.

2. Étkezési nyerscukor, Trinidad, St. Madeleine. Szintén világos leveket szolgáltatató nádfajtából készült, halvány barnás arany-sárga színű termék. Lemosva szépen fejlett kristályokat ad, melyeken a d gyakoribb, mint az 1. számú mintánál, az egyszerű kristályokon és ikreken egyaránt. A c és r itt is egyensúlyban fejlődött ki, amint nagysági számukból láthatjuk. Az I. típusú ikrek alakja itt is széles, viszont az egyszerűek négyzet alakú táblák. Az ikrek viszonylagos súlya csak 1,86; az ikreket alkotó egyének tehát kisebbek, mint a magánosak.

3. Nyerscukor, Jamaica. Aprószemű készítmény. Az összes kristályok — egyszerűek és ikrek — kombinációja egy és ugyanaz: $acpp'rq$, amely a többi nyers nádcukornál is uralkodik. A bal I. állású szfenoid q ($0\bar{1}1$) erősen kifejlődött, gyakran p -vel egyensúlyban van, ezért az egyszerű kristályokon p nagysági száma kisebbedik, q -é pedig emelkedik. Az egyszerű kristályok széles, lapos táblák, az I. típusú ikrek is majdnem épen olyan szélesek és alig valamivel nagyobbak az egyszerűeknél, mert viszonylagos súlyuk közel 1.

4. Nyerscukor, Cuba, St. Maria. A d teljesen hiányzik; az egyszerű kristályok és ikrek túlnyomó része az $acpp'rq$ kombinációt mutatja. Az I. típusú ikreken q néha hiányzik, ahol azonban fellép, ott erősen kifejlődött. A c és r formák nagysága az egyszerű és ikerkristályokon egyenlő. Az egyszerűek négyzet alakú, az ikrek pedig alacsony, széles táblák, amint karcsúsági hányadosukból kitűnik.

5. Nyerscukor, Mauritius. Mindenben hasonló az előbbi két kristálycukorhoz. Az ikreken néha d is fellép. Ikrek meglehetősen ritkák, nagyságuk az egyszerűeknek kétszeresét eléri.

6. Nyerscukor, Ausztrália, Hambledon. Rendkívül aprószemű termék. Főleg Badilia és S. T. 4. nádcukorfajtákból származik. A nyerslé meszezése (defekatio) 8,0 pH-ig történik, ezután a levet felforraltják, ülepitik és szűrik. Az így kapott tisztított lé pH-ja 7,4 és 7,6 között mozog. Tisztasága 89,0, a redukáló cukor és hamu aránya 2,27. Ebből a léből bepárlással és főzéssel készül a kristálycukor. Az egyszerű kristályokon és ikreken a fentebb említett gyakori kombináció lép fel. Egyszerű kristályokon a q , az I. típusú ikreken p lép háttérbe. Az ikrek táblái feltűnően szélesek (alacsony karcsúsági hányados).

7. Nyerscukor, Ausztrália, Goondi. A cukor főleg Badila nádból készül. A gyártási eljárás ugyanaz, mint Hambledonban. A lé tisztasági hányadosa 91,0, a redukáló cukor és hamu viszonya 1,69. A d itt is elmarad; az előzőknél már észlelt kombináció uralkodik. Az alig néhány példányban található ikreken ezenkívül még egy kombináció lép fel, amely az előbbitől q hiányában tér el. Az egyszerű kristályokra jellemző, hogy az I. véglap elkeskenyedik és a két félprizma uralkodik a prizmazónában. Ezáltal a kristályok szokatlan habitust nyernek és inkább rövid oszlopocskákra hasonlítanak, melyeknek karcsúsági hányadosa is elárulja, hogy a c -tengely irányában nyúltak meg kissé. Az I. típusú ikrek karcsúsága ismét kisebb.

I. táblázat. Nádcukor-kristályo

			1.		2.		3.		4.	
			Demerara		Trinidad		Jamaica		Cuba	
			egyszerű	iker l. t.	egyszerű	iker l. t.	egyszerű	iker l. t.	egyszerű	iker l. t.
A kristályalakok	helyi gyakorisága (L)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>p</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>p'</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>d</i>	9	—	75	75	—	—	—	—
		<i>r</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>q</i>	100	100	100	83	100	100	100	91
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
		<i>f</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	kombinációs gyakorisága (P)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>p</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>p'</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>d</i>	50	—	50	67	—	—	—	—
		<i>r</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>q</i>	100	100	100	67	100	100	100	50
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
		<i>f</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	Goldschmidt-féle nagysági száma (G)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	97	67	67	67	88	67	72	67
		<i>p</i>	100	33	100	33	88	33	100	33
		<i>p'</i>	100	67	100	67	100	67	100	100
		<i>d</i>	3	—	25	25	—	—	—	—
		<i>r</i>	67	67	67	67	42	67	67	67
		<i>q</i>	67	33	33	28	67	33	33	50
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
		<i>f</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
A kombinációk helyi gyakorisága (L _k)	<i>app'q</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	<i>cpp'r</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	<i>acpp'r</i>	—	—	—	—	—	—	—	0,6	
	<i>acfp'q</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	<i>cpp'rq</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	<i>acpp'dr</i>	—	—	—	15,2	—	—	—	—	
	<i>acpp'rq</i>	78,4	13,8	17,3	7,7	74,4	25,6	92,8	6,6	
	<i>acpp'drq</i>	7,8	—	51,9	17,9	—	—	—	—	
	<i>acpp'dro</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	
Egyszerűek és ikrek gyakorisága			86,2	13,8	69,2	30,8	74,4	25,6	92,8	7,2
Karcusági hányados π			1,11	0,90	1,02	0,86	0,86	0,95	1,02	0,80
Közepes súly (mg)			1,97	3,93	2,70	5,03	0,94	1,07	1,21	1,83
Viszonylagos súly μ''			—	2,00	—	1,86	—	1,14	—	1,51

y e r s g y á r i l e v e k b ől.

5.		6.		7.		8.	9.			10.		11.		12.	
Mauritius		Ausztrália H.		Ausztrália G.		Jáva(CO ₂)	Jáva (CO ₂)		Jáva (SO ₂)		Jáva (invert.)		Egyiptom		
egyszerű	iker I. t.	egyszerű	iker I. t.	egyszerű	iker I. t.	egyszerű	egyszerű	iker I. t.	egyszerű	iker I. t.	egyszerű	iker I. t.	egyszerű	iker I. t.	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	8	20	100	100	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
—	33	—	—	—	—	72	60	100	—	44	—	—	—	—	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	
100	100	100	100	100	60	86	100	—	100	22	100	100	85	100	
—	—	—	—	—	—	—	—	26	—	11	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	50	100	100	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
—	50	—	—	—	—	33	50	100	—	75	—	—	—	—	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	
100	100	100	100	100	50	67	100	—	100	25	100	100	50	100	
—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	25	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	
100	100	100	100	67	100	100	100	100	100	100	85	100	—	—	
100	67	67	67	100	100	67	87	33	67	60	6	3	67	67	
100	33	67	33	100	67	67	67	20	67	17	—	—	100	100	
100	67	67	67	100	100	67	67	33	67	67	92	100	100	100	
—	6	—	—	—	—	24	40	33	—	7	—	—	—	—	
67	67	67	67	67	67	67	67	33	67	50	—	—	33	32	
33	67	33	67	67	20	22	50	—	33	4	90	100	25	35	
—	—	—	—	—	—	—	—	7	—	4	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	46	17	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91,8	0,4	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	
—	—	—	—	—	0,5	14	—	—	—	4,8	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,7	0,1	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34	60	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—	0,9	—	—	—	—	
95,1	3,3	87,0	13,0	98,8	0,7	14	39,8	—	91,5	—	—	—	—	—	
—	1,6	—	—	—	—	72	59,8	—	—	1,9	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	0,9	—	—	—	—	
95,1	4,9	87,0	13,0	98,8	1,2	100	99,6	0,4	91,5	8,5	99,5	0,5	40	60	
0,99	0,92	1,04	0,77	1,17	1,01	.	1,01	0,82	1,15	0,79	.	.	2,68	1,91	
1,18	2,37	0,49	0,91	0,61	0,99	.	2,46	2,17	1,69	1,65	2,23	2,40	2,00	3,66	
—	2,01	—	1,86	—	1,62	—	—	0,88	—	0,98	—	1,08	—	1,83	

II. táblázat. Finomított nádcukor-kristályok.

			13.	14.	15.	16.		17.
			Fin. kr.	Fin. kr.	Fin. kr.	Labor.-ból fin. kr.		Kandisz
			egyszerű	egyszerű	egyszerű	egyszerű	iker I. t.	egyszerű
A kristályalakok	helyi gyakorisága (L)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>p</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>p'</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>d</i>	100	100	100	100	100	80
		<i>r</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>q</i>	35	25	17	47	—	100
		<i>q'</i>	—	—	—	—	—	20
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	100
	kombinációs gyakorisága (P)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>p</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>p'</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>d</i>	100	100	100	100	100	67
		<i>r</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>q</i>	50	50	50	50	—	100
		<i>q'</i>	—	—	—	—	—	33
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	100
	Goldschmidt-féle nagysági száma (G)	<i>a</i>	100	100	100	100	100	100
		<i>c</i>	67	67	100	67	33	87
		<i>p</i>	67	67	67	33	17	80
		<i>p'</i>	67	67	67	33	33	80
		<i>d</i>	67	67	50	67	67	27
		<i>r</i>	33	67	67	33	33	47
		<i>q</i>	6	4	3	8	—	50
		<i>q'</i>	—	—	—	—	—	3
		<i>o</i>	—	—	—	—	—	23
Kombinációk helyi gyakorisága (Lk)	<i>acpp'dr</i>	65	75	83	46,6	12,0	—	
	<i>acpp'drq</i>	35	25	17	41,4	—	—	
	<i>acpp'rqq</i>	—	—	—	—	—	20	
	<i>acpp'drqq</i>	—	—	—	—	—	60	
	<i>acpp'drqq'o</i>	—	—	—	—	—	20	
Egyszerűek és ikrek gyakorisága . . .			100	100	100	88,0	12,0	100
Karesusági hányados π Viszonylagos súly μ''						0,64	0,66 1,33	

III. táblázat. A fontosabb egyszerű alakok lelőhelyi gyakoriságának és nagysági számának összehasonlítása nyers gyári répa- és nádcukornál.

Egyszerű alakok			Lelőhelyi gyakoriság (F)		Goldschmidt-féle nagysági szám (G)	
			répacukor	nádcukor	répacukor	nádcukor
I. véglap	(100)	<i>a</i>	100·0	92	98.8	89
III. véglap	(011)	<i>c</i>	99·8	100	45.2	73
bal félprizma	($\bar{1}10$)	<i>p</i>	100·0	92	84.6	75
jobb félprizma	(110)	<i>p'</i>	100·0	100	92.8	88
mellső ferde véglap	(101)	<i>d</i>	98·5	34	23.6	8
hátsó ferde véglap	($10\bar{1}$)	<i>r</i>	99·7	92	63.7	56
bal I. á. szfeneid	($0\bar{1}1$)	<i>q</i>	99·6	99	28.9	45
bal IV. á. szfeneid	($\bar{1}11$)	<i>o</i>	72·7	1	2.5	0.02

8. **Affinált nyerscukor, Jáva.** Az erősebben meszezett lébe széndioxidot vezettek (karbonatáció) s ezáltal nagyobb tisztulást értek el. A nyerscukor sziruprétegét a centrifugában fedéssel (affinálás) távolították el, amitől a szemek többé-kevésbé legömbölyödtek és lapjaik egyenetlenekké, gödrösökké váltak. A készítmény csupa egyszerű kristályból áll. A *d* gyakran fellép, bár alárendelten. A *c* és *r* egyenlő nagyságban alakult ki.

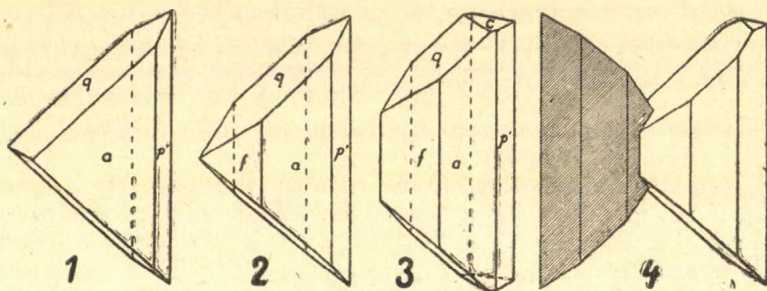
9. **Affinált nyerscukor, Jáva.** Szintén karbonatációs eljárással tisztított léből készült. Az egyszerű kristályok az I. véglap szerint vékony táblák, melyeken a *d* is gyakori. A készítményben néhány I. típusú ikerkristály is van, ezek gyakorisága (0,4%) és viszonylagos súlya (<1) arra mutat, hogy más főzetből keveredtek a készítménybe. Mindazonáltal érdekesek, mert a fentieknél még nem észlelt bal IV. állású szfenoid *o* ($\bar{1}11$) is fellép rajtuk. Az ikrek igen vékony táblák az I. véglap szerint és megnyúltak a b-tengely irányában ($\pi < 1$).

10. **Affinált nyerscukor, Jáva.** A meszezett lé további tisztítása nem széndioxiddal, hanem kéndioxiddal történt (szulfítáció.) A kristályok vékony táblák, még pedig az egyszerűek magasak, az ikrek kiszélesedtek. Az egyszerű kristályokon kizárólag a már megszokott kombináció van jelen. Ezzel együtt jár a *d* teljes hiánya; a *c* és *r* ismét egyformán fejlődött ki. Az ikreknél feltűnik az alacsony karcúsági hányados, továbbá a ritka *d* és *o* megjelenése. A *d* forma itt rendszerint csak egy lappal jelenik meg, ezért oly alacsony a Goldschmidt-féle nagysági száma.

11. **Kristályok invertcukordús léből, Jáva.** Közepes szemnagyságú készítmény, háromszögletes habitusú kristályokkal. A háromszög alakú kiképződés a cukornál igen ritka, az irodalomban csupán egy esetben említi Wulff (13). A szemek nagy része egyszerű kristály, sok csomó és rendkívül kevés I. típusú iker van közöttük.

Az egyszerű és ikerkristályokon ugyanazok az egyszerű alakok fordulnak elő, amelyek közül II. fajta bal félprizma *f* ($2\bar{1}0$) a

szaccharózkristályokon új. Igaz ugyan, hogy *Wulff* (12, 925—927) már említi, sőt rajzban is feltünteti, azonban a kristályosodási közép-pont és a növekedési sávok helyzetéből arra következtek, hogy fordítva állította fel a kristályokat. Ezt valószínűvé teszi az a körülmény, hogy *Wulff* saját szavai szerint (14) nem mért szögeket. Ő tehát az általa vizsgált kandiszkristályokon minden bizonnyal a *jobb* II. fajta félprizmát f' ($2\bar{1}0$) találta meg, (bár ezt sem bizonyította be szögméréssel), amelyet kandisz- és egyéb cukorkristályokon a szerző (6, 8, 9) is többször jól kifejlett lapokkal észlelt. Ennek a formának baloldali megjelenése tehát eszerint új jelenség a szaccharóz kristálytanában. Az f' ($2\bar{1}0$) lapjai igen rosszul fejlődtek, többnyire fénytelenek és egyenetlenek az affinálás és a bal pólust körülvevő számtalan kristálycsíra miatt. Ez okozza, hogy a szögmérés rendkívül nehéz és nagyon ingadozó értékeket ad. A forma biztosságát a sok kristályon való megjelenés adja meg és az a tény, hogy más félprizmalapok, amelyeknek görbültsége idézhetné elő ennek a formának téves megállapítását, a baloldalon egyáltalán nem lépnek fel. Őt kristály kilenc lapján mért szög középértéke elég jól egyezik a számítással:



$$\begin{aligned} (2\bar{1}0) : (100) f : a & 31^\circ 15' \text{ (mérés)}, 31^\circ 23' \text{ (számítás)}, \\ & \text{,,} : (110) \text{,,} : p' 81 \ 54 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 81 \ 51 \quad \text{,,} \end{aligned}$$

Minthogy a bal II. fajta félprizma f' ($2\bar{1}0$) lapjai e készítménynek összes kristályain fellépnek, biztosan meghatározott formának tekinthető.

Az a és p' jobban fejlett, de szintén egyenetlen lapokkal szerepel. A q lapjai erősen görbültek, rovátkoltak és gyengefényűek; ez az alak többnyire annyira uralkodik, hogy lapjai összeérnek és elnyomják az f lapjait. Ilyenkor a habitust csak három egyszerű alap, afp' határozza meg (1. rajz) és ez egyike ama kevés, elméletileg lehetséges esetnek, amikor három egyszerű alak alkot zárt kombinációt a monoklin szfenoidos osztályban. Itt azonban mindig jelen van, bár alárendelten, f is (2. rajz). A c némely kristályon szintén megjelenik, de többnyire csak egy lappal (3. rajz). Olykor az f erősebben fejlődik, illetőleg q kevésbé uralkodik és ekkor a kristály a q lapok görbültsége miatt félkör alakúnak látszik.

A csekély számban előforduló ikerkristályon (4. rajz) ugyanaz a kombináció lép fel, mint az egyszerűeken. Az első tipushoz tartoznak

és jellegzetes X-alakjuk van. Érdekes jelenség — de a háromszögletes alakkal indokolható —, hogy az ikreket alkotó egyének eredeti kifejlődési viszonyaikat (pl. karcúsági hányados) megtartják, mindössze nagyságuk valamivel kisebb. Ezek az ikrek igazolják *Holzner* (2) szabályát, amely szerint az ikerösszenövés mindig azon a póluson következik be, amely pólussal az egyszerű kristályok felnőnek. A felnövést a lebegő állapotban fejlődő kristályoknál nem tanulmányozhatjuk, ellenben valószínű módjára ad felvilágosítást a csomók szerkezete. Itt a csomók mind a bal pólusból mint középpontból indulnak ki és alkotnak legyezőalakú vagy sugaras halmazokat.

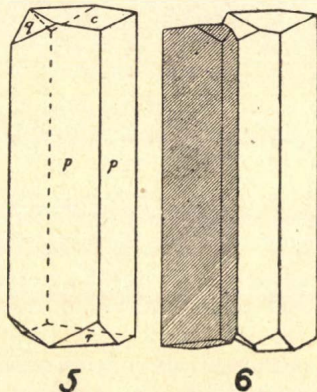
A *Wulff*-féle háromszögletes kristályokkal összehasonlítva, a következő különbségeket találjuk: *Wulff* kristályain a bal fél prizma p ($1\bar{1}0$) lép fel, a jávai kristályokon észlelt f ($2\bar{1}0$) helyén. Az ikrek *Wulff*-nál III. típusúak, itt az I. tipushoz tartoznak; ezzel összefüggésben *Wulff* ikerkristályai hatszögletű táblák, míg a jávaiak X-alakúak s ezáltal egészen új megjelenésű habitust képviselnek a cukorkristályok között.

Ez a kristálycukor a jávai intézet közlése szerint invertcukorban dús léből származik. Ha tekintetbe vesszük, hogy besűrített nádlevekben 1—2%, szirupokban pedig 5—15% invertcukor szokott lenni, anélkül, hogy ilyen kristályok képződnének, fel kell tételeznünk, hogy ennél is nagyobb invertcukormennyiség lehetett jelen. A kristályok színe kizárja, hogy utótermékre gondoljunk; ez esetben rendes körülmények között is 15—40% invertcukor lehetséges az anyalúgban (= melasz). Ezzel szemben valószínű, hogy a *Wulff*-féle háromszögletes cukor is rendkívüli invertcukortartalommal bíró szirupból, ill. utótermék-töltőanyagból származik és az ikrek III. típusát a többi, répából származó nencukoranyag okozta.

12. Nyerscukor, Egyiptom, sajátságos kristályalakkal, melyet bizonyos, a nádlében levő szerves vegyületek idéztek elő (ezekről bővebben, sajnos, nem sikerült megtudnom). A kristályok a c -tengely irányában erősen megnyúlt oszlopok; az oszlopocskák nagyobb része I. típus szerinti iker (6. rajz), s ezek mindegyikének kombinációja $cpp'rq$. Ez eddig az egyedüli szaccharóz-kombináció, melyen az a hiányzik. Többnyire ezt a kombinációt mutatják az egyszerű kristályok is (5. rajz), de némelyiken q elmarad. Az egyszerű kristályok karcúsági hányadosa rendkívül nagy. Minthogy az ikrek egyéneinek kifejlődése ugyanolyan, mint az egyszerűké, azért az ikrek karcúsága jelentékenyen kisebb. A viszonylagos súly ugyanezen okból közel áll 2-höz. Ennek a készítménynek sajátságos habitusa visszatükröződik az egyszerű alakok gyakorisági és nagysági számaiban.

Finomítói készítmények. (II. táblázat.)

13. Finomított kristály, Jáva. Karbonatációs eljárással készített kristálycukor oldatából készült. Egyenletes nagyságú szemek, csupa



egyszerű kristály, szépen fejlett, sima lapokkal. A kristályok vastag táblák, melyeken a , c és d formák uralkodnak; d ritkábban lép fel és mindig csak egy lappal, ezért nagysági száma alacsony.

14. Finomított kristály, Jáva. Karbonatációs kristálycukornak aktív szénrel szintelenített oldatából főzték. Csupa egyszerű kristály, melyeknek kombinációja ugyanaz, mint az előbbi készítményé. Itt is csak egy lappal lép fel a q ; az r alárendeltebb szerepéből előlép és c -vel egyensúlyban fejlődött ki.

15. Finomított kristály, Jáva. Az előbbiekhöz hasonló eljárás szerint készült; a szemek kopottak, felületük egyenetlen és fénytelen. Csupa egyszerű, táblás kristály, melyeken q ritka és csak egy lappal lép fel; d kissé alárendeltebb szerepet visz.

16. Finomított kristály, laboratóriumból. Kísérleti vákuumban főzött, nagyszemű készítmény. Az egyszerű szemek morfológiailag teljesen azonosak a 13. alattiakkal, csupán széles tábláik vékonyabbak. Az I. típusú ikrek is igen vékony lemezek, alakjuk ugyanolyan széles és fejlettségük is alig valamivel nagyobb, amint ezt a karcúsági hányados és viszonylagos súly mutatja. A d , mint finomított készítményeken általában, aránylag erősen fejlett.

17. Kandisz, laboratóriumból. Finomított nádcukorléből készült a jávai cukorintézetben. Öt darab teljesen szintelen, átlátszó kristály, a b -tengely irányában kissé megnyúlt vastag táblák. Méreteik: 51—69 mm szélesség, 27—45 mm magasság, 20—34 mm vastagság; az ezekből számított karcúsági hányadosok 0,706, 0,584, 0,652 és 0,604. A bennük látható zsinég helyzetéből kitűnik, hogy a növekedési sebesség, mint rendszeren, a jobb pólus irányában nagyobb, mint a bal pólus irányában és úgy aránylik egymáshoz, mint 1,57 illetőleg 1,72, 1,32 az 1-hez. Ennek ellenében a kristály *bal* végében látni anyalúgzárványoktól eredő növekedési sávokat, míg a jobb végek belseje többnyire teljesen tiszta.

A lassú kristályosodás alkalmat ad ritkább egyszerű alakok kifejlődésére, ezért a kandisz mindig egyszerű alakokban gazdagabb kombinációkat képez. A vizsgált öt kristályon a ritka o és a még ritkább q (011) is látható. A többi egyszerű alak nagysági száma nagyobb, mint a gyorsan növesztett kristálynál, mert jól fejlett lapokkal lépnek fel.

Morfológiai összehasonlítás.

Nyersgyári készítményeken a növényből a lébe kerülő nem-cukoranyagoknak befolyása érvényesül a kombinációk kialakulására. Hogy az egyes hatások mely vegyületeknek tulajdonítandók, ma még nem tudjuk. Az tény, hogy a répalében levő amidokkal és aminosavakkal szemben a nádlé főleg invertcukrot, valamint sok borostyánkő-, aconit- és almasavat tartalmaz. Minthogy ezenkívül a nád összetétele erősen ingadozik a fajta, talaj, időjárás, éghajlat stb. szerint, azért a kristályok alakján nagyobb változatosságot találhatunk.

Néhány rendkívüli esettől eltekintve, a következő általános képet nyerhetjük a nádléből származó cukorkristályokról. A prizma-zónát bezáró III. véglap c (001) valamint a mellső és hátsó ferde véglapok d (101) és r ($10\bar{1}$) közül az első emelkedik ki, mint uralkodó

forma. Amikor r erősebben fejlődik ki, egyensúlyban van c -vel, máskor azonban alárendeltebb szerep jut neki. Ezzel ellentétben répalevekből származó kristályokon mindig r az uralkodó, sőt olykor kizárólagos forma a prizmazónát bezáró lapok között. A mellső ferde véglap d (101) legtöbbször fel sem lép, de ha igen, akkor is nagyon keskeny lapokkal.

Mindezeket a viszonyokat legjobban a III. táblázat világítja meg, mely a fontosabb egyszerű alakok legjellemzőbb statisztikai adatait tünteti fel, szembeállítva a nádcukorkristályokat a répacukorkristályokkal. A nyers nádcukorkristályokat a fenti 12 készítmény képviseli; a répacukorkristályokat a következők: a *Wulff* által leírt ill. lerajzolt 4 kristály (12, 13), a szerzőtől 6 kristálycukorfőzet 1930-ból (7, $a-\zeta$) és 47 további kristálycukor 1931–34 évekből (11), végül zöldszirupvezetékben keletkezett kristályok (10, 124).

A lelőhelyi gyakorisági szám csupán arról ad felvilágosítást, hogy minden lelőhelyen (itt: termékben vagy főzetben) előfordul-e valamely egyszerű alak, de arról nem, hogy egy gyakran fellépő kristályalak uralkodóan vagy alárendelten fejlődik-e ki, illetőleg az egyes lelőhelyek minden kristályán előfordul-e, avagy csak szórva-nyosan. Ettől eltekintve azonban mégis jellemző az egyszerű alakok elterjedtségére és fontosságára, ha nem is mutat feltűnő különbségeket a répa- és nádcukor között.

Annál többet mond a *Goldschmidt*-féle nagysági szám, amely találóan világítja meg a kifejlődés és megjelenés viszonyait. Az I. véglap a (100) a nádcukornál kissé veszt vezetőszeréből, viszont a III. véglap c (001) fontosságban nyer. A félprizmák szerepe nem sokat változik; a bal félprizmánál p ($1\bar{1}0$) mutatkozó csökkenést a helyette megjelenő f ($2\bar{1}0$) félprizma ellensúlyozza. Erősen csökken a ferde véglapok jelentősége, amennyiben r ($10\bar{1}$) megszűnik habitusmeghatározó forma lenni, d (101) pedig fontosságban még messzibb hátra szorul. A bal I. állású szfenoid q ($0\bar{1}1$) jobban előtérbe lép, míg a bal IV. á. szfenoid o ($1\bar{1}1$) majdnem teljesen eltűnik.

Az alakok fontossága tehát különbözőképpen változik és ezen az alapon két csoportra oszthatók. Az egyik csoportba tartoznak azok, amelyeknek nagysági száma répacukornál nagyobb, nádcukornál kisebb, ezek az *app'dro* formák; a másik csoportot képezik azok, melyek répacukornál alárendeltebbek, de nádcukornál uralkodók, ilyenek a c és q formák. E két csoport két kiképződési típust is képvisel. Egyik típust mint végletet, *apr* formákkal mint vezető alakokkal *Schaaf* (4, 6–9. rajz) és *Wulff* (13, 10. rajz) által ismertetett, valamint a szerző által leírt (7, 1–2. rajz) kristályok képviselik. A másik kifejlődési irányzatot a fentiek közül egyrészt a 11., másrészt a 12. számú kristálykészítmények mutatják be.

Az ikrek száma az összes készítményekben 0 és 60% között váltakozik. Jellemző, hogy a b - ill. c -tengely irányában való erősebb kifejlődés a répacukornál ellentétes irányzatot mutat, amennyiben a nádból származó ikrek táblái inkább szélesesek ($\pi < 1$), viszont répalevekből képződött ikrek inkább magasak, sőt túalakúak ($\pi > 1$). A nádcukor-ikrekre tehát nem érvényes *Wulff* (12, 930) szabálya, mely szerint magas ikrek zömök egyszerűekkel, széles ikrek pedig széles

egyszerűekkel lépnek fel. Ez a szabály tulajdonképpen a karcusági hányadosok párhuzamos haladását kívánja, amit tapasztalataink egyáltalán nem igazolnak:

	répacukor	nádcukor
egyszerű kristályoknál	$\pi = 0,6-0,8$	0,8-2,7
ikerkristályoknál	1,0-4,0	0,7-1,9

Ezek a határértékek eléggé mutatják, hogy míg a répánál az ikrek inkább a *c* tengely irányában fejlődnek („hosszúkásak“), nádnál ellenkezőleg a *b* tengely irányában növekednek erősebben („szélesek“). Egyébként *Wulff* szabálya pusztán répából származó ikrek között sem érvényes, amint azt szerző nemrég egy statisztikai tanulmányban (11) kimutatta.

Az ikrek nagyságbeli kifejlődésének mértéke, a viszonylagos súly, répacukornál rendszerint 2-nél nagyobb, nádcukornál többnyire sokkal alacsonyabb, sőt két esetben egynél is kisebb volt. Ez arra vall, hogy az ikreket alkotó egyének növekedési sebessége nádcukornál általában kisebb, mint az egyszerű egyéneké.

Finomított levekből származó kristályoknál a nemcukoranyagok befolyása igen csekély, azért ezeknél nagyfokú hasonlatosságot találunk a finomított répacukorkristályokhoz. Eltérés csak a *q* szfenoidnál tapasztalható, amely répacukorfinomítványokban mindkét lapjával fellép, míg a fent leírt nádcukorfinomítványokban többnyire csak egy lappal jelenik meg.

Irodalom.

- ¹ *Goldschmidt*, Über Grösse u. Häufigkeit d. Flächenarten. Beitr. z. Krist. 1923, II.
- ² *Holzner*, Z. f. Krist. 65 (1927) 178.
- ³ *Parker*, Fortschr. d. Min., Krist. etc. 14 (1936) 86-87, 106-112.
- ⁴ *Phelps*, Internat. Soc. Cane. Sugar Techn. IV-th Congress San Juan 1932, Bull. No. 104.
- ⁵ *Schaaf*, Z. Rübenzuckerind. Deutsch. R. 33 (1883) 699.
- ⁶ *Vavrinecz*, Magy. chem. f. 31 (1925) 33-36.
- ⁷ „ u. o. 37 (1931) 145-157.
- ⁸ „ u. o. 37 (1931) 204.
- ⁹ „ u. o. 39 (1933) 42-48.
- ¹⁰ „ u. o. 42 (1936) 124-138.
- ¹¹ „ Die Deutsche Zuckerind. 62 (1937)
- ¹² *Wulff*, Z. Rübenzuckerind. Deutsch. R. 37 (1887) 917-947.
- ¹³ „ u. o. 38 (1888) 1076.
- ¹⁴ „ Z. Krist. 14 (1888) 561.

Kristallographische Untersuchung der Saccharose, VII. Kristalle aus Zuckerrohr.

Von aus Zuckerrohr hergestellten Saccharosekristallen gibt es bisher noch keine morphologischen Untersuchungen. Deshalb wurden Rohrzuckermuster aus Demerara, Trinidad, Jamaica, Cuba, Australien, Java und Aegypten, ferner einige Rohrzuckerraffinaden und Kandis kristallmorphologisch untersucht. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Rohrzucker von den Rübenzuckern durch das Zurücktreten der schiefen Pinakoide *r* ($10\bar{1}$) und *d* (101) und Vorherrschen des III. Pinakoids *c* (001). Kristalle aus invertzuckerreichem Rohrsaft bilden dreieckige Tafeln, infolge starker Entwicklung des linken Sphenoids I. Stellung *q* ($0\bar{1}1$). In demselben Präparat finden sich auch einige Zwillinge von sehr charakteristischer X-Form. Der Zucker aus Aegypten bildet säulenförmige Kristalle, von denen das I. Pinakoid *a* (100), sonst eine der häufigsten und wichtigsten Grundformen,

völlig fehl. Der Vergleich der *Goldschmidtschen* Grössezahl ergibt, dass bei Rübenzuckerkrystallen die Grundformen *app'dro* die Hauptrolle spielen, bei Rohrkristallen dagegen *c* und *q* verherrschen. Die Raffinade- und Kandiskristalle zeigen keinen nennenswerteren Unterschied von den Rübenzuckerraffinaden.

G. Vavrincez.

Az Energia Világkonferencia.

II. Vegyész-mérnöki Kongresszus.

Érk. 1937. X. 18.

Az Energia Világkonferencia Nemzetközi Intéző Bizottságának Párisban, folyó évi június hó 29-én tartott ülésén a német kiküldöttek előterjesztették a Német Nemzeti Bizottság által Berlinben, 1940-ben — előreláthatólag június 20—27-e között — rendezendő II. Vegyész-mérnöki Kongresszus részletes programját. E kongresszus vezérgondolata az a szerves együttműködés lesz, amely egyfelől a korszerű vegyészeti nagyipar, másfelől a központosított energiaellátás között újabban kialakult. A berlini kongresszuson a beérkezett jelentéseket és dolgozatokat, megfelelő csoportosításban, több főelőadó fogja ismertetni és ezek jelentései szolgálnak majd a további vita kiindulási pontjául. Ettől függetlenül 7—8 nemzetközileg elismert kiváló szakferfiú különálló előadásokat fog tartani a vegyészeti ipar időszerű fontos kérdéseiről.

A kongresszussal kapcsolatban a Német Nemzeti Bizottság két tanulmányút rendezését vette tervbe, amelyek egyike a Ruhr-vidéki acél- és kohóipar tanulmányozását, másika a közép-németországi vegyi művek — ezek között elsősorban a Leunawerke — megtekintését célozza. Mindkét tanulmányút végcélja Frankfurt a/M. városa lesz, ahol ugyanakkor e célra rendezendő vegyészeti kiállítás keretében fogják a konferencia záróülését megtartani.

A német Nemzeti Bizottság a berlini kongresszus részletes programját ez év végéig fogja kidolgozni és abban az Energia Világkonferencia Nemzetközi Intéző Bizottsága, az 1938. év szeptember havában Bécsben tartandó részkonferencia alkalmával fog állást foglalni.

Az Energia Világkonferencia Vegyész-mérnöki Kongresszusának Beszámolója.

(Transactions of the Chemical Engineering Congress of the World Prover, Conference, London: Percy Lund Humphries and Co. Ltd. 1937. 5. k.)

Érk. 1937. IX. 23.

Az Energia Világkonferencia 1936. júniusában Londonban megtartott vegyész-mérnöki kongresszusa első a maga nemében s bizonyosságot tesz a vegyész-mérnöki tudomány magas fejlettségéről és nagy közgazdasági, valamint kulturális jelentőségéről. A Beszámoló 5 kötetben tartalmazza a kongresszusra benyújtott dolgozatokat, az elhangzott felszólalásokat, valamint a megnyitó és záró ülések leírását.

Az I. kötet anyaga a rozsdamentes vas és acélok, a gummi, a kő és az egyéb vegyi telepek építésére használt anyagok és fémek technológiáját öleli fel.

A II. kötet az anyagok szétválasztását, aprítását, keverését, elektrolízisét tartalmazza.

A III. kötet a destruktív desztillációról, a hulladékanyagok kezeléséről és elhelyezéséről, a kenésről, a nagy nyomású reakciókról, a nagy vákuumról és a hőcserélésről szól.

A IV. kötet a vegyész-mérnök-képzést, az adminisztrációt, az üzembiztonságot, a jóléti intézményeket, a kénsav és foszforsavmütrágyát és az általános szempontokat pld. optikai módszereket, nyersanyagok feltárását, ipari kutatást stb. tárgyalja.

Az V. kötet részletes tárgymutatót tartalmaz.

A legtöbb értekezés angolnyelvű, a többi német- és francianyelvű, mind-egyik háromnyelvű összefoglalással ellátva.

A Beszámoló ára kötve 12 angol font; az egyes köteteké 3 angol font. Részletes ismertetés és az egész mű beszerezhető Kilián Frigyes Utóda, Budapest, IV., Harisbazar 2. könyvkereskedés útján.

Könyvismertetés.

J. A. Hedwall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, J. A. Barth, Leipzig 1937,
234 o. 50 ábra, fűzve 18, kötve 192 Rm.

A tárgykört több évtizede kiváló eredménnyel művelő szakember első ízben kísérli meg a szilárd testek reakcióképességére vonatkozó gazdag kísérleti anyag összefoglalását. A kritikai feldolgozás nehéz munkáját a tapasztalt kutató éleslátásával oldja meg. Az első részben 58 oldalon szilárd testek kristályszerkezetével, azok energiaállapotaival foglalkozik. Röviden, könnyen érthetően összegezve mindazt, amit kezdőnek a későbbiek megértéséhez tudnia kell. Az irodalmi utalások viszont lehetővé teszik a tárgykörben elmélyülni óhajtó olvasó számára a részletkérdések tanulmányozását. A második részben 126 oldalon lehetőleg időrendben a szilárd testek reakcióképességére vonatkozó fontosabb kísérleti anyagot foglalja össze. Megadja a szilárd testek között lejátszódó kémiai átalakulások főbb típusait, azok törvényszerűségeit a legmodernebb elméletek alapján ismerteti. Különös gondot fordít azoknak a kísérleti vizsgálatoknak az ismertetésére, amelyek a szilárd testek kémiájára vonatkozó ismereteink kialakulásánál szerepet játszottak. Végül rámutat a vizsgálatok elméleti és gyakorlati jelentőségére. A részletkérdések után kutató olvasó munkáját megkönnyíti a napjainkig terjedő gazdag irodalmi felsorolás. A harmadik részben a legújabb elméletek megvilágításában a technikai szempontból is fontos, a szilárd testek között, illetőleg azok jelenlétében lejátszódó kémiai folyamatokat tárgyalja. Az elmondottak alapján az ismertetett alapvető és hézagpótló munka azoknak, akik a szilárd testek reakcióképessége felől tájékozódni akarnak, illetőleg az ilyen irányú kísérleti vizsgálatokhoz a szükséges alapismereteket el akarják sajátítani, a legmelegebben ajánlható.

Kiss Árpád.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1937. évi október hó 26-án és november hó 30-án tartott 292. és 293. üléséről

292. ülés. *Zemplén Géza* elnök üdvözölte az első őszi ülésen megjelent szakosztályi tagokat és felkérte *Mauthner Nándort* „A homo o. veratrumaldehyd szintézise és az o. veratrumaldehyd egy új előállítási módja” valamint „A chinacetophenonmonomethyléter előállítása” c. előadásainak megtartására. *Buzágh Aladár* és *Goll György* hozzászólása után *Urmánczy Antal* „A vízbontó fémek oldássebessége vízben” c. előadásában számolt be munkásságáról. *Goll György* és *Buzágh Aladár* hozzászólása és az előadó válasza után az ülés véget ért.

293. ülés. *Zemplén Géza* elnök megnyitotta az ülést és felkérte *Csűrös Zoltánt* előadására. Az előadó „Selyemmel végzett vizsgálatok” c. előadásában *Scheiber Gáborral* közösen végzett munkájáról számolt be. *Hoffmann Sándor* kért ezután néhány felvilágosítást az előadótól, majd *Zemplén Géza* tette szóvá azt a feltűnő különbséget, mely az irodalmi adatok és a szerzők vizsgálatai között mutatkozik. Kijelentette, hogy a glutaminsav-tartalomban észlelt eltérések oly feltűnők, hogy ezzel a témával legközelebb foglalkozni kíván és ezt fenntartja magának. *Urmánczy Antal* „Fémek korróziójának mechanizmusa” c. előadásában a fémek oldássebességére vonatkozó elméletét ismertette. *Buzágh Aladár*, *Schay Géza* és *Lányi Béla* hozzászólása és az előadó válaszai után *Plank Jenő* egy gázharangos készüléket és ezzel előadási kísérletet mutatott be, rámutatván arra, hogy e készülék egyéb előadási kísérletek bemutatására is alkalmas. Ezzel az ülés véget ért.

Helyreigazítás.

A jelen évfolyam 123. lapján $\frac{1}{\delta} = a + (N - n)^2$ egyenlet helyesen $\frac{1}{\delta} = a + b(N - n)^2$ és a 124. lapon $b = a + b(N - n)^2$ egyenlet helyesen $\frac{1}{\delta} = a + b(N - n)^2$.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv év egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés 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, nemkülönbön 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 a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1961 MAJ - 2

1971 AUG 7

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ÉSZTERGOM.