

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR
'SIGMOND ELEK VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLIV. ÉVFOLYAM 1938.

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

1938

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
FELELŐS VEZETŐ: PHILIPP JÓZSEF.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLVI. évfolyam 1938.

TARTALOM.

	Oldal
Ajtai Miklós: lásd Szabellédy László.	
Bruckner Győző és Krámlí András: α -Aryl- β -amino és β -hidroxilaminopropanolok új szintézise	1
— Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Aminopropanolen	12
Csokán Pál: lásd Fodor Gábor.	
Erdős József: Hűtős lepárolólombik kis anyagmennyiségekhez	36
Fodor Gábor és Varga Éva: Az isochinolingyűrű zárodásának mechanizmusáról	65
— Über den Ringschlussmechanismus von Isochinolinderivaten	70
Fodor Gábor és Csokán Pál: Oxi-hidroxilaminek és aldehidek kondenzációjáról	150
— Über die Kondensation von Oxy-Hydroxylaminen mit Oxyaldehyden	156
Gärtner Károly: Dohányminősítés kémiai összetétel alapján	47
— Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung	59
Gedeon Tihamér: Bauxitcement elbomlása vízben	29
— Decomposition of Bauxitcement in Water	35
Goll György: Indikátorok színváltozásáról	92
— Über die Farbenveränderung von Indikatoren	99
Jelentés a szakosztály üléseiről	60, 155, 183
Kiss Árpád: Ionreakciók kémiai kinetikája	13
— Chemische Kinetik der Ionreaktionen	21
Könyvismertetés	60, 182
Kőszegi Dénes: Tércfogatos sav és alkálilúg egyidejű beállítására alapanyag használata nélkül	61
— Über die gleichzeitige Einstellung massanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Urtriersubstanz	65
Krámlí András: lásd Bruckner Győző.	
Madis Valdemár: lásd Szabellédy László.	
Mauthner Nándor: A homo o. veratrumaldehyd szintézise és az o. veratrumaldehyd egy új előállítási módja	37
— A chinacetophenonmonomethyléter előállítása	42
— A 4-methylpirogallolaldehyd egy új szintézise	165
— A glukochinacetophenonmonomethyléter szintézise	169
— Die Synthese des Homo o. Veratrumaldehyds und eine neue Darstellungsweise des o. Veratrumaldehyds...	41

	Oldal
Mauthner Nándor: Über die Darstellung des Chinaceto- phenomonomethylaethers	45
— Über eine neue Synthese des 4-Methylpyrogallolaldehyds	168
— Die Synthese des Glucochinacetophenonmonomethyl- aethers	170
Mérei Kálmán: A cinkhidroxid elektrolitikus előállításáról	105
— Über die elektrolytische Darstellung von Zinkhydroxyd	114
Müller Sándor: Hidroxilok epimerizálása a cukor csoportban	170
— Umwandlungen in der Zuckergruppe durch Epimeri- sierung	180
v. Nagy László: Mikroeljárás a dohányfüst lúgosságának meghatározására	71
— Mikroverfahren zur Bestimmung der Alkalität des Tabakrauches	74
Náray-Szabó István: Kristálykémia	114
Náray-Szabó István és Sasvári Kálmán: A hidrogén- auriklorid-tetrahydrát kristályformája és tércsoportja	157
— Kristallform und Raumgruppe des Aurichlorwasser- stoff-Tetrahydrats	159
Papp Szilárd: Keménység és szulfát gyors helyszíni meg- határozása kút- és talajvizekben	162
— Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes von Brunnen und Grundwässern	165
Plank Jenő: Előadási kísérletek	45
— Vorlesungsversuche	47
Polacsek Béla: lásd Semerano János.	
Sasvári Kálmán: lásd Náray-Szabó István.	
Semerano János és Polacsek Béla: A diacetil kimuta- tása és mennyiségi meghatározása polarográffal ...	75
— Ricerca e dosamento del diacetile per via polarografica	79
Szabó Zoltán: Gázreakciók kinetikai vizsgálata	184, 126
— Über die kinetischen Untersuchungen von Gasreaktion	150
Szebellédy László és Madis Valdemár: A rubrophen reduktometriás meghatározása titánokloriddal ...	80
— Über die reduktometrische Bestimmung des Rubro- phens mit Titanochlorid	84
Szebellédy László és Ajtai Miklós: Réz kimutatása ka- talízissal	99
— Nachweis des Kupfers durch Katalyse	104
Urmánczy Antal: Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén, IV.	21
— Új módszer folyadék viszkozitásának mérésére ...	180
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten, IV.	28
— Ein neues Viskosimeter	182
Varga Éva: lásd Fodor Gábor.	
Zemplén Géza	85
Zombory László: Ólom meghatározás ólomftalát alakjában	160
— Über gravimetrische Bleibestimmung in Form von n. Orthophtalat	161

4125 322 1938 404 28-VI-23
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

1938. JANUÁR—ÁPRILIS

XLIV. ÉVFOLYAM. 1—4. FÜZET

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

1938

TARTALOM.

	Oldal
<i>Bruckner Győző és Krámlí András</i> : α -Aryl- β -amino és β -hidroxilamino- propanolok új szintézise	1
— Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Aminopropanolen	12
<i>Kiss Árpád</i> : Iónreakciók kémiai kinetikája	13
— Chemische Kinetik der Ionreaktionen	21
<i>Urmánczy Antal</i> : Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén. IV.	21
— Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten. IV.	28
<i>Gedeon Tihamér</i> : Bauxitecement elbomlása vízben	29
— Decomposition of Bauxitecement in Water	35
<i>Erdős József</i> : Hűtős lepároló lombik kis anyagmennyiségekhez	36
<i>Mauthner Nándor</i> : A homo o. veratrumaldehyd szintézise és az o. veratrum- aldehyd egy új előállítási módja	37
— Die Synthese des Homo o. veratrumaldehyds und eine neue Darstellungsweise des o. Veratrumaldehyds	41
— A chinacetophenonmonomethyléter előállítása	42
— Über die Darstellung des Chinacetophenonmonomethyläthers	45
<i>Plank Jenő</i> : Előadási kísérletek	45
— Vorlesungsversuche	47
<i>Gärtner Károly</i> : Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján	47
— Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung	59
Könyvismertetés	60
Jelentés a szakosztály 294., 295. és 296. üléseiről	60

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIV. KÖTET.

1938. JANUÁR—ÁPRILIS

1—4. FÜZET.

α -Aryl- β -amino és β -hidroxilamino-propanolok új szintézise.*

Új adatok a megfordítható acylvándorláshoz.

II. Közlemény.

Ifj. Bruckner Győző és Krámlí András-tól.

Érk. 1937. IX. 4.

Egy előbbi dolgozatunkban¹ ismertettük eljárásunkat, melynek segítségével a methyl-isoegenol, isoegenol-acetat és isosafrol α -arylezett- β -hidroxilamino- és β -amino-propanolokká alakíthatók át. Mivel a hidroxilamino-származékokat ephedrintípusú vegyületek szintézisének igen alkalmas kiindulási anyagokként tudtuk felhasználni,² az aminoszármazékokból pedig spasmolytikus hatású isochinolinbázisokat tudtunk kinyerni,³ célszerűnek tartottuk kísérleteinket az olcsó anetholra és bizonyos vonatkozásban az asaronra is kiterjeszteni. Törekvésünknek kiindulópontja nemcsak ez a gyakorlati szempont volt. Már előző közleményünkben u. i. rámutattunk arra, hogy az acetylezett hydroxilamino- és amino-származékokon olyan megfordítható acylvándorlás figyelhető meg, amely elméleti szempontból figyelemreméltó. Az acylvándorlási mechanizmus végleges tisztázásához szükséges kísérleti anyag kibővítése is szemünk előtt lebegett újabb kísérleteink elvégzésénél. Amint későbbben látni fogjuk, az asaron- ψ -nitrosit u. n. acetylező elbontása még egyéb elméleti érdekességgel is bír.

Mindenekelőtt az anethollal végzett vizsgálatainkról számolunk be röviden. A propenylláncú fenoléterek ψ -nitrositjeinek előállítására vonatkozó eljárásunkat az anetolra is alkalmaztuk és azt találtuk, hogy ezzel az eljárással lényegesen jobb eredménnyel és tisztábban nyerjük az anethol- ψ -nitrositet (I.), mint ahogyan a régebbi eljárásokkal nyerhető. Hogy egyébként a kitermelés feltűnően gyengébb, mint más analog fenoléter-származékoknál, az annak a körülménynek tulajdonítható, hogy nitrózus gázok hatására az anetholból nem pusztán nitrosit keletkezik, hanem számottevő mennyiségben egy éterben

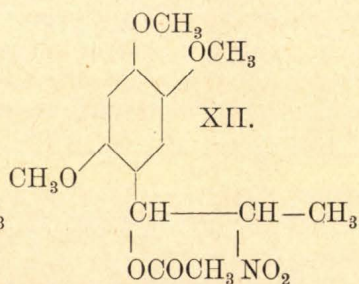
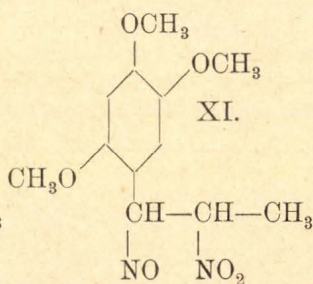
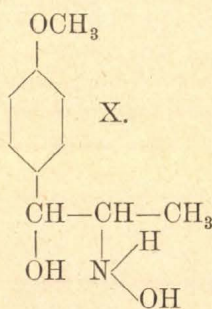
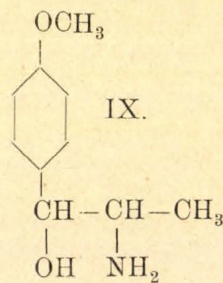
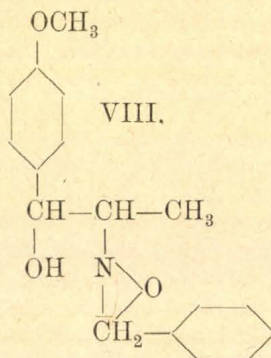
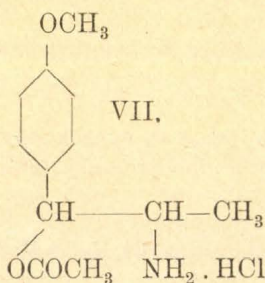
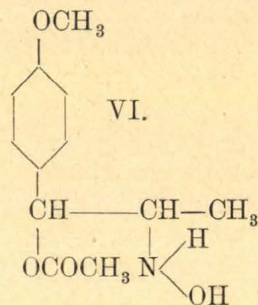
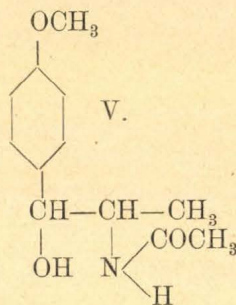
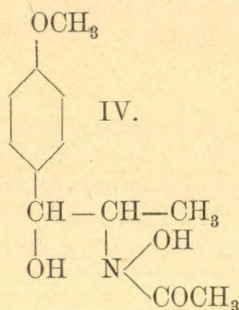
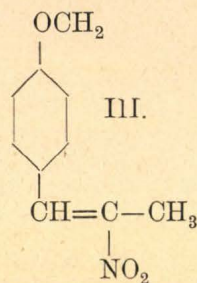
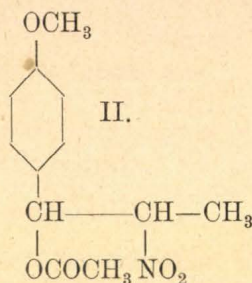
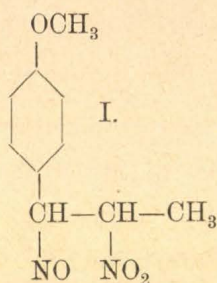
* Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészeti Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgató: Dr. Szent-Györgyi Albert.

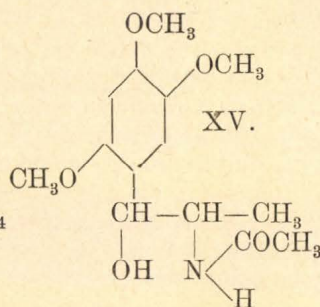
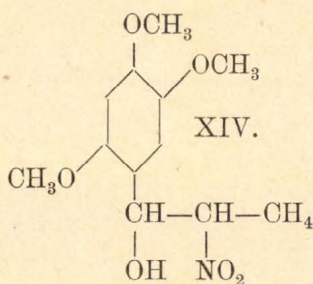
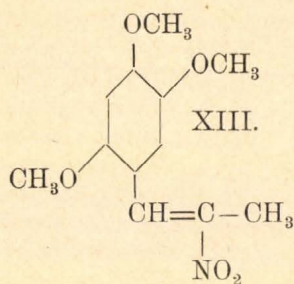
¹ Bruckner, Magyar Chemiai Folyóirat **42**, 1 (1936).

² Bruckner és Krámlí, Arch. d. Pharm. **273**, 372 (1935); Magyar Chemiai Folyóirat **42** (1936).

³ Bruckner és Krámlí, Journ. f. prakt. Chem. **145**, 291 (1936); Magyar Chemiai Folyóirat **43**, 23 (1937).

oldható termék is. Itt kívánjuk mindjárt megjegyezni, hogy az anethol- ψ -nitrositet acetontól bomlás nélkül tudtuk kristályosítani és ezáltal kifogástalanul szép kristályos termékhez jutottunk el.





Az anethol- ψ -nitrosit acetylező bontása ecetsavanhidrid és kevés foszforsav behatására minden nehézség nélkül végrehajtható volt és az α -(4-methoxy-phenyl)- β -nitro-propanol-acetat (II.) képződéséhez vezetett. Az így nyert termék halványsárga, nem kristályosítható olaj, amely vakuumban nem egészen bomlás nélkül desztillálható. Szerkezetét és acetyl-csoportjának laza kötését bizonyítja lúg hatására végbemenő átalakulása, amely β -nitro-anethol (III.) képződéséhez vezet.

A nitro-propanol-acetátot (II.) sikerült sósavas közegben elektrolyzises módszerrel redukálnunk, amikor az árammennyiségtől, a hőfoktól és a katód anyagától függően a nitro csoport vagy hidroxilamino-, vagy amino-csoporttá redukálódott. A nátriumacetáttal csökkentett aciditású, vagy szódával lúgosított katolitból a redukációs termékek N-acetylezett származékai (IV., V.) alakjában voltak elkülöníthetők, mivel a redukciónál elsődlegesen képződött O-acetátok (VI., VII.) azonnal a klórhidráttal való felszabadítás után O \rightarrow N-irányú önkéntes acylvándorlást szenvednek. Az O-acetátok klórhidráttal az N-acetyl-származékokból (IV., V.) már híg sósav hatására könnyen képződnek, mivel savanyú közegben N \rightarrow O-irányban folyik le az acylvándorlás. A klórhidrátok vizes oldatából szódaoldat hatására ismét az N-acetyl-származékok válnak ki.⁴ Mivel az IV.—VII. vegyületekhez hasonló vegyületek szerkezetbizonyításával már más helyen behatóan foglalkoztunk, felesleges erre a kérdésre újra kitérnünk. Erre vonatkozólag csak annyit kívánunk megjegyezni, hogy az acetyl csoport helyzete a vegyületek néhány könnyen észlelhető tulajdonsága (pl. sav- és lúgoldékonyság, redukálóképesség stb.) alapján könnyen megállapítható. Az acetyl csoport helyzetére jellemző tulajdonságokat a kísérleti részben az egyes vegyületek tulajdonságainál fogjuk megemlíteni.

Az anethol hidroxilamino-származékánál (VI.) az O \rightarrow N-irányú acetyl vándorlás nem pillanatnyi lefolyású. Ezt a tényt éppen olyan módon tudtuk igazolni, mint az előző dolgozatunkban közölt hasonló szerkezetű hidroxilamino-származékoknál: ha u. i. a VI. vegyület klórhidráttal vizes oldatában benzaldehidet emulgeálunk és az elegyet ezután szódával lúgosítjuk, akkor nem az N-acetyl-származék válik ki az oldatból, hanem a desacetylezett hidroxilaminobázis (X.)

⁴ Ez átalakulás mechanizmusát, szerkezetbizonyító értékét lásd: *Bruckner*, Journ. f. prakt. Chem. 138, 270 (1933).

benzylidennitronja (VIII). Nyilvánvaló tehát, hogy a heterogén rendszerben lefolyó kondenzációs reakció nagyobb sebességű, mint a homogén-rendszerben (oldat) lejátszódó $O \rightarrow N$ -irányú acetyl-vándorlás. Hogy az acetylsoport már a gyenge szódafelesleg hatására lehasad, az helyzetének megfelelő fellazított állapotának tulajdonítható. Ezt a könnyű desacetylezhetőséget számos más nitrontípusú vegyület képződésénél is megfigyelhettük és megállapítottuk, hogy egyrészt az arylgyök szubsztituensei, másrészt a nitrongyűrűhöz kapcsolt gyök lazítja fel az acetylgyök kötését. Hogy a VIII. nitron desacetylezett termék, azt egyébként a következő egyszerű kísérlet igazolja: ha a IV. vegyületet híg kénsavval melegítjük, az acetylsoport először $N \rightarrow O$ -irányú vándorlást szenved (VI.) majd lehasad; ha most az így nyert oldatot, amely a X. vegyület szulfátját tartalmazza, benzaldehyddel és szódaoldattal reakcióba vesszük ugyanaz a nitron keletkezik, amely az acylvándorlás felhasználásával a IV. vegyületből is képződik.

A megfelelő propanolamin (IX.) savanyú közegben vezetett elszappanosítással az N-acetyl-származékból (V.) könnyen volt nyerhető. Utóbbi vegyület ugyanis már aránylag igen enyhe savhatásra elszappanosodik, mivel az elsődlegesen, acylvándorlás folytán képződött O-acetat (VII.) nagyon laza kötésű acetylsoportot tartalmaz. A propanolamin klórhidrátját igen jó termeléssel nyertük.

Az asaron- ψ -nitrositjével (XI.) egyikünk már régebben foglalkozott⁵ és megállapította, hogy a vegyület acetylező bontása csak nagyon rossz termeléssel vezet az α -(2.4.5)-trimethoxy-phenil)- β -nitropropanol-acetáthoz (XII.). Ennek oka főleg abban keresendő, hogy az acetylező bontásnál többféle termékből álló kristálykeverék keletkezik, amelynek csak csekély hányadrészt alkotja a XII. származék. Éppen ez az utóbbi szempont vezetett bennünket arra, hogy az asaronnal a vizsgálatokat folytassuk. Az acetylező bontásnak reakciómechanizmusát ugyanis eddig nem ismertük s úgy véltük, hogy a több reakciótermék keletkezése esetén ezek szerkezetének felismerése a reakció mechanizmusára némileg majd következtetni enged. Emellett még arra is törekedtünk, hogy az acetylező bontás körülményeinek rendszeres változtatásával felkeressük a nitro-propanol származék (XII.) legjobb hozamú képződéséhez vezető módszert. Az asaron-pseudo-nitrosit (XI.) ecetsavanhidriddel kevés tömény kénsav jelenlétében végzett bontása olyan kristályos termékhez vezetett, amelyet a kísérleti részben leírt hosszadalmas frakcionált kristályosítással három különféle kristályos termékre tudtunk szétbontani. A kristályelegy két szintelen alkotórésze két izomér nitro-propanol származék volt. Mivel ez a vegyület két aszimmetrikus szénatomot tartalmaz, természetesen, hogy a két elkülönített termék a két antipodpárnak felel meg. Az előző közleményben a magasabban olvadó antipodpárt írtuk le; ha ezt az előbbi dolgozatban halványasárgának leírt kristályos anyagot sok benzinből még nagyon sokszor átkristályosítjuk, olvadáspontja 141° -ról 144° -ra emelkedik és teljesen szintelen lapocskák alakjában jelenik meg. A második antipodpár ugyancsak szintelen és 102° -on

⁵ Bruckner, Journ. f. prakt. Chem. 138, 268 (1933).

olvadó nagy prizmákat képez. Az utóbbi termék szerkezete ugyanúgy igazolható volt, mint a magasabb hőfokon olvadó antipodpáré. Hideg alkoholos kálilúg hatására ugyanis könnyen elszappanosodik és az oldat savanyításkor *β*-nitro-asaront (XIII.) szolgáltat, amelynek képződése a közbelsőleg képződött acetoxy-nitro-propanol (XIV.) nitrónsav formulája molekulánbelüli vízvesztésére vezethető vissza. Utóbbi feltevés helyességét igazolja az a tény, hogy a XII.-ből savanyú hidrolizissal *α*-(2,4,5-trimethoxy-phenil)-*β*-nitro-propanol (XIV.) nyerhető, amely alkoholos kálilúg, majd ezt követő savanyítás hatására szintén *β*-nitro-asaront szolgáltatott.

Az acetylező bontás reakciótermékeinek színes alkotórésze *β*-nitro-asaron (XIII), amely a töménységi viszonyoktól függően kétféle külső formában (bikromát-vörös vagy citromsárga) jelenhet meg.

Hogy az előbb ismertetett két szintelen reakciótermék izomér, az redukív átalakulásukból is kétséget kizáróan kitűnik, amennyiben egy és ugyanazt az aminoszármazékot szolgáltatják. A redukció sósavas jégecet és etilalkohol-oldatban elektrolizises úton valósítható meg. Ha a folyamat befejeztével a katolitet gyengén lúgosítjuk, az elsődlegesen képződött O-acetylezett származék (analog VII-el) O→N irányú acylvándorlást szenved és *α*-(2,4,5-trimethoxy-phenyl)-*β*-acetyl-amino-propanol (XV.) keletkezik. Mivel az XV. származékban két asszimétrikus származékot találunk, a kiindulási anyagként használt nitrovegyülettől függően két antipodpárnak kellene ismét keletkezni. Hogy ezzel szemben csak az egyik antipodpár keletkezik, az az egyik antipodpárnál bekövetkező szerkezeti változással magyarázható meg. Egyelőre még nyílt kérdés marad, hogy ez a szerkezeti változás a a redukciós behatásnak, vagy pedig az acetyl-vándorlásnak következménye-e? E kérdésre főleg azért nem tudtunk még választ adni, mivel az acetylezett származék (analog VII-el) előállítására, illetőleg elkülönítésére irányuló törekvésünk nem járt sikerrel. Hogy a katolít lúgosításánál O→N irányú acylvándorlás következett be az az elkülönített redukciós termék tulajdonságaiból világosan adódik. Így pl. az anyag híg sósavban nem oldódik jobban mint vízben, tehát nem mutat határozott bázisos jellemet. Ettől eltekintve számos, általunk talált analogia (anethol származékok, isoeugenol származékok, stb.) is az acylvándorlás bekövetkeztére enged biztosan következtetni. Az acylvándorlás tényét határozottan bizonyítani anyaghiány miatt nem tudtuk, de meg kell jegyeznünk, hogy egy kémcsőkísérletünk tanúsága szerint a redukciós termék foszforoxiklorid hatására savban oldható, lúggal ismét kicsapható anyaggá alakul át. Ezt a tulajdonságot, amint arra régebbi közleményeinkben¹ rámutattunk az *α*-aryl-*β*-N-acetyl-amino-propanolok mutatják, amelyek foszforoxiklorid hatására molekulánbelüli vízvezetéssel isochinolinbázisokká alakulnak át.

Annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy az asaron-pseudonitrosit acetylező elbontása nem volna-e egységes irányba terelhető, a reakciófeltételeket sokféle módon változtattuk. Tapasztalatunk szerint az előbbiekből említett három reakciótermék mindenkor képződik, azonban a két antipodpárnak a mennyiségi viszonya a behatás mikéntjétől függően valamelyest változik. Számos kísérlet közül röviden csak a következő acetylező elbontásokat említjük meg:

1. ecetsavanhidrid és cc. kénsav a) hűtés és b) enyhe melegítés közben; 2. ecetsavanhidrid és foszforsav; 3. ecetsav a) katalizátor nélkül és b) katalizátor (kénsav vagy foszforsav) jelenlétében. Az 1. és 3. behatás esetében valamivel több keletkezett a magasabban olvadó antipodpárból, míg a 2. behatás inkább az alacsonyabban olvadó antipodpár képződésének látszik kedvezni.

Látjuk tehát, hogy az asaron-pseudo-nitrosit acetylező elbontása lényegében véve ugyanolyan eredményhez vezet, mint a többi eddig vizsgált analog propenylláncú phenoléterek pseudo-nitrositjeinek hasonló átalakítása, azzal a különbséggel, hogy az asaronnál mind a két lehetséges antipodpár egymás mellett keletkezik, míg az analog phenolétereknél (iso-safrol, methyl-iso-eugenol, isoeugenol-acetát) igen jó termeléssel mindig csak az egyik antipodpárnak megfelelő nitroszarmazék keletkezik.

A térbeli elrendeződésnek és az acetylező bontás mechanizmusának felderítése további vizsgálataink tárgyát képezik.

Kísérleti rész.

Anethol-pseudo-nitrosit. (I.) 500 g frissen desztillált anetholt 2.5 l éterben oldunk, az oldatot 1200 g nátriumnitritből és 600 cm³ vízből készült elegyre rétegezzük, majd a rendszerhez — széndioxid állandó átáramoltatása közben — 20%-os kénsavat csepegtetünk. A műveletet olyan berendezésben kell végezni, amely a levegő kizárását, valamint a gázáram által elsodort éter visszafolyását lehetővé teszi. Amint a kékeszöld éteres oldat barna színbe csap át, a reakciót beszüntetjük. A legkedvezőbb nitrositermelés rendszerint 15 órán belül érhető el. A kivált kristályos terméket szűrjük, vízzel, alkohollal és éterrel mossuk, majd vakuumesiccatorban cc. kénsav felett szárítjuk. Ezzel az eljárással 240 g csaknem tökéletesen tiszta termék volt nyerhető, amely acetontól hófehér, selyemfényű tükben kristályosodott. Ha az acetonos oldat nagyon tömény és lassan hagyjuk lehűlni, a pseudo-nitrosit látszólag kétféle kristályalakban jelenik meg; a hosszú selyemfényű tük mellett nagy zömök prizmákat is észlelhetünk. A kétféle kristály vizes közegben való ülepitéssel egymástól tökéletesen elválasztható; kémiai tulajdonságaik és fizikai állandóik mindenben megegyeznek egymással. A termék a használatos szerves oldószerekben kékeszöld színnel (monomerizálódás) oldódik; lehűléskor az oldat elszíntelenedik. Olvp. 126°.⁶

5.338 mg anyag: 10.49 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

(C₁₀H₁₂O₄N₂)₂ Számított C : 53.55 H : 5.40 Talált C : 53.61 H : 5.53.

α -(4-methoxy-phenyl)- β -nitro-propanol-acetát (II.) 100 g nitrositból (I.) és 500 g ecetsavanhidridből készített szuszpenzióhoz részletekben 10 cm³ ecetsavanhidrid és 10 cm³ foszforsavból (fs. 1,85) készült elegyet adunk. A reakcióelegy magától 40—50 C^o-ra melegedik. Miután a nitrosit nitrozus gázok erős fejlődése közben csaknem teljesen feloldódott, az oldatot 4 l erősen kevert vízbe öntjük és a kavarást mindaddig folytatjuk, míg a felesleges ecetsavanhidrid telje-

⁶ V. ö. H. Wieland, Ann. Chem. 329, 262 (1903).

sen el nem bomlott. A reakciótermék halványsárga olaj alakjában válik ki, amely nem kristályosítható. Mennyisége 105 g. A további feldolgozáshoz az ily módon nyert nyerstermék elegendő tiszta, 3 mm-es vakuumban 195 C°-on átdestillálál ugyan, de eközben kis mértékben ecetsavra és β -nitro-anetholra (III.) bomlik; a destillált anyag elemzési adataiból kiolvasható ez a részleges elbomlás.

4.210 mg anyag: 8.95 mg CO₂, 2.18 mg H₂O.

C₁₂H₁₅O₅N Számított C: 56.61 H: 5.89 Talált C: 57,95 H: 5.80.

Ha a nitrovegyületet mindjárt redukálni akarjuk, elkülönítése teljesen felesleges. Ilyenkor az acetylező bontásnál nyert ecetsav-anhidrides oldatból következőképpen készítjük el az elektrolizikes redukciónál alkalmazandó katoditot: az oldatot csak annyi vízzel elegyítjük, amennyi az ecetsavanhidrid elbontásához éppen szükséges, majd a háromszoros mennyiségű alkohol hozzáadása után néhány óráig állni hagyjuk.

β -nitro-anethol (III). Az acetoxi-nitro vegyület 15.2 g-ját 20 cm³ 20%-os aethanolos kálilúgban oldjuk. A magától felmelegedett sárgászöld oldatból lehűlés után a β -nitro-anethol hosszú citromsárga tük alakjában válik ki. Kitermelés 11 g (88%). Elemzéshez a terméket methanolból többször átkristályosítjuk. Olvp. 48 C°. Más úton nyert termékkel⁷ olvadáspontdepressziót nem ad.

4.963 mg anyag: 11.36 mg CO₂, 2.47 mg H₂O.

C₁₀H₁₁O₃N Számított C: 62.14 H: 5.47 Talált C: 62.19 H: 5.58.

α -(4-methoxy-phenyl)- β -(N-acetyl-hidroxilamino)-propanol (IV.) 48 g anethol-nitrosit acetylező nitro-bontása után nyert 1 liternyi ecetsavas-alkoholos oldatot, amely az acetoxi-nitro vegyületet tartalmazza, 50 cm³ cc. sósav hozzáadása után elektrolizises redukciónak vetünk alá. A kísérleti berendezés és eljárás teljesen azonos a már más helyen leírttal.⁸ A katod anyaga kereskedésbeli ólom. Áramsűrűség 0,07 A/cm² katodfelület. Hőfok 30–40 C°. Árammennyiség 40 A-óra. Az elektrolites folyamat beszüntetése után a katoditot 25 g nátriumacetát telített vizes oldatával elegyítjük, majd vakuumban 40–50 C°-on 200 cm³-re pároljuk. Ha a párlási maradékot 400 cm³ vízzel elegyítjük, a hidroxilamino vegyület (IV.) részben olajosan, részben kristályosan kiválik. Az elegyet kloroformmal kirázzuk, a kivonatot nátrium-szulfáttal való szárítás után szirupsűrűségűre bepároljuk, majd 4-szeres mennyiségű benzollal elegyítjük. A hidroxilamino vegyület szintelen tük alakjában kiválik. Mennyisége 17 g. Az anyag a forró Fehling oldatot erőiesen redukálja. Híg lúgokban azonnal, híg ásványi savakban csak hosszabb állás után (acylvándorlás) oldódik. Ferrikloriddal még nyomokban is rendkívül intenzív ibolyaszineződést ad. Elemzéshez vizes methanolból kristályosítottuk. Olvp. 144 C°.

5.239 mg anyag: 11.62 mg CO₂, 3.48 mg H₂O.

C₁₂H₁₇O₄N Számított C: 60.22 H: 7.16 Talált C: 60.48 H: 7.43.

α -(4-methoxy-phenyl)- α -acetoxi- β -hidroxilamino-propan-klórhidrát (VI. klórhidrátja.) N→O acetyl-vándorlást. 0.5 g N-acetyl

⁷ H. Wieland, Ann. Chem. 329, 263 (1935).

⁸ V. Bruckner, Ann. Chem. 518, 236 (1935); — V. Bruckner u. A. Krámlí, Journ. für prakt. Chem. 143, 293 (1935).

vegyületet (IV.) 3 cm³ hideg methanosos normal sósavban oldunk. Néhány pernyi állás után az O-acetyl vegyület klórhidrátja szintelen prizmák alakjában kiválik. Methanol-éter elegyből kristályosítjuk. Olvp. 145 C⁰, bomlás közben. — Az anyag vízben igen jól oldódik. A vizes oldata a Fehling-oldatot már hidegen erélyesen redukálja.

4.778 mg anyag: 9.92 mg CO₂, 3.00 mg H₂O.

C₁₂H₁₅O₄NCl Számított C: 52.40 H: 7.02 Talált C: 52.33 H: 7.01.

O → N acetyl-vándorlás. A fenti klórhidrát vizes oldatát 10%-os szódaoldattal gyengén lúgosítjuk. Rövid idő múlva az N-acetyl vegyület (IV.) kristályosan kiválik. Vizes methanoltól való kristályosítás után olvadáspontja alapján (keverési olvp.) azonosítható.

α-(4-methoxy-phenyl)-β-hidroxilamino-propanol benzylidén nitronja (VIII.).

a) **Az O-acetyl származékból (VI.):** Utóbbi származék klórhidrátjának 0.3 g-ját 2 cm³ vízben oldjuk, az oldathoz 0.2 cm³ benzaldehydet adunk, majd kaválás közben 2n szódaoldattal lúgosítjuk. Hosszabb kaválás után az elegyet hosszabb ideig jég között állni hagyjuk, miközben az olajos reakciótermék megdermed. Először vizes methanoltól, majd benzol-ligroinból kristályosítjuk. Szintelen, fénylő prizmák. Olvp. 148 C⁰. Azonos a b) szerint nyert anyaggal (keverék-olvp.)

b) **A desacetylezett hidroxilamino-származékból (X):** 2 g N-acetyl-vegyületet (IV.) 10%-os kénsavval vízfürdőn 1 óráig melegítünk, az így nyert oldatba lehűlés után 1.5 cm³ benzaldehydet emulgeálunk, majd az erős keverés közben telített szódaoldattal lúgosítjuk. A kristályokkal átszótt olajos reakciótermék methanoltól kristályosítható. Erősen fénylő prizmák. Olvp. 148 C⁰. Az a) szerint nyert anyaggal készített keverési próba olvadáspontdepressziót nem mutatott.

4.382 mg anyag: 11.46 mg CO₂, 2.68 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₃N Számított C: 71.32 H: 7.04. Talált C: 71.29 H: 6.85.

α-(4-methoxy-phenyl)-β-acetyl-amino-propanol (V.). Az acetoxinitro vegyületnek (II.) 25 g nitrosit acetylező elbontása után nyert ecetsavas-alkoholos oldatát (400 cm³) 25 cm³ tömény sósav hozzáadása után elektrolizises redukciónak vetjük alá. A kísérleti berendezés és eljárás a már régebben leírttal teljesen egyező. A katód felületének bevonására használt ólom kémiai tisztaságára a legnagyobb súly helyezendő! Áramsűrűsége 0.07 A cm² katódfelület. Hőfok 55–60 C⁰. Árammenyiség 36 A-óra. Az elektrolites folyamat beszüntetése után a katolithez 15 g nátriumacetát vizes oldatát adjuk, majd az elegyet vákuumban 50 C⁰-os vízfürdőn 50 cm³-nyire bepároljuk. A párlási maradékot 100 cm³ vízzel elegyítjük, hogy a melléktermékként esetleg keletkező hidroxilamino-származékot (IV.) kiválasztásra készítsük; ha a katódot helyesen készítettük elő, hidroxilamino-vegyület képződése nem figyelhető meg. A csontszénnel derített oldathoz nagy feleslegben szódát adunk és az elegyet néhány óráig jég közt állni hagyjuk. Ily módon szintelen prizmák alakjában 10 g acetyl-amino-vegyület válik ki. A szüredék kloroformos kivonatából további 2 g anyag nyerhető ki. A nyerstermék kloroformból kristályosítható. Nem oldódik híg lúgokban; híg ásványi savakban csak

hosszabb behatás után (acetyl-vándorlás!) oldódik. Erősen fénylő prizmák. Olvp. 141°.

5.463 mg anyag: 12.92 mg CO₂, 3.85 mg H₂O.

C₁₂H₁₇O₃N Számított C: 64.53 H: 7.68

Talált C: 64.47 H: 7.89

α -(4-methoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -amino-propan-klórhidrát (VII. klórhidrátja) N \rightarrow O acetyl-vándorlás: az acetyl-amino-vegyület (V.) 2.23 g-ját 10 cm³ acetonban oldjuk, az oldatot 10 cm³ n-sósavval elegyítjük és szobahőfokon bepároljuk. A szintelen kristályos maradék methanol-éterből (1:1) kristályosítható. Szintelen, selyemfényű tük (2.3 g). Olvp. 188 C°. Vízben könnyen oldódik.

5.324 mg anyag: 10.88 mg CO₂, 3.38 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃NCl Számított C: 55.47 H: 6.99

Talált C: 55.73 H: 7.11

O \rightarrow N acetyl-vándorlás: A fenti klórhidrát 0.23 g-jának telített vizes oldatát 1 cm³ normal szódaoldattal elegyítjük. Az eleinte olajosan kivált anyag rövid idei állás után szintelen prizmákká dermed. Kloroformból kristályosítható. Olvp. 141 C°. Azonos a redukciónál közvetlenül nyert acetyl-amino-vegyülettel. (V.)

α -(4-methoxy-phenyl)- β -amino-propanol-klórhidrát (IX.) 3 g acetyl-amino-vegyületet 30 cm³ 2n sósavban oldunk, az oldatot 1 óra-hosszat vízfürdőn melegítjük, majd csontszénen derítés után jég között állni hagyjuk. Rövid idő múlva a klórhidrát szintelen prizmák alakjában kiválik. Alkoholból kristályosítható. Olvp. 235°.

4.820 mg anyag: 12.92 mg CO₂, 3.27 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂NCl képletre számított C: 55.15 H: 7.41

talált C: 55.38 H: 7.59

Az asaron pseudo-nitrosit acetylező bontása.

a) **Ecetsavanhidriddel foszforsav jelenlétében.** 10 g asaron-pseudo-nitrositet⁹ 80 cm³ ecetsavanhidridben szuszpendálunk, majd részletekben 2 cm³ ecetsavanhidrid és 2 cm³ foszforsav (fs. 1.75) elegyét adjuk hozzá. Miután a nitrosit nitrózus gázok fejlődése közben csaknem teljesen feloldódott, a sötétzöld oldatot erős keverés közben 500 cm³ vízbe öntjük és az erélyes kavarást mindaddig folytatjuk, míg az ecetsavanhidrid tökéletesen el nem bomlik. A megszilárdult reakcióterméket methanolból egyszer átkristályosítjuk. Ily módon 8.5 g citromsárga kristályos terméket nyerhetünk, (a) amely nem egységes. Nagyító alatt komponensei: szintelen prizmák, szintelen lemezek és sárga (esetenként bikromátvörös) tük jól megkülönböztethetők egymástól. A methanolból egyszer átkristályosított terméket (a) 500 cm³ benzinnel négyszer egymásután kifőzzük. Az egyesített szüredékből azonnal kristálykiválás indul meg. Először szintelen prizmák (β) válnak ki; mielőtt sárga tüknek a kezdődő kiválása is észlelhető, az anyalúgot (γ) azonnal leöntjük. Mivel a prizmák rendszerint az edény fenekére erősen tapadnak, a dekantálás igen könnyen elvégezhető. Az először kivált szintelen prizmákat

⁹ Készítését l. *Bruckner*, Magyar Chemiai Folyóirat. 40, 47 (1934).

Mihelyt a nitrosit csaknem tökéletesen feloldódott, az oldathoz 120 cm³ vizet adunk és jégsekrényben állni hagyjuk. A kivált nem egységes kristályos termék frakcionált kristályosítása a) szerint történik és ugyanolyan termékekhez vezet. Ha a nyers terméket methanolból néhányszor átkristályosítjuk egységesen a 144 C⁰-on olvadó nitro vegyülethez juthatunk.

***a*-(2, 4, 5-trimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol (XIV.)** A 102⁰-on olvadó acetoxi-nitro vegyület (XII.) 1 g-ját 25 cm³ acetonban oldjuk, majd az oldatot 25 cm³ 10%-os kénsav hozzáadása után 2 óráig vízfürdőn melegítjük. Ezután az acetont vákuumban 40 C⁰-ot meg nem haladó hőmérsékleten ledesztilláljuk és a kivált olajat éterrel kioldjuk. A víztelenített éteres kivonat bepárlása után ragadós kristálytömeg marad vissza, amely benzinből jól kristályosítható 91 C⁰-on olvadó prizmákká. A kiindulási anyaggal készített keverési próba erős olvp. depressziót mutat.

4,318 mg anyag : 8,38 mg CO₂, 2,49 mg H₂O.

C₁₂H₁₇O₆N Számított C : 53,11 H : 6,32

Talált C : 52,93 H : 6,47

Az anyag alkoholos oldata híg kálilúg hozzáadására, majd ezt követő savanyításra kristályos β -nitro-*asaront* (XIII.) szolgáltat. Azonosítás : keverék olvp.

***a*-(2, 4, 5-trimethoxy-phenyl)- β -acetyl-amino-propanol (V.)**

a) A XII. 102 C⁰-on olvadó nitrovegyület 1,5 g-ját 6 cm³ jég-ecetből és 44 cm³ alkoholból álló langyos elegyben oldjuk és az oldatot 1 cm³ cc. sósav hozzáadása után elektrolizises redukciónak vetjük alá. A folyamat alatt a katolithoz kétszer egyenként még 0,5 cm³ sósavat adunk. Anolit 20%-os kénsav. Katod : alul zárt, forgó ólomhenger, amelyet tiszta elektrolit-ólmossal vonunk be. Anod : ólomhenger. Áramsűrűség : 0,07 A/cm² katodfelület. Felhasznált árammennyiség az elméletinek 2,5-szerese. Hőfok 40—50 C⁰. A folyamat befejezése után a katolitot 2 g nátriumacetát telített vizes oldatával elegyítjük, majd vákuumban, 50 C⁰-ot meg nem haladó hőmérsékletű vízfürdőn 15 cm³-nyire párologtatjuk be. Az így nyert maradékot 50 cm³ vízzel elegyítjük, majd szilárd szóda bevitelével lúgosítjuk. Ezután a langyosított elegyet kétszer egyenként 25 cm³ kloroformmal kirázzuk, s a nátriumkarbonáttal víztelenített kivonatot vákuumban 2—3 cm³-nyire bepároljuk. Ha ehhez a maradékhoz 25 cm³ meleg benzolt adunk, jég között való hosszabb állás után szintelen tűk válnak ki. Kloroformbenzinnel való mosás és szárítás után mennyisége 0,5 g. Nagyobb mennyiségű kiindulási anyag esetén a nyerstermék egy része már benzol hozzáadása nélkül is kiválik a tömény kloroformos oldatból. Az így nyert anyag sajátzerű módon 1 mol. kristályvizet tartalmaz, amely ismételt kloroformos átkristályosítással sem távolítható el. Olvp. 163—164 C⁰. Elemzéshez egy kloroformból ismételten kristályosított kristályvíztartalmú és egy kloroform-benzolból kristályosított, 125 C⁰-on vákuumban klórkalcium felett víztelenített anyagpróbát használtunk.

Kloroformból : 4,258, 4,905 mg anyag : 8,75, 10,03 mg CO₂, 2,94, 3,46 mg H₂O. — 6,058 mg anyag : 0,252 cm³ N (28,5⁰ 754 mm).

$C_{14}H_{21}O_5N.H_2O$ Számított C: 55,78 H: 7,70 N: 4,65.
 Talált C: 56,01, 55,80 H: 7,74, 7,89 N: 4,70.

Vakuumban 125 C^o-on szárított: 4,075 mg anyag: 8,87 mg CO₂, 2,78 mg H₂O.

$C_{14}H_{21}O_5N$ Számított C: 59,33 H: 7,47
 Talált C: 59,35 H: 7,63.

Az anyag vízben kevésbé, híg sósavban csak lassan oldódik fel.

b) A XII. 144 C^o-on olvadó nitro-vegyületből.

1,5 g nitro-vegyületet 1 cm³ jégcebet, 25 cm³ alkohol és 1,5 cm³ tömény-sósav elegyében oldunk és az a) alatt megadott módon elektrolizissal redukálunk. A katolit feldolgozása analog módon történt. A redukciós-termék kloroform-benzolból kristályosítható. Finom, szintelen tűalakú kristályok, amelyek 164 C^o-on olvadnak. Az a) szerint készített anyaggal olvadáspontdepressziót nem mutat. Elemzéshez vakuumban klórkalcium felett szárított anyagpróbát használtunk fel.

4,460 mg anyag: 9,70 mg CO₂, 2,91 mg H₂O.

$C_{14}H_{21}O_5N$ Számított C: 59,33 H: 7,47
 Talált C: 59,31 H: 7,29.

* * *

Dr. Kovács Oskolás Margit kollégánknak az elvégzett mikroanalízisekért e helyen is hálás köszönetet mondunk.

Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Aminopropanolen.

Neue Beiträge zur Kenntnis der reversiblen Acylwanderungen. (II. Mitteilung.)

Als Ergänzung früherer Untersuchungen, die sich auf die Umsetzung der φ -Nitrosite propenyl-haltiger Phenol-aether (Methyl-isoengenol, Isosafrol, Isoeugenol-acetat) mittels Essigsäureanhydrid, weiterhin auf die reduktive Umwandlung der so gewonnenen Produkte bezogen haben, wurden nun Versuche mit Anethol- und Asaron- ψ -nitrosit durchgeführt. Auch diese Verbindungen konnten zu α arylierten β -Nitro-propanol-acetaten umgesetzt werden. Die elektrolytische Reduktion dieser Nitroverbindungen lieferte die Acetate der entsprechenden Hydroxylamino- bzw. Amino-Derivate, bei denen eine reversible N-O-Acylwanderung beobachtet werden konnte. Die O-Acetate sind nur in Form ihrer Chlorhydrate beständig; werden sie aus diesen in Freiheit gesetzt, so erfolgt sofort eine Verschiebung der Acetylgruppe von O zu N. Salzsäure verdrängt die Acetylgruppe von N zu O und es entstehen die Chlorhydrate der O-Acetate. Die acetylierende Zersetzung des Asaron- φ -nitrosits lieferte ein uneinheitliches Krystallprodukt. Neben den zwei Antipodenpaaren des α -Aryl- β -nitro-propanol-acetats wurde auch die Bildung von β -Nitroasaron beobachtet. Die einzelnen Komponenten dieses Krystallgemisches konnten durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. (Näheres siehe: Journ. f. prakt. Chem. 146, 5; 148, 117 (1937).

V. Bruckner und A. Krämlí.

Iónreakciók kémiai kinetikája.

6. Hőmérséklet hatása iónreakciók sebességére.

Kiss Árpád-tól.

Érk. 1937. XI. 6.

1. Bevezetés.

A hőmérsékletnek oldatokban végbemenő reakciók sebességére gyakorolt hatását az újabb időben is több szerző vizsgálta. Iónreakciókra nézve is találunk az irodalomban adatokat¹ ezek azonban meglehetősen hézagosak. A felderítetlen kérdések tisztázása érdekében még 1928-ban megkezdtük a rendszeres vizsgálatokat. A fontosabb eredményekről idegen nyelvű dolgozatokban már beszámoltunk.² Azóta a kísérleteket másirányú vizsgálatok miatt egyelőre lezártuk, így helyénvaló a főbb eredmények rövid összefoglalása.

2. A Brönsted-féle elmélet ellenőrzése.

A Brönsted-féle³ az oldat iónerősségétől független állandót (h) a

$$\log k = \log h + B\sqrt{\mu} \quad B = (2n_A n_B \cdot 1,803 \cdot 10^6) / (DT)^{3/2} \quad . \quad 1.$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki. Itt $1,803 \cdot 10^6$ egy állandó⁴ (μ) az oldat iónerőssége Lewis⁵ (D) az oldat dielektromos állandója, (T) az abszolút hőmérséklet, (n_A) és (n_B) a ható ionok töltésszáma, figyelembe véve a töltés előjelét is.

Az 1. sz. egyenletet eddig főleg 25° C őrizték ellen és azt 0,01 iónerősségig általában érvényesnek is találták. Kappana⁶ a monobrom-acetát és tioszulfátion reakciójánál 30 és 90° C között vizsgálta az egyenlet érvényességét. Tekintettel az egyenlet elméleti jelentőségére, kívánatos, hogy azt mennél több esetben, mennél tágabb hőmérsékleti határok között őrizzük ellen. Az ellenőrzés módjai, hogy az iónerősséget illetőleg a hőmérsékletet változtatjuk.

Az egyenlet érvényessége esetén a különböző iónerősséghez tartozó (k) értékekből számított (h) értékek függetlenek az iónerősségtől. Ha $\log k$ -értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felrajzoljuk, úgy az egyenlet érvényessége esetén $\log k$ -értékei egy egyenesbe esnek és az egyenes hajlásszögét a hőmérséklettől is függő (B) tényező adja meg.

¹ W. L. Timofeew, G. E. Muchin és G. Gurewitsch: Z. phys. Chem. 115 (1925) 161. B. Holmberg: Z. phys. Chem. 79 (1912) 152. A. Parts: Acta Comm. Univ. Tartuensis, 18 (1930) 1. A. N. Kappana; Journ. Indian. Chem. Soc. 5 (1928) 293. 6 (1929) 53. A. N. Kappana és H. W. Patwardan: Journ. Indian. Chem. Soc. 8 (1931) 539. V. K. La Mer. és R. W. Fessenden, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.

² Kiss Á. és Bossányi I.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 47 (1928) 152. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Ségediensis 3 (1934) 99. Z. anorg. allg. Chem. 224 (1925) 33. Kiss. Á. és Vass P.: Z. anorg. allg. Chem. 217 (1934) 305. Kiss Á. és Kukai R.: Z. anorg. allg. Chem. 223 (1925) 149.

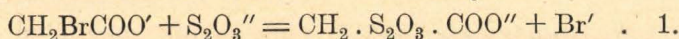
³ J. N. Brönsted: Z. phys. Chem 102 (1922) 119, Kiss Á. Magy. Chem. Foly. 35 (1929) 139.

⁴ E. Hüchel; Ergebn. exakt. Naturw. 3 (1926) 199.

⁵ G. N. Lewis és N. Randall: Thermodynamik, J. Springer, Leipzig (1922) 332.

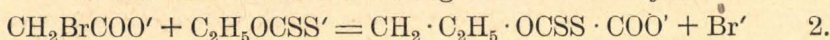
⁶ A. N. Kappana és H. W. Pathwardan Journ. Indian. Chem. Soc. 8 (1932) 379.

A monobromacetát és tioszulfátion reakciójánál⁷



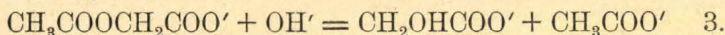
15, 25, 35, 45 és 55° C-on híg vizes oldatban 0,01 iónerősségig (h) független az iónerősségtől logk-értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive mind az öt hőmérsékleten a kísérleti adatok 0,01 iónerősség egy egyenesbe esnek. Ezenkívül az egyenesek hajlásszöge jól egyezik a számítással.

A monobromacetát és xantogenátion reakciójánál⁸



5, 15 és 25° C-on 0,01 iónerősségig (h) állandó marad. A logk- $\sqrt{\mu}$ egyenesek hajlásszöge azonban a vártnál valamivel nagyobb. A 35 és 45° C fellépő zavaró hatások miatt a reakciót behatóbban nem vizsgáltuk.

Az acetilglikolat és hidroxilió ion reakciójánál⁹



az 5, 15, 25, 35 és 45° C-on végzett kísérleteknél 0,01 iónerősségig (h) állandó és a logk- $\sqrt{\mu}$ egyenesek hajlásszöge is egyezik a várttal. Ha (B) kiszámításánál az újabb (D) értékeket használjuk, úgy 3,5%-al alacsonyabb értékeket kapunk. Így (D) értékeinek a bizonytalansága a kísérleti hibákat meghaladó eltéréseket okoz, ami megnehezíti az 1. sz. egyenlet ellenőrzését.

Igy az ismertetett kísérleti adataink 5 és 55° C között 0,01 iónerősségig a Brönsted—Debye—Hückel-féle egyenlet érvényességét igazolják.

3. A sebességi állandó hőmérsékleti tényezőjéről.

a) Általános megjegyzések.

Brönsted¹⁰ szerint a sebességi állandó (k) tényezői azonos (t) hőmérsékleten egy a reakciót (h_r) és egy a közeget (h_m) jellemző állandó és egy változó mennyiség (F).

$$k = hF = h_r h_m F \quad \dots \quad 2.$$

Híg oldatokban a közeget sem a ható anyagok, sem a reakcióelegyhez esetleg hozzáadott semleges sók nem változtatják meg, így (h_m) is állandó, vagyis $h_r h_m = h$. Így híg oldatokban (h) és (F) hőmérsékleti tényezőjével van dolgunk. Feltehető, hogy (h) úgy változik a hőmérséklettel, mint (k) nem iónreakciók esetén, vagyis a van t'Hoff-féle hőmérsékleti tényező

$$a = k_{(t+10)}/k_{(t)} \quad \dots \quad 3.$$

ión, illetőleg nem ión reakciók esetén kb. azonos értékű lesz.

(F) hőmérsékleti tényezője attól függ, mi módon változik a benne előforduló ionok $F = f_{\text{A}f_{\text{B}}}/f_{\text{X}}$ aktivitási tényezője a hőmérséklettel.

⁷ Kiss Á. és Vass P. Z. anorg. allg. Chem. 217 (1934) 305.

⁸ Kiss Á. és Bossányi I. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 3 (1934) 99.

⁹ Kiss Á. és Kukai R. Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 149.

¹⁰ J. N. Brönsted: Z. physik. Chem. 115 (1925) 337. Kiss Á.: Magyar. Chem. Foly. 37 (1931) 18.

Miután a kritikus komplex aktivitási tényezőjének (f_X) az értékét kísérletileg nem lehet meghatározni, úgy (F) értékét az 1. sz. egyenletből kell kiszámítani. Ezért volt a vizsgálatok első lépése az 1. sz. egyenlet ellenőrzése.

Töményebb sóoldatokban tekintettel kell lennünk a közeghatási állandóra (h_m) is. Miután egyelőre nem áll módunkban (h_r) és (h_m) kísérleti meghatározása, illetőleg elméleti alapon való kiszámítása, úgy a sebességi állandó hőmérsékleti tényezőjének tömény sóoldatokban való vizsgálatánál nem leszünk tekintettel a Brönsted-féle felbontásra.

b) *A kísérleti adatok ismertetése.*

Az 1. és 2. sz. reakciónál semleges só hozzáadása nélkül végzett kísérleteknél a hőmérsékleti tényező független az oldat ionerősségétől. A 3. sz. reakciónál 0,02 és 0,03 ionerősség között litium-, nátrium- és káliumió nok jelenlétében (a) a kísérleti hibák határain belül azonos. Kalciumiók 5,4%-al, míg bárium- és stronciumiók 1,5%-al emelik (a) értékét. Mindhárom reakciónál (a) hőmérséklet emelésével csökken. Ezenkívül (a) közelítőleg egyezik a nem ionreakciónál kapott értékkel. Ezáltal a fenti megfontolások helyessége beigazolódott.

Az 1. sz. reakciónál 0,5 mol. sókoncentrációig $Mg(NO_3)_2$ és $MgSO_4$ kis mértékben emeli, míg Na_2SO_4 és $NaNO_3$ változatlanul hagyja (a) értékét. A 2. sz. reakciónál semleges só jelenlétében nincsenek adataink. A 3. sz. reakciónál $BaCl_2$ és $Ba(NO_3)_2$ híg oldatokban kb. 2,5%-al emeli, míg $NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaClO_3$, KCl , KNO_3 és K_2SO_4 1—2%-al csökkenti (a) értékét. Tehát már híg oldatokban is egészen egyéni a semleges sók hatása. A hőmérséklet emelésével semleges só jelenlétében is (a) minden esetben csökken.

(k) értékeivel a 2. sz. egyenlet alapján kiszámítható (F). Viszont a 3. sz. egyenlettel (F) hőmérsékleti tényezője. (a_F). Az 1. és 2. sz. reakciónál semleges só hozzáadása nélkül végzett kísérleteknél (a_F) az egység körül ingadozik. Az 1—3%-os eltérés ugyanis kísérleti hibának vehető. A 3. sz. reakciónál semleges só hozzáadása nélkül végzett kísérleteknél a kalcium ionokat kivéve (a_F) az egység körül ingadozik. Az 1. sz. reakciónál 0,5 mol. sókoncentrációig Na_2SO_4 és $NaNO_3$ oldatban (a_F) az egység körüli, míg $MgSO_4$ és $Mg(NO_3)_2$ oldatban 10⁰ C-ként 2,5%-al nő. A 2. sz. reakciónál sóoldatban nincsenek adataink. A 3. sz. reakciónál Na_2SO_4 , $NaNO_3$ és K_2SO_4 oldatban (a_F) az egység körüli, míg $BaCl_2$ és $Ba(NO_3)_2$ oldatban 2—3%-al magasabb az egységnél.

Brönsted¹¹ elméleti megfontolásai és az eddigi kísérleti adatok alapján ionok aktivitási tényezője a hőmérséklettel alig változik. Így (a_F) is az egység körüli kell, hogy legyen, ami teljes összhangban van ismertetett kísérleti eredményeinkkel. E kísérletek azt is igazolják, hogy legalább is a szóbanforgó reakciónál csak a figyelembe vett hatások befolyásolják lényegesebben a sebességi állandó hőmérsékleti tényezőjét.

Mind a három reakciónál kiszámítottuk (a_n) értékét is. Az álta-

¹¹ J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 100 (1922) 139.

lános részben elmondottakkal egybehangzóan híg vizes oldatokban (a_k) és (a_h) a kísérleti hibák határain belül egyeznek.

Mivel tömény sóoldatokban (a_k) csak kevésbé ismeretes, kíváncsatos volt a kérdés beható megvizsgálása. Az 1. sz. reakciónál tömény oldatban NaNO_3 és Na_2SO_4 1–2^o/o-al, míg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ és MgSO_4 3^o/o-al emeli (a_k) értékét. A 2. sz. reakciónál nincsenek adataink. A 3. sz. reakciónál NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaClO_3 , KCl , KNO_3 és BaCl_2 — 3^o/o és +4,5^o/o között egészen egyénileg változtatják meg (a_k) értékeit. Parts az általunk nem vizsgált sóknál +17^o/o-os eltérést is talált. Adatai azonban nem megbízhatóak.

Miután egy és ugyanaz a só különböző reakciónál eltérő módon változtatja meg a hőmérsékleti tényező (a_k és a_h) értékét, általános törvényszerűség nagyobb kísérleti anyag esetén sem várható. Így a kísérleteket ez irányban nem folytattuk.

4. Az aktiválási hő.

a) Általános megjegyzések.

Kémiai reakciók aktiválási hőjének (A) a kiszámítására általában az Arrhenius-féle egyenletet használják:

$$\ln k = \ln H - A/RT \dots \dots \dots 4.$$

Az egyenlet értelmében $\ln k$ arányosan változik $1/T$ -vel. A $\ln k - 1/T$ egyenes hajlásszöge az aktiválási hő, míg az ordináta tengelyről lementzett rész a gyakorisági tényező (H) logaritmusát adja meg. Az egyenlet szerint (A) és (H) függetlenek lennének a hőmérséklettől. Ezzel szemben az összes eddig megvizsgált reakcióknál¹² úgy (A), mint (H) kisebb, vagy nagyobb mértékben változik a hőmérséklettel. Hasonló eredményre vezettek az elméleti megfontolások is.¹³ (H) épen úgy, mint a gázreakcióknál két tényezőre bontható $H = PZ$,¹⁵ ahol (Z) a hőmérséklettől független gázkinetikai ütközési szám, míg (P) a ható anyagok érzékeny felülete, amely az ütköző molekulák alkatrészei térbeli elrendeződésének az ütközések eredményességére való hatását veszi figyelembe. Bonyolultabb szerkezetű, főleg szerves, molekuláknál ugyanis az alkatrészek térbeli elrendeződése nagy mértékben befolyásolhatja a reakció sebességét, egyrészt azért, hogy az érzékeny felületek felé irányuló ütközéseket részben elfogják az útban lévő, a reakcióban részt nem vevő alkatrészei a molekulának. Ez az eshetőség bizonyos mértékben az általunk vizsgált reakcióknál is fennforoghat. Másrészt azért, hogy az útban lévő, a reakcióban részt nem vevő alkatrészt el kell távolítani, hogy az érzékeny felület szabadabbá váljék. Ez bizonyos munkával jár, ami növeli az aktiválási

¹² A kísérleti adatokat lásd Landolt—Börnstein—Roth: Phys. Chem. Tab. 5. kiadás.

¹³ F. E. C. Scheffer és W. E. Brandsma: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas, 45 (1926) 522. — W. E. Brandsma: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas, 47 (1928) 94. 48 (1929) 1205. — V. K. La Mer: Journ. Chem. Phys., 1 (1933) 289. — K. Posthumus: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas, 52 (1933) 241. — W. Hüchel; Z. phys. Chem. (A) 178 (1937) 113. 180 (1937) 139. — W. Brenscheide, Z. phys. Chem. (A) 179 (1937) 457.

¹⁵ C. N. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc. London (1935) 1112.

hőt. Az első esetben (F) és így (H) is, a másodikban (A) fog változni (nöni, vagy csökkenni) a hőmérséklettel.

Ha úgy (A), mint (H) változnak a hőmérséklettel a 4. sz. egyenlettel számolva hibás eredményeket kapunk. Az elkövetett hiba szemléltetése céljából írjuk fel az említett egyenletet a következő alakban:

$$\ln k_1 = \ln H_1 - A_1/RT_1 \quad \ln k_2 = \ln H_2 - A_2/RT_2 \quad . \quad 5.$$

Ha $A_1 - A_2 = dA'$ a két egyenletet egymásból kivonva és rendezve:

$$A = RT_1 T_2 / (T_1 - T_2) \ln k_1 / k_2 - RT_1 T_2 / (T_1 - T_2) \ln H_1 / H_2 \pm dA' \quad 6.$$

Míg az esetben, ha feltesszük, hogy (A) és (H) állandók:

$$A' = RT_1 T_2 / (T_1 - T_2) \ln k_1 / k_2 \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Igy a hibásan számított aktiválási hő

$$A' = A + RT_1 T_2 / (T_1 - T_2) \ln H_1 / H_2 \mp dA' = A + dA + dA' \quad 8.$$

A 8. sz. egyenlet alapján világos, hogy ha $dA' = 0$, vagyis ha $A_1 = A_2$ a 4. illetve 7. sz. Arrhenis-féle egyenlet csak az esetben ad helyes $A' = A$ értéket, ha $H_1 = H_2$ azaz $dA = 0$, amikor is (H) független a hőmérséklettől. Viszont, ha $H_1 > H_2$ akkor $A' > A$. Ha $H_1 < H_2$ akkor $A' < A$. Mivel (H) értékét a

$$\ln H = \ln k + (A \pm dA) / RT \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

egyenlet alapján számítjuk ki, világos, hogy H értéke is csak abban az esetben helyes, ha $dA = 0$. Ha $H_1 = H_2$ vagyis ha $dA = 0$, akkor ha $A_1 > A_2$ akkor $A' < A$, viszont ha $A_1 < A_2$ akkor $A' > A$, tehát ismét hibás értéket kapunk úgy (A), mint (H)-ra nézve. Mivel általában úgy (A) mint (H) változnak a hőmérséklettel, úgy az Arrhenius-féle egyenlet rendszerint hibás (A) és (H) értékeket ad. Ennek dacára 4. sz. Arrhenius-féle egyenletet szoktuk használni az említett mennyiségeknek bizonyos hőmérsékleti szakaszokban való kiszámítására és a különböző hőmérsékleti szakaszokhoz tartozó (A) és (H) értékek változásából következtetünk az Arrhenius-féle egyenlettől való eltérés fokára.

A 4. sz. egyenlet érvényessége annak is a bizonyítéka, hogy a megvizsgált hőmérsékleti területen a reakció zavaró hatásoktól mentes, hogy ugyanannak a reakciónak a sebességét mértük mindenik hőmérsékleten. Így a lineáris összefüggés a durvább kísérleti hibák felismerésére, illetőleg azok kiküszöbölésére is alkalmas.

La Mer¹⁶ megmondolásai szerint ionreakciók aktiválási hője a hőmérséklet és a töménység függvénye:

$$\ln k = \ln ZT + S/R - A/RT = \ln ZT - F/RT \quad . \quad 11.$$

ahol is (Z) a hőmérséklettől független, csak anyagállandókat tartalmazó ütközési szám, (A) kb. megfelel az Arrhenius-féle egyenletben szereplő aktiválási hőnek, (F) illetőleg (S) az aktiválás-szabadenergiája, illetőleg entrópiája. Ezeket a mennyiségeket a:

$$F = A - ST \quad S = \int dA/dT \cdot d \ln T = \int c d \ln T \quad . \quad 12.$$

¹⁶ V. K. La Mer; Journ. Chem. Phys. 1 (1934) 289.

egyenletek határozzák meg. Az aktiválás hőkapacitását

$$dA/dT = c = c_a - c_i = c_X - (c_A - c_B) \quad . \quad . \quad 13.$$

egyenlet adja meg, ahol (c_a) az aktív, míg (c_i) az inaktív állapotban az aktiválás hőkapacitása, (c_X) illetőleg (c_A) és (c_B) ugyanezeket a mennyiségeket jelentik a kritikus komplexnél (X) illetőleg a kiindulási anyagoknál (A) és (B). Így a 13. sz. egyenlet értelmében úgy az aktiválási energiát, mint az aktiválás hőkapacitását felfoghatjuk mint a molekulák energiatartalmának a különbségét az aktív és az inaktív állapotban.

Iónreakcióknál Le Mer az aktiválás szabad energiáját két tényezőre, egy az ideális állapotot jellemző (F_o) és egy a koncentrációtól függő (F_c) tényezőre bontja.

$$F = F_o(T) + RT \ln f(T, c) = F_o + F_c(T, c) \quad . \quad 14.$$

Miután (f) a ható anyagok aktivitási tényezőjét jelenti, végeredményében La Mer a Brönsted-féle 1. sz. egyenlethez jut:

$$k = hf_A f_B / f_X = h e^{-F_c/RT} \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

Viszont a Brönsted-féle (h) állandót a:

$$\ln h = \ln Z T - F_o/RT = \ln Z T - [F_A^o - (F_A^o - F_B^o)]/RT \quad 16.$$

egyenlet határozza meg. Így az aktiválási hő csak az esetben független a hőmérséklettől, ha $c_X = c_A + c_B$ vagyis, ha az aktiválás hőkapacitása az aktív és az inaktív állapotban egyenlő. Erre az esetre vonatkozik az Arrhenius-féle egyenlet. Minden más esetben az aktiválási hő függ a hőmérséklettől.

Tekintettel a sebességi állandónak Brönsted-féle felbontására az Arrhenius-féle egyenlet (A) és (H) mennyisége felbontható:

$$\ln hF = \ln(H_o + H_F) - (A_o + A_F)/RT \quad . \quad . \quad 17.$$

E felbontás alapján megállapíthatjuk, hogy (A) és (H) mi módon változnak az iónerősséggel, illetőleg a semleges só koncentrációjával.¹⁷

b) A kísérleti adatok ismertetése.

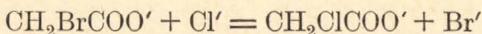
Ha egy és ugyanannál a reakciónál a $\log k$ és $1/T$ egyenesek hajlásszöge úgy a semleges só nélkül, mint azok jelenlétében végzett kísérleteknél minden iónerősségnél, illetőleg minden sókoncentrációnál ugyanaz lenne, úgy az aktiválási hő állandó maradna, csak a gyakorisági tényező változnék meg (k) értékeinek megfelelően.

Az 1. sz. reakciónál a semleges só nélkül, illetőleg azok jelenlétében végzett kísérleteknél a különböző iónerősséghez, illetőleg sókoncentrációhoz tartozó $\log k$ értékeket $1/T$ -vel szemben felvive egymással párhuzamos egyeneseket kapunk. A legnagyobb eltérés az egyenesek hajlásszögében kb. 6%.

Az 1. sz. reakciónál, semleges só nélkül, (A) kb. 2%-al változik az iónerősséggel. (k) növekedésével együtt halad (H) értékváltozása. Középtértékben $A = 15510$ cal. $H = 10,910$. Kappana szerint $A = 15680$, míg La Mer szerint $A = 15960$. Tehát a megegyezés igen jónak

¹⁷ Kiss Á. és Kukai R. Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 149.

mondható. A megvizsgált semleges só közül $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ és $BaCl_2$ 1—3 0/0-al emelik, míg Na_2SO_4 és $NaNO_3$ 1—4 0/0-al csökkentik az aktivitási hő értékét. A legnagyobb eltérés 4 0/0. Kisebb eltérésektől eltekintve (H) együtt halad (k) értékváltozásával. La Mer szerint 0,06 mol $BaCl_2$ 1,4 0/0-al, míg 0,03 mol. $LaCl_3$ 10,2 0/0-al emeli (A) értékét. Mivel tapasztalataink szerint klorid-oldatokban mint zavaró mellékfolyamat a



reakció játszódik le, La Mer említett adatait nem tartom megbízhatónak.

A 2. sz. reakciónál semleges só nélkül 5—25° C között $\log k - 1/T$ értékei egy egyenesbe esnek és a különböző ionerősséghez tartozó egyenesek egymással párhuzamosak. Középtértékben $A = 15420$ cal. $H = 10,490$. (H) együtt halad (k) értékváltozásával. Semleges só jelenlétében nincsenek adataink.

A 3. sz. reakciónál semleges só nélkül litium-, nátrium-, kálium-, bárium- és stronciumionok jelenlétében végzett kísérleteknél minden ionerősség mellett 5—45° C között, amennyire az a rajzból megállapítható $\log k$ és $1/T$ között lineáris az összefüggés. Ennek eldöntése érdekében 5 és 45° C-on ismételtén meghatároztuk (k) értékét. (k) középtértékét felrajzoltuk és a két pontot egy egyenessel kötöttük össze. A közti hőmérsékletekhez tartozó és utólagosan felvitt $\log k$ értékek a kalciumos kísérleteket kivéve minden esetben szabálytalanul oszlottak el az egyenes két oldalán. A nátrium-ionok jelenlétében végzett kísérleteknél $A = 12660$ cal. (A) független az ionerősségtől (H) pedig együtt halad (k) értékváltozásával. Káliumion esetén (A) azonos értékű. Litiumionok esetén 2 0/0-al, alacsonyabb bárium- és stronciumionok jelenlétében 2 0/0-al, míg kalciumionok esetében 8,6 0/0-al magasabb (A) értéke. (H) általában együtt halad (A) értékváltozásával. A megvizsgált semleges sók ($NaCl$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaClO_3$, KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , $BaCl_2$ és $Ba(NO_3)_2$) 0,5 mol. töménységig legfeljebb 3,3 0/0-al csökkentik (A) értékét. Na_2SO_4 és KNO_3 tömény oldatban is hasonló módon viselkednek. A többi megvizsgált só ($NaCl$, $NaNO_3$, $NaClO_3$, KCl , K_2SO_4 , $BaCl_2$ és $Ba(NO_3)_2$) töményebb oldatban legfeljebb 6 0/0-al emeli (A) értékét. Így egy és ugyanannál a sónál (A) értékének a sókoncentrációval való változása legfeljebb 10 0/0. Ezek alapján semleges sók egészen egyénileg változtatják meg az aktiválási hő értékeit.

Mivel az eddigi tapasztalatok szerint ionreakciónál (A) kisebb mértékben változik meg a hőmérséklettel, mint nem ionreakciónál, úgy fel kell tételeznünk, hogy az egyes, az (A) és (H) mennyiségek hőmérsékleti függését megszabó hatások egymást kölcsönösen kiegyenlítik. Mivel az általunk vizsgált három ionreakciónál (A) és (H) értéke egymáshoz közelálló és hőmérséklettel, illetőleg az ionerősséggel a kísérleti hibákat alig meghaladó módon változik, nem vizsgálhattam eredményesen a La Mer-féle megfontolásokat. E célból az eddiginél is pontosabb kísérleti adatokra van szükségünk. Ily irányú kísérleteink folyamatban vannak. Azok lezárása után e kérdésre még visszatérek.

Annak eldöntése céljából, hogy (A) miképpen változik a hőmér-

séklettel 10^0 C szakaszokként kiszámítottam (A) értékét. Az 1. és 3. sz. reakciónál kis mértékben csökken, míg a 3. sz. reakciónál kis mértékben nő (A) a hőmérséklettel.

Ha (A) és (H) értékeivel az Arrhenius-féle egyenlet alapján kiszámítjuk (k) értékeit, a talált és számított adatok között mindhárom reakciónál a legnagyobb eltérés 2,5%. Tehát a megegyezés igen jónak mondható.

A 17. sz. egyenlet alapján a három reakciónál (A_0) 15370, 15350, 12580. Ha kiszámítjuk (A) és (H)-nak (A_0) és (H_0)-ra vonatkoztatva a %-os eltérését az ión-erősséggel, illetőleg a semleges só töménységével, meglehetősen bonyolult képet kapunk. (H) általában erősebben változik mint (A) és a két mennyiség változása nem is halad együtt. Így (A) növekedését gyakran kíséri (H) csökkenése és fordítva. Mindkét mennyiség úgy a reakciót, mint a reakcióelegyhez adott semleges sót illetőleg teljesen egyénileg változik. Így az eddigi adatokban általánosabb törvényszerűséget felismerni nem lehet. Mindezek teljes összhangban vannak az Arrhenius-féle egyenlettel kapcsolatban elmondottakkal.

5. A közeghatás.

A 3. sz.¹⁸ a perszulfát- és jódion¹⁹ továbbá a dibrómborostyánkősav és hidroxilion²⁰ reakciójánál 1 mol. sókoncentrációtól kezdve logk lineárisan változik a reakcióelegyhez adott semleges só koncentrációjával.

$$\log k = Mc + N \dots \dots \dots 18.$$

Viszont az 1. és 2. sz. továbbá a monobromacetát és hidroxil²¹ végül a monokloracetát és xantogenátion reakciójánál a 18. sz. egyenlet 25^0 C-on általában nem érvényes. Így kívánatos volt az egyenlet érvényességének más hőmérsékleten való ellenőrzése is.

A 4. és 18. számú egyenleteket T szerint differenciálva

$$d \ln k / dT = A / RT^2 \quad d \ln k / dT = dMc / dT + dN / dT$$

A két egyenletből következik: $A/T^2 = M'c + N'$ $A = M'cT^2 + N'T^2$ állandó hőmérséklet esetén pedig: $A = M''c + N''$ azaz a 18. sz. egyenlet csak az esetben érvényes, ha (A) lineárisan változik a reakcióelegyhez adott semleges só koncentrációjával.

Az 1. sz. reakciónál, ahol (A) alig változik a semleges só koncentrációjával a 18. sz. egyenlet egy hőmérsékleten sem érvényes. A 3. sz. reakciónál, ahol az összes megvizsgált sóknál minden hőmérsékleten érvényes a 18. sz. egyenlet (A) is közelítőleg arányosan változik a semleges só töménységével. Arra vonatkozólag, hogy egy bizonyos hőmérsékleten a 18. sz. egyenlet érvényes, viszont más hőmérsékleten érvényét veszti, egyelőre nincsenek adataink.

¹⁸ Kiss Á. és Kukai R. Z. physik. Chem. (A) 167 (1933) 354. Kiss Á. Magy. Chem. Foly. 39 (1933) 162.

¹⁹ Kiss Á. és Bruckner Gy. Z. physik. Chem. (A) 134 (1928) 71. Kiss Á. és Bossányi I. Z. physik. Chem. (A) 134 (1928) 26.

²⁰ Kiss Á. és Kukai R. 1. c.

²¹ Hézsér B. Dissertáció, Szeged, 1932.

Chemische Kinetik der Ionreactionen.

Die Arbeiten theoretischen Inhaltes der früheren Forscher werden diskutiert und die Ergebnisse der früheren Arbeiten — über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen — werden in der Folge kurz zusammengefasst.

Die Brönsted-Debye-Hückelsche Gleichung wurde bis zur Ionenstärke 0,01 zwischen 5–55° C als gültig gefunden. In stark verdünnten Lösungen, ohne Salzzusatz ist der van t'Hoff'sche Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Ionenstärke der Lösung. In verdünnten, bzw. in konzentrierten Lösungen verändern die Neutralsalze ganz spezifisch die Temperaturkoeffizienten. Sie nehmen allgemein ab mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient der Brönsted'schen kinetischen Aktivitätskoeffizienten ist nahezu Eins. Die Neutralsalze in verdünnten, bzw. konzentrierten Lösungen verändern ganz spezifisch die Aktivierungsarbeit der Reaktion um $\pm 6\%$. Die Aktivierungsarbeit nimmt etwas ab mit der Temperatur. Von den Neutralsalzen wird die Aktionskonstante stärker verändert, als die Aktivierungsarbeit der Reaktion. Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen den genannten Grössen der Arrheniusschen Gleichung.

A. v. Kiss.

Heterogén kémiai változások folyadék határfelületén.

IV. Fémek oldássebessége vízben.*

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1937. X. 18.

Thallium oldássebessége vízben.

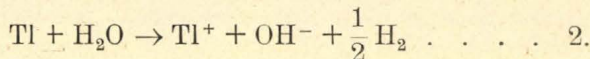
Fémeknek vízben mérhető oldássebességére vonatkozó kísérleti adat alig található az irodalomban. A thallium oldássebességét *Centnerszwer*¹ mérte 25° C-on. Savoldatokban mérhető oldássebességét előbbi dolgozatomban² tárgyaltam. Ismétlések elkerülése végett az ott elmondottakat ismertetek tételezem fel.

Centnerszwer kísérletei szerint a vízbe helyezett 1 cm² felületű thalliumból egy perc alatt 0.000123 cm³ hidrogén-gázzal egyenértékű mennyiség megy oldatba. Átszámítva ezt az adatot mol thallium pro liter egységre, figyelembe véve, hogy a vizes oldat térfogata a kísérletnél 300 cm³, kapjuk:

$$\varphi = \frac{dc}{dt} = 3.65 \cdot 10^{-8} \quad 1.$$

hol φ a reakció kezdeti sebességét jelenti.

A vízmolekulák a fém thalliumra a



egyenlet szerint hatnak. A reakciótermék tehát thallohidroxid és hidrogén-gáz.

* Közlemény a szegedi egyetem általános és szervetlen vegytani intézetéből. Előadatott a Királyi Magyar Természettudományi Társulat Chemia-Ásványtani szakosztályának 1937. évi október hó 26. iki ülésén.

¹ M. Centnerszwer: Ztschr. Elektrochem. 37 (1931) 603.

² Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. évf. (1937). 156.

Centnerszwer 1931-ben megjelent dolgozatában közli ezt az észlelési adatot. Értelmezni, azaz megjelölni, mely tényezők szabják meg a thallium vízben mérhető oldássebességét, ezideig nem tudtuk. Idézett munkájában ezt Centnerszwer sem kísérlete meg. Vizsgálataim révén, melyekről részben már beszámoltam e folyóiratban,³ lehetővé vált e kérdésnek felderítése is.

A folyamat sebességét megszóó törvényszerűségek után kutatva nézzük előbb a következő lehetőséget:

A thalliumot vízbe merítve, elhanyagolhatóan csekély idő alatt bekövetkezik az az állapot, mikor a fémfelülettel közvetlenül érintkező vizsík thallohidroxidra nézve telítetté válik. Tegyük fel, hogy a thallium oldássebességét az említett telített thallohidroxid-oldat és a víz között a diffúziós rétegen át lejátszóó megoszlási folyamat sebessége szabja meg. Értéke ez esetben:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D_{\text{TIOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot (1-x) \dots \dots \dots 3.$$

hol D_{TIOH} a thallohidroxid diffúziós állandóját, δ a diffúziós réteg vastagságát, F a reakciófelület nagyságát, V a folyékony fázis térfogatát, x a vizes oldat főtömegének thallohidroxid koncentrációját jelenti. x példánkban elhanyagolható l mellett. Az egyenlet jobboldalán szereplő többi adat értéke: $D_{\text{TIOH}} = 0.00154 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.⁴ $F = 1 \text{ cm}^2$ $V = 300 \text{ cm}^3$, $\delta = 0.0240 \text{ cm}$.⁵ $l = 1.75 \text{ mol TIOH pro liter}$.⁶ A felsorolt adatokat a 3. sz. egyenletbe helyettesítve:

$$\varphi = \frac{dc}{dt} = \frac{D_{\text{TIOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot 1 = 3.73 \cdot 10^{-4} \dots \dots \dots 4.$$

(A reakció kezdeti sebességével van dolgunk mindaddig, míg x elhanyagolható l mellett.)

Az 1. és 4. sz. alatt φ értékeket összehasonlítva, azt látjuk, hogy a követett gondolatmenet alapján számított oldássebesség értéke tizezerszer akkora, mint a kísérletileg talált érték. A 3. és 4. számú egyenlet helyesen írja le szilárd testek oldássebességét, de fémeknél oly tényezők is közrejátszanak, melyeket a fenti egyenletek nem vesznek figyelembe. Ez okozza a talált és a számított φ érték közti nagy különbséget.

Könnyen belátható, hogy a 4. sz. egyenletben szereplő adatok közül egyedül l alkalmazása lehet helytelen. Amint a fentiekből láttuk, a fém thalliummal közvetlenül érintkező határfelületi vizsík thallohidroxid koncentrációja nem $l = 1.75 \text{ mol}$, hanem közelítőleg csak tizedrészt teheti ki l értékének. Jelöljük ezt a határfelületi thallohidroxid koncentrációt c_f -el. A thallium oldássebességét pontosan leírhatjuk a

$$\varphi = \frac{dc}{dt} = \frac{D_{\text{TIOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f \dots \dots \dots 5.$$

³ Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. évf. (1937), 117, 129.

⁴ Ionmozgékonyaságból számolva.

⁵ Lásd: Urmánczy A.: Magy. Chem. Foly. XLIII. évf. (1937). 164. old. 2. sz. táblázat N ~ 10 fordulatszámú keveréshez tartozó δ értéket.

⁶ Landolt—Börnstein—Roth: Phys. Chem. Tab. Hw. I. 646.

egyenlettel. Feladatunk megállapítani, mi okozza azt, hogy a határfelületi rétegben a thallohidroxid koncentrációja nem érheti el l értékét, hanem csak egy annál közelítőleg 10.000-szer kisebb c_f értéket vehet fel.

A vízbe merülő fém thallium a 2. sz. egyenlet szerint hat a vízre. Tl^+ ionok jutnak oldatba, és a Tl^+ ionokkal egyenértékű mennyiségű hidrogén válik ki gáz-állapotban a fém felületén.

A fém az ionjait tartalmazó oldattal szemben elektromos potenciálra tesz szert, melynek értéke Nernst törvénye értelmében:

$$\varepsilon_{Tl} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{n.F} \cdot \log \text{nat } c_f. \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

A thallium normálpotenciálja: $\varepsilon_{0,Tl} = -0.336$ Volt.⁷ A 6. alatti egyenlet 25 C⁰ hőmérsékleten így alakul:

$$\varepsilon_{Tl} = -0.336 - 0.05915 \cdot (-\log c_f) = -0.336 - 0.05915 \cdot p_f. \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Mivel a 2. egyenlet szerint az oldatba azonos mennyiségű Tl^+ és OH^- ion jut

$$c_f = c_{OH} \text{ azaz } p_f = p_{OH^-}. \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

A víz ionszorzata 25 C⁰-on

$$K = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-13.89}. \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

honnan

$$13.89 - p_H = p_{OH^-}. \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

A 7–10. sz. egyenletek alapján a thallium elektrod potenciálja:

$$\varepsilon_{Tl} = -0.336 - 0.05915 (13.89 - p_H). \quad . \quad . \quad 11.$$

A fém thallium hidrogén iont tartalmazó oldatba merül és felületén hidrogén-gáz válik ki. Ennek következtében a fém mint hidrogén elektrod potenciált nyer az oldattal szemben, melynek értéke:

$$\varepsilon_H = -0.05915 \cdot p_H. \quad . \quad . \quad . \quad 12.$$

Mivel a két folyamat, — a Tl^+ ionok oldatba jutása és a hidrogén kiválása, — egyensúlyban van, és mert ugyanazon elektrod egyidejűleg kétféle potenciállal nem bírhat, szükségszerűen

$$\varepsilon_{Tl} = \varepsilon_H$$

azaz
$$-0.336 - 0.05915 (13.89 - p_H) = -0.05915 \cdot p_H. \quad . \quad . \quad 13.$$

mely egyenletből az egyensúlyi p_H értéke 9.79-nek adódik.

Ebből
$$p_{OH^-} = 13.89 - p_H = p_f = 4.10 \quad . \quad . \quad . \quad 14.$$

A határfelület thalloion koncentrációját tehát a két egyidejűleg lejátszó elektro-kémiai folyamat szabja meg.

Értéke:
$$c_f = 10^{-4.10} = 0.0000795 \text{ mol.} \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

Helyettesítsük be c_f -nek ez értékét az 5. egyenletbe, és számítsuk ki a kezdeti oldássebesség értékét:

⁷ R. Kremann és Rob. Müller: „Elektromotorische Kräfte.“ Akad. Verlagsges. Leipzig. (1930) 787.

$$\varphi = \frac{0.00154}{0.0240} \cdot \frac{1}{300} \cdot 0.0000795 = 1.7 \cdot 10^{-8} \quad . \quad 16.$$

A thallium kezdeti oldássebességének ily módon számított értéke a kísérletileg talált $\varphi = 3.6 \cdot 10^{-8}$ értékkel nagyságrendeleileg jól egyezik. Ez amellet bizonyít, hogy a folyamat mechanizmusára vonatkozó, itt ismertett elektrokémiai elméletem helyes. A számított és a kísérletileg talált φ érték között jobb megegyezést nem várhattunk, tekintve hogy

1. a kísérletekhez használt thallium nem volt vegytiszta,⁸
2. δ értéke csak közelítő pontossággal ismert,
3. a hidrogén túlfeszültségét nem vehettük figyelembe,
4. a fémet körülvevő oldat hidrogén-gáz koncentrációja alacsony.

Centnerszwer a thalliumnak vízben oldódásakor gázfejlődést nem észlelt. Tehát a fémfelületen felszabadult hidrogén-gáz koncentrációja a határfelületen alatta maradt az atmoszféra-nyomás melletti telítettségnek. Az aránylag lassú lefolyású reakció folyamán a H_2 gáz-molekulák a folyadék belseje felé diffundálnak el. A hidrogén elektrod potenciálja változik az oldat hidrogén-gáz koncentrációjával. E tényező számszerű korrekcióba vétele a jelen esetben nem végezhető el.

Vizbontó fémek oldássebessége.

Az elmondottak felszínre vetik azt a kérdést, vajjon a thalliumon kívül mely fémek oldódnak mérhető sebességgel vízben. Számításokat végeztem oly rendszerekre vonatkozólag, melyeknél H_2 gáznak folytonos bevezetésével a fémet körülvevő oldatot a kísérlet alatt állandóan telítve tartjuk H_2 gázzal. Számításaim eredményét a mellékelt táblázatban tüntettem fel. A táblázat második oszlopában a normál-potenciál értékek találhatók.⁹ A harmadik oszlopban közölt p_H értékek kiszámítását a már ismertett gondolatmenet szerint végeztem, figyelembe véve, hogy n vegyértékű fémnél a hidroxidion koncentrációja a fémoon koncentrációjának n -szerese.

Jelöljük a fémoon határfelületi koncentrációját c_M -el negatív logaritmusát p_M -el. A fémelektrod potenciálja:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_0 - \frac{0.05915}{n} \cdot p_M \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

$$\text{Mivel} \quad p_{OH} = p_M - \log n \quad . \quad . \quad . \quad 18.$$

a 10. és 18. egyenletből:

$$p_M = p_{OH} + \log n = 13.89 - p_H + \log n$$

$$\text{azaz} \quad \varepsilon_M = \varepsilon_0 - \frac{0.05915}{n} (13.89 - p_H + \log n) \quad . \quad 20.$$

Figyelembe véve, hogy $\varepsilon_M = \varepsilon_H$, a 12. és 20. sz. egyenletből:

$$-0.05915 \cdot p_H = \varepsilon_0 - \frac{0.05915}{n} (13.89 - p_H + \log n)$$

⁸ M. Centnerszwer, loc. cit.

⁹ R. Kremann és Rob. Müller loc. cit.; W. Wien és F. Harms: Handbuch der Experimentalphysik. Bd 12. II. Teil (1933) 79. Akad. Verlagsges. Leipzig.

E fémeknél kiszámítottam az elektrokémiai egyensúly esetén található határfelületi fémionkoncentráció értékét s ennek negatív logaritmusát tüntettem fel a táblázat ötödik oszlopában. A hatodik oszlopban a fémhidroxid oldékonyságának negatív logaritmusát találhatók. A p_M és p_I értékeket összehasonlítva láthatjuk, hogy a Fe és Cr esetében $p_I > p_M$ azaz a vas és a króm hidroxidjának oldékonysága alacsonyabb, mint a potenciálegyensúlyhoz szükséges c_M érték.¹⁰ Eszerint vízben a vas és a króm hidroxidvegyületükkel vonódnak be, azaz passzíválódnak. E fémek oldássebessége tehát azonos hidroxidvegyületüknek oldássebességével.¹¹ Ezzel szemben a Tl, Cd, Co, Ni, valamint (ha hidroxidjuk eléggé oldódik) a Ga és In vízben oldásakor a fentiekben ismertetett elektrokémiai egyensúly bekövetkezik. Oldássebességük ugyanúgy tárgyalható, mint a thalliumé.

Avégett, hogy megállapíthassam, a felsorolt hat fém közül melyek hatnak vízre mérhető sebességgel, közelítő számításokat végeztem. Kiszámítottam az 5. egyenlet alapján 1 cg fém-oldatba jutásához szükséges időt, alapul véve, hogy $F = 100 \text{ cm}^2$, $\delta = 0.01 \text{ cm}$ (azaz a keverő percenkénti fordulatszáma $N \sim 400$). A táblázat utolsó oszlopában feltüntetett adatok szerint a Thalliumon kívül a kadmium és a gallium oldássebessége mérhető. Az indiumnál kb. 4 nap, a kobalt és nikkelnél 20 nap szükséges egy-egy méréshez.

Itt kell megemlítenem, hogy a levegő oxigénje zavarólag hat a folyamatra. Ezért a levegő bediffundálását meg kell akadályoznunk a kísérleteknél. Ugyancsak a kísérletek fogják eldönteni azt is, hogy a hidrogén túlfeszültsége mily mértékben befolyásolja az oldássebességet, ill. az elektrokémiai egyensúlyt.

A fenti számítások érvényesek, ha az oldószer főtömegének fémionkoncentrációja a kísérlet folyamán elhanyagolható a határfelület fémionkoncentrációja mellett.

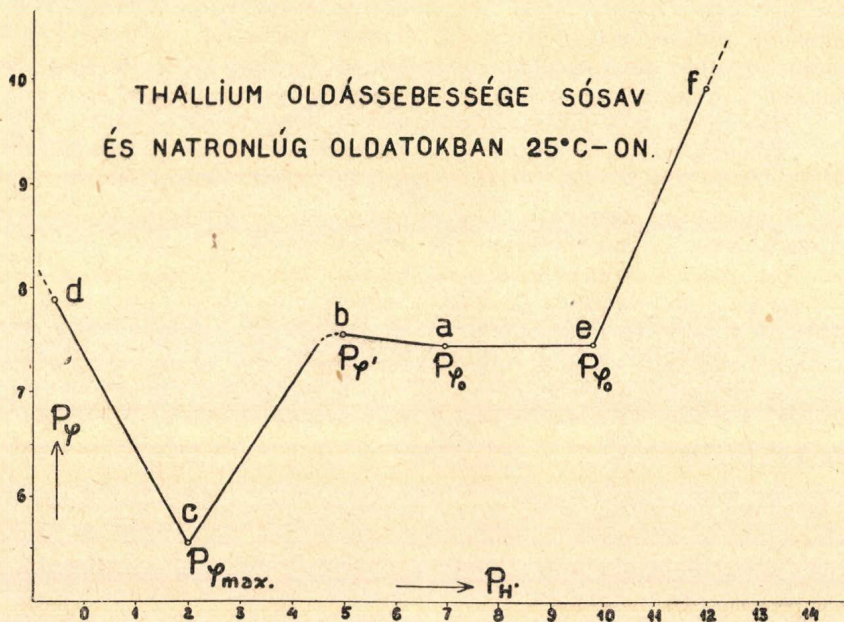
A thallium vízbontóképessége és a közeg sav-, ill. lúgtartalma közti összefüggés.

Befejezésül a thallium oldássebességére vonatkozó vizsgálataimról nyújtok összefoglaló képet. Nézzük, mi módon változik a thallium kezdeti oldássebessége sósav és nátronlúgoldatokban. Vizsgálatunk terjesszük ki az egész p_H skálára $p_H = 0$ értéktől $p_H = 14$ értékig. Az aktivitás és a közeg fizikai sajátságainak változását figyelmen kívül hagyva, a mellékelt sematikus rajz szemlélteti a thallium kezdeti oldássebessége és az oldat hidrogénionkoncentrációja közti összefüggést. Mivel úgy a kezdeti oldássebesség, mint a hidrogénionkoncentráció is igen nagy határok között változik, ezek negatív logaritmusát tüntettem fel a rajzon.

¹⁰ A ferrohidroxid oldhatóságára vonatkozó irodalmi adatok nagyon eltérők, Ezért lehetséges, hogy pontos oldékonysági mérések azt fogják igazolni, hogy a vasnál $p_M > p_I$.

¹¹ Lásd Fe-ra vonatkozólag: R. Kremann és Rob. Müller loc. cit. A fémek korrozójának elektrokémiai elméletét tárgyaló más munkák: E. Pietsch és E. Josephy: Ztschr. Elektrochem. 37 (1931) 823. W. Guertler és B. Blumenthal: Ztschr. physikal. Chem. 152 (1931) 197. A tárgykör magyar nyelvű ismertetését lásd: Andauer M.: Magy. Chem. Foly. XLI. évf. (1935) 47.

A tiszta víz hidrogenexponense $p_H = 6.95$. A vízbe merülő thallium-lemez határfelületén a thallohidroxid koncentrációja $10^{-4.10}$ mol. A kezdeti oldássebesség értéke tiszta víznél $\varphi_0 = 3.65 \cdot 10^{-8}$ azaz $p_{\varphi_0} = 7.44$. Az ábra *a* pontja p_{φ_0} értékének felel meg. Induljunk ki a tisztavizes kísérletről. Adagoljunk a vizes fázishoz sósavat. Az oldat hidrogenexponense csökken, a sebességexponens értéke emelkedik (lásd rajzon *ab* vonal), míg az oldat sósavkoncentrációját oly értékre nem emeljük, mely mellett a fémhatárfelületről már nem TIOH, hanem TlCl diffundál el a diffúziós rétegen át. A tiszta vizes rendszerhez adagolt sósav hatása ugyanis abban nyilvánul,



hogy a diffúziós rétegen át, a folyékony fázis belseje felé diffundáló TIOH a diffúziós rétegen belül az ellenkező irányban diffundáló savmolekulákkal reagál. A diffúziós rétegben lejátszódó neutralizáció síkjától kezdve a folyékony fázis belseje felé már nem TIOH, hanem TlCl diffundál tovább. A TlCl diffúziós állandója azonban alacsonyabb, mint a TIOH-é, ennek következtében a Tl oldássebessége csökken. Az oldószer savkoncentrációját növelve egy-egy koncentrációhoz jutunk, mely mellett a fémhatárfelületről eldiffundáló TIOH a diffúziós réteg vastagságához viszonyítva már csak 1–2%-nyi utat tehet meg, mert az odaérkező sósavmolekulák semlegesítik, TlCl-dá alakítják.

Míg tiszta vízben a kezdeti oldássebesség értéke

$$\varphi_0 = \frac{D_{\text{TIOH}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f$$

addig

$$\varphi' = \frac{D_{\text{TlCl}}}{\delta} \cdot \frac{F}{V} \cdot c_f$$

lesz az oldássebesség értéke a b pontban. Az a ponttól a b pont felé $p\varphi$ értéke emelkedik, és pedig a

$$\varphi' = \frac{D_{\text{TlCl}}}{D_{\text{TlOH}}} \cdot \varphi_0$$

egyenlet által megszabott értékig. Az a és b pontok között az elektrokémiai egyensúly szabja meg a határfelületi thalloionkoncentráció (c_f) értékét.¹²

Tovább növelve az oldat savkoncentrációját, az elektrokémiai egyensúly felbomlik. A határfelületi thalloionkoncentráció a b és c pont között emelkedik, azaz $p\varphi$ értéke a b ponttól a c pontig csökken. A c pontban a határfelületi TlCl koncentráció eléri telítettségi értékét; a kezdeti oldássebesség itt φ_{max} értékét veszi fel. A sósavkoncentráció további növelésének hatására a thallochlorid oldékonysága csökken,¹³ és ezzel $p\varphi$ értéke a cd vonal mentén emelkedik.

Hasonló a kép vizes salétromsav és kénsavoldatoknál is.

Térjünk vissza a tiszta vizes kísérlethez (a pont). Adagoljunk a vízhez natronlúgot. $p\varphi$ értéke ugyanaz marad, mint tiszta víznél, míg a natronlúg koncentrációja el nem éri (e pont) a tiszta vizes közegre érvényes határfelületi p_{H} értéket (9.79).

p_{H} illetve a lúgkoncentráció további növelésével a határfelületi hidrogénionkoncentráció csökken, a potenciálegyensúly egyre alacsonyabb fémionkoncentráció mellett áll be, azaz $p\varphi$ értéke az ef vonal mentén emelkedik. Tehát, míg savas közegben csak az ab vonal mentén van dolgunk potenciálegyensúllyal, addig lúgos közegben mindvégig a potenciálegyensúly szabja meg a thallium kezdeti oldássebességének értékét.

A rajzon sematikusan szemléltettem a thalliumnak sósav- és lúg-oldatokban mérhető kezdeti oldássebességét. A valóságban az aktivitási viszonyok, a közegnek az oldat töménységével való változása, esetleg más zavaró hatások, mint komplexképződés, módosítják a képet.

Heterogene chemische Reaktionen an der Grenzfläche von Flüssigkeiten.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Szeged, Ungarn. Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Es wurde eine elektrochemische Theorie, für die Lösungsgeschwindigkeit von wasserzersetzenden Reinmetallen in Wasser, aufgestellt. *A. Urmánczy.*

¹² Az ábra a és b pontja közötti részének kísérleti vizsgálata fontos elektrokémiai ismeretekhez vezethet. Az elmondottak szerint a HCl konc. növelésével a neutralizációs síkja a fémhatárfelülethez közeledik. Mivel ismeretes D_{TlOH} , D_{TlCl} , φ_0 és φ' értéke a fenti egyenletek alkalmazásával könnyen kiszámíthatjuk, hogy adott esetben a diffúziós rétegben a neutralizációs síkja mily távolságban van a fémhatárfelülettől. Végül egy oly HCl koncentrációhoz érünk, mely mellett a neutralizációs síkja annyira megközelíti a fémfelületet, hogy eléri az elektrod-potenciál kialakulásához szükséges határfelületi réteget. A HCl-konc. további növelése az elektrokémiai egyensúlyt megbontja, ettől kezdve ellenkező irányban változik, azaz növekszik az oldássebesség értéke a savkoncentrációval. Ezen az alapon meg van az elvi lehetőség arra, hogy az elektrodpotenciálnak Nernst által leírt értéke kialakulásában szerepet játszó elektrolytoldat-réteg vastagságának nagyságrendjét megismerjük.

¹³ Részletes leírását e folyamatnak előbbi dolgozatomban adtam: Magy. Chem. Foly. XLIII. évf. (1937) 156. oldal.

Bauxitcement elbomlása vízben.

Gedeon Tihamér-tól.

Érk.: 1937. XI. 16.

Ha bauxitcementből készült beton-próbatestet az előírás szerint vízben áztatunk, a vízből nyálkás anyag válik ki. Ez a csapadék összegyűjtve, leszűrve, légszárazon a következő összetételt adta:

Al_2O_3	18·38	Számított eredmény:	
CaO	29·33	$\text{Al}(\text{OH})_3$	28·22
SiO_2	9·50	CaCO_3	53·00
Fe_2O_3	1·75	SiO_2	9·50
CO_2	23·68	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2·40
H_2O	17·72	Nedvesség	7·24
	<hr/>		<hr/>
	100·36		100·36

Ugyancsak kiválik lugos oldatból (5 % Na_2CO_3) is a kocsonyás csapadék, ha abban bauxitcement betontestet áztatunk. Látszólag több a csapadékképződés mint vízben. Ennek elemzése a Na_2CO_3 alapos kimosása és szárítás után:

Al_2O_3	27·00	Számított eredmény:	
CaO	22·68	$\text{Al}(\text{OH})_3$	41·30 %
SiO_2	12·45	CaCO_3	40·50 %
CO_2	19·22	Na_2CO_3	3·40 %
H_2O	16·65	SiO_2	12·45 %
Alkáli Na_2O		Valószínűleg	
(különbségből) 2·00		SiO_2 -hoz	
	<hr/>	kötött víz	2·35 %
	100·00		<hr/>
			100·00

A két elemzésből azt látjuk, hogy bauxitcementből aluminium-oxid, mész és kvasav oldódik ki, éspedig vízben több mész és kevesebb aluminiumoxid, mint szódás oldatban (a Na_2CO_3 , azaz a OH-ion a mész oldathatását visszazorítja).

Érdemesnek mutatkozott megvizsgálni, hogy a bauxitcement sok vízben milyen bomlást szenved. A vizsgálat csak a levált mésztartalom meghatározására szorítkozott, amennyiben az $\text{Al}(\text{OH})_3$ és SiO_2 elkülönítése az el nem bomlott cementportól alig lehetséges.

Vizsgálatra felhasznált bauxitcementek géppel 4900-as finomságra voltak összeőrölve 2·5–3 % szítalási maradékkal. Elemzésük:

Cement száma:	1	2	3	4
Al_2O_3	40·30	38·80	42·00	42·70
SiO_2	9·90	7·38	10·16	10·18
Fe_2O_3	5·20	8·00	5·10	5·50
TiO_2	3·70	3·20	3·70	3·60
CaO	37·10	36·14	37·38	34·65
MgO , SO_3 , egyéb	3·80	6·48	1·66	3·37

A kísérletet a következőképen végeztem: 500 cm³-es Erlenmayer lombikba bemértem 1 g bauxitcementet és 150 cm³ deszt. vizet. Összerázva egy idő után leszűrtem, kimostam n/10 HCl-val titráltam fenolftalein jelenlétében. Párhuzamosan ugyanazon mintából egy másik próbát felforraltam, szűrtem, mostam és lehülés után titráltam. Eredményeim a következők:

Cement száma:	cm ³ n/10 HCl	CaO %	cm ³ n/10 HCl	CaO %
	hidegen:		forralás után:	
1.	4:30	1:20	6:50	1:82
	5:20	1:45	6:50	1:82
	5:10	1:42	—	—
	5:30	1:48	—	—
2.	5:00	1:40	—	—
	4:70	1:31	—	—
3.	4:80	1:34	12:00	3:36
	4:50	1:26	11:30	3:16
4.	5:60	1:57	14:30	4:00
	5:20	1:45	12:50	3:50

Az ugyanazon mintából kapott változó eredmények mutatják, hogy az áztatás és főzés idejének, valamint a mosás tartamának nagy befolyása van a bauxitcement elbomlására, illetve a kioldott mészmennyiségére. Egy másik tájékoztató kísérletet is végeztem szűrés nélkül, tehát a bauxitcement szilárd fázisa a folyadékfázisban volt titráláskor és utána is. Az oldatot kétszer titráltam. Eredmények:

Cement száma:	Titrálás hidegen; cm ³ n/10HCl			Összesen:	
	5 perc	15 perc	45 perc	cm ³	CaO %
1.	2:00	2:70	—	4:70	1:31
	1:80	—	4:30	6:10	1:70

A semlegesített oldat pár másodperc múlva ismét megpirosodik, a cementből újból kioldódott mészhatására. Titrálás végének azt a pontot vettem, amikor a vörös szín először elszintelenedett. A titrálást élénk rázás közben és a mérőoldat gyors folytatásával végeztem. 45 perc után a kioldható mészhatás teljes mennyisége még korántsem ment oldatba. Ezért a bauxitcement bomlásának hideg oldatban megközelítőleg teljes lefolyását egy ötnapos kísérlettel próbáltam meghatározni. Az első titrálást mindjárt fél perc múlva végeztem. Eredményeim:

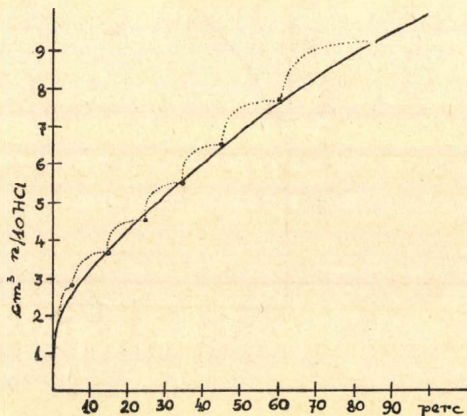
	Titrálás n/10 HCl/val		
	Idő	fogyott cm ³	összes cm ³
1. számú	1/2 perc	1·8	—
bauxit-	2 "	0·2	2·0
cement-	5 "	0·8	2·8
ből: 1 g	15 "	0·8	3·6
150 cm ³	25 "	0·9	4·5
vízben,	35 "	1·0	5·5
hidegen	45 "	1·0	6·5
titrálva	1 óra	1·2	7·7
	1 1/2 "	1·6	9·3
	48 "	8·5	17·8
	49 "	1·6	19·4
	72 "	2·0	21·4
	120 "	0·6	22·0
Összesen kioldódott CaO: 6·16%			

Az eredményeket grafikusán ábrázolva parabolikus görbét kapunk (az 1. ábra a disszociációs folyamatot az első egy és félórás időben, a 2. ábra 120 óra alatt tünteti föl).

A mész kioldódása a bauxitcementből nem egyenletes, hanem csökkenő sebességgel történik. Más szóval az oldat calciumhidroxid koncentrációja a szilárd fázis calciumjának disszociációját viszszaszorítja.

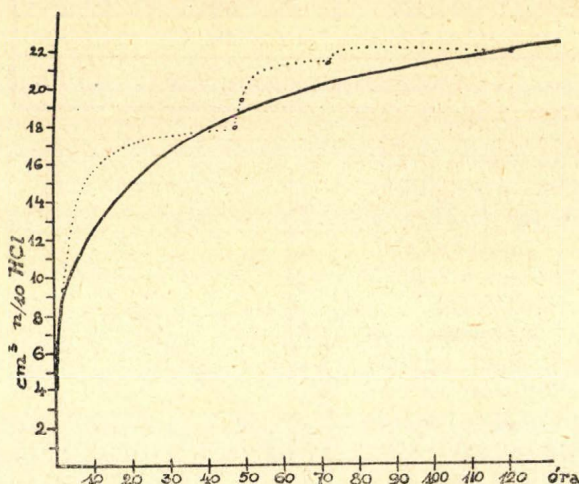
A disszociációs görbe úgy is felfogható, mint az egyes titrálási idők közben lefolyt mikro parabolikus folyamat (ezt az első két grafikonon pontozott vonallal érzékeltettem.)

A mész lehasadását a bauxitcementből további kísérleteimben forralással is elősegítettem. Ugyancsak 1 g bauxitcementet 150 cm³ vízben felrázva egy-egy órás forralás után közvetlenül titráltam. Időközben pl. éjjelen át szobahőmérsékleten tartottam az elegyet. Titrálást fenolftalein jelenlétében részben forrón, részben lehűtve végeztem. A kétféle titrálási mód érdekes eredményt adott, mint ezt a 3. és 4. rajz mutatja. Eredmények :



1. ábra. Bauxitcement hidrolitos bomlási folyamata sok vízben, hidegen egy és fél óra alatt. A pontozott vonal az egyes titrálási időközökben feltételezhető mikroparabolikus folyamatot tünteti fel.

	Titrálás			Megjegyzés
	idő	fogyott cm ³	összes cm ³	
3. sz. bauxit- cement 1 g-ja	1 óra	21·0	—	} melegen titrálva.
forralva 150 cm ³	3 "	2·7	23·7	
vízben (az el- párolgott víz	16 "	4·8	28·5	
forróvízzel utá- na pótolva	18 "	5·0	33·5	} lehűtés után titrálva.
	20 "	2·2	35·7	
	24 "	1·2	36·9	
	26 "	1·1	38·0	
Összesen lehasadt: 10·64 % CaO				



2. ábra. Az előbbi kísérlet lefolyásának ábrázolása öt nap alatt.

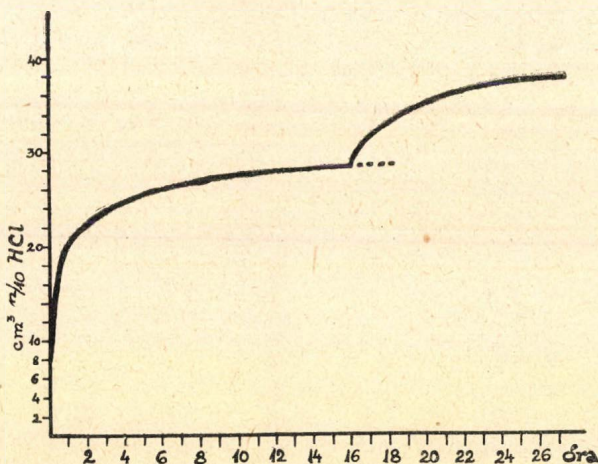
A kalciumhidroxid koncentrációja hideg oldatban nagyobb, mint melegben. Azon pontban, mikor az oldatot egy óras forralás után vízcsap alatt gyorsan lehűtöttem titrálás előtt, a parabolikus görbe egy kis ugrást mutat és a görbe magasabb értéket adva halad tovább.

Az eddigi kísérletek azt mutatták, hogy a bauxitcementből lehasadó mészheménységet nem annyira az oldat kalcium ion, mint inkább a hidroxil ion koncentrációja befolyásolja. Ha tehát a hidroxil ionokat lehetőleg gyorsan — rövid időközökben — különböztetjük, a mészheménységek a cementből is gyorsabb lesz. Ezt a célt szolgálta következő kísérletem, melyet úgy hajtottam végre, hogy a bürettát az Erlenmayer lombik fölé szereltem és a titrálást kezdetben 2, később 5 perces időközökben forrás közben végeztem. Ha az oldatot lehűtöttem ismét kiugró értéket kaptam (4. ábra, 70. perctől).

Titrálási eredmények a következők:

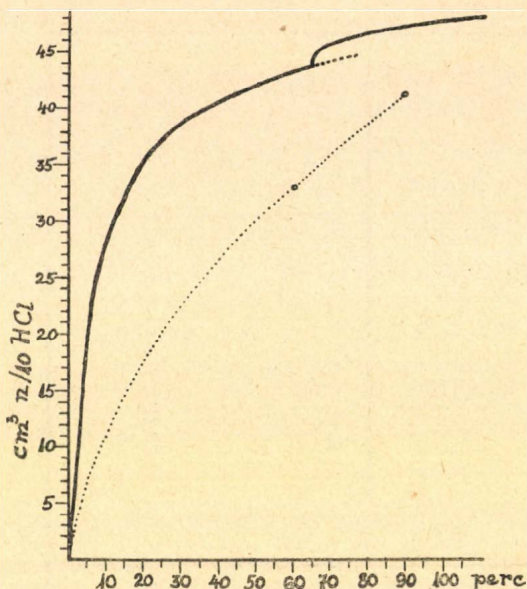
Szám :	Idő	Összes cm^3 n/10 HCl	Idő	Összes cm^3 n/10 HCl
4. számú	5 perc	forrás kezdete	45 perc	41.2
bauxitce-	6	22.5	50	41.8
ment heves	8 "	25.6	55 "	42.3
forralás	10 "	27.9	60 "	42.9
közben tit-	12 "	29.9	65 "	43.7
rálva.	14 "	31.4		Lehűtés után titrálva
	16 "	32.9	70 "	45.5
	18 "	34.5	75 "	46.0
	20 "	35.7	80 "	46.5
	25 "	37.1	90 "	46.8
	30 "	38.4	100 "	47.2
	35 "	39.5		
	40 "	40.4		

Összesen kiadott mész mennyisége: 13.21 %.



3. ábra. Bauxitcement hidrolitos bomlása forralás közben. A 18. órától kezdve a titrálás lehűtés után történt. A lugossági érték itt ugrást mutat, jelölül a mész erősebb disszociációjának hideg oldatban.

Ugyanezen bauxitcementtel egy másik kísérletet is végeztem, de csak kétszeri titrálással 90 perc alatt. 1 g bauxitcementet (4. számú) 30 perces forralás után titrálva fogyasztott 32.3 cm^3 n/10 HCl-at. Különbség az előbbi titrálással szemben 6.1 cm^3 . További egyórás tehát összesen 90 perces főzés után savfogyasztás $+8.6 \text{ cm}^3$, azaz összesen 40.9 cm^3 , különbség 5.9 cm^3 . Ez az eredmény is igazolja a hidroxil ionok gátló hatását a bauxitcement mésztartalmának disszociá-



4. ábra. Bauxitcement lúgosságának változása forralás alatt rövid időközökben titrálva. Lehűtött oldatban (70. perctől) ismét kiugró értékek adódtak. A pontozott görbe az ellenőrző kísérlet két adatának valószínű görbéjét ábrázolja; egy és fél óra alatt lúgos oldatban a görbe még nem mutatja az egyensúlyi állapot közelését.

gát, ez egyezik a friss cement lúgossági vizsgálatom adatai a következők:

	Idő	Titrálás:	
		Összes n/10 HCl cm ³	
		friss bauxitcement	lekötés után egy hónappal, újra izzítva
2. számú bauxitcementből	1/2 óra	18·0	17·6
1 g 150 cm ³ vízben forralva	1 „	23·5	23·6
	2 „	25·9	25·7
Összesen levált: 7·25 0/0, illetve 7·19 0/0 CaO.			

Mint láttuk a bauxitcementből vízben tetemes mennyiségű mész válik le, melyet a cementmolekula egyéb alkotórészeinek lehasadása is kísér. Ha a bauxitcement molekula részben elbomlik ez természetesen a szilárdság csökkenését is eredményezi. Fizikai vizsgálati módszerekkel ezt igazolni is lehet. Tudvalévő ugyanis, hogy sok vízzel készült bauxitcement betontest szilárdsága jóval kisebb, mint azé, melynek készítéséhez csak kevés vizet használtak.¹ Ugyancsak azonos

¹ Knibbs: The Industrial Uses of Bauxite. London, 1928. 89. old.

ciójára. De ugyanezt igazolja a vízben és szódoldatban áztatott bauxitcement betonból kioldott és leülepedett csapadékok elemzése is. Míg vízben kivált csapadékokban a mésztartalom 29·33 0/0, addig a lúgos oldatból kivált csapadékokban csak 22·68 0/0. Tehát a hidroxil koncentráció a mész disszociációját erősen csökkentette, de növelte az alumíniumoxid és kovásv kiválását a bauxitcementből.

Lekötés folyamán a bauxitcement lúgossága csökken. A kevés vízzel kevert cement lekötése után vizsgálva, az idővel csökkenő értékű lúgosságot mutat. Az egy hónapos betontest pora hideg vízben már nem adott lúgos reakciót. Ha azonban a betontestet kiizzítjuk és utána porítva határozzuk meg lúgosságát, ez egyezik a friss cement lúgossági vizsgálatom adatai a következők:

módon készült, de vízben raktározott betontest szilárdsága is jóval kisebb, mint a levegőn raktározotté.

Ha föltesszük, hogy a bauxitcementből sok vízben átlagban 10% mészhasad le, ez — figyelembe véve a bauxitcement testből vízben kivált csapadék összetételét — azt jelenti, hogy 5·92% Al_2O_3 és 2·24% SiO_2 is lehasad. Összesen 18·16% tehát az a rész, amely a bauxitcement kötésében nem vesz részt.

Kevés vízzel készült betonegyben — ahol a víz kalcium-hidroxiddal gyorsan telítődik, a cementmolekula bomlása egész kis-mértékű lehet, tehát a kész betonépítmény szilárdsága is jóval kedvezőbb lesz. Hogy a lekötött bauxitcement egy idő után már nem ad lúgos reakciót, az avval magyarázható, hogy az oldódott mészhasad kalcium-karbonáttá alakult.

Itt kell megjegyeznünk, hogy az irodalmi adatok a bauxitcementnek csak hidratációra képes kalciumaluminát tartalmát tárgyalják. Eddig említés nem történt kalciumszilikoaluminátról, melynek feltétlenül jelen kell lennie a bauxitcementben. Ezt igazolja az a körülmény, hogy a bauxitcement vízben elbomlott része kovasavat is tartalmaz, alumíniumoxid és mészhasad mellett.

Mint láttuk tehát a bauxitcement vízben bomlást szenved. A bomlás folyamata egy egyensúlyi állapothoz vezet, melyet az oldatba ment hidroxil ionok koncentrációja befolyásol. Ha az oldatot közömbösítjük a bomlás tovább folytatódik, míg a bauxitcement labilis kötésben lévő mészhasad komponense teljesen le nem vált. Erre vall az elbomlás parabolikus lefolyása is. Az ismertetett néhány kísérletről az is kitűnik, hogy a különböző összetételű bauxitcementekből, különböző mennyiségek elbomlása után áll be az egyensúlyi állapot. Tehát az egyes ipari termékekben az elbomlásra képes alkotórészek mennyisége különböző.

A kísérletek célja nem a bauxitcement szabad mésztartalmának meghatározása volt, azonban nem hagyható szó nélkül az a kísérlet-sorozat, melyet *Schläpfer* és *Esenwein* végeztek.² Ők vízmentes etilén-glikolban 70°-on 30 percig való melegítés után sokszor 2·5% szabad CaO-ot is kaptak bauxitcementből. Kísérletük eredményeképpen említik, hogy a tri-kalciumaluminát alig, míg a di- és tetra-kalcium-aluminát erős bomlást szenved.

Ebből végkövetkeztetésül leszűrhető, hogy az ipari bauxitcementben nemcsak vízben, hanem vízmentes oldatban is bomló labilis kötésű kalcium szerepel.

Decomposition of Bauxitecement in Water.

Bauxitecement shaked, or boiled in water gives an alkaline reaction. The source of this alkalinity is the lime, decomposed from the cement. The alkalinity i. e. the decomposed lime can be estimated by means of titration of one gram Bauxitecement in 150 c. c. Water in presenc of Phenolphthalein with tenth normal Hydrochloric acid. The process of this decomposition (time-decomposition) gives a parabolic curve. The total amount of cement decomposed is about 18·16 per cent (55·0 per cent of which is the decomposed lime), i. e. lime decomposed from the Bauxitecement is 10·0 per cent.

T. G. Gedeon.

² Bessey: Free Lime in Cement. Cement and Cement Manufacture Vol. IX. 166. oldal, 1936.

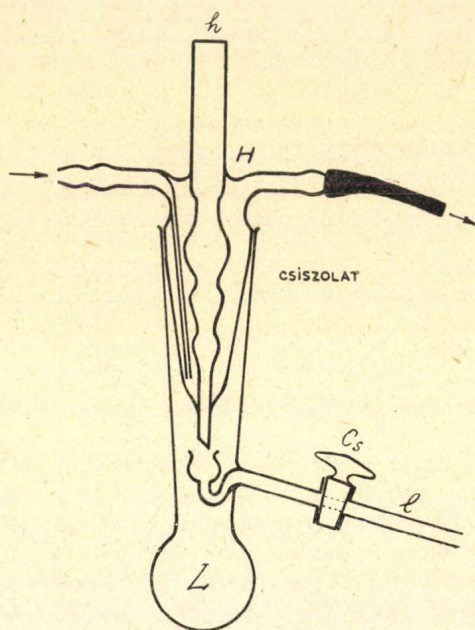
Hűtős lepároló lombik kis anyagmennyiségekhez.*

Erdős József-től.

Érk. 1937. XI. 3.

Nehezen hozzáférhető, vagy drága anyagok molekulájának megváltoztatásánál, általánosságban új származékok előállításánál lehető kevés anyaggal kell dolgoznunk. A mikrokémiai irányzat kifejlődésével számos módszert és készüléket ismerhettünk meg, melyek segítségével kis mennyiségű anyagokkal igen érdekes s még a közelmúltban is elképzelhetetlen szintézisek voltak lefolytathatók.

Visszafolyó hűtést kívánó reakciók kivitelezésére s egyben a termék, vagy segédanyag lepárolására is alkalmas készüléket az elgondolásom szerint készített „lepároló feltét“-ből kiindulva¹ készítettem el s alábbiakban ismertetem.



„L“ a lombik (gömbje

5—10 cm³ ürtartalmú) nya-

kának alsó részén már idézett

közleményemben részletesen

leírt „l“ lepároló csapos cső

van beforrasztva. Felül pedig

csiszolattal illeszthető be „H“

hűtő. A készülék működése a

következő: Az anyagokat pi-

pettával vagy csipesszel a lom-

bik fenekére visszük be, „Cs“

csap zárva van, „H“-t pontos-

an beszorítjuk a lombik nya-

kába. A hűtővizet megindít-

juk, a lombikot mikroégővel,

vizfürdőn, vagy egyéb alkal-

mas fürdőben a kívánt hőmér-

sékletre melegítjük s a reakció

befejeztével „Cs“ csapot meg-

nyitjuk. A melegítést folytatva

az oldószert, feleslegben maradt komponenst s esetleg a kész terméket is lepároljuk. Vízérzékeny anyagoknál „h“ hűtőcsőhöz kalciumkloridos csövet kapcsolunk, ugyanitt szükség esetén indifferens gázáramot vezethetünk a készülékbe, ami különösen a desztillálásnál igen előnyös lehet. „h“-t csapos szorítóval ellátott gummicsővel lezárva, a készülék vakuumdesztillálásra is alkalmas. Miután teljesen üvegből készült, kevés kivételtől eltekintve minden maró és bűzös anyag esetében felhasználható.

* A Dr. Egger Leo és Egger I. gyógyszervegyészeti gyár kutató laboratóriumából.

¹ Technikai Kurir 1937. 96.

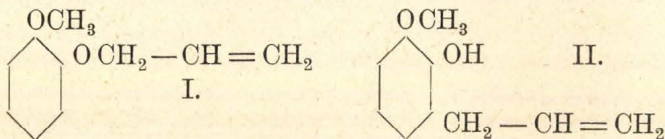
A homo o. veratrumaldehyd szintézise és az o. veratrumaldehyd egy új előállítási módja.

Mauthner Nándor-tól.

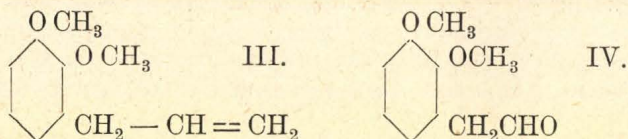
Érk. 1937. X. 28.

A phenolallyléterek *Claisen*² szerint hevítéskor oxiallylbenzolokká alakulnak át, miközben az allylgyök az oldalláncból a benzolmagba vándorol. Én már régebben alkalmaztam a reakciót³ az anetholsoportba tartozó vegyületek, mint az elemicin és izoelemicin szintézisére. Szintúgy e reakció útján előálló allyl- és propenylvegyületek ozonosítása útján egyrészt az oldalláncban, másrészt a benzolmagban helyettesített aldehidek szintézisét létesítettem. A termelések azonban igen rosszak voltak, úgyhogy az aldehidek előállítása ezen a módon nem volt lehetséges. *Hahn* és *Wassmuth*⁴ vizsgálatai megállapították azon kísérleti körülményeket, amelyek alapján az ozonosítást a legtöbb esetben jó eredménnyel lehet eszközölni. Ez indított arra, hogy a homo o. veratrumaldehyd szintézisét megkíséreljem és az o. veratrumaldehyd egy kényelmes előállítási módját dolgozzam ki.

A guajacolnak allylbromiddal való hevítésekor előálló allylguajacoléter (I) magasabb hőmérsékleten o. allylguajacolá (II) alakul át.



Ez utóbbi vegyületből dimethylszulfáttal való metilezésnél o. allylveratról (III) képződik:



E vegyület ózonozosítása útján a homo o. veratrumaldehyd (IV) állott elő. Sikerült ezen aldehidet egy más eljárás útján is előállítani. E célból az o. veratrumaldehydet *Claisen*⁵ szerint klorect-savaethylszterrel kondenzáltam fémess natrium jelenlétében 2,3 — dimethoxyphenylglycidsavaethylszterré (V). Az észter elszappanosítása és hevítése útján molekulán belüli atomáthelyezkedés folytán a homo o. veratrumaldehyd (VI) képződik.

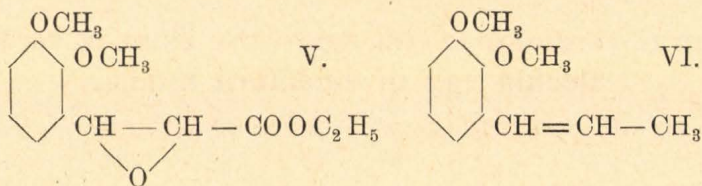
¹ A Pázmány Péter Tud. Egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat.

² Ann. Chem. **401**, 21 (1913).

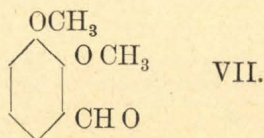
³ Ann. Chem. **414**, 250 (1919); Math. és Term. Értesítő **35**, 633 (1918).

⁴ Ber. **67**, 696 (1934).

⁵ Ber. **38**, 699 (1906).



Az o. allylveratrol (III) hevítésekor alkoholos kálival ez utóbbi vegyület o. isoeugenollá (VI) alakul át, amely vegyület ozonositása útján jó termeléssel az o. veratrumaldehid (VII) képződik. Ezen eljárás



az o. veratrumaldehidnek legkényelmesebb előállítási módja. Az o. veratrumaldehidből hippursavval való kondenzáció útján, ezt követő hidrolízis és oxidáció segítségével módszerem¹ szerint a 2,3-dimethoxyphenylecetsav szintézisét létesítettem.

Kísérleti rész.

Az allylguajacoléter előállítására 60 g guajacolt 200 cm³ szárított acetonban oldottam 50 g allylbromidot és 55 g porított kaliumkarbonátot adtam hozzá és 8 óra hosszat visszafolyó hűtővel a víz-fürdőn hevítettem. Ezután a reakcióelegyet sok vízzel elegyítettem és éterrel többször kivontam. Az éteres oldatot kétszer 10%-os nátronlúggal átráztam, kalciumkloriddal szárítottam, az oldószert elpárologtattam és a visszamaradó terméket vákuumban desztilláltam; 10 mm nyomás alatt 119–120 C^o-on desztillál át. Termelés 51 g.

Nagyobb mennyiségű allylklorid állott rendelkezésemre és a fentebbi reakciónak eszközlésekor allylkloriddal a termelés 30 g-ra esett. Az alábbi gyakorlati fogással, hogy a reakcióelegyhez nátriumjodidot adunk, még jobb termelést sikerült elérni, mint allylbromiddal. Ezen eljárást valószínűleg sikerrel lehet majd más alkykloridokkal végzett reakcióknál is alkalmazni.

60 g guajacolt, 50 g allylkloridot, 50 g jódnátriumot 200 cm³ acetonban oldottam 55 g káliumkarbonáttal 8 óra hosszat hevítettem és a fenti módon dolgoztam fel. Termelés 54.5 g allylguajacol.

100 g allylguajacolétert 66 g dimethylanilinnel óvatosan hevítettem és azután háromnegyed óra hosszat forraltam. A reakcióelegyet éterrel hígítottam és négyszer 10%-os kénsavval átráztam a dimethylanilin eltávolítása végett. Az éteres oldatot kalciumkloriddal szárítottam, az oldószert ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vákuumban desztilláltam. Forráspont 10 mm. nyomás alatt 130 C^o. Termelés 88 g.

¹ Mat. és Termtud. Értesítő 28, 68. l. (1910). Ann. Chem. 370, 368 (1910).

50 g guajacol-o.-allylt 80 g nátriumhidroxidból és 450 cm³ vízből készített oldatban feloldottam és 67 cm³ dimethylszulfáttal 10 percig ráztam, miközben a reakcióelegyet hideg vízzel hűtöttem. Ezután újból 67 cm³ dimethylszulfátot adtam hozzá és újból 10 percig ráztam. A reakcióelegyet 2 órán át forraltam, majd 20 g nátriumhidroxidot 30 cm³ vízben oldva adtam hozzá és újból 2 óra hosszat hevítettem. A reakcióelegyet éterrel kivontam, klórkálciummal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. Forráspont 14 mm. nyomás alatt 122—123 C°. Termelés 47 g.

Ózonosítás: 5 g methyl-o.-allylguajacolt feloldottam 30 cm³ vízmentes ecetsavas ethylészterben és 4 óra hosszat 2%-os ozonáramot vezettem rajta keresztül. A gázáram sebessége 0.116 liter volt percenként. A reakciósedényt az egész kísérlet tartama alatt hűtőkeverék segítségével —20 C°-ra hűtöttem le. Ezután a reakcióelegyet vízgőzzel desztilláltam és a desztillátumot 3-szor éterrel kivontam. Az oldatot nátriumszulfáttal szárítottam, az oldószert ledesztilláltam, a maradékot 50%-os ecetsavban oldottam és melegen p. nitrophenylhidrazin 50%-os ecetsavas oldatával elegyítettem. Rövid idő múlva a vöröses-barna hidrazon kivállott, melyet további tisztítás céljából 50%-os ecetsavból átkristályosítottam. Olv. p. 157—158 C°.

5.270 mg anyag adott: 0.6615 cm³ nitrogént (719 mm. 24 C°).

A C₁₆H₁₇O₄N₃ képlet alapján a számított érték: N = 13.33%.
Kísérletileg talált érték: N = 13.22%.

A vízgőzdesztillációkor a lombikban visszamaradt oldatot éterrel kivontam, az oldatot szódaoldattal átráztam, majd megsavanyítottam és éterrel kivontam. Az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítottam, az oldószert ledesztilláltam, amikor a visszamaradó termék hamar megdermedt. A további tisztítás céljából a terméket ligroinból kristályosítottam át. Olv. p. 82—83 C°, mint azt *Krannichfeldt*¹ a más uton előállított 2,3-dimethoxyphenylecetsav olvadáspontja gyanánt megadta.

4.098 mg. anyag adott: 9.172 mg. CO₂-t és 2.296 mg. H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 61.22%,
H = 6.13%.

Kísérletileg talált értékek: C = 61.04%, H = 6.22%.

30.5 g veratrumaldehydet 18.2 g klórecetsavaethylésztert 25 cm³ tömény éterben oldottam, 5 g fonallá sajtolt fémes nátriumot adtam hozzá és a lombikot visszafolyó hűtővel szereltem fel. A reakciót egynéhány csepp tömény alkohol hozzáadásával indítottam meg és a reakcióelegyet hűtőkeverékkel —20 C°-ra hűtöttem. Körülbelül egy óra alatt a reakció befejeződött. A kivállott sókat leszűrtem és éterrel többször kimostam. Az egyesített éteres kivonatokot ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vákuumban desztilláltam, amikor a 2,3-dimethoxyphenyl-glicidsavaethylészter 14 mm. nyomás alatt 195 C°-on mint színtelen olaj desztillált át.

3.088 mg anyag adott: 6.980 mg CO₂-t és 1.802 mg H₂O-t
C₁₃H₁₆O₅ képlet alapján a számított értékek: C = 61.90%, H = 6.35%.

A fenti reakcióval kapott sókeverék 3 g-ját, mely 2,3-dimethoxyphenyl-glicidsavas nátriumból és konyhasóból állt, feloldottam 30 cm³ vízben, az oldatot szűrtem és 2 g hidroxilaminklorhidrát

kevés vízben való oldatával elegyítettem. Az oldatot félóra hosszat forraltam, miközben a dimethoxyphenyl-glicidcarbonsav széndioxid fejlődés közben átalakul homo o. veratrumaldehyddé, mely vegyület a hidroxilamin hatására oximet létesít. Ezután annyi vizet adtam a reakcióelegyhez, amíg az oxim forralás közben teljesen fel nem oldódik. Az oldatot melegen szűrtem és lehűlésekor ebből az oxim kikristályosodott. A terméket agyagtányéron szárítottam és további tisztítás céljából ligroinból kristályosítottam át. Szintelen tűk, melyek 92—93 C^o-on olvadnak.

4.995 mg anyag adott: 0.3360 cm³ nitrogént (24 C^o, 722 mm).

A C₁₀H₁₃O₃N₃ képlet alapján számított érték: N = 7.17 %.

Kísérletileg talált érték: N = 7.12 %.

Az o. veratrumaldehyd előállítására az o. allylguajacolt a következőképpen alakítottam át o. isoeugenollá: 128 g káliumhidroxidból és 64 cm³ vízből készített oldatba keverés közben 64 g o. eugenolt adagoltam és olajfürdőben három óra hosszat 170 C^o-ra hevítettem. A reakcióelegyet lehűtés után vízben oldottam és sósavval óvatosan megsavanyítottam. A kivált terméket éterrel kivontam, klórkalciummal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. A visszamaradt anyagot vákuumban 12 mm. nyomás alatt 133—138 C^o-on desztilláltam át. A termék nemsokára részben megdermedt, most szűrtem és a kivált szilárd o. isoeugenolt agyagtányéron szárítottam. Termelés 20 g. A szűrletből (20 g) újból o. isoeugenol válik ki, melyet leszűrtem és a szűrletet újból az átváltóztatáshoz alkalmaztam.

33 g kristályos o. isoeugenolt 52 g nátriumhidroxidból és 350 g vízből készített oldatban oldottam és 45 cm³ dimethylszulfáttal külső hűtés közben 15 percig jól összeráztam. A reakció elegyhez ezután újból 45 cm³ dimethylszulfátot adtam és újból 10 percig ráztam. A reakció-elegyet visszafolyó hűtővel két óra hosszat forraltam, azután 15 g nátriumhidroxidból és 30 cm³ vízből készített oldatot adtam hozzá, majd újból két óra hosszat hevítettem. A reakció-elegyet éterrel kivontam, az oldatot klórkalciummal szárítottam, az oldószert ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vákuumban 12 mm. nyomás alatt 128—129 C^o-on desztilláltam át. Termelés 29.5 g. Az ozonositáshoz 5 g anyagot feloldottam 30 cm³ vízmentes ecetsavasethylészterben és 4 óra hosszat 2%-os ozonáramot vezettem rajta keresztül, miközben a reakciósedényt hűtőkeverékben állandóan —20 C^o-ra hűtöttem. A gázáram sebessége 0.116 liter volt per centként. Ezután a reakcióelegyet vízgőzzel desztilláltam, amikor az o. veratrumaldehyd körülbelül egy óra alatt átdestillál. A desztillátumokat lehűtöttem, s eközben az aldehid legnagyobb része kikristályosodott, szűrés után az anyalúgot éterrel kivontam, miáltal az aldehid vízben oldott részét is kinyertem. Termelés 2.2—2.4 g. Az aldehid további ozonositása céljából még p. nitrophenylhydrazinnal 50%-os ecetsavas oldatban a p. nitrophenylhydrazont állítottam elő, melynek olvadáspontját előző adataimmal¹ egyezőleg 205—206 C^o-on találtam.

5.482 mg anyag adott: 0.697 nitrogént (19 C^o, 727 mm).

¹ Journ. für prakt. Chemie 112, 64 (1926).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ képlet alapján a számított érték: $N = 13.95\%$.

Kísérletileg talált érték: $N = 13.90\%$.

5 g o. veratrumaldehydet 7 g hippursavat, 2.5 g vízmentes nátriumacetátot és 13 cm³ ecetsavanhidridet 2 óra hosszat a vízfürdőn hevítettem. A képződő azlactont alkohollal elegyítettem, szűrtem és vízzel jól kimostam, majd körülbelül egy liter forró alkoholból átkristályosítottam. Termelés 6.9 g. Sárga tük, amelyek 169–170 C⁰-on olvadnak.

9.850 mg anyag adott: 0.398 cm³ nitrogént (15 C⁰, 750 mm).

A $C_{18}H_{15}O_4N$ képlet alapján a számított érték: $N = 4.53\%$.

Kísérletileg talált érték: $N = 4.64\%$.

5 g azlactont 50 cm³ 10%-os natronlúggal 5 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Ezután az oldatot jeges vízzel lehűtöttem, majd hűtés közben 25 cm³ 3%-os hidrogénperoxidoldattal lassan elegyítettem és az oldatot közönséges hőmérsékleten éjjelen át állni hagytam. Az oldatot híg kénsavval megsavanyítottam és 5 óra hosszat vízgőzzel desztilláltam a benzoésav eltávolítása végett. A lombik tartalmát éterrel többször kivontam, nátriumszulfáttal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. A visszamaradó termék hamarosan megdermedt és további tisztítás céljából ligroinból átkristályosítottam. Termelés 1.8 g. A vegyület 82–83 C⁰-on olvadt. *Krannichfeldt* adataival¹ egyezően. 4.686 mg anyag adott: 10.541 mg CO₂-t és 2.646 mg H₂O-t.

A $C_{10}H_{12}O_4$ képlet alapján a számított értékek: $C = 61.22\%$, $H = 6.12\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 61.28\%$, $H = 6.27\%$.

Die Synthese des Homo o. veratrumaldehyds und eine neue Darstellungsweise des o. Veratrumaldehyds.

Die Phenolallylaether lagern sich nach *Claisen* beim Erhitzen in Oxyallylbenzole um, wobei die Allylgruppe von der Seitenkette in den Benzolkern wandert. Ich benützte diese Reaktion schon vor längerer Zeit zur Synthese der zur Anetholgruppe gehörenden Verbindungen, wie des Elemicins und Isoelemicins. Auch habe ich durch diese Reaktion gewonnenen Alhyl- und Propenylverbindungen durch Ozonation in der Seitenkette oder in kernsubstituirten Aldehyden übergeführt. Die Ausbeuten waren jedoch damals sehr schlecht, so dass eine präparative Darstellung der Aldehyde auf diesem Wege nicht möglich war. Durch die Untersuchungen von *Hahn* und *Wassmuth* sind nun die experimentellen Bedingungen festgestellt worden, wodurch in den meisten Fällen die Osonationen zu den entsprechenden Aldehyden mit guten Ausbeuten durchführbar sind. Dies veranlasste mich auf diesem Wege den noch unbekanntenen Homo o. veratrumaldehyd zu synthetisieren und eine bequeme Darstellungsweise des o. Veratrumaldehyds auszuarbeiten. Durch Erhitzen von Guajacol mit Allylbromid entstehende Allylguajacolaether lagert sich beim Erhitzen in o. Allylguajacol um, aus welcher Verbindung man mittelst Alkylierung mit Dimethylsulfat das o. Allylveratrol erhält. Bei der Ozonation dieser Verbindung entsteht der Homo o. veratrumaldehyd. Es gelang diesen Aldehyd auch nach einer anderen Methode zu gewinnen, indem der o. Veratrumaldehyd nach *Claisen*, mit Chloressigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium zum 2,3-Dimethoxyphenylglycidysäureäthylester kondensiert wurde. Diese Verbindung verseift und erhitzt geht durch intramolekulare Umlagerung in Homo o. veratrumaldehyd über. Durch Erhitzen des o. Allylveratrols mit alkoholischem Kaliumhydroxyd geht dieselbe in o. Isoengenol über, dessen Ozonisierung in guter Ausbeute den o. Veratrumaldehyd

¹ Loc. cit.

liefert. Dies stellt die bequemste Darstellungsweise des o. Veratrumaldehyds dar. Aus dem Aldehyd gewann ich durch Kondensation mit Hyppursäure, darauffolgende Spaltung und Oxydation nach meiner Methode die 2,3-Dimethoxyphenilessigsäure. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie 148, 95 [1937]).

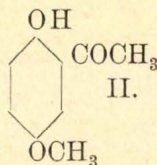
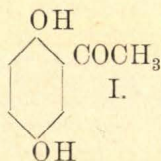
F. Mauthner.

A chinacetophenonmonomethyléter előállítása.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1937. X. 28.

Rövid ideje, hogy *Goris* és *Canal*² francia kutatók a *Primula acaulis*-ből egy új glukoizidet különítettek el, melynek hidrolizisekor aglykon gyanánt 2-oxy-5-methoxyacetophenont (chinacetophenonmonomethyléter) (II) különítettek el. Ezen glukoizid szerkezetére nézve az oxyketonglukoizidek közé tartozik, melyek képviselői közül már előzőleg szintézis útján előállítottam a *Pinus picea*-ból elkülönített glukoizidet a piceint,³ hasonlóképpen az *Apocynum androsimifonium*-ból elkülönített androsint.⁴ Mindenekelőtt ezen új glukoizid aglykonjának a szintézisével foglalkoztam. Négy szintézisét kísértem meg ezen ketonnak, amelyek közül az utolsó a vegyület nagyobb mennyiségben való előállítására is alkalmas. A két első szintézisét a ketonnak az acylgyökvándorlás módszerével végeztem. E célból diacetylhidrochinont nitrobenzolos oldatban aluminiumklorid jelenlétében közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Az acylgyök nem helyezkedett át a benzolmagba. A hidrochinonból dimethylszulfáttal részleges methylezés útján előállított monomethylhidrochinont acetyl-származékává alakítjuk át. Az acetyl-származékból megkísértem aluminiumklorid hatására a methylchinacetophenont előállítani, de a legérzékenyebb ketonreagensekkel sem sikerült ketonképződést kimutatni. Hasonlóképpen sikertelenül kísértem meg a *Hoesch*-féle módszer szerint hidrochinonmonomethyléterből és acetonitrilből a ketont előállítani. Végre sikerült a ketont a következő módon előállítani. Hidrochinonból jégecettel és zinkkloriddal a *Nencki* és *Sieber*-féle reakció útján a chinacetophenont (I) állítottam elő. Azon megfigyelés alapján, hogy az ortho-állásban helyettesített hidroxilgyököket sokkal



nehezebben lehet metilezni mint szabadon állókat, chinacetophenont egy molekula dimethylszulfáttal metileztem és így jó termeléssel chinacetophenonmethylétert (II) nyertem.

¹ A Pázmány Péter Tud. Egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat.

² Cent. 1937. I. 359.

³ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 764 (1913).

⁴ Journ. prakt. Chem. [2] 110, 123 (1925).

Kísérleti rész.

Chinacetophenonmonomethyléter.

A kiindulási anyag gyanánt szükséges diacetylhydrochinont a következő módon állítottam elő: 30 g hydrochinont 60 cm³ acetylkloriddal egy óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel a vízfürdőn hevítettem. A reakcióelegyet jégre öntöttem, leszűrtem, vízzel jól kimostam és kiszáritottam. Olv. p. 121 C⁰.¹

20 g diacetylhydrochinont 200 g nitrobenzolban oldottam és jéggel való hűtés közben, egy fél óra alatt 15–20 C⁰ között 18 g finomra porított aluminiumkloridot adagoltam hozzá. A reakcióelegyet higanyzárral 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam. Ezután jégre öntöttem, tömény sósavat adtam hozzá és egy fél óra hosszat a vízfürdőn hevítettem. A lehült oldatot éterrel kivontam és az éteres oldatot kétszer 100 cm³ 7%-os nátronlúggal kiráztam. A lúgos oldatokat híg sósavval hűtés közben megsavanyítottam és éterrel kivontam. Az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítottam, az étert ledesztilláltam és a visszamaradó terméknek vizsgálata p. nitrophenylhydrazinnel ketonra negatív eredményt adott. Nagyobb mennyiségű hydrochinonmonomethyléter előállítására a következő eljárás bizonyult célszerűnek: 50 g hydrochinont 200 cm³ 20%-os nátronlúgban oldva vízzel való hűtés közben 1/2 óra hosszat 26 cm³ dimethylsulfáttal összeráztam. Ezután 5 g nátriumhidroxidot kevés vízben oldva adtam a reakcióelegyhez és 1/2 óra hosszat visszafolyóhűtővel hevítettem. Lehűlés után az elegyet 50 cm³ 10%-os nátronlúggal lúgosítottam és éterrel kivontam. Az éter lepárlása után 7.5 g hydrochinondimethylétert képződik. A lúgos oldatot megsavanyítottam és a kiváló olajat választótölcsérben elkülönítettem. Az oldatot benzollal kivontam, mert abban a hydrochinon majdnem oldhatatlan, ellenben a monomethylhydrochinonéter könnyen oldódik. A benzolos oldat szárítása után az oldószert ledesztilláltam és a maradékot a fenti olajjal elegyítettem. Frakcionált desztillálás közben a középső frakció 250–252 C⁰-on megy át. Termelés 28 g tiszta hydrochinonmonomethyléter Olv. p. 31–32 C⁰.²

28 g hydrochinonmonomethylétert 56 cm³ acetylkloriddal 1 óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel vízfürdőn hevítettem és azután frakcionálva desztilláltam. A középső frakció 134–135 C⁰-on megy át 18 mm. nyomás alatt. Termelés 32 g.

21.5 g acetylmonomethylhydrochinont feloldottam 100 g nitrobenzolban és jeges vízzel való hűtés közben 1/2 óra alatt 13 g porított aluminiumkloridot adtam hozzá. A reakcióelegyet higanyzár alatt 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten hagytam állni és azután a fenti módon dolgoztam fel. Vizsgálatkor abban ketont kimutatni nem sikerült.

A *Hoesch*-féle szintézis eszközlése céljából 5 g monomethylhydrochinont feloldottam 30 cm³ vízmentes éterben, 2 g megömlesztett zinkkloridot 3 g acetonitrilt adtam hozzá és 5 óra hosszat

¹ A. Reychler C. 1908. I. 1042.

² A Klemenc C., 1914, 1264.

száritott sósvagázt vezettem belé. A reakcióelegy feldolgozásakor csak változatlan kiindulási anyagot sikerült elkülöníteni.

Nencki és *Sieber*¹ adatai a chinacetophenon előállítására vonatkozólag egész tévesek, mert kísérleti adataiknak pontos betartása mellett 50 g hidrocchinonból csak 0·5 g chinacetophenont sikerült elkülöníteni. Az alábbi módon sokkal jobb termelést érhetünk el, bár a termelési hányad ez esetben sem jó.

50 g hidrocchinont 75 g jégeccel és 75 g megömlesztett zink-kloriddal 3 óra hosszat 145—150 C^o-ra hevítettem. Azután a reakcióelegyet sok vízbe öntöttem és a következő napig állni hagytam. A kivált ketont leszűrtem. (12 g) jól kimostam és körülbelül 1½ liter forró vízből átkristályosítottam. Olv. p. 202. C^o.

16·3 g ketont feloldottam 8·6 g nátriumhidroxidból és 45 cm³ vízből készített oldatban, majd 9·6 cm³ dimethylszulfáttal vízzel való hűtés közben 25 percig ráztam. Ezután a reakcióelegyet fél óra hosszat visszafolyó hűtővel felszerelt edényben hevítettem. Az oldatot 20 cm³ 10%-os nátronlúggal lugosítottam és éterrel kivontam. A lugos oldatot megsavanyítás után éterrel kivontam és az éteres oldatot vízmentes nátriumszulfáttal száritottam.

Az éter lepárlása után visszamaradó olajos terméket porcelláncsésébe öntöttem, ahol néhány napi állás után megdermedt. A terméket agyagtányérra kentem és teljes száradásig hagytam állni száradni. Termelés 5 g. Ezután a ketont 1½ liter forró vízből átkristályosítottam. A vegyület 50—51 C^o-on olvadt meg mint Kauffmann és Beiswenger¹ megadták, akik a vegyületet kis mennyiségben mint mellékterméket nyertek acetylchloridnak dimethylhidrocchinonra való hatásakor a Friedel és Crafts-féle módszer szerint.

0·1643 g anyag adott: 0·3915 g CO₂-t és 0·0907 g. H₂O-t. A C₉H₁₀O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 65·06 %, H = 6·02 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 64·94 %, H = 6·12 %.

A fentebbi eredeti oldat lugosításakor nyert éteres kivonatot 10%-os nátronlúggal kétszer átráztam és azután az oldatokat megsavanyítottam. Az oldat lehűlésekor sárga kristályok váltak ki (1·2 g), amelyeket még meleg vízből átkristályosítottam. (Olv. p. 50—51 C^o) és a fentebbi chinacetophenonmonomethyléterrel azonosnak találtam.

A termék közelebbi jellemzésére a p. nitrophenylhydrazon igen alkalmas.

Előállítására 0·5 g ketont feloldottam 1 cm³ 50%-os ecetsavban és 0·5 g. p. nitrophenylhydrazin ecetsavas (10 cm³ 50%-os) oldatával elegyitem. Rövid hevítés után a hydrazon vörös tükben válik ki, melyet további tisztítás céljából alkoholból kristályosítottam át. Vörös tük, 215—216 C^o-on olvadnak.

0·1360 g anyag adott: 16·5 cm³ nitrogént 15 C^o-on és 757 mm. nyomás alatt.

A C₁₅H₁₅O₄N₃ képlet alapján a számított érték: N = 13·95 %.
Kísérletileg talált érték: N = 14·08 %.

¹ Journ. prakt. Chem. 23, 151, 583 (1881).

¹ B. 38, 789 (1905).

Über die Darstellung des Chinacetophenonmonomethyläthers.

Vor kurzem hatten *Goris* und *Canal* aus *Primula acaulis* ein neues Glucosid isoliert, welches bei der Spaltung als Aglykon 2-Oxy-5-methoxyacetophenon (Chinacetophenonmonomethyläther) gab. Dieses Glucosid gehört hiernach zu der Klasse der Oxyketonglucoside von deren Vertretern ich bereits früher das Picein, das Glucosid von *Pinus picea* und das Androsin, das aus *Apocynum androsema* isoliert wurde, syntetisch dargestellt habe. Ich beschäftigte mich zunächst mit der Synthese des Aglykons dieses neuen Glucosids. Ich führte vier Synthesen aus von welchem die letzte zur Darstellung des Ketons sehr geeignet ist. Die zwei ersten Synthesen führte ich nach der Methode der Acylgruppenwanderung aus. Zu diesem Zwecke wurde Diacetylhydrochinon in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es trat keine Wanderung der Acylgruppe in den Kern ein. Aus dem Hydrochinon durch partielle Alkylierung mittelst Dimethylsulfat gewonnene Monomethylhydrochinon wurde in das Acetylderivat übergeführt. Bei dem Versuch daraus mittelst Aluminiumchlorid das Methylchinacetophenon zu gewinnen konnte mit dem empfindlichsten Ketonreagenzien auch kein Keton nachgewiesen werden. Ebenso negativ verlief der Versuch das Keton aus Monomethylhydrochinon und Acetonitril nach der Hoesch'schen Methode zu gewinnen. Schliesslich führte folgender Weg zum gewünschtem Ziele. Aus Hydrochinon und Eisessig wurde bei Gegenwart von Zinkchlorid nach der Nencki—Sieberschen Methode Chinacetophenon gewonnen. Auf Grund der früheren Beobachtung, dass ortho substituirt Hydroxylgruppen schwerer alkyliert werden als freistehende, wurde Chinacetophenon mit einer Molekel Dimethylsulfat methyliert und lieferte so in guter Ausbente Chinacetophenon-monomethyläther. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 149, 324; 1937.)

F. Mauthner.

Előadási kísérletek.

Plank Jenő-től.

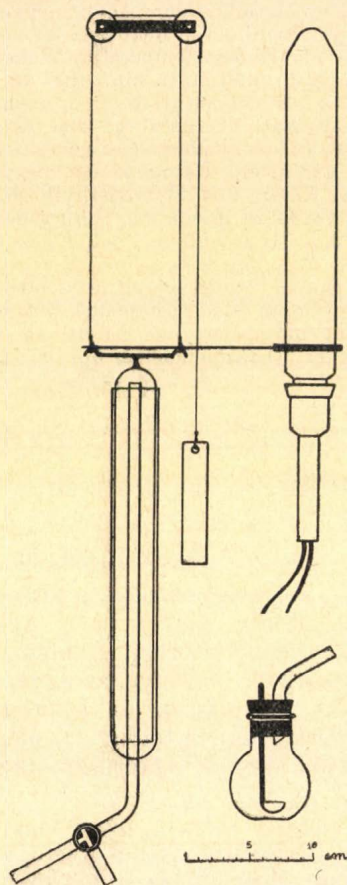
Érk. 1937. XI. 30.

Az előadási kísérletektől megkívánjuk, hogy egyszerűek, gyorsak és meggyőzők legyenek. Ahol nagy a hallgatóság, még arra is kell törekedni, hogy távolabbról is jól lehessen látni a változást. A kémiai alaptörvények (állandó és sokszoros súlyviszonyok törvénye, az egyenérték és atomsúly közötti összefüggés stb.) igazolására és kísérleti bemutatására gázok a legalkalmasabbak, mert ezeknek térfogatai elég nagyok és a betartható kísérleti körülmények között elkerülhetetlen hibák észre sem vehetők.

A kísérleteknél felszabadított gáz mérésére sokféle berendezést lehet használni (gázbürettát, gazométert, a kiszorított víznek térfogatát stb.), de ezeknek a szakirodalomban ismertetett eljárásoknak közös hibája, hogy a folyamatot nemcsak elindítani kell, hanem a gáz térfogatának növekedésénél vagy csökkenésénél mindig ki kell egyenlíteni a nyomást, miáltal a kísérlet sokat veszít meggyőző erejéből.

Olyan kísérletek bemutatására, melyeknél a gáztérfogatok egyenlősége vagy különbözősége szolgál bizonyítékul, az igazolás meggyőzőbbé tételére néhány év óta kiegyensúlyozott gázharangokat használtak. Ezek a gázharangok 3 cm átmérőjű vékonyfalú üvegcsőből készültek, 30 cm magasak és így kb. 200 cm³ gáz befogadására alkalmasak. A harangok valamivel bővebb csőből készült víztartóba merülnek, melyben központosan áll a gáz be- és kivezetésére szolgáló cső. A bevezetőcső a víztartó alatt kb. 60°-nyi szögben van elhajlítva és

háromágú csappal zárható, mely arra szolgál, hogy kísérlet előtt a nyomás kiegyenlíthető legyen. A harang vezetése és súlyának kiegyenlítése céljából a harang tetejére 8 cm hosszú, végein kampóra hajlított üvegpálca van forrasztva, melyhez lágy zsinórt kötünk és ezt a harang fölött elhelyezett könnyen forgó csigakerekeken átvezetve a harangok kiegyensúlyozására alkalmas ólomsúlyal terheljük meg. Hogy a harangok emelkedése vagy süllyedése távolabbról is jól lát-



ható legyen, az üvegpálcahoz vékony fapálcikát, ennek végéhez pedig félkör alakúra hajlított fém vagy papír csíkot (legegyszerűbben magnéziumszalagot) erősítünk. A meghajlított fémlemezke csaknem ráfekszik egy függőlegesen befogott homályos üvegű hengeres izzólámpára (csőlámpa), melyet hogy ne vakítson, alacsonyabb feszültségű árammal égetünk. Ilyen elrendezéssel a harangok emelkedése vagy süllyedése messziről is jól látható.

Az egyenértéksúly és atomsúly közötti összefüggés kísérleti bemutatására három ilyen gázharangot használok, melyeknek kivezető csöveihez gázfejlesztő edényeket csatlakozok. Ezek 100 cm³-es szélesszájú lombikok két-furatú gummidugóval, melynek egyik furatán kanálkában végződő, glicerinnel vagy vazelinnel megkent üvegpálca csúsztatható, a másik furaton a dugó alatt végződő elhajlított üvegcső megy keresztül. Az egyik lombikba 45 cm³ alkoholt és 5 cm³ vizet, a felhúzott kanálkába tiszta paraffinolaj alatt 92 (= 4 × 23) mg nátriumot mérek. A második lombikba 50 cm³ normál sósavat, a kanálkába 97 (= 4 × 24,3) mg tisztafelületű feldarabolt magnéziumszalagot, a harmadik lombikba 1:1 hígítású sósavat, a kanálkába tiszta felületű vékony lemezből finom szeletekre vágott 108 (= 4 × 27) mg alumíniumot mérek be. Az izzólámpán megjelölöm a kiindulási helyzetet és a kanálkákat egymásután lenyomom az oldatokba. A hidrogénfejlődés azonnal megindul és a gázharangok rövideken mutatják a felszabadult hidrogéntérfogatokat, melyeknek aránya 1:2:3. Így jól látható a feloldott fémeknek atomsúlyaikkal arányos mennyiségeivel fejlesztett hidrogén térfogatából, hogy e fémek atomsúlynyi mennyisége az egyenértéksúlyoknak egy-, két-, illetve háromszorosa.

Két-két gázharangot használok az állandó és sokszoros súlyviszonyok törvényének megvilágítására oly módon, hogy a harangba vezető cső végére gummidugót húzok és ezzel kvarckémcsövet rögzí-

tek. A kémcsövek egyikébe kb. 0,6 g merkurioxidot, a másikba az előbbi súlynak pontosan kétszeresét mérem be. Az izzólámpán megjelölöm a kiindulási helyzetet és a higanyoxidot hevitem. Ilyen kis mennyiségű higanyoxid kvarckémcsőben gyorsan elbontható, a kémcsövet hideg vízzel lehet leönteni és így bemutatni, hogy a felszabadított oxigén aránya (1:2) megfelel a bemért higanyoxid súlyarányának.

A sokszoros súlyviszonyok törvényének igazolására az egyik kémcsőbe kb. 1,2 g merkurioxidot, a másikba ugyanannyi merkuroxidot mérek, melyekből a hevítéssel felszabadított oxigéntérfogatok aránya megint 1:2 (pontosabban 1:1,92).

Annak igazolására, hogy a levegő térfogatának $\frac{1}{5}$ része oxigén, két gázharang kivezetőcsöve közé redukált rézzel töltött kvarccsövet kapcsolok. Az egyik harangot felhuzva levegővel töltöm meg, a másikat teljesen vízbe merítem és mindkettő helyzetét a lámpán megjelölöm. A két jel közötti távolságot fekete csikok felragasztásával öt egyenlő részre osztom. A rezet izzásig hevitem és a levegőt az egyik harangból a másikba áramoltatom. Megfelelő súlyok alkalmazásával a levegőt olyan sebességgel lehet a rézen átvezetni, hogy egyszeri átvezetés után az egész oxigén térfogata eltűnik és az első harang lesüllyed az alsó jelig, a második felemelkedik a $\frac{4}{5}$ térfogatot jelző jelig.

Az itt ismertetett módon bemutatott kísérletek meggyőzőbbek mint az irodalomban leírt eljárások szerintiek, mert a kísérletek elindítása után nem kell hozzányúlni, hanem az eredmény közvetlenül kiadódik.

Vorlesungsversuche.

Es wird eine Gasglockenanordnung beschrieben zur Vorführung solcher Experimente, welche zum Beweis der chemischen Grundgesetze dienen. Dadurch, dass das Gewicht der Gasglocken mit Gegengewichten ausgeglichen ist, werden sie dem Gasvolumen entsprechend gehoben, ohne während dem Versuche weitere Einstellungen durchführen zu müssen. So kann man die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen, das Verhältnis zwischen Atomgewicht und Äquivalentgewicht, die Zusammensetzung der Luft usw. in einfacher und sehr anschaulicher Weise vorführen.

Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján.*

Gärtner Károly-tól.

Érk. 1938. márc. 26.

A dohánygyártmányok előállításánál általában nehéz feladat hárul a szakemberekre egyrészt, mert különféle izléseknek és kiválmaknak kell eleget tenniök, másrészt mert rendszerint sokféle dohányfaj keverékét kell felhasználniok, hogy a legjobbat előállíthassák. Ehhez természetesen szükséges, hogy a szakember előtt a

* A m. kir. Dohányjövődék Vegyészeti Laboratoriumában készült dolgozat. Szerző előadta a Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 296. ülésén, 1938. évi március hó 29-én.

felhasználni gondolt dohányfajok legalább olyan mérvben ismeretesek legyenek, hogy az egymással jól keverhető dohányfajokat ki tudja választani és a legjobb keverési arányt össze tudja állítani. Minthogy a dohányok összetétele, az egyes fajok közötti összetétel-különbségek és ezek befolyása a dohányfüstre az empiriával dolgozó gyártási szakember, előtt ismeretlenek, csupán szagló- és érző-szerveire, továbbá gyakorlati megfigyelései alapján szerzett tapasztalatokra van utalva, amelyek természetesen csak a dohány külső tulajdonságaira, mint pl. levélnagyság, levélfínomság, levélszín, erezet, stb. vonatkoznak. Úgy az egyes dohányfajok külső tulajdonságaiból, mint a szagló- és érzőszervekkel megállapított íz és illatbeli különbségekből, valamint a dohányoknak a gyártás folyamán tanúsított viselkedéséből a megfelelő gyakorlati tapasztalatokkal bíró szakember elég könnyűszerrel meg tudja állapítani, hogy a rendelkezésre álló dohányfajok közül melyek azok, amelyek egymással jól keverhetők és izletes keveréket szolgáltatnak, sőt akár gyakorlati tapasztalatok alapján, akár igen rövid ideig tartó kísérletezés alapján a keverési arányt is megállapítja.

Ez a megállapítási mód azonban, amely minden kétséget kizárva igen értékes, sok gyakorlati tudást, de mindenekelőtt kiváló szagló- és érzőszerveket igényel, nem egészen tökéletes. A tökéletesség hiányát az anyag belső tartalmának, vagyis az anyag összetételbeli ismeretének a hiánya okozza. Ez a hiány különösen a keverési arány megállapításánál érezhető a hatását, amidőn a gyakorlati szakember esetleg a keverési arányok egész sorát kénytelen megcsinálni, amíg a legjobb minőséghez eljut. Már pedig különösen akkor, amidőn 5—6, sőt esetleg több dohányfaj összekeverése szükséges a gyártmány előállításához, elég tetemes mennyiségű próbát kell elvégezni és még mindig nyitva állhat a kérdés, hogy a legjobbnak talált keverék tényleg a legjobb-e. Ezt a kérdést csak az anyag összetételének és azon tényezőknek ismerete alapján lehet eldönteni, amelyek a dohányzás szempontjából a dohány minőségére döntő befolyással bírnak.

König¹ megállapítása szerint a dohányok enyhesége, illetve erőssége

1. a gyártmány, vagy dohány kémiai összetételétől, vagyis a dohányt alkotó egyes alkatrészekről és ezek mennyiségétől,
2. a dohány fizikai állapotától, mint pl. nedvesség, vágat és az egyes dohányfajok keverési arányától,
3. azon külső körülményektől, amelyek mellett az elszívás történik, úgy az éghajlat, de különösen a levegő nedvessége,
4. a dohányzás kivitelétől, vagy az izzótér vezetésétől, és végül
5. a dohányzó fiziológiai állapotától függ.

Amint látható a dohányok minőségének megítélésénél a kémiai összetételén és a fizikai állapoton kívül mindazon körülményeket is figyelembe kell venni, amelyek a szívás alatt lejátszódnak, illetőleg, amelyek mellett a szívás történik. De nem szabad figyelmen kívül hagyni a dohányzó fiziológiai állapotát sem, mert egészen másképpen fog ízleni a megszokott cigaretta, vagy szivar egészséges, vagy gyengékedő állapotban.

¹ Zeitschrift f. Untersuchung der Lebensmittel 1935. Bd. 70.

Figyelmen kívül hagyva egyelőre a kémiai összetételt és az egyes alkatrészek befolyását, vizsgáljuk meg először azokat a tényezőket, amelyek a dohány fizikai állapota és a dohányzás kivitele következtében állanak elő és befolyásolják a dohány, illetve -gyártmány minőségét.

Mint ilyen, elsősorban a nedvességtartalom jön számításba. A szivarkák normális nedvességtartalma 12—15%, a szivaroké 14—16%, a dohányoké 14—18% között ingadozik. Ilyen nedvességtartalom és normálisan szakaszos szívás mellett a megállapítások szerint általában a szivarkáknál 20—40%, a szivaroknál 30—50%, a pipadohányoknál pedig 40—50% nikotin megy át az ú. n. primér, vagyis a szájba kerülő füstbe. A pipázásnál a nikotin mennyisége természetesen erősen függ a pipaszár hosszától, amely mint szűrő, illetve mint a nikotin és egyéb égéstermékek lerakódási felülete jön tekintetbe.

Az izzótér helyes vezetése szempontjából is fontos a nedvességtartalom. Száraz gyártmányok szívásánál ugyanis az izzótér hőmérséklete sokkal magasabb, mint megfelelő nedvességtartalmuaknál s így a nikotin még mielőtt eléghetne, átdesztillál a szájba. Ugyanazon nikotin, de különböző nedvességtartalmú gyártmányok közül a szárazabb erősebbnek fog ízleni, mint a nedvesebb.

Kisebb, de azért említésre méltó szerepet játszik a dohányzásnál az éghajlat és a levegő nedvessége. Nedvesebb légkörben szívott gyártmányok mindig enyhébben ízlenek, mint száraz légkörben szívottak.

Az elmondottakból látható, hogy a dohányzás élvezetét a dohány minőségétől függetlenül is befolyásolják az egyes tényezők, amelyeket sohasem szabad figyelmen kívül hagyni.

Ezek előrebocsátása után vizsgáljuk meg azokat a tényezőket, amelyek a dohány összetételének ismeretéből határozhatók meg és amelyek az egyes dohányok, vagy dohánygyártmányok minőségénél felhasználhatók. A kémiai uton való minősítés feladata azokat az anyag összetételével összefüggő tényezőket megállapítani, amelyekre a gyakorlati szakembernek szüksége van, hogy az érzőszervek segítségével szerzett tapasztalatait kiegészíthesse és a gyártmányok előállításához szükséges dohányok kiválogatásánál, illetőleg a dohánykeverékek összeállításánál felhasználhassa.

A dohány kémiai összetételét tekintve, a benne foglalt alkatrészek két nagy csoportba oszthatók. A szerves vegyületek csoportjába tartoznak a dohány éghető és illó alkatrészei, a szervesetlen vegyületek a dohány hamualkatrészei.

Könnyebb áttekinthetőség céljából az éghető és illó alkatrészeket három csoportba osztjuk és pedig a savak, bázisok és közömbös anyagok csoportjába. Az első csoportba tartozó főbb savak a salétromsav, almasav, citromsav, oxalsav, borkósav, a zsírsav-csoport alacsony tagjai, mint hangyasav, ecetsav, propionsav és különösen vajsav. A második csoport főképvisezője a nikotin és az ammonia. Az indifferens, vagy közömbös anyagok csoportjába tartoznak a növény legfőbb alkatrészei, mint a cellulose, továbbá a szénhidrátok, amidovegyületek, proteinek, pektinanyagok, gyanták, növényi viaszok és festőanyagok.

A dohány minőségének kémiai vizsgálat alapján való megállapítása már régen foglalkoztatja a kutatókat, de számottevő, komoly megállapítások csak az utóbbi években váltak ismeretessé.

Ha az előbbieken felsorolt alkotórészeket a dohány minősítésének szempontjából tekintjük, úgy meg kell különböztetnünk olyanokat, amelyek az anyag minőségét javítják, olyanokat, amelyek a minőséget rontják, végül olyanokat, amelyek a minőségre közömbösek, illetőleg amelyeknek a szerepe még nem egészen tisztázott.

Régebben a dohányok kémiai vizsgálatánál csupán a nikotintartalom meghatározására terjeszkedtek s ennek értékét igyekeztek összhangba hozni a szívásnál megállapított észleletekkel. Ma már tudjuk, hogy a nikotin — bár igen fontos szerepe van a dohány minőségének elbírálásánál — nem egyedüli tényező, sőt hatásában is egyéb vegyületek jelenléte és azok mennyisége nagy mértékben befolyásolja. Nagyon gyakran a magasabb nikotintartalmú dohányok sokkal enyhébbnek és simábbnak izlenek, mint az alacsonyabb nikotintartalmúak. Ezen élvezetileg észlelhető ténynek magyarázata részben a különféle fajú dohányok kémiai reakcióján alapszik. Kémiai reakció szempontjából ugyanis a dohányok két csoportba osztályozhatók és pedig a savanyú és lugos kémhatású primér, vagyis a szervezetbe jutó, füstöt szolgáltatók csoportjába.¹ Az előbbi csoportba tartoznak általában a szivarkagyártás céljaira szolgáló keleti dohányok, továbbá a világos Virginia és a világos kínai dohányok, az utóbbiba pedig a szivar- és pipadohánygyártásra szolgáló tengerentúli, mint Havana, Cuba, Java, Sumatra, Burley, Maryland, továbbá a magyar nagylevelű és a német pfalzi dohányok.

Az egyes dohányfajoknak ezen különféleképen való viselkedése kétségkívül befolyással van a dohányfüst fiziológiai hatására. Nem mindegy, hogy a nyálkahártya gyengén savanyú, illetőleg közömbös, vagy lugos kémhatású füsttel érintkezik. De még más szempontból is van jelentősége a dohányfaj kémiai reakciójának. Ha a füst lugos kémhatású, akkor a füstben lévő nikotin és pyridin homologok szabad állapotban vannak jelen, míg a közömbös vagy savanyú kémhatású dohányoknál az előbb említett nitrogéntartalmú bázisok kötött állapotúak. Tekintetbe véve, hogy a nyálkahártya igen gyengén lugos kémhatású, feltehető, hogy a nikotin kötött állapotából — sóiból — csak igen lassan szabadítható fel, sőt elképzelhető az is, hogy egyes sóiból ezen gyenge lugos hatásra fel sem szabadul. Ezen utóbbi füst tehát sokkal enyhébb és simább benyomást kelt a dohányzóra, mint az előbbi, ahol már eredetileg is szabad állapotú nikotin és pyridin homologok vannak jelen.

A dohányfüst kémiai reakciója természetesen összefüggésben van a dohány kémiai összetételével.

Általában a minőséget rontó vegyületek csoportjába mindazon vegyületeket sorozzuk, amely egyrészt kellemetlen ízű és szagú égéstermékeket szolgáltatnak, másrészt a dohány minőségét azáltal csökkentik, hogy annak égőképességét befolyásolják. Ide elsősorban a nitrogéntartalmú vegyületek, de különösen a fehérjék sorolhatók,

¹ Fachliche Mitt. der Österr. Tabakregie. 1932. 3. füzet.

amelyek az elégségnél igen kellemetlen szagú, a nyálkahártyát ingerlő terméket szolgáltatnak. Az ammonia, mint a fehérjebomlás szervesen végterméke ugyancsak nagy mértékben befolyásolja a füst ízét, mert még aránylag kis mennyiségben is azt erősebbé teszi. Megállapításunk szerint a dohányok összes nitrogén, fehérje nitrogén és ammonia nitrogén tartalma a dohány minőségével fordított arányban áll, vagyis emelkedő nitrogéntartalmak minőségi rosszabbodást idéznek elő. De a fehérje és ammonia minőségrontó hatása között lényeges különbség áll fenn, mert míg a fehérje a száraz lepárlásnál kimondottan kellemetlen szagú terméket szolgáltat, addig az ammonia tulajdonképpen csak a füst kémhatásában idéz elő eltolódást és így közvetett uton változtatja meg a füst erősségét anélkül azonban, hogy annak illatát kellemetlenné tenné.

Minőségrontó vegyületek a pektinek is, amelyeknek mennyisége fordított arányban áll a dohány minőségével. Ugyancsak ide sorolható a cellulose, amely 5—20% mennyiségben van jelen és a dohány minőségével szintén fordított arányban áll.

A minőséget javító alkatrészek csoportjába tartozók közül elsősorban a szénhidrátokat kell említeni. A vizsgálatok mindenkor azt mutatták, hogy emelkedő cukortartalommal a dohány minősége emelkedik. A cukortartalom változása az egyes dohányfajoknál azonban sokkal kirívóbb, mint akár a nitrogéntartalmú anyagok, vagy a dohány minőségére jellemző egyéb alkatrészek csökkenése, illetőleg emelkedése. Míg ugyanis ezen utóbbiaknál 1—2%-os csökkenésből, vagy emelkedésből következtetünk a minőségre, addig a cukortartalomnál sokkal nagyobb, nem ritkán 10%, vagy azon felüli különbségeket is találunk az egyes dohányfajok között. Különösen nagy különbségek adódnak a lúgos és savanyú kémhatású dohányok cukortartalmának összehasonlításánál. A pipadohányok és olesőbb szívarkák előállítására kiválóan felhasználható lúgos kémhatású nagylevelű magyar dohányok, mint a debreceni, tiszai, vagy az ugyancsak lúgos kémhatású és pipadohánygyártásra szolgáló Burley dohányoknál vizsgálataim alapján 0·5—2% közötti értékeket, míg a macedóniai Xanthie dohány egy részleténél 8·56%, a kisázsiai Smyrna dohányok vizsgálatánál pedig 9·84—10·56% közötti értékeket állapítottunk meg.

A cukortartalom különösen a lúgos kémhatású csoportba tartozó dohányoknál bizonyos mértékben a fermentáció módszerével növelhető is. Erre vonatkozólag több éven át folytatott kísérleteink azt mutatták, hogy fűtetlen raktárakban asztagokban fermentált dohányok sokkal cukorszegényebbek, mint a fűtött raktárban asztagokban, vagy pedig az utóbbi években bevezetett gépi fermentálási (Redrying) eljárás szerint kezelt dohányok. Ezen kísérleteinkből, amelyeket már közöltünk,¹ néhány adatot az alábbi táblázat tartalmazza.

Amint az adatokból látható, a mesterséges eljárások szerint fermentált dohányok lényegesen több cukrot tartalmaznak, mint a természetesen fermentált anyagok. Különösen nagy a cukoremelkedés

¹ Zschr. Unters. d. Lebensmittel. 1936. Bd. 72., második közlemény ugyanott sajtó alatt.

a kerti dohányoknál, amelyeknél a cukortartalom a fűtetlen raktárban fermentált dohányokhoz viszonyítva a maximális értéket véve alapul, háromszorosra, illetőleg kilencszeresre emelkedett.

A szénhidráttartalom változása a különféleképen fermentált magyar dohányokban:

Dohányfaj	Fűtetlen	Fűtött	Redrying eljárás szerint fermentált
	raktárban fermentált		
Debreceni	0·08—0·58 ⁰ / ₀	0·18—1·16 ⁰ / ₀	0·58—3·72 ⁰ / ₀
Kerti	0·37—0·83 ⁰ / ₀	0·51—2·36 ⁰ / ₀	1·73—7·88 ⁰ / ₀

A szerves savaknak a dohányok minőségére való befolyásának a megállapításánál elsősorban azt kell megvizsgálni, hogy a dohányokhoz mesterségesen hozzáadott szerves savak milyen mértékben befolyásolják annak minőségét. Az ilyen irányban végzett kísérletek általában azt mutatták, hogy a gyengébb minőségű dohányoknak a füstje szerves savak hozzáadására enyhébb és simább lett. Ezek a savak tehát a dohányfüst reakciójának a savanyú irányba való eltolása által, mint minőségfokozók számíthatók.

A különféle szerves savak minőségbefolyásoló mértékének és módjának megállapítására végzett kísérletek szerint azonban csak az oxálsav tulajdonképpen erősen minőségjavító, míg az oxysavak (citrom- és almasav) mennyisége fordított arányban áll a dohány minőségével. Az oxálsavnak a többi savakhoz viszonyítva ezen kiemelkedő hatása azzal magyarázható, hogy különösen magas ionizációs és savfoka folytán alkalmas arra, hogy magas nitrogéntartalmú dohányoknál az ammonia hatására fellépő lugosodási folyamatot biztosan meg tudja akadályozni és a füst ízét az ammonia hatására bekövetkező erősségtől és csípősségtől megóvni.

Ismeretes tény, ha gyengébb minőségű, különösen cukorszegény dohányokat tanninoldattal bepermetezünk, azok minősége annyira megjavul, hogy összehasonlító szívásnál a dohány füstje lényegesen enyhébbnek és zamatosabbnak ízlik. Ez feltétlen bizonyíték arra, hogy legalábbis a tanninszerű cserzőanyagok a dohány minőségét kedvezően befolyásolják. Feltehető azonban, hogy egyéb polifenolok is hasonló hatást gyakorolnak a dohány minőségére.

A dohány cserzőanyagainak a minőségre gyakorolt kedvező hatásának megállapítása a kémiai elemzési módszerek tökéletlensége miatt még nem sikerült, mert elemzéskor a dohányban lévő cserzőanyagok mellett egyéb alkatrészek egész sorát is meghatározzuk. A rendelkezésre álló meghatározási módszerek közül az ú. n. redukációs eljárás használható ezidőszert a legjobb eredménnyel. Ezen eljárásnál a dohány vizes oldatának Fehling-oldattal szemben való redukálóképességét használjuk fel és a cserzőanyagok (polifenolok) mértékéül azt az értéket fogadjuk el, amelyet a hidrolízis után kapott és glukoza számított értékből levont, ugyancsak glukoza számított cukor (monosaccharid) érték különbségként nyerünk.

A dohányban lévő polifenolok befolyásának megállapítására végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy ezek mennyisége összefüggésben van a dohány cukortartalmával és úgy a cukortartalommal, mint a dohány minőségével egyenes arányban áll.

Az a tény, hogy úgy az illóolajok, mint gyanták és paraffinek akár elbomlottan, akár bomlatlanul kimutathatók a füstben igazolja, hogy ezen anyagoknak a dohány minőségére befolyása van. Bármilyen fontos is az illóolajok szerepe, ezeknek pontos meghatározása és különösen az összmennyiségből az egyes tagok elválasztása a mai vizsgálati módszerek mellett nagyon körülményes és nehézkes. A minősítési vizsgálatoknál ezek az adatok nem igen használhatók fel s így ma még a gyenge alapon nyugvó szaglási próbákra vagyunk utalva. A különféle dohányfajok, vagy különféle minőségű dohánykeverékek vízgőzzel előállított párlatának klórethyles kivonatából nyert illóolajok általában nagyon jellemző különbségeket mutatnak. Különösen a gyenge minőségű dohányok, vagy dohánykeverékeknel állapítható meg nagy különbség, amennyiben ezeknél kevésbé nemes illatú, sőt gyakran kiérezhető kellemetlen illatú illóolajok is vannak jelen.

A dohánygyanták összmennyisége már sokkal egyszerűbb és biztosabb módszerek segítségével határozható meg, úgyhogy ezek mennyiségéből határozottabban lehet következtetni. Ilyen irányú vizsgálatok azt mutatták, hogy a dohány gyantatartalma a minőséget javító alkatrészek csoportjába tartozik és általában egyenes arányban áll a dohány minőségével.

A dohány minőségi elbírálásánál feltétlenül figyelembe kell venni a hamutartalmat is. A szervetlen anyagok befolyását a dohány minőségére két szempontból kell vizsgálat tárgyává tenni és pedig a szerves anyagokhoz való viszonyának és az éghetőségnek a szempontjából. Ez a látszólagos kettős szempont, amely egyrészt az aromás égési termékek előállítására és szállítására, másrészt az izzási folyamat helyes fenntartására vonatkozik, a gyakorlatban egy folyamattá zsugorodik össze és függ a hamu összmennyiségén kívül az egyes hamualkatrészek mennyiségétől is. Erre vonatkozó vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy úgy a hamumennyiség, mint pedig annak kalium- és nitrattartalma a dohány minőségével fordított arányban van.

Vizsgálataimhoz a dohányjövődék által forgalomban tartott szivarkadohányokat és szivarkákat használtam fel és pedig olyképen összeválogatva, hogy a legjobb minőségtől a legdrágább minőségig mindazok elemzés alá kerüljenek, amelyekben a leggyengébb minőségű dohánykeveréktől a legjobb dohánykeverékig lehetőleg minden fokozat képviselve legyen.

A vizsgálati módszereknél az általánosan használt eljárásokat követtem, így a nikotin meghatározását Rasmüssel¹ által kidolgozott és Koenig—Dörr² által módosított kovawolframsavas eljárás szerint, az ammonia meghatározását Longi³ eljárása szerint, a fehérjét Jul.

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1916. 55 92.

² Ztschr. Unters. d. Lebenssmittel 1934. 67. 2.

³ Böhmer—Juckenack—Tillmann: Handbuch der Lebensmittelchemie. 1934. VI. 291.

Szivarkadományok kémiai összetétele:

Alkatrészek	Legfinomabb magyar szivarka	Kiváló finom kerti Erdélyi	Balkán	Középfinom Török	Finom Török	Finom Pursiesan	Legfinomabb Heregovinai	Finom Kir	Lefinomabb Török	Kiváló finom Török	Sultan Flor
Nikotin	3·04	2·09	2·56	1·86	0·90	1·07	1·36	1·41	0·82	0·66	2·66
Nikotin-nitrogén	0·52	0·36	0·45	0·32	0·16	0·18	0·23	0·25	0·14	0·11	0·46
Ammonia	1·05	0·81	1·11	0·43	0·48	0·35	0·54	0·37	0·50	0·51	0·41
Fehérje-nitrogén	1·87	1·57	1·57	0·85	1·02	0·93	0·96	0·95	0·94	0·99	0·96
Fehérje	11·69	9·81	9·81	5·31	6·38	5·81	6·00	5·94	5·88	6·19	6·00
Összes nitrogén	3·30	3·04	3·80	2·62	2·49	2·42	2·39	2·37	2·20	2·04	2·93
Összes redukció inv. nélkül	2·10	0·75	2·24	5·36	13·40	12·09	12·99	14·92	14·73	18·08	15·64
Összes redukció inv. után	2·74	2·76	4·52	7·23	15·08	15·49	16·58	16·25	15·84	20·11	17·70
Monosaccharid	0·42	0·36	0·44	3·60	8·49	9·52	10·26	11·06	9·80	11·57	11·31
Disaccharid	0·35	0·11	0·58	0·70	1·24	1·55	0·96	0·67	2·01	2·12	2·23
Összes cukor	0·77	0·47	1·02	4·30	9·73	11·07	11·22	11·73	11·81	13·69	13·54
Polifenol	2·32	2·40	4·08	3·63	6·59	5·97	6·32	5·19	6·04	8·54	6·39
Hamu	17·75	17·46	16·33	15·59	15·02	14·66	13·14	12·89	12·83	12·80	11·34
Gyanta	5·03	5·40	5·82	5·79	5·87	6·21	6·30	6·75	6·65	6·80	8·15

Szivarkák kémiai összetétele :

Alkatrészek :	Levente	Déliab	Symphonia	Hercegovina	Király	Extra	Sport	Balaton	Vitéz	Coronitas	Sphinx	Triumph
Nikotin	2·69	2·31	1·92	2·10	1·31	1·23	0·87	1·17	1·15	1·21	1·16	1·44
Nikotin-nitrogén	0·46	0·39	0·33	0·36	0·23	0·21	0·15	0·20	0·19	0·21	0·20	0·24
Ammonia	0·97	0·87	0·86	0·65	0·60	0·38	0·31	0·34	0·35	0·29	0·30	0·36
Fehérje-nitrogén	1·86	1·71	1·56	1·35	1·27	1·01	1·02	0·98	1·00	0·96	1·03	0·92
Fehérje	11·63	10·68	9·75	8·43	7·93	6·33	6·38	6·13	6·25	6·00	6·43	5·76
Összes nitrogén	3·64	3·48	2·89	2·69	2·44	2·75	2·58	2·72	2·35	2·75	2·50	2·78
Összes redukció inv. nélkül	0·47	2·26	2·70	3·31	6·60	11·03	13·44	12·27	12·43	13·20	12·04	12·35
Összes redukció inv. után	1·58	3·34	4·07	4·66	8·70	14·73	15·68	14·97	15·65	17·62	15·68	14·52
Monosaccharid	0·20	1·50	1·58	1·92	4·65	8·52	9·86	9·51	9·13	10·46	9·85	9·60
Disaccharid	0·41	0·28	0·49	0·46	1·05	1·40	0·73	1·51	1·33	1·15	2·35	2·17
Összes cukor	0·61	1·78	2·07	2·38	5·60	9·92	10·59	11·02	10·46	11·61	12·20	11·67
Polifenol	1·38	1·84	2·49	2·74	4·05	6·21	5·82	5·46	6·52	7·16	5·83	4·92
Hamu	20·26	19·36	18·88	19·85	18·54	17·97	14·51	13·81	15·02	12·91	14·54	13·21
Gyanta	5·14	5·08	5·21	5·34	5·29	5·83	5·87	6·24	6·42	6·74	7·05	7·85

Mohr⁴ módszere szerint, az összes nitrogén meghatározását pedig Kjehldal módszere szerint végeztem.⁵

A redukálóképesség és cukor meghatározásánál Pyriki⁶ módosított eljárását alkalmaztam, a gyanta meghatározása pedig Brückner⁷ szerint a dohány éteres oldatából történt.

A polifenolokat, mint már említettem, inverzió után a redukálóképesség és monosaccharid glukozra számított értékeinek különbségéből számítottam.

Az alant közölt két táblázat a szivarkadohányok és szivarkák kémiai vizsgálatának eredményeit tünteti fel. Úgy a dohányok, mint a szivarkák sorrendjének megállapításánál azt a minőségi fokozatot vettem figyelembe, amely a gyártási eljárás szerint mutatkozik. A sorrend a közönséges minőségű gyártmányokkal kezdődik a legfinomabb minőségűekkel végződik. A táblázatokban közölt adatok víztől mentes anyagra vonatkoznak és % -ban vannak megadva.

Ha a két táblázat adatait figyelemmel kísérik, azt látjuk, hogy a feltüntetett sorrendben egyes alkatrészek emelkedése, illetve csökkenése igen kevés kivétellel szabályszerűséget mutat.

Ez a szabályszerűség a minőséget javító alkatrészeknél az összes cukor-, polifenol és gyantatartalomnál, a minőséget rontó alkatrészeknél pedig a fehérje-, összes nitrogén- és hamutartalomnál a feltűnő.

A táblázatokból világosan látható az egyes keverékeknél a minőséget befolyásoló alkatrészek alakulása. A hamutartalom a jobb minőségű keverékek felé általában csökkenést mutat. Ugyanez állapítható meg a fehérjetartalomra is, azzal a különbséggel, hogy itt a csökkenés a gyengébb minőségű keverékeknél nagyobb, míg a jobb, illetve legjobb minőségűeknél alig változó. Ez utóbbiaknál a fehérjetartalom a szivarkadohányoknál 6·38—5·31 %, a szivarkák dohánykeverékénél pedig 6·43—5·76 % között változik. Ez az érték pedig a legfinomabb keleti dohányfajok fehérjetartalmának az értékével általában megegyező, úgy hogy alsó határértéknek tekinthető. Az összes nitrogén értékeknél nagyobb csökkenés csak a feltüntetett két táblázat első 2—3 tagjánál található, míg a többieknél megállapított értékek egymáshoz viszonyítva csak kisebb eltéréseket mutatnak.

A polifenoltartalom általában emelkedést mutat, amely azonban a feltüntetett két sorrendben az egyes tagok között nem mindenütt szabályszerű.

Különösen nagy változást mutat a két sorozatban a cukortartalom növekedése, amely a minőség előrehaladtával 0·77 %, illetve 0·61 %-ról 13·69 %, illetve 12·20 %-ig emelkedik.

Nem elegendő azonban, ha a kémiai vizsgálat csupán az egyes alkatrészek mennyiségét határozza meg, mert ezek a vizsgálati adatok még nem nyújtanak elegendő támpontot a dohány minőségének megállapítására.

A dohányzásnál ugyanis nem az egyes alkatrészek, hanem a minősítés szempontjából számításba jövő összes alkatrészek mennyi-

⁴ Ugyanott 290. o.

⁵ „ II. k. 593. o.

⁶ Ztschr. Unters. d. Lebensmittel 1937. 73. 196.

⁷ Brückner: Die Biochemie des Tabaks. 420. o.

ségi aránya, illetőleg együttes hatása szabja meg a dohányfüst ízét. A vizsgálatnál tehát az egymást befolyásoló alkatrészek arányát is számításba kell venni, hogy világos képet nyerhessünk.

Az olyan dohányok, amelyekben sok fehérjetartalom mellett kevés cukor van, egész más ízű és zamatu füstöt fognak szolgáltatni, mint azok, amelyek magas fehérjetartalom mellett sok cukrot is tartalmaznak. Ugyancsak más ízű füstöt szolgáltat egy cukorszegény, magas nikotintartalmu dohány, mint egy cukortartalomban gazdag.

Találunk azonban olyan dohányokat is, amelyekben a cukortartalom hiányát más — minőségjavító csoportba tartozó — vegyület, pl. nagyobb mennyiségű gyanta, vagy illó olaj, pótolja.

Igen jellemző a dohányok minőségére az az arányszám, amelyet összes cukor- és fehérjetartalom hányadosaként nyerünk. Ebből az u. n. Schmuck-féle számból az összes eddigi vizsgálatok szerint bizonyos mértékig lehet a dohány minőségére következtetni, úgyhogy általában jobb minőségű dohány emelkedő Schmuck-féle számot eredményez. Különösen jellemző ez az érték a cukortartalomban szegény — lúgos kémhatású — dohányokra, mert míg a savanyú kémhatású dohányoknál a Schmuck-szám általában az egységnél nagyobb, addig az utóbb említett lúgos kémhatásúaknál 0.04—0.1 körüli az értéke. A dohánykeverékeknél tehát ezen érték nagyságából már azonnal lehet következtetni arra is, hogy a keverék tisztán savanyú kémhatású, vagy lúgos kémhatású dohányokból áll-e.

Ez a következtetés természetesen csak addig áll fenn a lúgos kémhatású dohányoknál, míg azok eredeti minőségükben kerülnek feldolgozás alá. Ismeretes ugyanis, hogy a cukortartalomban szegény, tehát nagyrészt lúgos kémhatású dohányokat cukortartalmú anyagok hozzáadásával javítják és pedig azért, hogy a füst lúgos kémhatását ezáltal megszüntetve, a füst eredetileg csípős ízét simává tegyék. Az így kezelt dohányok erőssége is sokkal kisebb mérvű, mint a kezeletleneké, mert miként az előbbieken már említettem, a füst savanyú kémhatásúvá tételével egyidejűleg megszűnik a nikotin és pyridin homologok szabad állapotban való jelenléte. Ilyenkor természetesen a Schmuck-féle számból, amely a mesterségesen növelt cukortartalom következtében megnagyobbodott, az eredeti dohányfajra következtetni nem lehet.

A Schmuck-féle szám alapján való minősítésnél csupán a cukor- és fehérjetartalmat vettük számításba, tehát elhanyagoltuk az összes többi — a dohány minőségére befolyással bíró — alkatrészeket. Minthogy azonban a dohányfüst ízét az összes alkatrészek együttes hatása szabja meg, a minősítésnél természetesen mindazokat az alkatrészeket figyelembe kell venni, amelyek a füst ízének kialakulásánál szerepet játszanak.

Ha most a minőséget javító alkatrészek $\%$ -os mennyiségének összegét elosztjuk a minőséget rontó alkatrészek $\%$ -os mennyiségének összegével, olyan számhoz jutunk, amely jellemző az illető dohányféleségre, illetve dohánykeverékre. A tizedes számok elkerülése végett a minősítési szám 100-szoros értékét használtam.

Az alábbi két táblázat a vizsgálatom tárgyát képező dohányok és szivarkák Schmuck és minősítési számát tünteti fel:

Dohányok:

	Legfinomabb magyar	Kiválófinom kerti Erdélyi	Balkán	Középfinom Török	Finom Török	Finom Fursicsan	Legfinomabb Hercegovinai	Finom Kir	Legfinomabb Török	Kiválófinom Török	Sultan Flor
Schmuck-szám	0·065	0·047	0·103	0·81	1·52	1·90	1·88	1·97	2·00	2·21	2·26
Minősítési szám	23	26	32	55	85	97	104	105	115	134	123

Szivarkák:

	Levente	Délibáb	Symphonia	Hercegovina	Király	Extra	Sport	Balaton	Vitéz	Coronitas	Sphinx	Triumph
Schmuck-szám	0·052	0·17	0·21	0·28	0·70	1·56	1·66	1·79	1·67	1·93	2·05	2·02
Minősítési szám	18	24	29	31	49	79	91	95	94	111	101	107

A Schmuck- és minősítési szám összehasonlításából látható, hogy a felállított sorrend a kémiai vizsgálat szerint is általában megfelelő. Kivétel mutatkozik a Legfinomabb Hercegovinai szivarkadohánynál, amelynél alacsonyabb Schmuck-számnak magasabb minősítési szám és a Sultan Flor szivarkadohánynál, amelynél magasabb Schmuck-számnak alacsonyabb minősítési szám felel meg. A szivarkáknál a kémiai vizsgálat szerint a Vitéz szivarka a Balaton elé, míg a Coronitas, amelynek legmagasabb minősítési száma van, a sor végére helyezendő.

A Coronitas esetében ez a megállapítás a gyártási eljárás szerint is helyes, amennyiben ugyanazon dohánykeverékből készül, mint a sorrendben a Sphinx és Triumph után helyezendő Coronas szivarka, csupán kevesebb mennyiségű dohánnyt tartalmaz.

A végzett vizsgálatokból látható, hogy a dohányok kémiai úton való minősítésénél biztos képet nyerhetünk a minőségjavító és minőséget rontó alkotórészek mennyiségéről, a minősítési számból pedig megközelítőleg a finomsági fokozatot is megállapíthatjuk.

Ha ugyanis az utolsó két táblázat adatait megfigyeljük, úgy szembeötlik a Finom Török szivarkadohány és az Extra szivarka minősítési és Schmuck-számának kiugrása az előbbiekhöz viszonyítva. Az első esetben a kiugrás 0·81—1·52-re és 55—85-re, a másodikban pedig 0·70—1·56-ra és 49—79-re. Ez a kiugrás azt a határt jelzi, ahol a dohánykeverékben a gyengébb minőségű, fehérjetartalomban gazdagabb és cukortartalomban szegényebb dohányok, vagyis az eddigi megállapítások szerint általában lúgos kémhatású dohányok már nincsenek jelen. Az ilyen keverék füstje — feltéve a kívánt gyártmánynedvességet — mentes minden nyálkahártyát ingerlő hatástól.

A minősítésnek azonban különösen az egyes dohányfajok minő-

ségének a megállapításánál van nagy szerepe, hogy a dohánykeverékek összeállítása tökéletes lehessen. Az egyes dohányfajok kémiai vizsgálata alapján megállapított minősítési- és Schmuck-szám ismeretéből azonban már könnyen kiválaszthatók azok a kémiai minősítés szerint legjobbnak talált dohányfajok, amelyek a dohánykeverék előállítására leginkább megfelelnek.

A gyártási szakember ezen megállapítások birtokában tehát a legjobbnak minősített dohányfajokból csupán a százalékos összetétel változtatásával készíthet elő néhány keveréket és a füst ízének minősítése alapján azokból választja ki a legjobbat.

Az eredményekből megállapítható tehát, hogy úgy a dohányok, mint a dohánykeverékek minőségének elbírálásánál feltétlenül figyelembe kell venni:

1. a dohány kémiai összetételét, különösen pedig a minőséget javító és rontó alkotórészeket;
2. a szívás helyes kivitelét, különösen az izzótér vezetését, hogy a szívásnál megfelelően közepes, vagy alacsonyabb izzási hőmérséklet képződjék;
3. a dohány, vagy dohánykeverék nedvességtartalmát.

* * *

Az elemzések végzésénél Bodnár László okl. vegyész mérnök és ifj. Koncz Sándor okl. középiskolai tanár munkatársaim segédkeztek, akiknek munkájáért ezúton is hálás köszönetet mondok.

Über die Qualitätsbestimmung des Tabaks auf Grund der chemischen Zusammensetzung.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kön. ung. Tabakregie Budapest.)

Die Qualitätsbestimmung des Tabaks bezw. der Tabakerzeugnisse erfolgt in der Praxis meistens durch die Erfassung jener Eigenschaften, die mit Hilfe der Sinnesorgane zu prüfen sind. Die für den Tabak bedeutungsvollen Merkmale, die Glimmfähigkeit, Geschmack und Geruch des Rauches werden in den provisorisch hergestellten Tabakerzeugnissen durch die Rauchproben festgelegt. Die Ergebnisse dieser Rauchproben dienen als Massstab für die Qualität des Tabaks, bezw. der Tabakerzeugnisse.

Die chemische Qualitätsbestimmung hat die Aufgabe aus der chemischen Zusammensetzung auf die Qualität des Tabaks, bezw. Tabakmischung zu folgern, indem sie nicht nur die biologischen und physikalischen Eigenschaften des Materials zu erschliessen versucht, sondern auch die wesentlichen Merkmale der Glimmfähigkeit und Raucheigenschaft zugleich miterfasst und in den Kreis ihrer Rückschlüsse einbezieht.

Es wurden verschiedene Tabakerzeugnisse der kön. ung. Tabakregie einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen und die einzelnen Bestandteile — mit besonderer Rücksicht auf die qualitätsfördernde, bezw. -hemmende Wirkung — bestimmt. Ferner wurde auf Grund der chemischen Analyse die Schmuckzahl und die Qualitätszahl errechnet.

Aus den Analysenergebnissen ist zu ersehen, dass die auf Grund der Fabrikationsmethode aufgestellte Qualitätsreihenfolge mit wenigen Ausnahmen von der chemischen Untersuchung unterstützt wurde.

Um die Ausnahmen auszuschalten, ist es erforderlich, bei der Qualitätsbestimmung der Tabake bezw. Tabakmischungen die chemische Zusammensetzung, insbesondere die qualitätsfördernden bezw. -hemmenden Substanzen des Materials, ferner bei der Ausführung der Rauchproben (beim Rauchen) die Führung der Glutzone, sowie den Feuchtigkeitsgehalt des zu prüfenden Tabaks im Betracht zu ziehen.

K. Gärtner.

Könyvismertetés.

W. Prodingler, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.*

F. Encke, Stuttgart, 1937. XII 163. RM 15.—.

Szerves vegyületeket a kémiai elemzésnél elvéve már régen használtak, de igazi lendületet ezeknek a nagyon értékes és sok esetben specifikus reakcióknak kidolgozása csak az utolsó két évtizedben vett. Az új reagensekről összefoglaló munkával *F. Feigl* gazdagította a szakirodalmat. A most megjelent munka szerzője a mennyiségi meghatározásokra használható szerves vegyületek alkalmazási lehetőségeit foglalta össze nagyon áttekinthetően és — ami munkája értékét erősen növeli — kritikával. Munkája első részében a kémszereket ismerteti aszerint csoportosítva, hogy miként reagálnak, a második részben megtaláljuk az egyes kémszerekkel elvégezhető meghatározások leírását éspedig úgy a súlyszerinti, mint a térfogatos és mikromódszereket.

Jelentés a Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1938. évi január hó 25-én, február hó 22-én és március hó 29-én tartott 294., 295. és 296. üléséről.

294. *Zemplén Géza* elnök az ülés megnyitása után felkérte *Lengyel Bélát* „Elektromotoros erők üveg és olvasztott sók között“ c. előadásának megtartására. *Zemplén Géza* hozzászólása után *Szebellédy László* „Új katalizátorok az oxidimetriában“ címmel tartott előadást és bemutatta bromátos titrálásnál használható új redoxindikátorok viselkedését, melyeknek felhasználásával több új módszert dolgozott ki. Elnök mindkét előadónak megköszönte az érdekes előadásokat és az ülést bezárta.

295. Az ülés egyetlen tárgya *Goll György* „Eljárás a dielektromos veszteségi tényező meghatározására és felhasználása tisztasági vizsgálatoknál“ c. előadása volt, melyben ismertette az eljárás elméletét és az eddigi hasonló célú mérési módszerek előnyös módosítását. Bemutatta az általa szerkesztett „Dikapométer“ néven forgalomba hozott készüléket, mely dielektromos állandó, kapacitás és ellenállás mérésére alkalmas, majd nagyon kevéssé vizes benzol víztartalmának meghatározását mutatta be a dielektromos állandó változása alapján. *Schay Géza*, *Erdey-Grúz Tibor*, *Buzágh Aladár* és *Freund Mihály* hozzászólása és az előadó válasza után *Zemplén Géza* elnök az ülést bezárta.

296. *Zemplén Géza* elnök az ülést megnyitotta, üdvözölte a m. kir. Dohányjövődék központi igazgatóját, *dr. Fattinger Sándor* Öméltóságát és a megjelent vendégeket, azután felkérte *Gärtner Károlyt* „Dohányminősítés a kémiai összetétel alapján“ c. előadásának megtartására. (L. e. füzetben 47—59. lap.) *Zemplén Géza*, *Plank Jenő*, *Arányi Bertalan*, *Keresztes Tibor* és *Széki Tibor* hozzászólása után az ülés véget ért.

Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (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 rendszer tagjának adja át.

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

szert félélnél tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTESÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN
SIGMOND ELEK

DOBY GÉZA
VARGA JÓZSEF

MAUTHNER NÁNDOR
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1938. MÁJUS—JÚNIUS

XLIV. ÉVFOLYAM. 5—6. FÜZET

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

1938

TARTALOM.

	Oldal
<i>Kőszegi Dénes</i> : Térfogatos sav és alkálilug egyidejű beállítása alapanyag használata nélkül	61
— Über die gleichzeitige Einstellung massanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Ursubstanz	65
<i>Fodor Gábor és Varga Éva</i> : Az isochinolingyűrű záródásának mechanizmusáról	65
— Über den Ringschlussmechanismus von Isochinolinderivaten	70
<i>Dr. vitéz Nagy László</i> : Mikroeljárás a dohányfüst lúgosságának meghatározására	71
— Mikroverfahren zur Bestimmung der Alkalität des Tabakrauches	74
<i>Semerano János és Polacsek Béla</i> : A diacetil kimutatása és mennyiségi meghatározása polarográffal	75
— Ricerca e dosamento del diacetile per via polarografica	79
<i>Dr. Szebellédy László és Madis Valdemár</i> : A rubrophen redukometriás meghatározása titanokloriddal	80
— Über die reductometrische Bestimmung des Rubrophenes mit Titanochlorid	84



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIV. KÖTET.

1938. MÁJUS—JUNIUS

5—6. FÜZET.

Térfogatós sav és alkálilúg egyidejű beállítása alapanyag használata nélkül.*

Kőszegi Dénes-től.

Érk. 1938. II. 9.

Kétségtelen, hogy a térfogatós mérőoldatok beállítása gyakorlatilag, ideális pontossággal, csak súlyszerinti módon vihető keresztül. A gyakorlatban azonban legtöbbször szükségtelen ilyen nagyfokú pontosságra törekedni s nagyon jól beválnak a különböző alapanyagokkal történő sav és lúg beállítások. Mégis azt látjuk, hogyha a térfogatós elemzés fejlődését nézzük, hogy állandóan megújulnak azok a törekvések, amelyek egy ú. n. ideális alapanyag felkeresésére irányulnak, amely teljes mértékben alkalmas volna arra, hogy a súly szerinti beállítást pótolja. Bármennyire alkalmas is azonban egy alapanyag kémiai és fizikai természeténél fogva arra, hogy a kívánt feltételeket kielégítse, közös hátrányuk, hogy csak a legnagyobb tisztaságú minőségben alkalmazhatók, ami a laboratóriumi előállításukat és vizsgálatukat nehézkessé teszi, a kereskedésből beszerzett pro analysi készítmények pedig meglehetősen drágák. A legelismertebb és aránylag olcsó ősanyagok egyike a savak térfogatós beállítására a Sörensen által ajánlott semleges nátriumoxalát, ennek azonban az a hátránya, hogy a nátriumkarbonáttá való átalakítása meglehetősen körülményes, mert a hevítés közben kivált szén teljes elégetése sok esetben oly lassan megy végbe, különösen kevesebb gyakorlattal bíró analitikus kezében, hogy a művelet a reá fordított idő szempontjából csaknem megközelíti egy súlyszerinti meghatározás időtartamát.

Ezek a szempontok indítottak arra, hogy a sav és lúgmérő oldatok beállítására egy olyan eljárást dolgozzak ki, amely minden alapanyagot feleslegessé tesz s bár részben súlyszerinti módszer, mégis gyors és egyszerű, mert csupán egy bepárlásból és egyetlen súlymérésből áll. A bepárlásra felhasznált időért azonban kárpótol az az előny, hogy a beállítás művelete egyidejűleg úgy a savra, mint a lúgra vonatkozik, vagyis egyetlen művelettel jutunk mindkét oldat faktorának kiszámítására szolgáló kísérleti adathoz.

Az eljárás abban áll, hogy megállapítjuk, hogy a beállítandó sav pontosan lemért mennyiségének közömbösítésére, mennyi szükséges a beállítandó lúgból. Indikátorul lakmusztinktúrát, neutrál-vöröset vagy fenol-vöröset használhatunk. Most indikátor alkalmazása nélkül

* Dolgozat a M. Kir. F. J. Tud. Egyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetéből, Szeged. Igazgató: Dr. Szent-Györgyi Albert.

bemérjük a fönti mennyiségű savat és lúgot egy előre lemért platina- vagy kvarc-csészébe, vízfürdőn bepárolva és kiszárítva, enyhén kihevítjük s a keletkezett sót lemérjük. A lemért só mennyiségéből egyrészt a sav, másrészt a lúg faktora kiszámítható.

Ilyen módon egyrészt sósavat és kénsavat, másrészt nátriumhidroxidot és káliumhidroxidot alkalmaztam az eljárás használhatóságát igazoló kísérletekhez. A keletkezett kloridok, illetve szulfátok tulajdonságai jól ismertek s így bár nem volt várható semmi rendellenesség, mégis kiterjeszkedtem annak a vizsgálatára, hogy tisztasági szempontból mennyire felelnek meg a szóbanforgó vegyületek a kívánt célnak, és, hogy a képződött és a beállítás alapját képező sók hevítésével az állandó súly milyen körülmények között érhető el és az elméleti értéket mennyire lehet megközelíteni.

A térfogatos elemzéshez szükséges sav- és lúg-oldatok készítésére a kereskedésbeli „purum“ minőségeket használja csaknem minden laboratórium és vizsgálataim szerint ezek a fent vázolt beállítási módszer céljaira is teljesen megfelelnek.

A savak, amennyiben a „purum“ minőségnek megfelelnek, semmiféle zavaró aktív v. inaktív tisztátalanságot nem tartalmaznak s így minden további nélkül használhatók. A lúgoknál azonban, tekintettel az indikátor CO_2 -vel szemben való érzékenységére és a már kész volumetriás oldat karbonát-mentességére, azt az ismert eljárást alkalmazzuk, hogy az oldat készítése előtt kevés vízzel leöblítjük a szilárd lúgot, hogy a felületén képződött karbonátot eltávolítsuk. Vizsgálataim szerint az ilyen módon készített Merck-féle „purum“ alkálilúg-oldat karbonáttartalma szilárd anyagra számítva 1,5—1,7% között ingadozik, ami olyan elenyésző, hogy az eljárás pontosságát észrevehetően nem befolyásolja. A normalitás szempontjából a karbonat jelenlétét egyáltalán nem kellene figyelembe venni, mert az átalakulásban ez is ugyanazt a terméket adja mint az alkálilúg, az eredeti szilárd lúg víztartalma pedig természetesen nem jön tekintetbe. Mint fentebb jeleztem a módszer gyakorlati használhatósága szempontjából legnagyobb fontossága annak a kérdésnek van, hogy a képződött sók a bepárolt oldatból mennyi idő alatt hozhatók a mérésre alkalmas állapotba. A normál HCl és normál alkálilúg beállítása esetén képződött alkálisók olyan kis mennyiségének $\frac{1}{4}$ -e, mint amit egy kb. n. HCl oldat 20 cm³-ének semlegesítése révén kapunk (0,5 g körüli mennyiségek) 120°-on kb. $\frac{1}{2}$ óra alatt állandó súlyúvá lesz.

Sørensen vizsgálatai szerint¹ 5—6 g NaCl-ot tartalmazó oldat bepárlása és szárítása esetén az anyag csak 12 órai kb. 380°-on történt szárítás után érte el az állandó súlyt. 5—6 g NaCl természetesen óriási mennyiség ahhoz, hogy aránylag rövid idő alatt súlyállandóságig kiszáradjon, de egy porcelláncsészében, vízfürdőn bepárolt oldatból kiváló 0,5 g körüli só olyan vékony réteget alkot, hogy dekrepitációs vizét 120°-on már félóra alatt teljesen elveszti. Egyébként még ezt az időt is megrövidíthetjük azzal, hogy a csészét óraüveggel befödve mérjük le és a szárazra párlás után az óraüveget

¹ Koltzoff: Die Massanalyse II. 2. Aufl. 44. (1931).

ráhelyezzük és enyhén melegítjük, majd az esetleges dekrepitálás megszűnte után az óraüveget levéve, gyöngye vörösizzásig kihevítjük.

A sósavnak káliúggal, vagy a kénsavnak káli- és nátronúggal történő beállításánál teljesen azonos az eljárás gyakorlati keresztül-vitele.

Az alábbiakban közlöm a beállítás gyakorlati kivitelét és a kísérleti adatokat. Minden esetben úgy jártam el, hogy hiteles bürettából lemértem 20 cm³-t a beállítandó kb. n. savból, lakmusztinktúra jelenlétében titráltam a beállítandó lúggal s így megállapítottam, a 20 cm³ sav közömbösítésére szükséges lúg mennyiségét. Most ugyanezen sav- és lúg-mennyiségeket indikátor nélkül bemértem egy 100 cm³-es mérőlombikba s destillált vízzel a jelig kiegészítve, 25 cm³-t, tehát az egész mennyiségnek csak 1/4 részét, kipipettáztam s bevittem egy óraüveggel együtt lemért platina-csészébe, vízfürdőn bepároltam és szárítoszekrényben 10 percig szárítva előbb az óraüveggel lefödve, majd e nélkül enyhén kiizzítottam és mértem. Ilyen módon elértem azt, hogy bár a semlegesítés nagy pontossággal történt, a bepárlás céljára felhasznált oldatból nyert só mégis oly kis mennyiségű, hogy a csésze fenekén csupán egy papírvékonyágú kristálykérget alkot. A 25 cm³ térfogatú oldat platina borcsészében kb. 15–20 perc alatt teljesen beszárad, továbbá 10 perc alatt egy 120°-ra előzetesen felmelegített szárítoszekrényben dekrepitációs vizét csaknem teljesen elveszti úgy, hogy a reakövetkező enyhe hevítéskor már csak jelentéktelenül pattog. Ilyen módon egy beállítás 40–45 perc alatt teljesen elvégezhető.

Az alkalmazott sav	Az alkalmazott lúg	A bepárolt só mennyisége 20 cm ³ savra számítva	Gravimetrikus ellenőrzés		Külömbőség a 3 és 5 oszlop megfelelő értékei között
			Csapadék 20 cm ³ savra számítva	A bepárolt sóra átszámítva	
HCl 20,0 cm ³	NaOH 19,7 cm ³	1,2096 NaCl	2,9668	1,2098 NaCl	0,0002
		1,2088 NaCl	2,9660 AgCl	1,2094 NaCl	0,0006
„	NaOH 20,1 cm ³	1,2334 NaCl	3,0242	1,2332 NaCl	0,0002
		1,2320 NaCl	3,0230 AgCl	1,2327 NaCl	0,0007
„	KOH 19,3 cm ³	1,5720 KCl	3,0242	1,5731 KCl	0,0011
		1,5734 KCl	3,0230 AgCl	1,5725 KCl	0,0009
H ₂ SO ₄ 20,0 cm ³	NaOH 18,8 cm ³	1,4120 Na ₂ SO ₄	2,3236	1,4141 Na ₂ SO ₄	0,0021
		1,4126 Na ₂ SO ₄	2,3224 BaSO ₄	1,4134 Na ₂ SO ₄	0,0008
„	KOH 19,2 cm.	1,7332 K ₂ SO ₄	2,3236	1,7346 K ₂ SO ₄	0,0014
		1,7320 K ₂ SO ₄	2,3224 BaSO ₄	1,7337 K ₂ SO ₄	0,0017

Minden esetben párhuzamos meghatározásokat végeztem és az eredményeket súlyszerinti elemzéssel is ellenőriztem, mégpedig a sósav esetében ezüstnitráttal, a kénsav esetében pedig báriumkloriddal. A meghatározást a várható csapadék nagy mennyisége miatt nem lehetett 20 cm³ oldatból végezni. Ezért úgy jártam el, hogy a 20 cm³-t 100 cm³-re hígítottam s ennek is csak 1/4 részében végeztem a meg-

határozást, az alább közölt táblázatban azonban úgy a kapott csapadék, mint a bepárolt sómennyiség négyszeresét, tehát az eredetileg közömbösített 20 cm³ savra számított mennyiségeket tüntettem fel. A táblázatban az összehasonlítás kedvéért az AgCl-ből számított alkáliloridok és a BaSO₄-ból számított alkálisulfátok is fel vannak tüntetve.

Fenti adatokból látnivaló, hogy az eljárás pontossága a kísérleti hibák határain belül, teljesen megegyezik a súlyszerinti eljárásával.

A bepárlás és kihevítés után lemért sók mennyiségéből a mérőoldatok faktorai a következőképp számítandók.

A sósavnak nátronlúggal történő beállítása esetén, ha a cm³ sósavat mértünk be és b g nátriumkloridot találtunk, a sósav faktora:

$$F_{\text{HCl}} = \frac{b}{0,05845 \cdot a}$$

ahol 0,05845 a NaCl faktora n . oldatra vonatkoztatva.

A nátronlúg faktora ugyanerre az esetre, ha c cm³ nátronlúgot használtunk a semlegesítésre:

$$F_{\text{NaOH}} = \frac{b}{0,05845 \cdot c}$$

A sósav faktora a kálilúggal történő beállításnál azonos a nátronlúgos beállításnál szereplő faktorra, azzal a különbséggel, hogy a nevezőben a NaCl faktora helyett természetesen a KCl n . oldatra vonatkoztatott faktora: 0,07456 szerepel.

A kálilúg faktora: $F_{\text{KOH}} = \frac{b}{0,07456 \cdot c}$ ahol $c = a$ a közömbösítésre használt kálilúg cm³-einek száma.

A kénsav faktora nátronlúggal történő beállítás esetén ha b a kapott Na₂SO₄ mennyisége és a cm³ kénsavat mértünk be:

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{b}{0,07103 \cdot a}$$

0,07103 a Na₂SO₄ faktora n . oldatra vonatkoztatva. A nátronlúg faktora erre az esetre, ha c cm³ lúgot használtuk el a kénsav közömbösítésére:

$$F_{\text{NaOH}} = \frac{b}{0,07103 \cdot c}$$

A kénsavnak kálilúggal történő beállításánál a faktorok természetesen ugyanúgy módosulnak mint a sósav kálilúgos beállítása esetében, tehát a nátriumsulfát faktora helyett a káliumsulfát n . oldatra vonatkoztatott faktora: 0,08712 kerül a képletbe, ha tehát a cm³ kénsavat c cm³ kálilúgot mértünk be és b g K₂SO₄-ot kaptunk:

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{b}{0,08712 \cdot a}$$

$$F_{\text{KOH}} = \frac{b}{0,08712 \cdot c}$$

Az eljárás sikere érdekében a bepárlást mindig lapos fenekű csészében és forrásban lévő vízfürdőn *megszakítás nélkül* végezzük, hogy a só vékony réteget alkotó kristálykéreg alakjában váljék ki az oldatból, különben a dekrepitációs víz nehezen távozik a sóból és a kihevítéskor kellemetlen pattogást okoz. Legcélszerűbb erre a célra a platina- vagy a kvarc-borcsésze, mert ebben a párolgási felület nagy és a csésze fala alacsony s ezért a bepárlás igen gyorsan megtörténik. A beállítás céljára mindig frissen oldott alkáli lúgot használunk, mert a hosszabb ideig üvegedényben állott lúg által az üvegből kioldott alkatrészek a bepárlásnál kapott sók mennyiségét megnövelik.

Über die gleichzeitige Einstellung massanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Ursubstanz.

Es wurde eine neue gravimetrische Methode zur gleichzeitigen Einstellung von massanalytischen Säure und Laugelösungen durch Neutralisieren angegebener Mengen unbekannter Titer, Eindampfen der neutralisierten Lösung und Wägung der gebildeten Salzmenge ausgearbeitet. Aus letzterer können die Faktoren der Säure- und der Lauge Messlösungen gleichzeitig berechnet werden. (Vgl. D. Köszegi: Zeitschrift f. analyt. Chemie Bd. 111. Seite 343—348.)

D. Köszegi.

Az isochinolingyűrű záródásának mechanizmusáról.*

Fodor Gábor és Varga Éva-tól.

Érk. 1938. IV. 5.

Az isochinolin-származékok valamennyi szintézise két elvi úton halad:¹ vagy acylezett aryl-alkanolamineket kondenzálunk két mol. víz kilépése közben isochinolin-származékká, vagy acylezett aryl-alkan-amineket zárunk egy mol. víz kilépésével dihydroisochinolinné, amely azután a megfelelő isochinolinbázissá dehidrogénezhető.

Míg a második reakció egyirányú folyamatnak tekinthető s így elméleti szempontból kevésbé érdekes, addig az első út esetén a két vízmolekula lehasadásának sorrendje különböző lehet, s ennek következtében a gyűrűzáródás elvileg kétféle mechanizmus szerint játszódhat le.

Noha ezt a reakciót *Pictet és Gams*² már mintegy harminc éve alkalmazták, annak finomabb mechanizmusa: a két vízmolekula leszakadásának sorrendje, a legutóbbi időkig nem volt ismeretes. Két évvel ezelőtt *Bruckner és Krámlí*³ 3-methyl-isochinolin-származékok új szintézisét dolgozták ki, amelynek zárólépése az első reakcióutat követte. Egy esetben, az α -3.4-methylendioxyphenyl- β -piperonoylamino-

* Közlemény a m. kir. Ferenc-József Tud. Egyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetéből (Igazgató: Szent-Györgyi Albert ny. r. tanár) és az Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből (Igazgató: Kiss Árpád ny. r. tanár) Szeged.

¹ V. *Bruckner* és G. v. *Fodor*: Ber. d. d. Chem. Ges. **71**, 541 (1938).

² A. *Pictet* és A. *Gams*: Ber. d. d. Chem. Ges. **42**, 2943 (1909).

³ V. *Bruckner* és A. *Krámlí*: Journ. pr. Chem. **145**, 291 (1936).

propanol (I.) gyűrűzárásánál e két kutató a várt isochinolinbázison (1—3'. 4'-methylendioxy-phenyl-3-methyl-6.7-methylendioxyisochinolin, II.) kívül egy más kristályos terméket is különített el, amely az elemzés adatai szerint egy mol. vízzel kevesebbet tartalmazott a kiindulási anyagnál s egy mol. vízzel többet a várt isochinolinbázisnál, tehát a gyűrűzáródás közti termékének tekinthető.

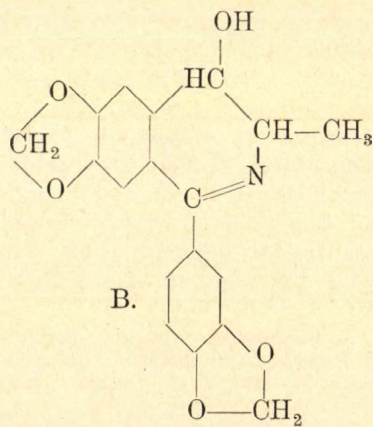
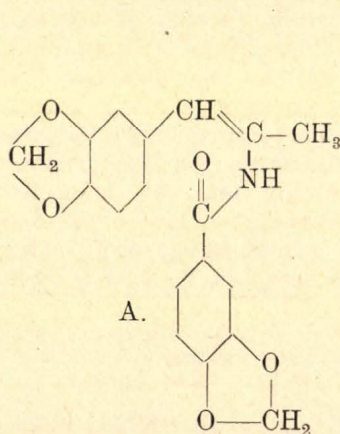
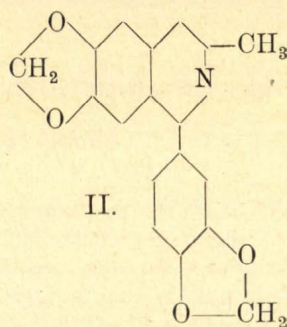
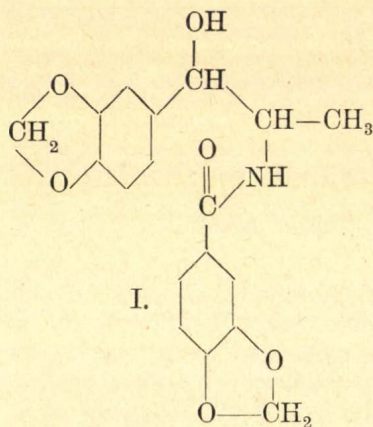
Bruckner és munkatársa megfigyelésével egyidejűleg *Krabbe*⁴ 2.4.-diphenylisochinolinek előállítása alkalmával az előzővel analóg-típusú közti terméket különített el (III.), amelynek oxidációs lebontását is megkísérelte, de az anyag kis mennyisége miatt nem tudta elemzéshez megfelelő tiszta állapotba hozni.

A Bruckner és Krámlí által előállított termék szerkezete a következő három képlet valamelyikének felelhetett meg:

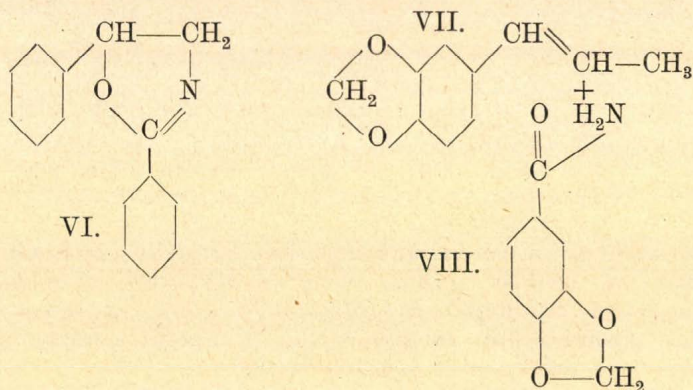
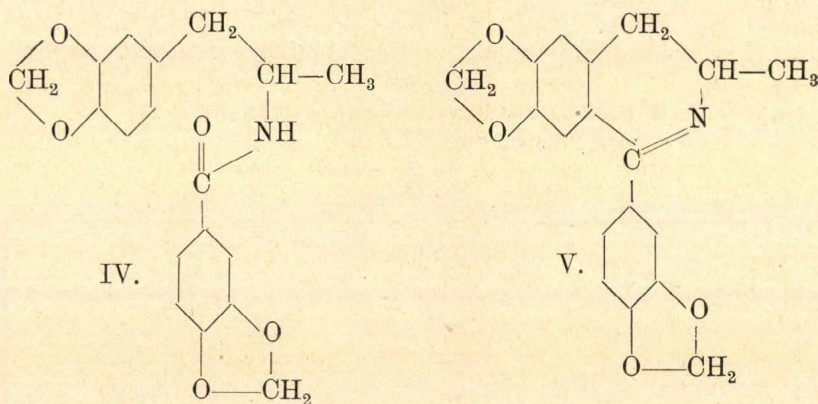
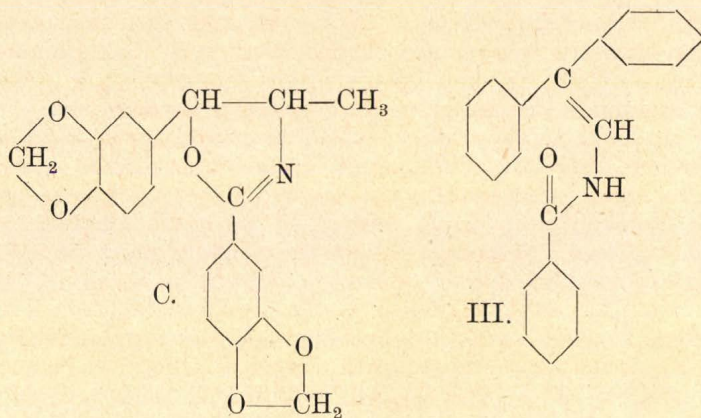
A) β -3.4-methylendioxyphenyl- α -methyl- α -piperonyl-vinylamin.

B) 1-3'.4'-methylendioxyphenyl-3-methyl-3.4-dihydro-4-oxy-6.7-methylendioxy-isochinolin.

C) 2.4-di-piperonyl-5-methyl-oxazolin.



⁴ W. *Krabbe*: Ber. d. d. Chem. Ges. 69, 1569 (1936).



Mivel a közti termék szerkezetének földerítése az egész gyűrűzáródás mechanizmusára fontos támpontot nyújthatott, érdekes volt e vegyület további vizsgálata.

A közti termék, *Bruckner*⁵ megfigyelése szerint, nem oldódott híg ásványi savakban, s ez a tény az *A* formula valószínűségére

⁵ *Bruckner Gy. és Krámlí A.: Magy. Chem. Foly. 43, 26. (1937).*

engedett következtetni. Mivel az anyagnak csak igen kis mennyisége állott rendelkezésre, kémiai módszer helyett egy fiziko-kémiai módszerhez, az elnyelési színeképzés vizsgálatához folyamodtunk, amely számos más esetben⁶ támpontot nyújt szerkezeti kérdésekben.

Az elnyelési színeképzés szerzetkutató módszere a kérdéses szerkezetű anyag elnyelési színeképzésének ismert szerkezetű alapvegyület színeképzésével való összehasonlításán alapul. Ez az út különösen olyan izomérek esetében célravezető, melyeknél az egyes lehetséges szerkezetekhez egy-egy egészen jellegzetes fényelnyelést mutató ún. kromofór-csoport tartozik.

Az általunk vizsgált kérdés esetén a három lehetséges (A, B, C) vegyülethez közelálló, azoktól lehetőleg csak jelentéktelen abszorpciójú helyettesítésekben eltérő vegyületek elnyelési színeképzését kellett a közti termék extinkció görbéjével összehasonlítani, tehát egy acylamin, egy dihidro-isochinolin és egy oxazolin származék ultraibolya fényelnyelését vizsgáltuk.

A típushoz közel áll az α -3.4-methylendioxyphenyl- β -piperonylaminopropan (IV.); B-nek megfelel: 1-3'.4'-methylendioxyphenyl-3-methyl-3.4-dihidro-6.7-methylendioxi-isochinolin (V.); C-hez hasonló a 2.4-diphenyloxazolin (VI.).

Táblázat.

Vegyület	Ábra	Görbe	I. maximum λ log. ϵ	II. maxim. λ log. ϵ	III. maxim. λ log. ϵ
Közti termék	I.	1	— —	285 3·76	232 4·14
	II.	2			
IV.	I.	2	— —	287 4·10	259 4·04
V.	I.	3	308 4·10	(272) 3·88	231 4·48
VI.	I.	4	(295) 2·35	279 3·24	270 3·26
VII+VIII elegyoldata	II.	1	— —	295 3·70	262 3·90

Ezenkívül a három vegyülettípushoz közelálló szerkezetű, azoktól csupán az aromás gyűrű, vagy a helyettesített oldalláncban eltérő vegyület színeképzését is fölvevük,* hogy az egyes típusok jellegzetes kromofórajait megismerjük. E spektroszkópos vizsgálat részleteiről más helyen már beszámoltunk.⁷

⁶ R. Kremann: Chem. Konstitution u. phys. Eigensch. Leipzig, 1937.

⁷ M. Gerendás és E. Varga: Journ. pr. Chem. 149, 276 (1937) és E. Varga és G. v. Fodor: Journ. Chem. 150, 92 (1938).

* Az elnyelési színeképzés vizsgálata a Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“ készülékkel történt alkoholos oldatban. A moláris extinkció értékeket a Beer-Lambert f. törvény:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

alapján számítottuk ki.

Az 1. ábrán összehasonlítva kiemeltünk az egyes szerkezeti lehetőségeknek megfelelő egy-egy jellegzetes elnyelési görbét és szembeállítottuk a kérdéses közti termék görbéjével, hogy ezáltal következtethessünk a közti termék szerkezetére és ezzel a gyűrűzáródás mechanizmusára.

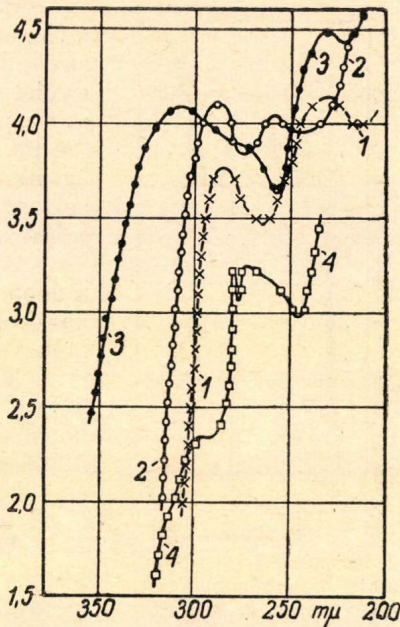
Amint az ábrán és táblázatban látható, az acylamin-típust két elnyelési sáv jellemzi, míg az isochinolin származéknál három, ugyancsak igen jellemző sáv lép fel. A nagyobb hullámhosszúságú isochinolinsáv az acylamin-típus benzolsávjai mellett az isochinolingyűrűrendszerhez, mint új kromofórhoz rendelhető. Az oxazolin-származék görbéje is jellemző; 3 sávot mutat.

A közti termék görbéje igen közel áll az acylamintípushoz, attól csak a második sáv ultravioleta felé történt eltolódásában és magasabb extinkció értékében tér el, míg az oxazolin és isochinolintípusok görbéjétől egy-egy sáv hiányában különbözik.

Nehezen hozzáférhető vegyület-típusok azonosításának kérdése egy elnyelési színekép alapján még egy módon lehetséges.

Ha ugyanis egy molekulában két azonos hullámterületen abszorbeáló kromofór-atom v. atomcsoport van, akkor ezek fénynyelése additíve megadja a vegyület színeképét, ha a két kromofórt legalább *egy* nem abszorbeáló atomcsoport (pl. CH_2 , NH) elválasztja.⁸ Így az egyik kromofórt tartalmazó vegyület elnyelési görbéjének s a másik kromofórt tartalmazó vegyület görbéjének összeadásával a mindkét kromofórt egyazon molekulában tartalmazó vegyület színeképét közelítőleg kiszámíthatjuk.

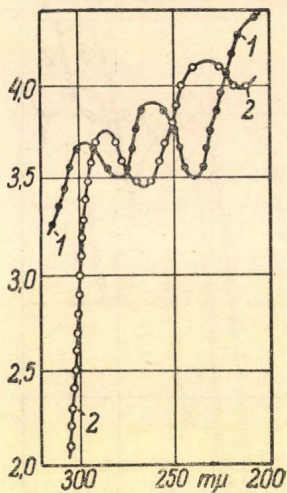
Ha tehát egy ismeretlen szerkezetű vegyülethez egészen közel álló szerkezetű termék nehezen előállítható (pl. a mi esetünkben az *A.* formulával teljesen egyező vinyl-amin) a molekulája viszont egy bizonyos szerkezetet feltételezve, elméletileg két kromofóra bontható, akkor a molekula e két építőköve színeképéből az ismeretlen szerkezetű vegyület színeképe kiszámítható és a vegyület kísérletileg nyert görbéjével összehasonlítható.



1. ábra.

1. Közti termék. 2. β -3,4-methylenedioxyphenil- α -piperonoylaminopropan. 3. 1-3',4'-methylenedioxyphenil-3-methyl-3,4-dihydro-*i*.7-methylenedioxy-isochinolin. 4. 2,4-diphenyl-oxazolin. $c = 0.0001$ m.

⁸ V. Henri: Études de Photochimie. Paris. 1919.; A. Hillmer és E. Paersch: Z. physik. Chem. (A) 161, 46 (1932); H. Fromherz, W. Aumüller és C. O. Strother: Z. Elektrochem. 42, 680 (1936), továbbá M. Gerendás, E. Varga és G. v. Fodor: Z. physik. Chem. (A) 181, 315 (1938).



2. ábra.

1. isosafrol + piperonoyl-
amid aequimolekuláris
elegyoldata. 2. Közti ter-
mék. $c = 0.0001$ m.

3-methylisochinolinek fentt vázolt reakciójával analog módon játszódik le. Sem Krabbe, sem egyikünk¹⁰ rendszeres isochinolinszintézise (utóbbi a Bruckner—Krámlí szintézis elvén alapul), nem vezetett egyetlen esetben sem dihydroisochinolin- vagy oxazolin-típusú vegyület képződéséhez, ami más mechanizmust tenne valószínűvé.

Ezúttal tehát a tisztán kémiai és a fiziko-kémiai vizsgálatok egyező eredménnyel járultak hozzá a reakció mechanizmusának felderítéséhez.

Végezetül köszönetünket fejezzük ki dr. Kiss Árpád Professzor Úrnak, ki a spektográfot szíves volt rendezésünkre bocsátani.

Fodor Gábor munkáját az állami Horthy-Ösztöndíj támogatásával végezte.

Über den Ringschlussmechanismus von Isochinolinderivaten.

Es wurde der Ringschlussprozess von α -arylierten β -acylaminopropanolen zu den entsprechenden 3-Methylisochinolininen auf Grund eines isolierten Zwischenproduktes auf absorptionsspektroskopischem Wege diskutiert. Wesentlich für die Festlegung der Konstitution des Zwischenproduktes war, dass es ein, dem Acylamintyp entsprechendes, vom Isochinolin und Oxazolintyp aber völlig abweichendes U. V.-Absorptionsspektrum vorweist. Es konnte dadurch festgelegt werden, dass die Bildung von Isochinolininen aus den entsprechenden Acylamininen über eine Verbindung vom Typ des Aryl-acyl-vinylamins vor sich geht. Die chemischen Befunde anderer Verfasser in der Reihe der Diphenylisochinoline sprechen für denselben Mechanismus.

G. v. Fodor u. E. Varga.

⁹ W. Krabbe, H. H. Böhlk és K. H. Schmidt: Ber. d. d. Chem. Ges. 71, 64 (1938).

¹⁰ Fodor Gábor: Acta Chem. Min. et Phys. Segediensis Tom. VI. Fasc. 1. 1—28 old. (1937).

Mikroeljárás a dohányfüst lúgosságának meghatározására.¹

Dr. vitéz Nagy László-tól.

Érk. 1938. IV. 11.

A dohány elégésekor a füstbe jutó lúgos reakciójú anyagok közül a dohányban jelenlévő nikotin és ammónia s aztán a dohány elégésekor a dohány nitrogéntartalmú anyagaiból (fehérje és bomlás-termékei) keletkező ammónia és piridin (piridinhomológok) említendő elsősorban. Ezek mellett nagyon kis mennyiségben más szerves bázisok is szerepelnek.

A dohányban lévő szénhidrátokból az elégésekor savtermészetű anyagok keletkeznek, amelyek a füstben lévő bázisokból bizonyos mennyiséget közömbösítenek, úgy hogy végeredményben a füstlúgosság a dohányban lévő nikotin, ammónia, fehérje és ennek bomlás-termékei, továbbá a szénhidrátok mennyiségének arányát fejezi ki, úgy hogy a füstlúgosságban legalább 7—8 dohányalkatrész jut egyszerre kifejezéshez.

A dohány füstlúgosságát a dohány minőségével először *Gabel* és *Kiprianow*² hozták összefüggésbe. Vizsgálataik szerint minél alacsonyabb a dohányfüst lúgossága, annál jobb minőségűnek mondható a dohány, sőt a füst reakciója a jobb dohányoknál átesaphat a savanyúba. Ők a dohányfüstöt vízben adszorbeáltatják, az így nyert színes füstoldatot $n/10$ H_2SO_4 -oldattal közvetlenül megtitrálják (metil-oranzs indikátor) s a füstlúgosságot 1 g dohányra számítva az elhasznált kénsav köbcéntimétereinek számával fejezik ki.³

Schmuck és *Kolesnik*⁴ vizsgálata szerint az orosz dohányok füstlúgossága és a füst nikotin + ammóniatartalma ($n/10$ H_2SO_4 cm^3 -ekben kifejezve) a kísérleti hibák határain belül azonos, amiből következik, hogy az orosz dohányok elégésekor savkarakterű anyagok számbavehető mennyiségben nem keletkeznek. *Barta* és *Toole*⁵ vizsgálataiban a dohányfüst nikotin- és ammóniatartalma fejezi ki a füst lúgosságát s *Barta*⁶ sokkal inkább megfelelőnek tartja az összlúgosság ilyen módon való meghatározását, mint a legtöbbször igen színes füstoldat közvetlen titrálását.

Az orosz kutatók a füstlúgosság meghatározásához több (5—8) cigarettát égetnek el, ami azzal a hátránnyal jár, hogy egy dohány füstlúgosságának meghatározása kb. 1 órát vesz igénybe és a nyert füstoldat olyan erősen színes, hogy csak nagyon bizonytalanul lehet megállapítani az indikátor színváltozását. Az 1. sz. táblázat 3 cigarettadohánnyal (saját töltésű cigarettákat használva) *Gabel* és *Kiprianow* előírta eljárással végzett füstlúgossági meghatározások ered-

¹ Közlemény a debreceni egyetem orvosi vegytani intézetéből. Igazgató: Dr. Bodnár János egyetemi ny. r. tanár.

² *J. O. Gabel* és *G. J. Kiprianow*: Ukrain. Chem. Journ. 5 (1930) 167.

^{3, 4} *A. Schmuck* és *M. Kolesnik*: Krasnodari dohánykísérleti állomás kiadványai, 81. kötet.

⁵ *L. Barta* és *E. Toole*: Angew. Chem. 45, 671 (1932).

⁶ *L. Barta*: Magyar Dohányújság 1. sz. (1936).

ményeit tünteti fel, amelyekből megállapítható, hogy az eltérések a párhuzamos meghatározások között igen jelentékenyek is lehetnek. Ez a körülmény a már említett titrálási nehézségeken kívül abban találja magyarázatát, hogy a kísérleti dohányanyag soha sem elég homogén, továbbá a cigaretták tömörsége sem egyforma, mindezek aztán a dohány égésének egyenletességét, az égés időtartamát befolyásolják, ami aztán a füstlúgoság változását vonja maga után.

1. sz. táblázat.

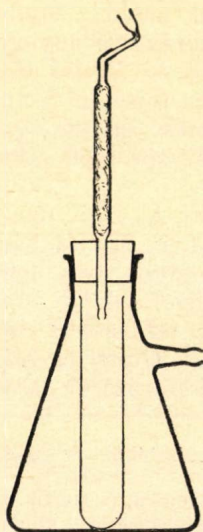
Füstlúgoság *Gabel* és *Kiprianow* szerint meghatározva.

Sorszám	n/10 H ₂ SO ₄ -oldat cm ³		
1	5.9	4.1	6.8
2	7.8	5.2	7.0
3	10.2	6.7	—

*Mercz László*¹ olyan eljárást ír le a füstlúgoság meghatározására, ahol csak egy cigarettát éget el és nem magát a füstoldatot, hanem a meglúgosított füstoldat desztillátumát titrálja. Ez az eljárás, miután a bázisos anyagok tökéletes átdestillálása elég hosszadalmas, semmivel sem gyorsabb az előzőnél; tapasztalataim alapján a párhuzamos meghatározások között itt is előadhatják magukat olyan különbségek, amelyek folytán a füstlúgoság pontos meghatározására ez a módszer sem alkalmas.

Az említett nehézségek és zavaró körülmények kiküszöbölésére megkísértem vágott dohány helyett dohányport elégetni a füstlúgoság meghatározására. Hosszas kísérletezés után sikerült egy mikroeljárást kidolgoznom, amely olyan füstlúgosági értékeket ad, hogy a párhuzamos meghatározások között nincs számottevő eltérés, tehát ez a módszer lehetővé teszi finomabb különbségek megállapítását is.

Mikroeljárásom szerint kis üvegpipában 0.05 g dohányport égetek el folytonos szívatás mellett. A finom dohánypor elég homogén ahhoz, hogy ilyen kis mennyiséggel lehessen a meghatározást végezni.² A dohánypornak folytonos szívatással való elégetése távol áll ugyan a természetes dohányzás technikájától, de azért ez az eljárás igen jól használható, ha a dohányok kö-



¹ *Mercz László*: Gyógyszerészdoktori értekezés. Budapest (1935). Kéziratban.

² *J. Bodnár* és *L. Barta*: *Biochem. Zeitschr.* **227** (1930) 429.

zött a füstlúgosság alapján akarunk minőségbeli különbségeket megállapítani.

A füstlúgosság mikromeghatározására szerkesztett egyszerű készüléket az ábra tünteti fel fele nagyságban. A káliüvegből készült kis üvegpipa összeköttetésben áll egy vízzel megnedvesített vattával lazán töltött adszorpciós csővel, az utóbbi pedig egy 5 literes aszpirátorral.

A készüléket a meghatározáshoz a következőképen készítjük elő. Az üvegpipa aljába kevés aszbesztet helyezünk a dohánypornak a pipacsőbe történő lehullásának a megakadályozására. A száraz vattával töltött csőbe beleengedünk pipetából 5 cm^3 deszt. vizet és vízlégszivattyúval szívópalackon keresztül egy percig levegőt szívatunk át rajta. A meghatározáshoz cm^3 -enként 400 lyuksűrűségű fémszítával készült s 60° -on 2 órán keresztül szárított finom dohányporból 0.05 g-ot viszünk a kálicsöből készült kis üvegpipába, amely mennyiség kb. $\frac{2}{3}$ -részben tölti ki a pipát. Ezután megnyitjuk a vízzel teljesen telt aszpirátort (percenként $110\text{--}120 \text{ cm}^3$ víz folyik ki) és az aszpirátor szívó hatására összetömörült dohányport kis mikro gázégővel azonnal meggyújtjuk, nagyon ügyelve arra, hogy a dohánypor egész felülete érintkezésbe jöjjön a lánggal, mivel csak ebben az esetben

izzik végig egyenletesen a dohánypor a pipa aljáig. Közben a keletkezett hamut lapos



vasdróttal óvatosan megpiszkáljuk, hogy az izzó dohány levegővel érintkezhessék. Így eljárva a dohánypor kb. egy perc alatt egyenletesen és teljesen elég, külsőfüst egyáltalában nem keletkezik s minden égési termék a belsőfüstbe kerül. A pipában szép fehér hamu marad vissza, amely szénrészecskéket csak elenyésző mennyiségben tartalmaz. Egy adszorpciós cső teljesen elegendő 0.05 g dohánypor elégekor keletkező anyagok adszorbeálására; két adszorpciós cső alkalmazása esetén a második cső tartalma nem mutat lúgos kémhatást.

A dohánypor elége után elzárjuk az aszpirátort, a pipában visszamaradt hamut kiszórjuk, vattával a pipa belsejét kitöröljük és 15 cm^3 -nyi forró desztillált vizet szívatunk keresztül lassú áramban a pipán és az adszorpciós csővön egy szívópalackba helyezett kémcsőbe.

A kémcső tartalmát 50 cm^3 -es *Erlenmeyer* lombikba átmoszuk és a legtöbbször csak gyengén színes oldatot $n/100$ HCl-oldattal metilvörös indikátor jelenlétében megtitráljuk.

A füstlúgosságot a mikroeljárásnál 0.1 g dohány füstjének a közömbösítésére elhasznált $n/100$ HCl-oldat cm^3 -e fejezi ki, tehát a kapott titrálási értéknek a kétszerese.

A dohányfüst kátrányszerű anyagait — amelyek a vattát egészen megbarnítják — forró alkohollal oldjuk ki az adszorpciós csőből, illetve a vattából. Ez az alkoholos oldat azonban már savat nem fogyaszt (semleges kémhatású), úgy hogy az alkoholos kezelés pusztán az adszorpciós cső kitisztítása végett szükséges. A kitisztított adszorpciós cső a vattának vízzel való megnedvesítése után újból használható.

A 2. sz. táblázatban néhány magyar dohánynak a mikro-eljárás-sal kapott füstlúgossági értékét tüntetem fel, amelyből megállapítható, hogy a párhuzamos meghatározások, szemben az 1. sz. táblázatban közölt makroértékeknel tapasztalt nagy differenciákkal, igen jól egyeznek. Ez annnyival is inkább figyelemre méltó, mert amíg a mikro-eljárásnál a füstlúgosság kettővel való szorzás, addig a makro-eljárásnál 2—3-al történő osztás útján adódik ki.

2. sz. táblázat.

Füstlúgosság mikroeljárás szerint meghatározva.

Sorszám	n/100 H ₂ SO ₄ -oldat cm ³		
1	4.1	4.0	4.1
2	5.1	5.0	5.4
3	6.2	6.1	6.2
4	8.2	8.4	8.2

A füstoldat közvetlen titrálása útján kapott füstlúgossági érték a „szabad lúgosságot“ adja, ha a megtitrált oldatot Ca(OH)₂-dal meg-lúgosítva ledesztilláljuk és a desztillátumot titráljuk, kapjuk az „összlúgosságot“. A kétféle lúgosság közötti különbség felvilágosítás-sal szolgál a dohány égésekor keletkező savanyú égési termékek mennyisége felől. Magyar dohányokkal és trafikgyártmányokkal ebben az irányban végzett vizsgálatok amellet szólnak, hogy ezen dohányfélések égésekor — szemben az orosz dohányokkal — jelentős mennyiségben keletkeznek savanyú égéstermékek. E vizsgálatok részletes eredményeiről egy másik dolgozatban lesz majd szó.

Mikroverfahren zur Bestimmung der Alkalität des Tabakrauches.

Zur Bestimmung der Rauchalkalität des Tabaks arbeitete ich ein solches einfaches Mikroverfahren aus, mit welchem man — im Gegenteil mit dem zu diesem Zwecke bisher gebrauchten Verfahren — gut übereinstimmende Resultate erhalten kann.

Das Verfahren gründet sich darauf, dass in einer kleinen Glaspfeife 0,05 g Tabakpulver verbrennt, die Verbrennungsprodukte mit nasser Watta adsorbiert, die Watta mit heissem Wasser ausgewaschen und die gewonnene, kaum gefärbte Rauchlösung mit 0,01 N.-Salzsäure in Gegenwart von Methylrot als Indikator titriert wird.

vitéz Ladislaus Nagy.

A diacetil kimutatása és mennyiségi meghatározása polarográffal.*

Semerano János és Polacsek Bélá-tól.

Érk. 1938. V. 4.

A diacetil, számos szerves vegyület piro- és fotolízisének ezen igen gyakori terméke, az utóbbi időben mind nagyobb elméleti fontosságra tett szert, mert mint a „szabad“ acetil CH_3CO dimér formája, jelenlétével sok esetben ezen utóbbi molekula átmeneti képződését bizonyítja, mely molekula túl „labilis“ ahhoz, hogysem lekötni tudnánk.¹

S valóban hosszú időn át, éppen mert a különböző alifás aldehidek és ketonok hő- és fényokozta bomlási termékei között a diacetil jelenlétét nem tudták kimutatni, az acetilt sem ítélték életképesnek, „szabad“ állapotban.²

Különböző kísérletek során, melyeknek eredményei most vannak sajtó alatt,³ egyikünk — S. J. — foglalkozott a diacetil depolimerizálásával, vagyis a „szabad“ acetil létezésével a higany-víz interfázisrétegen. Ezen kísérletekből származott — egyebek között — megállapításunk, hogy a polarograf⁴ igen kedvezően alkalmazható nagyon kis mennyiségű diacetil meghatározására és kimutatására is.

A diacetil vizsgálatához egyébként, úgy a minőségi, mint a mennyiségi elemzés terén, eddig sem hiányoztak érzékeny módszerek. Hogy csak a legfontosabbakat említsük, ilyenek például a nátrium-nitroprussziáttal való reakció lugos oldatban és az ezt követő savanyítás ecetsavval, mely rózsás színeződést ad 10 γ diacetil maximális érzékenységgel.⁵ Vagy az ortonitrobenzaldehyddel való kezelés lúgos oldatban, utána vízfürdön melegítés és a származó vegyület kivonása kloroformmal; indigó képződik a jellemző kék színeződéssel, maximális érzékenység 40 γ diacetil.⁶ Vagy a nikkelsóval és hidroxilammal

* Dolgozat a páduai kir. tudományegyetem fizikai-kémiai intézetéből.

¹ M. Barak és D. W. G. Style: Nature, **135**, 307 (1935). — R. Spence és W. Wild: ibid., **138**, 206 (1936). — H. H. Glazebrook és T. G. Pearson: J. chem. Soc. London, (1937), 567.

² F. O. Rice: Trans. Faraday Soc., **30**, 168 (1934). — R. G. W. Norrish és munkatársak: Trans. Faraday Soc. **27**, 407 (1931); **30**, 107 (1934); J. chem. Soc. London, (1932), 1518; (1933), 1533; (1934), 874; (1935), 455, 1505. — T. G. Pearson: J. Chem. Soc. London, (1934), 1721.

³ G. Semerano: Atti del X. Congresso Internazionale di Chimica, Roma, (1938).

⁴ J. Heyrovsky: Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 488 (1925). — J. Heyrovsky: e M. Shikata: ibid., 496. — S. Prát: Handb. der biolog. Arbeitsmeth. (Abderhalden). Abt. 3. Tl. A/II, 1413 (1928). — G. Semerano: Il Polarografo. Sua teoria e applicazioni. A. Draghi, Padova, 1932 és 1933. — J. Heyrovsky: Mikrochem., **12**, 35 (1932). — J. Heyrovsky: Polarographie, W. Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933. — H. Hohn: Chemische Analysen mit dem Polarographen, J. Springer, Berlin, 1937.

⁵ E. Legal: Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. (1883), 1648. — B. v. Bitto: Liebigs Ann. Chem., **267**, 372 (1883). — F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig, 1935, 375. old.

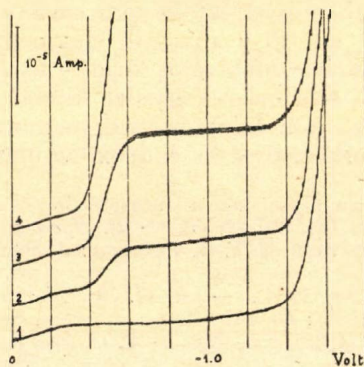
⁶ F. Feigl: id. munka, 377. old.

való hatás, szintén lúgos közegben és melegen, amikor is a nikkeldiacetildioxid piros csapadék alakul, 10γ diacetil maximális érzékenységgel és 10^{-5} határtöménységgel.⁷⁻⁸ Ezen utóbbi reakció különben úgy maga a diacetil, mint a diacetillé átalakulható számos szerves vegyület mennyiségi elemzésére is alkalmas és nem befolyásolja azt metilgloxál és az acetilpropionil jelenléte sem.⁸

Amint jelen tanulmányunkból kitűnik, a polarográfus módszer úgy érzékenység, mint pontosság szempontjából felülmúlja az eddigieket.⁹ Azonkívül más számos előnyt is nyújt, melyekről ma már igen részletesen tájékozódhatunk a kémiai szakirodalomban.⁴ Igaz ugyan, hogy alkalmazása költséges apparaturát és a higanycsepp katodon végbemenő jelenségek alapos elméleti és gyakorlati ismeretét igényli, viszont ez nem zárja ki a módszer alkalmazását mindazon esetekben, midőn a más utakon folytatott kutatás eredményei nem juttatnak pontos és kielégítően biztos adatok birtokába. Így pl. sok szerves vegyület piro- és fotolízisének végbemenő első stádium tanulmányozása esetén.

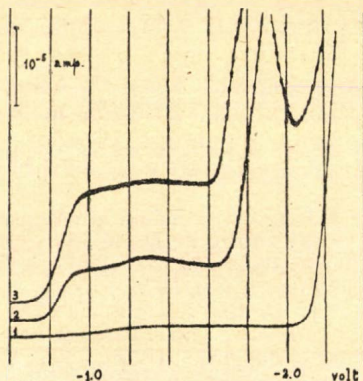
Kísérleti rész.

Kutatásainkhoz „Fraenkel és Landau“-féle már eléggé tiszta készítményből frakcionált lepárlással tisztított diacetilt használtunk, melynek forráspontja $87-88^\circ\text{C}$. A voltampér-görbéket egy $5 \cdot 10^{-7}$ amp.(mm.)m. érzékenységű galvanométerrel felszerelt szokásos polarográf berendezéssel vettük fel¹⁰ és a katodos higanycsepp képződésének



1. ábra.

- | | | | |
|----|---------------|------------------------|-------------|
| 1. | 0.1 norm. HCl | | |
| 2. | " " | és $2 \cdot 10^{-3}$ | m. diacetil |
| 3. | " " | és $6.7 \cdot 10^{-3}$ | " " |
| 4. | " " | és $2.2 \cdot 10^{-2}$ | " " |



2. ábra.

- | | | | |
|----|---------------|------------------------|-------------|
| 1. | 0.5 norm. HCl | | |
| 2. | " " | és $4.9 \cdot 10^{-3}$ | m. diacetil |
| 3. | " " | és $1.1 \cdot 10^{-2}$ | " " |

⁷ L. Tschugaeff: Ber. 38, 2520 (1905). — O. Brunck: Z. angew. Chem., 20, 834, 1844 (1907); 27, 315 (1914). — F. Feigl e H. J. Kapulitzas: Mikrochemie, 8, 244 (1930).

⁸ J. M. Jolin: J. Am. Chem. Soc., 37, 892 (1915).

⁹ H. Meyer: Analyse et détermination de la constitution des composés organiques. A. Michel, Paris, 1924. 861 és köv. old.

¹⁰ G. Semerano: Gazz. chim. ital., 62, 962 (1932).

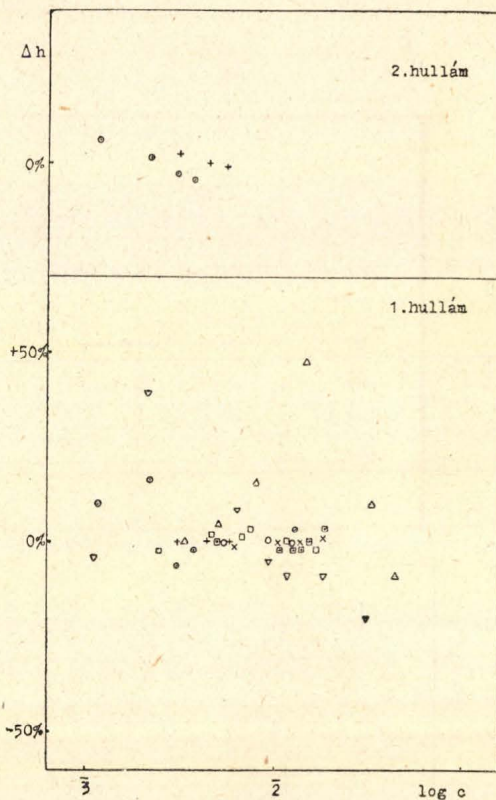
idejét 3 másodpercre szabtuk meg. Tekintettel arra, hogy a diacetil igen illó, oldatainkat a bennük feloldott levegő kiűzése nélkül elektrolizáltuk. Viszont a redukcións potenciálok és a diffúziós hullámok magasságának a kiszámításánál, tekintetbe vettük az oldószersz gőrbéjén észlelhető sajátosságokat is. A nyert eredményeket az 1. és 2. számú ábrán mutatjuk be, melyek a savanyú és a közömbös oldatú diacetilről felvett polarogramokat ábrázolják.

Eléggé savanyú oldatban a diketonnak csak egy diffúziós hullámát figyelhetjük meg, mely után bizonyos távolságra következik a hidrogénion kicsapódásának megfelelő rész. Közömbös oldatban viszont, két egymástól jól különböző potenciállal bíró diffúziós hullámot nyerünk; a második hullám, amely megelőzi a fémes kation leválásához tartozó görbe szakaszt, magasabb, mint az első és gyakran kiélezett, kiugró maximummal bír.

A két hullám magassága pontosan arányos a diacetil töménységével az oldatban, amint azt a következő diagram is mutatja, mely az egyes kísérletekből kihozott középértéktől való eltéréseket mutatja be.

Ezen arányosság szulfid-oldatban nem figyelhető meg; a hullám magassága, valamint a diacetil töménysége közötti viszony, előbb növekszik, majd csökken a diketon töménységének a növekedésével.

A hőmérséklet, savanyú oldatban, igen erős befolyást gyakorol a diffúziós áram intenzitására; 0°-tól kiindulva 50 C°-ig, a hullám magasságának négyszeres növekedését tapasztalhatjuk.



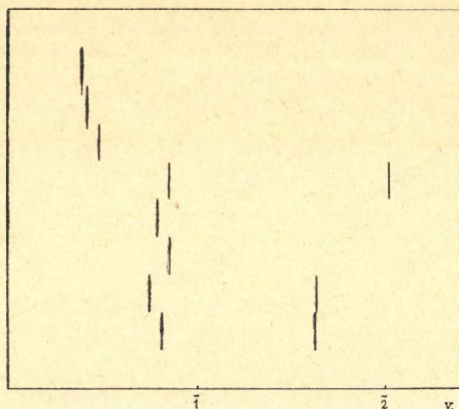
3. ábra.

○	mérés	norm. HCl-ben.
□	"	0,1 " "
×	"	0,01 " "
+	"	0,1 " LiCl-ben.
△	"	25 ⁰ / ₀ -os Na ₂ SO ₃ -ben.
▽	"	mólaris Li ₂ SO ₃ -ben.
⊙	"	0,1 norm. NH ₄ Cl-ben.
⊠	"	0,5 " "

1. sz. táblázat.

Az oldat komponensei: $2.06 \cdot 10^{-3}$ m. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,
 $2.81 \cdot 10^{-3}$ m. CdCl_2 , $9.6 \cdot 10^{-1}$ m. HCl .

Hőmérséklet C°	A diffúziós áram intenzitása (10^{-7} amp.)		Redukciós potenciál (volt)	
	talált	10^{-4} mol. ol- datra számított	Semerano szerint	Heyrovsky szerint
0	41.5	2.00	-0.351	-0.387
10	61.7	2.98	-0.328	-0.390
26.5	108.7	5.28	-0.309	-0.388
38	145.0	7.07	-0.295	-0.388
53.4	177.0	8.67	-0.273	-0.381
55.5	186.0	9.12	-0.271	-0.377
				-0.387



- norm. HCl-ben.
- 0.1 norm. HCl-ben.
- 0.01 norm. HCl-ben.
- 0.1 norm. LiCl-ben.
- mol. Li_2SO_3 -ban.
- 25% os Na_2SO_3 -ban.
- 0.1 norm. NH_4Cl -ban.
- 0.5 norm. NH_4Cl -ban.

Ugyancsak változik a hőmérséklettel és mindinkább pozitív lesz a potenciál nagysága is, ha azt mint a fenti táblázatból látjuk, Semerano szerint számítjuk ki.

A hőmérséklettől függetlennek tűnik ellenben a potenciál értéke, ha azt a diffúziós hullám félmagasságánál nyert pontra vonatkoztatjuk. A következő ábra ez utóbbi értékeket mutatja be a különböző oldatokban.

S egyértelműleg *J. Heyrovsky* és *D. Ilkovic* elméleti következtetéseivel,¹¹ a potenciálok valóban függetlennek bizonyultak az oldat töménységétől és a galvánó méter érzékenységétől.

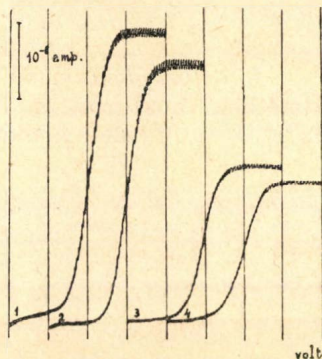
Midőn ezek után számításba vettük mind a potenciálok értékeit, mind diffúziós hullám azon pozícióját a nyert polarogrammon, mely az oldatunkban levő oxigén redukciójának a két stádiumára vonatkozik, továbbá a diacetil már említett illékonyágát, amely a levegő kiűzését még akkor sem engedi meg, ha az erre használandó inaktív

gázt az oldatunkkal teljesen megegyező összetételű anyaggal telítjük s végül — de nem utolsóként — az idő megtakarítást is, arra a következtetésre jutottunk, hogy a diacetil vizsgálatánál és mennyiségi meghatározásánál legmegfelelőbb oldószerek az 0.1 norm. HCl, a NH_4Cl , vagy LiCl.

A diacetil diffúziós áramának intenzitása, 10^{-4} m. töménységű oldatra számítva, közönséges hőmérsékleten kb. $5 \cdot 10^{-7}$ ampér. Ez annyit jelent, hogy a 10^{-9} amp. (mm.) m. érzékenységű galvanométerrel az 0.001 γ határán mozgó diacetil mennyiséget még felismerhetünk; határkoncentráció $2 \cdot 10^{-7}$ molaritás, vagyis 1 rész diacetil $2 \cdot 10^7$ rész vízben. A polarografikus módszer tehát tízezerszer érzékenyebb, mint pl. az, amelyik a nikkeldiacetildioxid képződésén alapul. 10^{-5} m. töménységnél a mennyiségi elemzés $\pm 1\%$ -os hibahatáron belül véghezvihető, ennél is hígabb oldatoknál az elkövethető hiba $\pm 10\%$ határán mozog.

A diacetil illékonyágának ábrázolására közöljük még a következő diagrammot. Az első két hullám egy $1,22 \cdot 10^{-2}$ molaritású diacetilre vonatkozik sósavban; a másik kettő egy $4,42 \cdot 10^{-2}$ m. töménységű vegyületet mutat be 25%-os nátriumsulfitban. Egy óráig tartó lassú hidrogén átvezetés után a hullámok magassága 10,3%, illetőleg 9,1%-kal csökkent.

A diagrammon azt is megfigyelhetjük azonkívül, hogy a diffúziós hullám magassága kisebb, ha oldószerként Na_2SO_3 alkalmazunk; ez is egy érv ezen elektrolit használata ellen a diacetil polarografos vizsgálatánál.



Összefoglalás.

A diacetil vizsgálatát és mennyiségi meghatározását nagy érzékenységgel és pontossággal folytathatjuk le a polarografával. Az ez úton követett módszer maximális érzékenysége 0,001 γ és határkoncentrációja $2 \cdot 10^{-7}$. A 10^{-5} molaritásnál töményebb oldatok elemzésénél elkövethető hiba $\pm 1\%$, az ennél is hígabb oldatokban arányosan nagyobb, de nem lépi át a $\pm 10\%$ határait. Az eljárás leegyszerűsítése, valamint az anyagunkban előállható veszteségek elkerülése végett ajánlatos, hogy oldatainkat a bennük feloldott oxigén kiűzése nélkül vessük az elektrolízis alá. Ilyen esetben legmegfelelőbb elektrolit a kb. 0,1 norm. HCl, LiCl, vagy NH_4Cl .

Ricerca e dosamento del diacetile per via polarografica.

La ricerca e il dosamento del diacetile possono essere eseguite con grande sensibilità ed esattezza per via polarografica.

Sensibilità massima del metodo: 0.001 γ ; concentrazione limite: $2 \cdot 10^{-7}$ m., cioè 1 p. di diacetile in $2 \cdot 10^7$ p. di acqua.

Per le soluzioni più concentrate di 10^{-5} m. l'errore può essere inferiore di

$\pm 1\%$; per le soluzioni più diluite esso risulta proporzionalmente maggiore, ma può essere mantenuto entro i limiti di $\pm 10\%$.

Per semplificare le operazioni ed evitare la perdita di una parte del diacetile per evaporazione, è conveniente elettrolizzare le soluzioni senza eliminare da esse l'ossigeno atmosferico disciolto.

È opportuno allora impiegare come elettrolita l'acido cloridrico (ca. n./10) o i cloruri di litio o di ammonio.

G. Semerano e B. Polacsek.

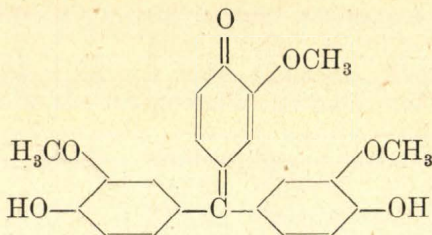
A rubrophen reduktometriás meghatározása titanokloriddal.

(Közlemény a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Analitikai és Gyógyszerészkémiai Intézetéből. Igazgató: Dr. Széki Tibor egyet. nyilv. r. tanár.)

Dr. Szebellédy László és Madis Valdemár-tól.

Érk. 1938. V. 11.

A *rubrophen* nevű vörös festék kémiai összetétele szerint trimethoxi-dioxi-oxotritan, amelynek brutto képlete a következő: $C_{22}H_{20}O_6$, szerkezeti képlete:*



A fenti szerkezeti képletből látható, hogy a *rubrophen* egy chinoid kötést is tartalmaz. Ebből pedig az következik, hogy valamely alkalmas redukáló szer segítségével a *rubrophen* mennyiségi meghatározása térfogatós úton megvalósítható.

Úgy találtuk, hogy az arzenit-ion, a ferro-ion, a stannio-ion semleges vagy savanyú közegben a *rubrophen*t nem redukálják sőt még a térfogatós elemzés igen erős redukáló hatású mérőoldata, a 0.1n titanoklorid-oldat sincs rá savanyú közegben hatással. Ha azonban a *rubrophen* piros színű, savanyú híg vizes oldatában előzőleg ammoniumfluoridot oldunk és azután csepegtetünk hozzá titanoklorid-oldatot, úgy a piros színű folyadék teljesen elszíntelenedik. Eszerint ammoniumfluorid jelenlétében, amely a képződött négy vegyértékű titánt erős komplex alakjában megköti, a három vegyértékű titán redukáló képessége oly mértékben fokozódik, hogy a *rubrophen*t szintelen vegyületté redukálja.

Ezek után feladatul tűztük ki, megállapítani azokat a legkedvezőbb kísérleti körülményeket, amelyek mellett a *rubrophen* reduktometriás meghatározása titanokloriddal elvégezhető. Nevezetesen a következőket kellett megállapítani:

* Az előállító újpesti Chinoin-gyár közlése szerint.

1. Milyen készüléket célszerű alkalmazni a meghatározásoknál a levegő oxigénjének távoltartására?

2. Mekkora mennyiséget kell a *rubrophen*ből a vizsgálathoz bemérni?

3. Milyen összetételű oldószer alkalmas a *rubrophen* oldatba-vitelére és tartására?

4. Milyen normalitású legyen a titanoklorid mérőoldat?

5. Mennyire kell megsavanyítani a vizsgálandó oldatot?

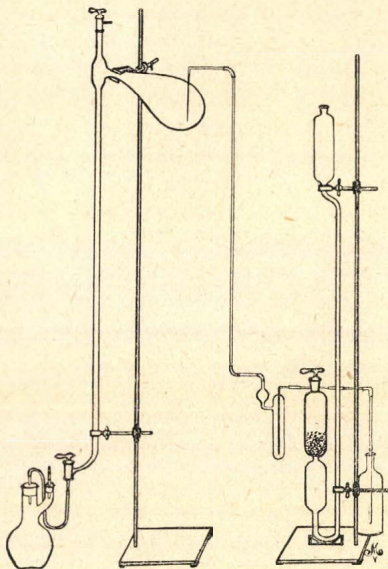
6. Mekkora mennyiségnek kell az ammoniumfluoridból jelen lenni?

7. Milyen hőmérsékleten kell az oldatot titrálás közben tartani?

1. A titanokloriddal való térfogatoss meghatározásoknál a levegő oxigénje általában véve zavar. Ez a zavaró hatás még nagyobb

mértékben érvényesül ammoniumfluorid jelenlétében, amely a titanoklorid redukáló képességét erősen fokozza. Nyilvánvaló tehát, hogy a *rubrophen* meghatározásokat titanokloriddal oxigénmentes, pl. széndioxid atmoszférában kell végezni.

Az általunk használt kísérleti berendezés a következőkből állott: Egy tartályos bürettának¹ tartályába gázbevezető üvegcsővet forrasztottunk, ezen keresztül a titanoklorid-oldatba széndioxid-áramot vezetünk 15 percig. Majd a buretta titráló csövének felső kivezető nyílását csappal elzárva, a titanoklorid-oldatot állandó széndioxid atmoszférában tartottuk, oly módon, hogy buretta tartálya a szénsavfejlesztő készülékkel összeköttetésben maradt. Az így előkészített oldatot csak másnap vettük használatba. A tartályos buretta titráló csövének alsó csapja vékony gummicső segítségével egy kétnyakú titráló-lombik² egyenes nyakának parafa dugójába szerelt bevezető üvegcsővel van összekötve. Így a mérőfolyadéknek a vizsgálandó oldatba-juttatása teljes széndioxid atmoszférában vihető keresztül. A kétnyakú titráló lombik görbe nyakát olyan parafadugó zárja el, amelyben Bunsen-féle szelep van. A kétnyakú lombik öblös részét úgyszintén az egyenes nyakát fele magasságig, belülről vékony és átlátszó paraffin-réteggel vontuk be, nehogy a savanyú fluorid-tartalmú folyadék az üveget megmarja. A kísérleti berendezés összeállítása az ábrán látható.



2. A vizsgálat céljaira bemért *rubrophen* mennyiségét két körülmény tekintetbevételével kell megválasztanunk. A mérések pontosságának növelésére kedvező volna, ha minél nagyobb mennyiséget

¹ I. Winkler: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussm. 49, 279; 1925.

² I. Szabellédy: Magyar Chemiai Folyóirat XXV., 122, 8. füzet, 1929.

titrálhatnánk. Ennek határt szab azonban az a körülmény, hogy nagyobb töménységben alkalmazva a *rubrophen*, a titanokloriddal teljesen leredukált oldat nem szintelen, hanem a *rubrophen* mennyiségétől függően, halvány-sárga vagy egészen sötét-sárga színű lesz. Természetesen sokkal élesebben lehet a reakció végpontját eltalálni, ha a rózsaszínből a halványsárga színbe titrálunk, nem pedig a sötét-sárgába. Ezért a bemért *rubrophen* mennyisége 0.10—0.15 g között legyen.

3. Ez a titrálásnál optimális *rubrophen* mennyiség azonban savanyú közegben vízben nem oldódik. A lemért *rubrophen* tehát alkoholban kell oldani és utólag vízzel a szükséges térfogatra felhigítani. Tiszta alkoholos közegben titrálni azért nem lehet, mert a vizsgálandó oldathoz adott ammóniumfluorid, ill. a belőle sósav hatására képződő ammóniumklorid kicsapódik. Az alkoholnak és víznek aránya legmegfelelőbb, ha a *rubrophen* 20 cm³ legtöményebb szeszen oldjuk és az oldat térfogatát vízzel 50 cm³-re egészítjük ki.

4. A *rubrophen* brutto képletéből számított molekulásúlya 380.16. Arra való tekintettel, hogy a benne lévő chinoid-kötés átrendeződéséhez két atom hidrogén szükséges, a *rubrophen* egyenérték-súlya a molekulásúlyának a fele. Ha a *rubrophen*-ből az előírt 0.10—0.15 g mennyiséget mérjük be, úgy erre 0.1n titanoklorid-oldatból csak kb. 5—7.5 cm³ fogy. Sokkal célszerűbb tehát a titanokloridból 0.05n mérőoldatot készíteni, amelyből a mérőoldat kétszerese, vagyis kb. 10—15 cm³ fogy. 1 cm³ 0.05n titanoklorid mérőoldat 9.504 mg *rubrophen*-nek felel meg. A titrálás végpontjában a szín-átütés még ilyen híg mérőoldattal való titrálásnál is elég éles, hiszen a *rubrophen* láthatósági határa élénk színe miatt nagyon alacsony.

Ajtai Miklós kísérletei szerint a *rubrophen* láthatósági határa 5 cm³ térfogatban meghatározva:

	kimutatási határ	határhigítás
0.1n sósavas közegben:	0.5 γ	1 : 10.000.000
0.1n nátronlúgos közegben:	0.25 γ	1 : 20.000.000

5. Azt tapasztaltuk, hogy legcélszerűbb 50 cm³-nyi térfogatú oldatot 5 cm³ füstölgő sósavval megsavanyítani; így a reakció simán folyik le, míg ha ennél lényegesen kevesebb vagy több savat alkalmazunk, úgy a reakció huzalkodik és végpontja nem figyelhető meg élesen.

6. Az ammóniumfluorid komplex-képző hatása révén a titanoklorid-oldat redukáló képességét fokozza és ezért kívánatos minél nagyobb töménységben alkalmazni. Ennek csak az a körülmény szab határt, hogy az ammóniumfluorid az oldat savanyúságára tompító hatással van. Így az ammóniumfluoridból 3 g-ot veszünk.

7. Az előző pontokban megszabott kísérleti körülmények mellett a *rubrophen* titanometriás meghatározása közönséges hőmérsékleten is simán és gyorsan megy végbe, tehát a folyadék melegítése felesleges. Ez azért szerencsés körülmény, mert különben nem lehetne a titráló lombikot a fluorid hatása ellen belülről paraffinnal bevonni.

Tapasztalataink szerint a *rubrophen* titanometriás meghatározása a következő módon végezhető:

A *rubrophen*ből 0.10—0.15 g-ot üvegcsőnkben lemérünk és kopogtatással 25 cm³-es kiöntővel ellátott hengerpohárba átvisszük. Ezután a *rubrophen*t 20 cm³ tömény-szesz egy részében langyos melegítés közben tökéletesen feloldjuk és a lehűtött oldatot a megmaradt szeszrel a kétnyakú lombikba átöblítjük. Ezután 3 g ammonium-fluoridot feloldunk 25 cm³ vízben és a szesz *rubrophen*-oldathoz öntjük. Az így kapott folyadékot 5 cm³ füstölgő sósavval megsavanyítjuk. Végül az oldatba 1 g kristályos káliumhidrocarbonátot szórunk a levegő eltávolítására és a kétnyakú lombik egyenes nyakát azonnal elzárjuk az előzőleg null-pontra beállított büretta kifolyó csövére húzott dugóval. A pezsgés megszűnte után a titrálást megkezdjük és a piros színű mindinkább halványodó folyadékba addig csepegtetünk mérőoldatot, amíg a rózsaszínű folyadék halványsárgába csap át.

A következő kísérleteket ezen eljárás szerint végeztük.

I. Táblázat.

Lemért rubrophen g	Fogyott mérőoldat cm ³	Talált rubrophen g	A készítmény %
0.0982	9.85	0.0936	95.37
0.0963	9.62	0.0921	95.88
0.0966	9.72	0.0924	95.68
0.0936	9.45	0.0898	95.95
0.0942	9.50	0.0903	95.85
			K. é. 95.74
0.1455	14.68	0.1395	95.89
0.1451	14.64	0.1391	96.10
0.1496	15.06	0.1431	95.70
0.1479	14.93	0.1419	95.95
0.1500	15.12	0.1437	95.83
			K. é. 95.71

A kísérletek eredményeiből látható, hogy a *rubrophen* meghatározása a közölt módszerrel különböző bemérések mellett egyező eredményeket ad.

A fent közölt eljárással kísérleteket végeztünk az injekció céljaira szolgáló *rubrophen-nátriumbiszulfít* készítmény meghatározására is.

A tájékoztató kísérletek azt mutatták, hogy nátriumszulfít jelenlétében a titanometriás meghatározást közvetlenül elvégezni nem lehet, hanem előzőleg a szulfítot el kell távolítani. Evégből a *rubrophen-nátriumbiszulfít* elbontására a bemért mennyiséget először 2 cm³ vízben oldjuk, majd 5 cm³ 2n sósavval megsavanyítjuk és az így kapott oldatot vízfürdön szárazra párologtatjuk. A továbbiakban a meghatározás menete azonos a fent leírtakkal. A *rubrophen-nátrium-*

biszulfit bruttó képletéből számított molekulásúlya 484.24, *rubrophen* tartalma pedig 78.51 %. A *rubrophen-nátriumbiszulfit*ből tehát 0.12–0.17 g-ot kell bemérni, hogy az 0.05n titanoklorid-oldatból 10–15 cm³ fogyjon.

A leírt módon végzett meghatározások eredményeit a következő táblázatban tüntettük fel:

II. Táblázat.

Lemért rubrophen nátrium- biszulfit g	Fogyott mérőoldat cm ³	Talált rubrophen g	A készítmény %
0.1266	10.04	0.9542	75.37
0.1274	10.10	0.9599	75.55
0.1265	10.02	0.9523	75.28
0.1237	9.79	0.9303	75.20
0.1242	9.81	0.9323	75.07
			K. é. 75.24

Über die reductometrische Bestimmung des Rubrophens mit Titanochlorid.

(Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutischchemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Direktor: Prof. Dr. T. Széki) Verfasser haben eine reductometrische Bestimmung des Rubrophens ausgearbeitet. Dem Verfahren liegt die Beobachtung zugrunde dass Rubrophen, welches eine Chinoid-Bindung enthält in sauerem Medium bei Gegenwart von Ammonfluorid mit Titanochlorid sich zu einem farblosem Product reduzieren lässt. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben und Beleganalysen mitgeteilt.

L. v. Szebellédy u. W. Madis.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a féliv 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 díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

725
1938 404

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR
'SIGMOND ELEK VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1938. JÚLIUS—OKTÓBER

XLIV. ÉVFOLYAM. 7—10. FÜZET

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

1938

TARTALOM.

	Oldal
Dr. Zemplén Géza	85
<i>Goll György</i> : Indikátorok színváltozásáról	92
— Über die Farbenveränderung von Indikatoren	99
<i>Szebellédy László és Ajtai Miklós</i> : Réz kimutatása katalízissal	99
— Nachweis des Kupfers durch Katalyse	104
<i>Mérei Kálmán</i> : A cinkhidroxid elektrolitikus előállításáról	105
— Über die elektrolytische Darstellung von Zinkhydroxyd	114
<i>Náray-Szabó István</i> : Kristálykémia	114
<i>Szabó Zoltán</i> : Gázreakciók kinetikai vizsgálata	126
— Über die kinetischen Untersuchungen von Gasreaktion	150
<i>Fodor Gábor és Csokán Pál</i> : Oxi- hidroxilaminek és aldehidek kondenzációjáról	150
— Über die Kondensation von Oxy-Hydroxylaminen mit Oxy-Aldehyden	156
Jelentés a szakosztály 297. üléséről	155



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIV. KÖTET.

1938. JULIUS—OKTÓBER

7—10. FÜZET.

Dr. Zemplén Géza.

Született 1883 október 26-án Trencsénben. 1900-ban Fiumében leérettségizve, az Eötvös-kollégium tagja lett. Középiskolai tanári és bölcsészdoktori oklevelet szerzett 1904-ben. 1905 májusban tanársegéddé, majd 1907 januárjában adjunktussá nevezték ki a selmecbányai Bányászati és Erdészeti Főiskola erdészeti kémiai tanszéke mellé. 1907 szeptemberétől 1910 augusztusáig állami kiküldetéssel Berlinben dolgozott Emil Fischer intézetében. A budapesti Tudományegyetem 1912-ben magántanárrá képesítette. A Magyar Tudományos Akadémia 1923-ban levelező, 1927-ben rendes taggá választotta. Az Akadémia 1928. évi nagyjutalmának tulajdonosa, az Országos Természettudományi Tanács tagja, a Schlesische Gesellschaft für Vaterländische Kultur levelező tagja, a Kaiserlich Deutsche Akademie der Naturforscher zu Halle rendes tagja. 1931 óta a Corvin-koszorú tulajdonosa. A Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1914-ben jegyzője, 1929—1937-ig elnöke volt. Műegyetemi nyilvános rendes tanárrá kineveztetett 1913 augusztus 20-án.

Tudományos munkásságát felölelő publikációk jegyzéke a következő:*

1. Vizes oldatok felületi feszültségéről. (Bölcsészettudori értekezés.) Bpest, 1904, 30 oldal.
2. Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen. *Annalen der Physik* **20**, 783—797 (1906).
3. Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen II. *Ann. der Physik* **22**, 391—396 (1907).
4. „Vizes oldatok felületi feszültségéről“ című doktori értekezésem ismertetése. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1907**, 6. füzet.
5. Vizes oldatok felületi feszültségéről. *Math. és Term.-tud. Értesítő* **25** 69—81 (1907).
6. A káliumpermanganát hatása a cellulosera. *Math. és Term.-tud. Ért.* **25**, 396—401 (1907).
7. Erdei fák leveleinek nitrogéntartalmáról. *Math. és Term.-tud. Ért.* **25**, 513—519 (1908).
8. A növények nitrogént áthasonlító szerveiről. *Erdészeti Lapok*, **1908**, 650—663.
9. *Z. G.* és *Roth Gyula*: Adatok az erdei fák nitrogénfelvételéhez. *Erdészeti Kísérletek*, **1908**. 1—61.
10. *Fischer Emil* és *Z. G.*: A cellobioz és oszonjának viselkedése néhány enzimmel szemben. *M. Chem. Folyóirat*, **1909**, 4. füzet.
11. *Fischer Emil* és *Z. G.*: Az inaktív α - δ -diaminovaleriansav és a prolin új szintézise. *M. Chem. Folyóirat*, **1909**, 10. füzet.

* A József Nádor Műegyetem tanácsa abból az alkalomból üdvözölte Zemplén Géza professzort, hogy 25 éve tagja a tanári karnak. Ezzel az alkalommal közöljük tudományos munkásságát, az intézetében készült doktori disszertációk nélkül.

12. Fából készített cukor és alkohol. Bpest, 1909, 100 oldal Az Orsz. Erdészeti Egyesület 1908 évi pályázatán a „Deák Ferenc” díjjal kitüntetett pályamű.
13. *E. Fischer* und *G. Z.*: Neue Synthese der inaktiven α - δ -Diaminovaleriansäure und des Prolins. Ber. **42**, 1022—1026 (1909).
14. *E. Fischer* und *G. Z.*: Synthese der beiden optisch-aktiven Proline. Ber. **42**, 2889—2997 (1909).
15. *E. Fischer* und *G. Z.*: Neue Synthese von Amino-oxyssäuren und von Piperidonderivaten. Ber. **42**, 4878—4892 (1909).
16. *E. Fischer* und *G. Z.*: Verhalten der Cellobiose und ihres Osos gegen einige Enzyme. Liebigs Ann. **365**, 1—6 (1909).
17. *Hans Pringsheim* und *G. Z.*: Studien über die Polysaccharide spaltenden Fermente in Pilzpresssaften. Zeitschr. f. physiol. Chem. **62**, 368—385 (1909).
18. *E. Fischer* und *G. Z.*: Über ϵ -Amino- α -guanidocaprinsäure. Ber. **43**, 934—936 (1910).
19. *E. Fischer* und *G. Z.*: Nachtrag zu den Mitteilungen über ϵ -Amino- α -guanidocaprinsäure und über neue Synthese von Amino-oxyssäuren und von Piperidonderivaten. Ber. **43**, 2189—2192 (1910).
20. *E. Fischer* und *G. Z.*: Einige Derivate der Cellobiose. Ber. **43**, 2336—2343 (1910).
21. *E. Fischer* und *G. Z.*: Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme. Liebigs Ann. **372**, 254—256 (1910).
22. Biochemisches Handlexikon (Abderhalden) Band II. **1911**: Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen usw. 114—254.
23. — — Band II. **1911**: Stickstoffhaltige Kohlenhydrate 527—550.
24. — — Band IV. **1911**: 486—586. Aliphatische Aminosäuren.
25. — — Band IV. **1911**, 648—667. Schwefelhaltige Aminosäuren.
26. — — Band IV. **1911**, 712—760. Heterozyklische Aminosäuren.
27. — — Band IV. **1911**, 840—917. Indol und Indolabkömmlinge.
28. *Emil Abderhalden* und *G. Z.*: Partielle Hydrolyse der Tunicaten-cellulose. Bildung von Cellobiose. Hoppe—Seylers Zeitschrift f. physiol. Chem. **72**, 58—62 (1911).
29. *Fischer E.* és *Z. G.*: A két optikailag hatásos prolin szintézise. Magy. Chem. Folyóirat, **1911**, 2—3. füzet.
30. Adatok a növények szabad nitrogénfelvételéhez. Erdészeti Kísérletek, **1911**, 3—4. szám.
31. Az ureáz ipari alkalmazását célzó kísérletek. Vegyészeti Lapok, **1912**, 7. szám.
32. Über die Verbreitung der Urease bei höheren Pflanzen. Hoppe—Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. **79**, 230—234 (1912).
33. Versuche zur technischen Anwendung der Urease aus Robiniensamen. Ztschr. f. angew. Chem. **25**, 1560 (1912).
34. Handbuch der biochem. Arbeitsmeth. (Abderhalden) Band VI. **1912**, 1—82. Darstellung, Gewinnung, Nachweis und Bestimmung der höheren Kohlenhydrate.
35. Beiträge zur chemischen Zusammensetzung der Korksubstanz. Hoppe—Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. **85**, 173—179 (1913).
36. Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose. Hoppe—Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. **85**, 180—191 (1913).
37. Über die Gentiobiose. Hoppe—Seylers Ztschr. f. physiol. Chem. **85**, 399—407 (1913).
38. Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin. Hoppe—Seylers Ztschr. **85**, 415—426 (1913).
39. Adatok a cellulóz részleges hidroliziséhez. Erdészeti Kísérletek, **1913**, 1—2. füzet.
40. Adatok a parafa kémiai ismeretéhez. Erd. Kísér. **1913**, 1—2. füzet.
41. Adatok a cellulóz részleges hidroliziséhez. Mat. és Term.-tud. Ért. **31**, 626—637 (1913).
42. A gentiobiózról. Math. és Term.-tud. Ért. **31**, 689—697 (1913).
43. Az emulzin hatóképessége pyridin jelenlétében. Math. és Term.-tud. Ért. **31**, 698—710 (1913).
44. Handbuch d. biochem. Arbeitsmeth. (Abderhalden) VII, 731—787 (1913). Darstellung und Nachweis der Glukoside.

45. Biochem. Handlexikon (Abderhalden) VIII, 1—22 (1914). Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe.
46. — — VIII, 23—84 (1914). Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.
47. — — VIII, 85—95 (1914). Glykogen.
48. — — VIII, 96—279 (1914). Die einfache Zuckerarten.
49. — — VIII, 280—284 (1914). Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.
50. — — VIII, 285—288 (1914). Cyclosen.
51. — — VIII, 289—366 (1914). Glucoside.
52. *G. Z.* und *Dionys Fuchs*: Biochem. Handlex. (Abderhalden) IX. 37—64, (1915) Polypeptide.
53. — — IX. 65—165, (1915) Aminosäuren.
54. — — IX. 166, (1915) Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweisses unbekannter Konstitution.
55. — — IX. 167—186, (1915) Harnstoff und Derivate.
56. — — IX. 187—200, (1915) Guanidin, Kreatin, Kreatinin.
57. — — IX. 201—208, (1915) Amine.
58. — — IX. 209—210, (1915) Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution.
59. — — IX. 211—226, (1915) Cholin, Betain, Neurin, Muscarin, Trigonellin, Stachydrin und Hypaphorin.
60. — — IX. 227—236, (1915) Indol und Indolabkömmlinge.
61. Über die Gentiobiose. Ber. 48, 233—238 (1915).
62. *G. Z.* und *E. Desiderius László*: Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose. Ber. 48, 915—926 (1915).
63. *Z. G.* és *László Ede Dezső*: A szőlőcukor és a cellobioz új származékai. M. Chem. Folyóirat, 1915, 3—4. füzet.
64. Enzymek és gyakorlati alkalmazásuk. Bp. 1915. (A M. Chem. Folyóirat XIX—XX. évfolyamának melléklete.) 350 old.
65. Megemlékezés Baeyer Adolfról. M. Chem. Folyóirat, 1917, 8—9. füzet.
66. Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin. Ber. 53, 996—1006 (1920). (*Dr. Szilasi Nina* és *Hoffmann Sándor* közreműködésével.)
67. A glükozidok bontásáról és az amygdalinról. M. Chem. Folyóirat, 1921, 1—3. füzet.
68. *Z. G.* és *Kunz Alfonz*: A salicin egynéhány nitrogéntartalmú származékáról és új oxy-benzyl-aminokról. M. Chem. Folyóirat, 1921, 11—12. füzet.
69. Bemerkung zu der Abhandlung von *Kurt Hess* und *Ernst Messmer*: Über die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten. Ber. 54, 980 (1921).
70. *G. Z.* und *Alfons Kunz*: Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzylamine. Ber. 55, 979—992 (1922).
71. *G. Z.* und *Alex Hoffmann*: Über Salicinrhodanid und Disalicindisulfid. Ber. 55, 992—997 (1922).
72. *G. Z.* und *Roland Oswald*: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Abderhalden) I. 5, 1—1064 (1922).
73. *Z. G.* és *Kunz Alfonz*: A szőlőcukor nátriumvegyületei és az acylezett cukrok elszappanosítása. M. Chem. Folyóirat, 1923, 1—3. füzet.
74. Synthese einer Säure der Digitoxonsäure Gruppe. Ber. 56, 686—689 (1923). (*Hoffmann Sándor* és *Kunz Alfonz* közreműködésével.)
75. *G. Z.* und *Alfons Kunz*: Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker. Ber. 56, 1705—1710 (1923).
76. A monoklórecetsav hatása a szénhidrátokra. Math. és Term.-tud. Ért. 40, 198—200 (1923).
77. Biochem. Handlexikon (Abderhalden) X. (1923) 213—219. Kohlenhydrate.
78. — — X. (1923) 220—239. Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe.
79. — — X. (1923) 240—346. Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.
80. — — X. (1923) 347—356. Glykogen.
81. — — X. (1923) 357—720. Die einfachen Zuckerarten.
82. — — X. (1923) 721—742. Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.
83. — — X. (1923) 743—751. Cyclosen.
84. — — X. (1923) 752—915. Glykoside.

85. Biochem. Handlexikon (Abderhalden) XI. (1924) 1—46. Polypeptide.
 86. — — XI. (1924) 47—201. Aminosäuren.
 87. — — XI. (1924) 202—203. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweisses unbekannter Konstitution.
 88. — — XI. (1924) 205—242. Harnstoff und Derivate.
 89. — — XI. (1924) 243—270. Guanidin, Kreatin, Kreatinin.
 90. — — XI. (1924) 271—292. Amine.
 91. — — XI. (1924) 292—293. Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution.
 92. — — XI. (1924) 295—311. Cholin, Betain, Neurin, Muscarin.
 93. — — XI. (1924) 312—319. Indol und Indolabkömmlinge.
 94. Synthese der Amygdalinsäure aus Gentiobiose. Ber. 57, 698—704 (1924). (*Kunz Alfons* közreműködésével.)
 95. G. Z. und *Alfons Kunz*: Studien über Amygdalin III.: Über *l*-Amygdalinsäure. Ber. 57, 1194—1200 (1924).
 96. G. Z. und *Alfons Kunz*: Studien über Amygdalin IV.: Synthese des natürlichen *l*-Amygdalins. Ber. 57, 1357—1359 (1924).
 97. A gentiobiózáról és az amygdalinnal való összefüggéséről. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 292—298 (1925).
 98. A gentiobiózáról és az amygdalinnal való összefüggéséről. M. Chem. Folyóirat 1925, 7—12. füzet.
 99. G. Z. und *Géza Braun*: Über einige Ätherverbindungen des Salicins. Ber. 58, 1405—1409 (1925).
 100. G. Z. und *Géza Braun*: Reduktionsvermögen der methylierten Zucker. Ber. 58, 2566—2570 (1925).
 101. Methylezett cukrok redukáló képessége. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 101—110 (1926).
 102. A Magyar Tudományos Akadémia hatása a kémiai tudományok fejlődésére. Bp. 1926. 35 oldal.
 103. Redukáló diszacharidok lebontása és a diszacharidok szerkezetének közvetlen bizonyítása. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 111—12E (1926). (*Kiss Dénes* és *Müller Sándor* közreműködésével.)
 104. Bemerkungen zur Arbeit von *Ernst Waser*: Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins. Helv. Chim. Acta 9, 115 (1926).
 105. Abbau der reduzierenden Biosen I.: Direkte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose. Ber. 59, 1254—1266 (1926). (*Kiss Dénes*, *Csürös Zoltán* és *Müller Sándor* közreműködésével.)
 106. G. Z. und *Géza Braun*: Abbau der reduzierenden Biosen II.: Konstitution der Turanose und der Melizitose. Ber. 59, 2230—2241 (1926).
 107. Abbau der reduzierenden Biosen III.: Direkte Konstitutions-Ermittlung des Milchwuckers. Ber. 59, 2402—2413 (1926). (*Kiss Dénes* és *Jókay Alajos* közreműködésével.)
 108. Abbau der reduzierenden Biosen IV.: Nachtrag zur Konstitution der Turanose und Melizitose. Ber. 59, 2539—2540 (1926).
 109. Abbau der reduzierenden Biosen V.: Konstitutions-Ermittlung der Melibiose und der Raffinose. Ber. 60, 923—930 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)
 110. Abbau der reduzierenden Biosen VI.: Über die durch Abbau des Milchwuckers gewonnene d-Galakto-d-arabinose. Ber. 60, 1309—1312 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)
 111. Abbau der reduzierenden Biosen VII.: Konstitutions-Ermittlung der Maltose. Ber. 60, 1555—1564 (1927). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)
 112. G. Z. und *Dionys Kiss*: Abbau der d-Glykose und der α -d-Glykoheptose. Ber. 60, 165—170 (1927).
 113. Über das freie, kristallisierte Nitril der Glykonsäure. Ber. 60, 171—173 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)
 114. Redukáló diszacharidok lebontása II.: A cellobióz szerkezete. Math. és Term.-tud. Ért. 44, 34—48 (1927). (*Kiss Dénes*, *Csürös Zoltán* és *Müller Sándor* közreműködésével.)
 115. Redukáló diszacharidok lebontása. III. A turanoz és melicitóz szerkezetének megállapítása. Math. és Term.-tud. Ért. 44, 49—71 (1927). (*Braun Géza* közreműködésével.)

116. Redukáló diszacharidok lebontása IV.: A tejcukor szerkezetének közvetlen bizonyítása. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 72—88 (1927). (*Kiss Dénes és Jókay Alajos* közreműködésével.)

117. Redukáló diszacharidok lebontása V.: A melibioz és a raffinóz szerkezetének bizonyítása. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 89—104 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)

118. A glükonsav szabad kristályos nitriljéről. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 106—112 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)

119. A szőlőcukor és a glükohexoz lebontása. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 114—134 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)

120. A tejcukor lebontásánál keletkező d-galaktó-d-arabinózzal. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 135—140 (1927). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)

121. A maltóz szerkezete. Math. és Term.-tud. Ért. **44**, 141—158 (1927). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)

122. A foszforpentaklorid hatása a szabad szénhidrátokra és glükozidokra. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 48—77 (1928). (*Csürös Zoltán* és *Kiss Dénes* közreműködésével.)

123. A cellobiozból keletkező magasabbrendű szénhidrátokról. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 79—84 (1928). (*Kiss Dénes* közreműködésével.)

124. Kutatások az izomaltózzal. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 85—105 (1928). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)

125. A casein újfajta szétbontását célzó kutatások. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 106—124 (1928). (*Bruckner Zoltán* és *Gerecs Árpád* közreműködésével.)

126. Adatok a solanin szerkezetéhez. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 125—136 (1928). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)

127. A Karrer-féle cellárról. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 137—166 (1928). (*Csürös Zoltán* és *Bruckner Zoltán* közreműködésével.)

128. *G. Z., Zoltán Csürös* und *Zoltán Bruckner*: Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-brom-cellobiose und Aceto-brommaltose. Ber. **61**, 927—937 (1928).

129. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Beiträge zur Konstitution des Solanins. Ber. **61**, 2294—2300 (1928).

130. *G. Z.* und *Zoltán Bruckner*: Einwirkung von Trimethylamin und anderen Basen auf Aceto-bromcellobiose. Ber. **61**, 2481—2486 (1928).

131. *G. Z., Zoltán Csürös, Árpád Gerecs* und *Stefán Aczél*: Beiträge zur Kenntnis des Phlorrhizins und des Quercitrins. Ber. **61**, 2486—2497 (1928).

132. Trimethylamin és más bázisok hatása acetobromcellobiozra. Math. és Term.-tud. Ért. **46**, 27—36 (1929). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)

133. Adatok a phlorrhizin és a quercitrin szerkezetéhez. Math. és Term.-tud. Ért. **46**, 309—339 (1929). (*Csürös Zoltán, Gerecs Árpád* és *Aczél István* közreműködésével.)

134. A Pictet-féle állítólagos nádcukor-szintézisről. Math. és Term.-tud. Ért. **46**, 363—377 (1929). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)

135. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Notiz zur Synthese des Rohzuckers. Ber. **62**, 984 (1929).

136. Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimierten Eisenchlorid. I.: Darstellung der Bioside der α -Reihe. Ber. **62**, 985—990 (1929). (*Bruckner Zoltán* és *Gerecs Árpád* közreműködésével.)

137. Einwirkung von Aluminiummetall und Quecksilbersalzen auf Acetohalogen-zucker, I.: Synthese von α -Biosiden. Ber. **62**, 990—993 (1929), (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)

138. *G. Z.* und *Zoltán Csürös*: Aufspaltung des Laevoglykosans mit Titanatetrachlorid. Ber. **62**, 993—996 (1929).

139. *G. Z.* und *Eugen Paczu*: Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen. Ber. **62**, 1613—1614 (1929). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)

140. *G. Z.* und *Alexander Müller*: Über Alizarin-glykosid und Alizarin-biosid. Ber. **62**, 2107—2118 (1929).

141. *G. Z.* und *Zoltán Csürös*: Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren. Ber. **62**, 2118—2125 (1929).

142. *Z. G.* és *Müller Sándor*: Az alizaringlukozid és az alizarinbiosidok. A Magyar Biológiai Kutató Intézet II. osztályának munkái. III. kötet (1930).

143. Az α -sorozatbeli biozidok előállításmódja. Math. és Term.-tud. Ért. **47**, 22—34 (1930). (*Bruckner Zoltán* és *Gerecs Árpád* közreműködésével.)
144. A titántetrachlorid hatása a lüvoglikozánra. Math. és Term.-tud. Ért. **47**, 35—40 (1930). (*Csürös Zoltán* közreműködésével.)
145. *Z. G.* és *Müller Sándor*: Tanulmányok az alizaringlikozidról és az alizarinbiosidokról. Math. és Term.-tud. Ért. **47**, 41—64 (1930).
146. *Z. G.* és *Pacsu Jenő*: Acetylezett cukrok és rokonvegyületek elszápanosítása. Math. és Term.-tud. Ért. **47**, 65—69 (1930).
147. *G. Z.* és *Zoltán Csürös*: Nachtrag zu der Mitteilung über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf Amino-säuren. Ber. **63**, 98 (1930).
148. Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, III. Mitteilung: Synthese der achtfach methylierten Cellobiose. Ber. **63**, 1820—1823 (1930). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)
149. Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, IV. Mitteilung: Direkte Darstellung der Alkylbioside der α -Reihe. Ber. **63**, 2720—2729 (1930). (*Csukás Zoltán* és *Polgár Lajos* közreműködésével.)
150. Plosvay Lajos nyolcvanadik születése napjára. M. Chem. Folyóirat **1931**, 10. füzet.
151. *G. Z.*, *Zoltán Bruckner* und *Árpád Gerecs*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, V. Mitteil.: Synthese der Dekaacetyl-1- β -methyl- α - und β -cellobiosido-6-glykose. Ber. **64**, 744—751 (1931).
152. *G. Z.* und *Zoltán Csürös*: Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimierten Eisenchlorid, II. Mitteil.: Darstellung der Cellobioside der α -Reihe. Ber. **64**, 993—1000 (1931).
153. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, VI. Mitteil.: Synthese von Gentiobiose- und Cellobiosido-6-glykose-Derivaten. Ber. **64**, 1545—1554 (1931). (*Erdélyi János* közreműködésével.)
154. *G. Z.* und *Zoltán Bruckner*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, VII. Mitteil.: Synthese der 1- β -Methyl-gentiobiose und der 1- β -Methyl-6- α -glykosido-glykose. Beitrag zur Isomaltose-Frage. Ber. **64**, 1852—1858 (1931).
155. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, VIII. Mitteil.: Synthese der Tridekaacetyl-1- β -methyl-6'- β -cellobiosido-gentiobiose. Ber. **64**, 2458—2461 (1931).
156. Higanysók hatása acetohalogén-cukrokra. IV. közlemény. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 53—68 (1932). *Gerecs Árpád*, *Csukás Zoltán* és *Polgár Lajos* közreműködésével.)
157. Triszaccharid szintézisek higanysók segítségével. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 316—330 (1932). (*Bruckner Zoltán* és *Gerecs Árpád* közreműködésével.)
158. Szublimált vaskloriddal végzett szintézisek a szénhidrátok csoportjában: α -sorbeli cellobiozidok előállítása. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 494—508 (1932). (*Csürös Zoltán* közreműködésével.)
159. Gentiobióz és cellobiozido-6-glükóz származékok szintézise higanysók segítségével. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 509—524 (1932). (*Gerecs Árpád* és *Erdélyi János* közreműködésével.)
160. 6-glükozido- α -glükóz származékok szintézise és az izomaltóz kérdés. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 739—524 (1932). (*Bruckner Zoltán* közreműködésével.)
161. Egy tetraszaccharid-glükozid szintézise. Math. és Term.-tud. Ért. **48**, 752—759 (1932).
162. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, IX. Mitteil.: Synthese von Derivaten der β -1-1-Rhamnosido-6-d-glykose. Ber. **67**, 2049—2051 (1934).
163. *G. Z.* und *Zoltán Csürös*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, X. Mitteil.: Synthese von Derivaten der vermutlichen β -1-d-Glykosido-2- oder -3-d-glykose. Ber. **67**, 2051—2053 (1934).
164. Egy rhamnózido-glükóz szintézise. Math. és Term.-tud. Ért. **53**, 232—237 (1935). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)
165. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Konstitution und Synthese der Rutinose, der Biöse des Rutins. Ber. **68**, 1318—1321 (1935).
166. *G. Z.* und *Árpád Gerecs*: Über Robinobiose und Kämpferol-rhamnosid. Ber. **68**, 2054—2059 (1935).

167. A rutin glükozid disaccharidjának, a „rutinóz“-nak szerkezete és szintézise. Math. és Term.-tud. Ért. *54*, 208—220 (1936). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)
168. A robininról, a robinobiózzról és a kämpferol-rhamnozidról. Math. és Term.-tud. Ért. *54*, 375—386 (1936). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)
169. Ilosvay Lajos. Term.-tud. Közlöny, *1936*, 21—22. szám.
170. G. Z., *Árpád Gerecs* und *Márta Rados*: Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure. Ber. *69*, 748—754 (1936).
171. G. Z., *Árpád Gerecs* und *Ilona Hadácsy*: Über die Verseifung acetylierter Kohlenhydrate. Ber. *69*, 1827—1829 (1936).
172. Acetylezett szénhidrátok elszappanosítása. Math. és Term.-tud. Ért. *55*, 432—440 (1937). (*Gerecs Árpád* és *Hadácsy Ilona* közreműködésével.)
173. A „neolinarin“-ról, a *Linaria* vulgárisnak új glükozidjáról. Math. és Term.-tud. Ért. *55*, 652—658 (1937). (*Gerecs Árpád* és *Tettamanti Albin* közreműködésével.)
174. A trehalóznak egy egyszerű előállításmódja. Math. és Term.-tud. Ért. *55*, 659—661 (1937).
175. A „lusitanicosid“-nak, a *Cerasus lusitanica* Lois. glükozidjának szerkezete és szintézise. Math. és Term.-tud. Ért. *56*, 560—569 (1937). (*Gerecs Árpád* közreműködésével.)
176. G. Z. und *Árpád Gerecs*: Synthese des Lusitanicosids (Chavicol- β -rutinosids), des Glykosids aus *Cerasus lusitanica* Lois. Ber. *70*, 1098—1101 (1937).
177. G. Z., *Zoltán Csürös* und *Stefan Angyal*: Über benzylierte Derivate des Lävoglucosans und der Glucose. Ber. *70*, 1848—1856 (1937).
178. G. Z., *Árpád Gerecs* und *Elisabeth Illés*: Verhalten der Fructose gegen Rhodanwasserstoffsäure. Ber. *71*, 590—596 (1938).
179. G. Z., *Erich Balassa* und *Marianne Gárdonyi*: Über einige Umwandlungen der Nitrile der Zuckerreihe. Ber. *71*, 768—774 (1938).
180. G. Z., *Árpád Gerecs* und *Hedvig Flesch*: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogen-Zucker, XI. Mitteil.: Synthese einiger Derivate der β -1-l-rhamnosido-6-d-galaktose. Ber. *71*, 774—776 (1938).
181. Biochemisches Handlex. (Aberhalden) XIII. Band (1931) 1—12. Kohlenhydrate.
182. — — XIII. (1931) 12—55. Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe.
183. — — XIII. (1931) 56—229. Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.
184. — — XIII. (1931) 230—249. Glykogen.
185. — — XIII. (1931) 250—817. Die einfachen Zuckerarten.
186. — — XIII. (1931) 818—848. Stickstoffhaltige Kohlenhydrate.
187. — — XIII. (1931) 849—854. Cyclosen.
188. — — XIII. (1931) 855—1053. Glykoside.

Előkészületben:

189. G. Z. und *Árpád Gerecs*: Darstellung der Rutinose aus Rutin ohne Fermentwirkung. (Megjelenik a Berichte-ben.)
190. G. Z. und *Albin Károly Tettamanti*: Über die Biose des Hesperidins und des Neohesperidins. (*Faragó Zsuzsanna* közreműködésével.) (Megjelenik a Berichte-ben.)
191. Neuere Richtungen der Glykosidsynthese. 1—23. oldal. (Megjelenik a *Zechmeister László* szerkesztésében most meginduló „Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe“ című folyóiratban.)
192. A primverózsármazékoknak és a primveróznak új, kiadós szintézise. (*Bognár Rezső* közreműködésével.) (Megjelenik a Math. és Term.-tud. Ért.-ben.)
193. G. Z. und *Rezső Bognár*: Neue und ausgiebige Synthese der Primverosederivate und der Primverose. (Megjelenik a Berichte-ben.)

Szabadalmak:

1. Darstellung von p-Oxyphenyl-äthylamin (Tyramin) aus Tyrosin. DRP 389,881; Chem. Zentralblatt *1924 II.* 888.
2. Herstellung von Alkali und Erdalkalisalzen der Weinsäure. AP 605,419; Chem. Zentralblatt *1927 I.* 949—950.

Indikátorok színváltozásáról.

Goll György-től.

Érk. 1938. VI. 25.

A térfogatosságon alapuló sav-lúg meghatározás indikátor festékek színváltozása alapján történik. A semleges kémhatás beállása, annak közelében kezdődő és a kívánt helyzetre jellegzetes színösszetétel vagy változás egyéni megítélése szerint történik. Az indikátorműködés kémiai lefolyását nem érintve, lényegileg abban foglalható össze az indikátorműködés észlelhető része, hogy jellegzetes hidrogénionkoncentrációk találhatók az indikátorfestékek színváltozásához rendelve és amennyiben ezen koncentrációk a pH 7 értéktől csak annyira különböznek, hogy elemzésbelileg elhanyagolhatók, úgy az indikátor alkalmas a semleges kémhatás eldöntésére analitikai célok szolgálatában. Kevésbé ismeretesek azonban azok a fizikailag jellemzett színváltozások, melyek a titrálás folyamán előállnak, pedig az indikátorok gyakorlati használhatóságát részben azok döntik el. Ezen kérdések tisztázásának gyakorlati fontossága abban áll, hogy az ipari elemzési eljárások a térfogat szerinti elemzésektől, azok végrehajtásának kellemes körülményei folytán, növekedő pontosságot követelnek, míg a mostani gyakorlat az indikátorok használatánál részben megmarad a régi utakon és az újabb kevert indikátorok még nem töltik be azt a méltó helyet, mely használhatóságuknál fogva őket megilletné.

Az alábbi rövid összefoglalás felvilágosítást nyújt a jellegzetes indikátorváltozási folyamatokról, melyek egy sav-lúg titrálás közben lefolynak. Az indikátorfolyadék színe alatt értjük azt a tapasztalatokon nyugvó benyomást, mely az észlelő egyéniségében keletkezik, mikor pl. fehér fényű világításnál a vizsgálandó folyadékot, melynek színét csak a benne levő indikátor szabja meg, megtekintik. Fizikailag a szín meghatározása nem egyszerű feladat, különösen gyakorlatilag. Elvileg a szín jelenti a kijövő fény egymáshoz tartozó rezgésszámok és intenzitások által megszabott energiáinak mennyiségét. Amennyiben a szín onnan származik, hogy a színes anyag pl. fényátbocsátása közben a rajta áthaladó és a fehér fény számára jellegzetes rezgésszám és erősség eloszlású energiából bizonyos rezgésszámokat elnyelve a rajta áthaladó fény spektrális eloszlását megváltoztatja, úgy a szín tárgyi mértéke gyanánt elfogadható a színes anyag által elnyelt fény mennyiség számszerű értékével való jellemzés. Vagyis színjellemzést az által hajthatunk végre, hogy alapul véve valamilyen egységesített fehér fényt, számszerűleg kimondjuk, hogy a fényáteresztő anyag milyen színeket tart vissza mennyileges mértékben. A fényelnyelés mérésén alapuló színdefiníció ezen formájában nem lehet tökéletes, mert egyrészt a színészlelés egyéni lelki folyamat is, de másrészt pedig a vizsgálandó fény tökéletes színképi felbontását kívánná meg, ami gyakorlatilag nehezen valósítható meg még csak megközelítőleg is.

Szerencsére a sav-lúg indikátorok esetében olyan nagyméretű színváltozások mutatkoznak, hogy a színjellemzést elegendő a színkép pár fő tartományára nézve kijelölni az elnyelési értékek közlése mellett. A fényelnyelési értékeket ezen vizsgálatban elnyelési százalékokban állapítjuk meg, tekintettel arra, hogy ezek a mérési eljárások közvetlen

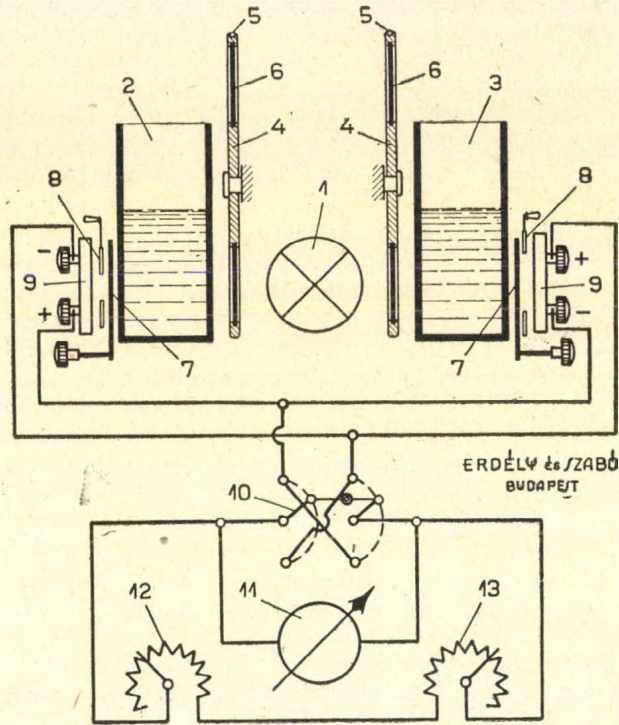
eredményei és a vizuális észlelő is ilyen értékekben gondolkozik. Így egyszerűsödött kérdések mellett vizsgálatra került három különböző fajtájú indikátor, mindig lúgos kémhatásból haladva savanyú felé. A megvizsgált indikátorok egyike olyan, mely a lúgos kémhatás csökkenésével jellegzetes színét fokozatosan csökkenti, elszíntelenedik, mint pl. a fenolftalein, majd olyan, mely ugyanilyen irányú változásra színét változtatja, de úgy, hogy a színváltozás egy az eredeti színhez közelálló szín felé tart, ilyen a methyloorange sárga-vörös színátcsapása és végül jellegzetes példa gyanánt szerepel a brómthymolkék-methylvörös festékkeverék titrációs színváltozása, mely a lúgos kékeszöldtől a semleges sárgán át tart a savanyú vörösig.

A mérési eljárások végrehajtásának módja röviden az alábbiakban foglalható össze, megjegyezve azt, hogy a végrehajtáshoz több olyan mellékes körülmény tisztázása is szükséges, melyekre itt a közlemény rövidségére való törekvés mellett nem lehet kitérni.

A fényelnyelés mérőszámát megkapjuk, ha a mérőfény erősségét összehasonlítjuk azon fényvel, mely hasonló geometriai optikai viszonyok mellett a vizsgálandó folyadékon jött keresztül, feltételezve, hogy a folyadék indikátor nélkül semmilyen fényelnyelést nem mutat, vagyis optikailag üres. A fényelnyelés objektív mértékének megítélésére fotocellák és fényelemek szolgálhatnak. Amióta a fényelemeknek nevezett fotoelektromos mérőeszközök tökéletesedtek, az objektív fényeménységmérések gyakorlatilag könnyen végrehajthatók. Részletekbe e téren nem bocsátkozva, annyit érdemes róluk megjegyezni, hogy a fényelemek olyan jólvezető és féligvezető anyagok kombinációi, melyeknél a kétfajta vezető határfelületén fénybehatásra elektromos feszültségkülönbség keletkezik, mely az elemre kapcsolt mérőműszer körében áramot hoz létre. Ennek erőssége pedig állandó külső ellenállás esetében arányos, bizonyos határokon belül, a megvilágító fény erősségével, tehát az áramerősség változásokon keresztül fényerősségváltozások számszerű nagysága megállapítható. Tökéletesebb eredményű mérések végezhetőek azonban olyan módon, ha a fényerősséget mérő elektromos fotométert úgynevezett differenciális kapcsolásban működtetjük, mikor is két fényelemet sarkaikkal egymással szembe kapcsoljuk és a körben levő galvanométer a fényelemek egyenlő mértékű megvilágítása mellett nem tér ki.

Az 1. ábra egy ilyen készülék kiviteli vázlatát mutatja. Az 1 jelzés a megvilágító fényforrást jelöli, mely a mérés folyamán állandó fényerősséggel világít. A 2 és 3 jelzés a vizsgálandó folyadékot tartalmazó párhuzamos falú edényeket jelöli. Az alábbi mérések során csak azok a változások érdekelnek, melyek a titrálás folyamán az indikátorfestékben keletkeznek, azért, hogy maga az oldószer és tartóedény befolyást ne gyakoroljon, szükséges, hogy a mérőedénnyel szemben a lámpa másik oldalán elhelyezett és ugyanolyan folyadékot, de indikátort nem tartalmazó küvettával a mérőedény és folyadék kicsi, de zavaró fényelnyelését kiküszöböljük. A 9 jelzés jelenti a fényelemeket, melyeknek egymással szemben kapcsolt vezetékai a 10 kapcsolón át a 11 jelzésű egyenletes osztású galvanométeren mutatják a fényelemek különböző megvilágításából eredő áramot. A mérés elve tehát az lesz, hogy mindkét oldalon az edényekbe ugyanazon folya-

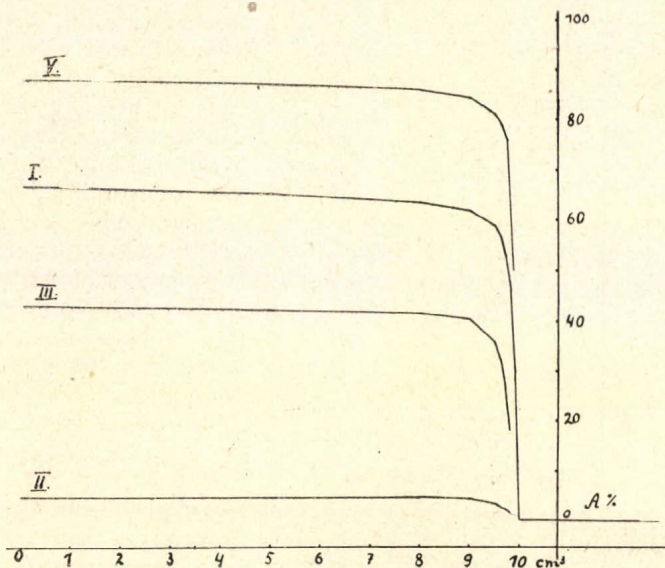
déket helyezve és a fényforrást szimmetrizálva észleljük a galvanométert, mely ilyenkor 0-értékre mutat, jelezve azt, hogy a folyadékok között nincs fényelnyeléskülönbség. Most azt a fényelemet, amelyik oldalon levő folyadékhoz az indikátor fog kerülni, a 7 jelzésű és forgatható ernyővel eltakarjuk. A galvanométer ilyenkor a megnövekedett különbségi áram hatására kitér. A 12 és 13 szabályozó ellenállásokkal ezen kitérés nagyságát úgy állítjuk be, hogy az a 100-osztályzatra essék. Ezután a készülék be van állítva a mérésre és a fényelemeket megvilágítva a galvanométer mutatja a két edényen áthaladó fény erősségének különbségét az egyik edényre vonatkozó



1. ábra.

fényelnyelés százalékában kifejezve. Amennyiben az elnyelőképeséget nem fehér fényre akarjuk megvizsgálni, úgy a 4 jelzésű revolverváltó segítségével különböző színű szűrőket lehet beiktatni s így a megvilágító fény színét változtatni.

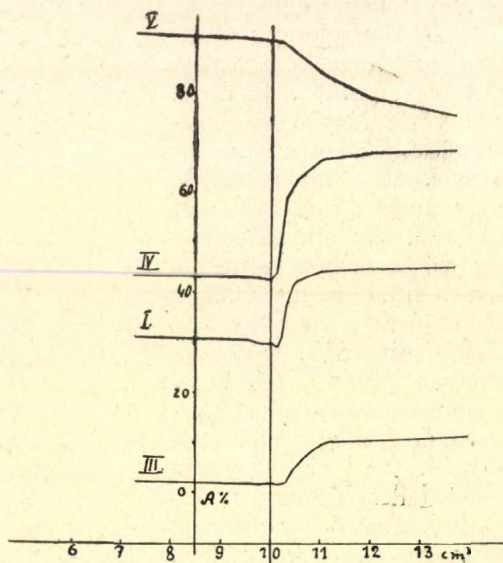
Mivel az indikátorszínváltozás vizsgálatoknál a mérés fontos részét alkotta a színes fényben végzett elnyelőképeségmérés, a szín-szűrők fényátbocsátóképességét külön spektroszkópos vizsgálattal kellett megállapítani. Így a kékszínű kobaltüveg szűrő abszorpciója a vörös szín felé kezdődik 4900 Ångström egységénél, 5200 Å-nál már az abszorpció tökéletes, de 5600 és 6180 Å-nál két keskeny fényáteresztő sáv van. Zöldszínű szűrő kék szín felé 4450 Å-nál tökéletesen elnyel, míg vörös szín felé az abszorpció 6140 Å-nál kezdődik és 6700 Å után



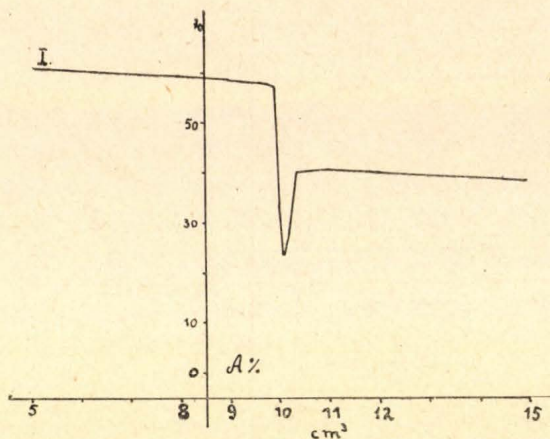
2. ábra.

már mindent elnyel. Ez a szűrő adja viszonylag a leghomogénebben definiált fényt. A sárga szűrő minden fényt elnyel, ami 5540 \AA -nál rövidebb hullámhosszúságú, ellenben a vörös felé alig van elnyelő-képessége. A vörös szűrő rubinüveg és 5960 \AA -nál rövidebb fényt nem ereszt át.

A mérési eljárás általában a titrálás lefolyását utánozta. Készült potenciométeres titrálással pontos tizednormál töménységű sósav és kálilúg. A beszabályozott fotométer egyik edényébe 10 cm^3 lúg került és az indikátorhozzáadás után a fényelnyelőképességét megmérve, a lúg töménységét ismert térfogatú sav hozzáadásával csökkentettem. Így a lúgosságcsökkenés, majd a semleges kémhatáson át a savas tulajdonság lépett előtérbe és a sav adagolását akkor szüntettem be, mikor a hozzáadott savtérfogat éppen 20 cm^3 volt. A felhasznált indikátormennyiségek a normális titráláshoz szükséges mennyiségnél nagyobbak voltak és általában 0.1% -os indikátorfolyadék 1 cm^3 -ét



3. ábra.



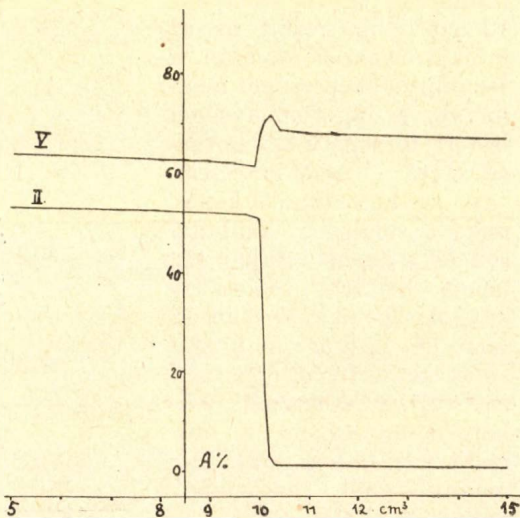
4. ábra.

tét. A görbék teljesen egyforma alakúak, akármelyik irányból vesszük fel őket. A függőleges tengely a fényelnyelési együttható értékeket tünteti fel százalékokban kifejezve. A különböző színekkel végzett elnyelőképeségmérések megjelölése: I. jelenti a fehér fényre vonatkozó, II. a vörös fényre, III. a sárgára, IV. a zöldre és végül V. a kék fényre vonatkozó eredményeket.

A) Fenolftalein indikátor viselkedése talán a legegyszerűbbnek mondható valamennyi közül (2. ábra). Az abszorpciógörbe menete minden színre egyformán csökkenő irányú és értékben annál nagyobb, minél távolabb esik a megvilágító fény a vöröstől. Az abszorpció megváltozása a semleges helyzettől már elég messze kezd mutatkozni, ami az elnyelőképeségmérésen alapuló titrálást igen kellemessé teszi.

B) Methylorange indikátor alkalmazásával nyert görbéket mutat a 3. ábra. Itt a vörös fényre eső fényelnyelési értékek olyan kicsinyeknek mutatkoztak, hogy ábrázolásuk nem volt kivihető. Az elnyelőképeség vörös színre mind a savas, mind pedig a lúgos kémhatásra vonatkozólag kisebb mint 1%, változása azonban olyan kicsi, hogy a mérési hibák mellett egyértelműen meg nem állapítható. A többi színre nézve feltűnő, hogy az elnyelési görbék menetének lefolyása igen különböző. Ez arra mutat, hogy a kém-

használtam fel. A kiindulási koncentráció mindig olyan volt, hogy 10 cm^3 lúg került a mérőküvetébe 100 cm^3 -re felhígítva és az elnyelési rétegvastagság minden mérésnél 35 mm volt. Az eredményeket az áttekinthetőség növelése céljából egyszerű koordinátákkal kellett ábrázolni (2. ábra). Így a vízszintes tengelyre a lúghoz hozzáadott savmennyiség térfogata van feltüntetve, ahol a 10 jelzés jelenti a 10 cm^3 lúghoz adott 10 cm^3 savat, vagyis a titrálás semleges helyzete-



5. ábra.

hatás változása közben olyan folyamatok játszódnak le, melyek vagy attól származnak, hogy a fényelnyelés sáv szerkezetű és az elnyelési nívók egymáshoz viszonyított erőssége változik, vagy az sincs kizárva, hogy a fényelnyelést fluoreszcenciához hasonló jelenségek kísérik. Erre vonatkozólag részletesebb színeképvizsgálatok kellenének.

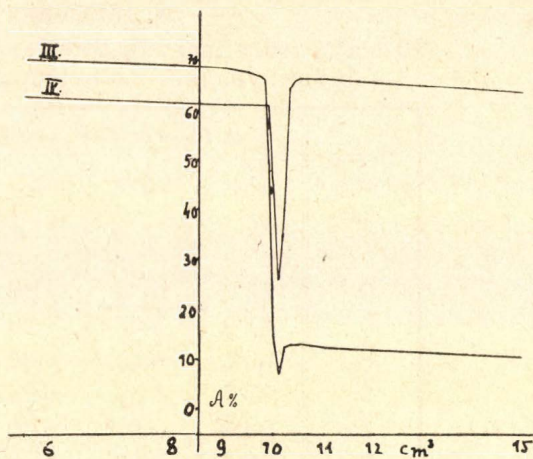
C) A harmadik indikátorfajta bromthymolkék és methylvörös nevű festékek keveréke. Igen jellegzetes szín- és elnyelőképesség-

változásokat mutat a megvilágító fény színétől függőleg. Ezen indikátorok koloriméteres hidrogénionkoncentráció mérésekhez külön-külön használatosak, együttesen pedig kiváló tulajdonságú titrálási színátmenetjelzők, bár az általános használatban nem terjedtek el eléggé. A fehér fényre vonatkozó fényelnyelésváltozást a 4. ábra mutatja, a vörös és kék színre az 5., a sárga-zöldre a 6. ábra. Az e fajta indikátor színváltozása mutatja a legérdekesebb jelenségeket. Ennél a mérési pontosságot teljes finomságában nem lehet ábrázolni, ezért a mérési eredmények táblázatos közlése is szükséges, hogy abból a titrálásnál beálló elnyelőképességváltozások jobban kitűnjenek.

A görbék menetéből megállapítható, hogy pl. vörösszínű fény alkalmazása esetében a görbe lefutása a legegyszerűbb, míg feltűnő a kék és sárga színű fényeknél a változás ugrásszerű viselkedése a savas kémhatás kezdetén.

Az előbbieken ismertetett fényelnyelőképességváltozások az indikátorviselkedés számszerű jellemzésére is felhasználható. Az indikátor ugyanis akkor lesz jól használható, ha érzékeny, ez pedig akkor következik be, ha a titrálásnál a titrálás határán kis mennyiségű savlúg hozzáadásra nagy elnyelőképességváltozást okoz. Ezen tényezőt a görbe meredeksége fejezi ki, amit nyerünk, ha az egységnyi közegkémhatásváltozásra eső fényelnyelésváltozást kiszámítjuk. Hogy a viszonyokat egyszerűsítsük, az érzékenység értékét az előbbi mérések alapján 0.1 cm^3 tizednormál savhozzáadás által okozott abszorpcióváltozás értékben számítjuk a semleges kémhatás helyzetére, megjegyezve azt, hogy milyen irányú kémhatásváltozásra érvényes és milyen színű megvilágító fény mellett.

A közölt érzékenységerkékek relativ módon egymás között összehasonlíthatók és egyszerűsített felvilágosítást adnak a titrálás közben várható színváltozásokról. Azt érdemes még megjegyezni, hogy gyakorlott észlelő szeme az elnyelési szám változásában még 1%-os különbséget is észrevesz és így a fotometrius objektív titrálás a közvetlen



6. ábra.

I. táblázat.

10 cm³ tizednormál lúg titrálása tizednormál savval
brómthymolkék-methylvörös indikátorral.

Hozzá- adott sav cm ³	A fényelnyelés százalékban kifejezve:				
	fehér	vörös	sárga	zöld	kék
	s z í n r e				
0	63·0	56·5	71·0	64·8	65·5
5	61·0	53·2	70·0	62·5	63·8
8	59·4	52·5	69·0	61·6	62·7
9	58·7	52·2	68·4	61·3	62·3
9·5	58·4	52·0	67·5	61·1	62·0
9·6	58·2	52·0	67·3	61·1	61·9
9·7	58·0	52·0	67·0	61·0	61·8
9·8	57·8	51·8	66·8	61·0	61·5
9·9	57·3	51·7	49·6	61·0	61·4
10·0	33·6	51·0	15·0	45·0	67·5
10·1	23·3	15·8	6·5	26·8	70·2
10·2	28·0	3·0	12·3	40·0	71·5
10·3	40·0	0·8	12·9	64·0	70·0
10·4	40·5	0·8	12·9	65·8	68·8
10·5	40·7	0·8	12·9	66·2	68·5
11·0	40·5	0·8	12·1	66·2	68·0
12·0	39·8	0·8	11·5	65·3	67·8
15·0	38·3	0·8	10·5	63·3	67·0
20·0	36·8	0·8	9·5	61·3	65·8

II. táblázat.

Érzékenység: $\frac{\Delta \text{Absz.}\%}{0\cdot1 \text{ cm}^3 \text{ sav}}$

Indikátor	Kémhatásváltozás irány	Fehér	Vörös	Sárga	Zöld	Kék
Fenolftalein	lúgos → savanyú felé	29·2	1·8	17·4	—	22·5
	sav. → lúgos	—	—	—	—	—
Methylorange	lúgos → sav.	0·8	—	0·2	1·0	0·4
	sav. → lúgos	6·2	—	1·7	7·7	1·0
Brómthymolkék és Methylvörös	lúgos → sav.	10·3	12·8	8·5	18·2	0·1
	sav. → lúgos	4·7	2·2	5·8	13·2	6·1

észlelésnél valamivel érzékenyebb, mert ott az elnyelési százalék 2—3 tizedrészének megváltozása már jól észlelhető.

Mivel az indikátorok előbbieken ismertetett jelenségei a kérdések valódi tisztázásának legfeljebb követendő útját jelölik ki, szükségesnek látszik a spektrografikus módszerek alkalmazása a színátmenekek valódi jelenségeinek tisztázására, úgyszintén a jelenségeknek a gyakorlati értékű abszorpciósázalékok helyett extinkcióértékekben való kifejezése. Ezek további vizsgálatok tárgyát képezik.

Végezetül hálás köszönetemet kell tolmácsolnom *dr. Szarvasy Imre* műegyetemi nyilv. rendes tanár úrnak azért, hogy számomra a vizsgálatok elvégzését lehetővé tette.

Über die Farbenveränderung von Indikatoren.

Es wurden die Farbenveränderungen bei volumetrischen Titrationen verschiedener Indikatoren und Beleuchtungsfarben gemessen, mittels einem lichtelektrischen Colorimeter, welches mit Sperrschichtfotocellen in Differenzschaltung arbeitet. Als Maas der Farbenänderung diente der perzentuelle Absorptionskoeffizient. Es wurde versucht die Indikatoren-empfindlichkeit in Absorptionskoeffizientenveränderung zu bestimmen die bei Zusatz von 0.1 cm³ zehntelnormaler Säure entsteht.

Georg Goll.

Réz kimutatása katalízissal.*

Szebellédy László és Ajtai Miklós-tól.

Érk. 1938. VI. 28.

Szerzők régebbi megállapítása szerint a vascianid-ion katalízises hatására hidrogénperoxid a paraphenetidint élénk ibolyavörös színű terméké oxidálja. A részletes vizsgálatnál kitűnt, hogy ezt a reakciót a réz is katalizálja. Érdemesnek látszott tanulmány tárgyává tenni, hogy ez a katalízises hatás felhasználható-e a réz mikroanalitikai kimutatására.

E célból szükséges volt megállapítani a hidrogénperoxid és paraphenetidin azon legalkalmasabb töménységét, azt a legkedvezőbb hőmérsékletet és savanyúsági fokot, amely mellett a hidrogénperoxid és paraphenetidin csupán a réz katalízises hatása következtében hatnak egymásra.

Vizsgálataink során legmegfelelőbbnek a következő töménységű kémlőszereket találtuk:

- I. 0.01^o/_o-os sósavas paraphenetidinoldat (frissen készítendő);
- II. 0.2^o/_o-os hidrogénperoxidoldat.

Ezekkel a kémlőszerekkel a réz kimutatását a következő módon végeztük: Két 0.5 cm³ ürtartalmú mikro-porcellántégely egyikébe a rézre vizsgálandó oldatból 0.1 cm³-t, a másikba ugyanannyi vizet mértünk, majd mindkettőhöz 0.1 cm³ sósavas paraphenetidin oldatot és 0.1 cm³ hidrogénperoxid oldatot adtunk. Ezután mindkét tégelyben levő folyadék térfogatát 0.5 cm³-re egészítettük ki, majd a reakciós

* Dolgozat a Kir. Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem Analitikai és Gyógyszerészkémiai Intézetéből. Igazgató: *Dr. Széki Tibor* egyet. nyilv. r. tanár.

elegyeket vízfürdőre helyeztük. A rezet tartalmazó próba a réz mennyiségétől függően 1—5 perc mulva ibolyaszínt öltött, míg az összehasonlító próba csak 5 perc mulva színesedett meg igen halvány rózsásra.

Ezután megállapítottuk a reakció érzékenységét, azaz a réznek azt a legkisebb mennyiségét, amely a fent közölt módon még kimutatható.

Különböző hígítású rézszulfát oldatokkal végezve a kísérleteket, a következő eredményeket kaptuk:

1. 0.1 cm^3 I. sz. rézszulfát oldat (10γ rézió) + 0.2 cm^3 víz + $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 0.1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc mulva halvány ibolyaszínt ölt; idővel a színintenzitás fokozódik.

2. 0.1 cm^3 II. sz. rézszulfát oldat (1γ rézió) + 0.2 cm^3 víz + $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 0.1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc mulva halvány ibolyaszínt ölt. A színintenzitás idővel fokozódik.

3. 0.1 cm^3 III. sz. rézszulfát oldat (0.1γ rézió) + 0.2 cm^3 víz + $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 0.1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat a vízfürdő hőmérsékletén 4 perc mulva halvány ibolyaszínt ölt.

4. 0.1 cm^3 IV. sz. rézszulfát oldat (0.01γ rézió) + 0.2 cm^3 víz + $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 0.1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat a vízfürdő hőmérsékletén 5 perc mulva igen halvány rózsás színt ölt.

5. 0.3 cm^3 víz + $0.1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 0.1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat a vízfürdő hőmérsékletén igen halvány ibolyaszínt ölt.

A 0.01γ rézió tartalmazó reakciós elegy és a megfelelő összehasonlító próba színintenzitása között a vízfürdő hőmérsékletén 5 perc mulva a különbség minden esetben még jól megfigyelhető, a 0.001γ rézió tartalmazó reakciós elegy és a megfelelő összehasonlító próba színintenzitása között azonban már nem.

A kísérletek tanúsága szerint tehát a rézkimutatás érzékenysége: 0.01γ a kimutatási határ és $1:50,000,000$ a határhígítás.

Gondosan kell ügyelni arra, hogy a kémszerű használt sósavas parafenetidín vas- és rézmentes legyen. A parafenetidín tisztítását a következő módon végeztük: A folyékony parafenetidín bázist a sóképzéshez szükséges mennyiségnél kb. 10% -kal töményebb sósavba csepegtettünk. A kivált só 100° -on szárítottuk és alkoholból kétszer átkristályosítottuk, az első átkristályosításnál csontszénnel derítve. Ilyen módon szép fehér, tűalakú kristályokat kaptunk.

Ezek után megállapítottuk azt a határviszonyt, amely mellett a rézió kimutatása a leggyakrabban előforduló kationok jelenlétében lehetséges. A kísérleteket a következő séma szerint végeztük:

a) 1 cm^3 III. sz. rézszulfát oldat (1γ rézió) + 2 cm^3 víz + $x \text{ g}$ só + $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat;

b) 3 cm^3 víz + $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldat + 1 cm^3 sósavas parafenetidín oldat.

A kísérletek eredménye a következő:

1 g NaNO_3 1γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc mulva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba szintelen marad.

1 g KNO_3 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba csak gyenge rózsásra színeződik.

1 g NH_4NO_3 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszíneződést mutat, az összehasonlító próba pedig szintelen marad.

1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba szintelen marad.

1 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva halvány ibolyaszínre változik, míg az összehasonlító próba jól megfigyelhetően gyengébb ibolyaszínű lesz.

1 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 1 perc múlva halvány ibolyaszínű lesz, az összehasonlító próba pedig ennél gyengébb ibolyaszínt ölt.

1 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, az összehasonlító próba pedig szintelen marad.

1 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba csak igen gyenge rózsásra színeződik.

0.01 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 4 perc múlva sárgászöld színű lesz, az összehasonlító próba pedig zöld színű marad.

Ferri-kation katalizises hatása nátriumbifluoriddal meggátolható. 0.05 g $\text{H}_4\text{NFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja, ha a próbában előzőleg 0.1 g nátriumbifluoridot oldunk. Ilyen körülmények között a rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 5 perc múlva halványibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba szintelen marad.

0.05 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 1 perc múlva halvány ibolyaszínű lesz, az összehasonlító próba pedig szintelen marad.

0.1 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba csak igen gyenge rózsás árnyalatú lesz.

1 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 5 perc múlva kissé opálos halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba fehéren opálos lesz.

5 mg $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva zöldessárga színt ölt, az összehasonlító próba pedig csak gyengén sárgás árnyalatú zöld színű marad.

0.10 g KH_2AsO_4 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba észrevehetően gyengébb ibolyaszínű lesz.

0·01 g káliumantimonyltartarát 1 γ réz kimutatását nem zavarja, ha 0·10 g nátriumacetátot oldunk a próbában. Ilyen körülmények között a rézet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba színtelen marad.

0·05 g $\text{Na}_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja, ha a benne levő vasszennyezés lekötésére 0·05 g nátriumbifluoridot és 0·1 g nátriumacetátot adunk az oldathoz. Ilyen körülmények között a vízfürdő hőmérsékletén a rézet tartalmazó próba 4 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, az összehasonlító próbánál jelentkező ibolyaszíneződés pedig minden esetben jól megfigyelhetően gyengébb.

0·05 g AgNO_3 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rézet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba színtelen marad.

0·1 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rézet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén már $\frac{1}{2}$ perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba csak gyengén rózsás színeződést mutat.

I. sz. táblázat.

<i>I. osztály.</i>	<i>II. osztály.</i>
AgNO_3 1 : 50.000 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 : 100.000 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 10.000 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 : 50.000 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1.000.000	KH_2AsO_4 1 : 100.000 $\square \text{SbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})^{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 : 10.000 $\square \text{Na}_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 : 50.000
<i>III. osztály.</i>	<i>IV. osztály.</i>
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1000 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 : 10.000 $*\text{H}_4\text{NFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1 : 50.000 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1.000.000 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 : 5000 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 : 100.000 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 : 50.000	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 1.000.000 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 1.000.000 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 1.000.000
<i>V. osztály.</i>	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.000.000 NaNO_3 1 : 1.000.000 KNO_3 1 : 1.000.000 NH_4NO_3 1 : 1.000.000	

0·01 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A mercurinitrátból oldatot készítettünk oly módon, hogy 0·33 g-ot 3 cm³ 0·1 n sósavval annyi vízben oldottunk, hogy a folyadék térfogata 100 cm³

legyen. Ebből az oldatból 3 cm³-t adva a reakciós elegyhez, az 0.01 g mercurinitrátot tartalmaz. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszínű lesz, az összehasonlító próba pedig színtelen marad.

0.05 g Bi(NO₃)₃ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. Vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 5 perc múlva halvány ibolyaszínűvé válik, míg a csapadékos összehasonlító próba csak igen halvány ibolyaszínű lesz.

1 g Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O 1 γ réz kimutatását nem zavarja. Vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 1 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba gyengébb ibolyásra színeződik.

Az I. számú táblázat mutatja a kationok osztályainak rendjében, hogy az ismertett reakcióval a réz a leggyakrabban előforduló kationok vagy sóik mellett milyen arányban mutatható ki. Az egyes sók előtt levő * jel arra figyelmeztet, hogy a vas zavaró hatását nátriumbifluoriddal palástolni kell. A □ jel azt jelenti, hogy az oldat savanyúságát nátriumacetáttal le kell tompítani.

Ezután megállapítottuk azt a határviszonyt, amely szerint a rézkimutatás a leggyakrabban előforduló anionok jelenlétében lehetséges. A kísérleteket ugyanolyan séma szerint végeztük, mint a kationok zavaró hatásának tanulmányozásakor.

A kísérletek eredménye a következő:

Sulfat-anion a réz kimutatását nem zavarja. A határviszony megállapítását l. a MgSO₄ · 7H₂O-val végzett kísérletnél

0.1 g Na₂HPO₄ · 12H₂O 1 γ réz kimutatását nem zavarja, ha az oldatot n. salétromsavval lakmuspapírral szemben gondosan semlegesítjük. Ilyen körülmények között a rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyaszínt ölt, míg az összehasonlító próba színtelen marad.

0.1 g Na₂B₄O₇ · 12H₂O 1 γ réz kimutatását nem zavarja, ha az oldatot n. salétromsavval lakmuspapírral szemben gondosan semlegesítjük. Ilyen körülmények között a vízfürdő hőmérsékletén a rezet tartalmazó próba 5 perc múlva halvány ibolyára színeződik, az összehasonlító próba pedig színtelen marad.

Klorid, bromid és jodid ión a réz kimutatását a H₂O₂ és a parafenetidín között lezajló reakcióra gyakorolt katalizises hatása következtében zavarja. Ezüstnitrát oldattal sikerült a zavaró hatását ártalmatlanná tenni. Itt tekintettel kellett lennünk arra a körülményre, hogy az ezüstnitráttal rézszennyezés is kerülhet az oldatba. Az ezüstnitrát rézszennyezésének zavaró hatása oly módon küszöbölhető ki, hogy az ezüstnitrát oldatból a fém ezüstöt salétromsavas közegben 1.38 V. fűrdőfeszültség mellett elektrolízissel leválasztjuk platinaháló katódra, majd erről az ezüstöt „pro analysi“ salétromsavval leoldjuk és a kapott oldatot szárazra párologtatjuk a salétromsav feleslegének elűzése végett. Az ilyen módon tisztított ezüstnitrátból 1%-os oldatot készítettünk és a kísérletek során ezt a reagens oldatot használtuk. 1 mg NaCl 1 γ réz kimutatását nem zavarja, hogyha a klorid iónt 1 cm³ 1%-os ezüstnitrát oldattal előző-

leg ártalmatlanná tesszük. Így a rezet tartalmazó tejszínű próba a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány ibolyára színeződik, míg az összehasonlító próba csak igen halvány rózsás színű lesz. 1 mg NaBr 1 γ réz kimutatását nem zavarja, hogyha a bromid iónt 1 cm³ 1%-os ezüstnitrát oldattal megköjtjük. Ilyen körülmények között a rezet tartalmazó sárgásan tejes folyadék a vízfürdő hőmérsékletén 2 perc múlva halvány rózsás színt ölt, az összehasonlító próba pedig halvány sárgás színű marad. 0.5 mg KJ 1 γ réz kimutatását nem zavarja, hogyha a jodid iónt 1 cm³ 1%-os ezüstnitrát oldattal lecsapjuk. Ilyen körülmények között a rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva opálos, ibolyasárga színárnyalatot mutat, az összehasonlító próba pedig opálosan sárgás színárnyalatú marad.

Nitrát anión a réz kimutatását nem zavarja. A határviszony megállapítását l. a NaNO₃-al végzett kísérleteknél.

0.1 g KClO₃ 1 γ réz kimutatását nem zavarja. A rezet tartalmazó próba a vízfürdő hőmérsékletén 1 perc múlva halvány ibolyaszínű lesz, míg az összehasonlító próba színtelen marad.

Jodátok és bromátok erősen zavarnek, amennyiben jelenlétükben a parafenetidín megvöröszdik.

A II. számú táblázat tartalmazza a vizsgálatok eredményeinek áttekintését, vagyis hogy a réz a leggyakrabban előforduló aniónok vagy sóik mellett milyen arányban mutatható ki.

II. sz. táblázat.

MgSO ₄ · 7H ₂ O 1:1,000.000	○ NaCl 1:1000	KNO ₃ 1:1,000.000
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O 1:100.000	○ NaBr 1:1000	KClO ₃ 1:100.000
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O 1:100.000	○ KJ 1:500	KBrO ₃ —
		KJO ₃ —

Az egyes sók mellett levő ○ jel arra figyelmeztet, hogy az illető sók aniónjának zavaró hatását ezüstnitrát oldattal meg kell szüntetni.

Nachweis des Kupfers durch Katalyse.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutischchemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Director: Prof. Dr. T. Széki.
Verfasser haben eine Reaktion der Kupfers mit Hydrogenhyperoxyd und Paraphenetidin ausgearbeitet, wobei das Kupfer durch seine katalytische Wirkung kenntlich gemacht wird.

L. Szebellédy u. M. Ajtai.

A cinkhidroxid elektrolitikus előállításáról.*

Mérei Kálmán-tól.

Érk. 1938. VII. 1.

Cinksó-oldat és lúg egymásrahatásakor cinkhidroxid válik ki fehér csapadék alakjában. Ez a jólismert reakció azonban a cinkhidroxid gyakorlati előállítására nem nagyon alkalmas. A kicsapás ugyanis csak akkor teljes, ha a cinksóval pontosan egyenértékű bázismennyiséggel történik, mert a bázis feleslege a csapadékot cinkát alakjában oldja, tehát épúgy a termelés rovására megy, mint ha az egyenértékűnél kevesebb bázist alkalmazunk. Még ennél is nagyobb hátránya ennek az előállítási módnak az, hogy a nagyfelületű kocsonyás cinkhidroxid-csapadék a bázist igen erősen adszorbeálja, úgy, hogy csak hosszadalmas mosással szabadítható meg tőle.

Ezért célszerűnek látszott a cinkhidroxidot elektrolizissal előállítani. Erre többféle lehetőség is van. Ha például cink-anód és vas-katód között cinksó oldatát elektrolizáljuk és a viszonyokat úgy választjuk meg, hogy a katódon csak hidrogéngáz fejlődhessen, azaz fémes cink ne válhasson ki, akkor a katódnál szekunder reakció folytán keletkező hidroxil-iónok az oldatban jelenlévő cink-iónokkal cinkhidroxiddá egyesülnek. Ez az eset akkor következik be, ha az idegen katiónt nem tartalmazó cinksó-oldat koncentrációja és a katódikus áramsűrűség között a következő viszony áll fenn:

$$\frac{\text{oldat normalitása}}{\text{áramsűrűség (cm}^2\text{-enként)}} < 0.5$$

Ezen az elven alapszik a német *Accumulatoren-Fabrik Akt.-Ges.*¹ valamint a francia *Compagnie Générale d'Électricité*² 1928-ból származó szabadalma, amelyek nemcsak a cinkhidroxid-, hanem általában nehéz fémek vízben oldhatatlan hidroxidjainak előállítására vonatkoznak. Nagy hátránya azonban ezeknek az előállítási módoknak az a körülmény, hogy csak rendkívül híg oldatokban használhatók. A szabadalmi leírások példáiban század-, ezred-, sőt tizezred-normál oldatok szerepelnek, amelyeknek rendkívül nagy a belső ellenállása, úgy, hogy még abban a példában is, amelyben a legtöményebb — a századnormál — oldat szerepel, 95^o-os fürdőhőmérséklet mellett is 11 Volt cellafeszültség szükséges. Ezek az előállítási módok tehát a fürdő magas hőmérsékletével járó hátrányok és a nagy energiafogyasztásuk folytán nem rentábilisak.

*Pierre Charles Eugène Meyer*³ (Lyon) 1904-ből származó német szabadalma cink-anód és az elektrolittal nem reagáló katód között híg (kb. 0.05 térf. % oxigéntartalmú) hidrogénperoxid-oldatot elektrolizáltat. A leírás szerint az alkalmazható legalacsonyabb elektromotoros erő a hidrogénperoxid bomlásfeszültsége: 1.08 Volt. De hogy

* A székesfővárosi Vas-utcai felső kereskedelmi iskola kémiai laboratóriumában készült dolgozat.

¹ D. R. P. 531.672.

² F. P. 667.648.

³ Nr. 177.297.

ebben a nagyon híg oldatban tényleg hány Volt cellafeszültség szükséges, arról a szabadalmi leírás hallgat; valószínű azonban, hogy ez utóbbinak az értéke az említett 1.08 Voltnál lényegesen nagyobb. Hátránya a valószínűleg nagy energiafogyasztáson kívül az eljárásnak az is, hogy 50^o körüli fürdőhőmérsékletet igényel, mert alacsonyabb hőmérsékleten Zn₅O₈ képletnek megfelelő összetételű csapadék keletkezik.

Ugyancsak az elektrolit-oldat nagy belső ellenállása folytán nem lehet rentábilis *Ricardo Sanz Carreras*⁴ (Barcelona) 1929-ből származó angol szabadalma. Ő széndioxid-gázzal telített 2—4 0/0-os alkálilkorát-oldatot elektrolizáltat az elektrolit által meg nem támadható katód és abból a fémből készült anód között, amelynek hidroxidját kívánjuk előállítani. Hátránya az eljárásnak az is, hogy a széndioxid a keletkezett hidroxid egy részét karbonáttá alakítja, ami nem zavar akkor, ha a keletkezett terméket oxiddá akarjuk átalakítani, de már például egyes fémsók előállítására alkalmatlanná teszi azt.

Vannak olyan szabadalmak is, amelyek a katódot diafragmával választják el az anódtól, ami a belső ellenállást s ezáltal a cellafeszültséget és így az energiaszükségletet még jobban növeli. Ezeket az eljárásokat nem ismertetem.

*R. Lorenz*⁵ általánosan használható módszert ismertet fémhidroxidok elektrokémiai úton való előállítására. Ha ugyanis alkálilklorid, -szulfát, vagy -nitrát vizes oldatát elektrolizáljuk platina-katód és abból a fémből készült anód között, amelynek a hidroxidját kívánjuk előállítani, akkor az anódfém oldatba megy, és a keletkezett fémiórok a katód felé vándorolnak. A katódon viszont hidrogéngáz fejlődése közben alkálihidroxid képződik, amelynek hidroxil-iónjai az oldatban az anód felé vándorolnak. A két elektród közötti térben pedig az anódfém oldatba ment ionjai egyesülve a katódon keletkező bázis hidroxil-iónjaival, vízben oldhatatlan fémhidroxid-csapadékot szolgáltatnak.

Ugyanerre a gondolatmenetre kapott 1921-ben francia szabadalmat *Pierre-Joseph Francois Souviron* és *Pierre-Mariae-Alexandre Savès*.⁶

Mint hogy az anódról oldatba ment fémiórok és a katódnál felszabaduló hidroxil-iónok egymással egyenértékű mennyiségben keletkeznek, ez az eljárás különösen azoknak a fémhidroxid-csapadékoknak az előállítására alkalmas, amelyek — miként a cinkhidroxid is — a bázis feleslegében oldódnak.

De kiválóan alkalmas ez az eljárás cinkhidroxid előállítására azért is, mert csak az alkálifémeknek és az alkáliföldfémeknek, továbbá a magnéziumnak, az alumíniumnak és a mangánnak van magasabb oldástenziója, mint a cinknek. Alkálifém és alkáliföldfém szennyeződést viszont a cink sohasem tartalmazhat, ha tehát az anódukat használt cinklemez magnézium, alumínium és mangán kivételével bármilyen fémszennyeződést is tartalmaz, ezek nem mennek oldatba mindaddig, amíg cink is van jelen. Ezért ezzel az eljárással

⁴ E. P. 338.178.

⁵ Zeitschr. f. Anorg. Chem. XII. (1896) 436,

⁶ F. P. 532.325.

szennyezett cinkből is olyan cinkhidroxid állítható elő, amely legfeljebb magnéziummal, alumíniummal és mangánnal lehet szennyezve.

Ezekkel az előnyökkel szemben az eljárásnak csak az az egyetlen hátránya van, hogy az előállított cinkhidroxidot az alkalmazott elektrolit (például nátriumklorid) csekély mennyisége szennyezi, ami azonban mosással jóval könnyebben és tökéletesebben eltávolítható belőle, mint a tisztán kémiai úton előállított cinkhidroxidból a lecsapására használt bázis, mert a csapadék az alkálisót lényegesen kisebb mértékben adszorbeálja, mint az alkálihidroxidot.

Lorenz a cinkhidroxid előállításáról mindössze négy sorban emlékezik meg, de ipari előállításának körülményeit nem tanulmányozta. *Souviron* és *Savés* nem egészen egy oldal terjedelmű szabadalma pedig külön a cinkhidroxidról még csak meg sem emlékezik.

Tekintve, hogy a cinkhidroxidnak, mint más cinkvegyületek kiindulási anyagának az elektrolitikus előállítása a nyert termék nagy tisztasága folytán gyakorlati szempontból is jelentőséggel bír, rendszeres kísérleteket végeztem annak a megállapítása céljából, hogy milyen feltételek mellett legrentábilisabb a Lorenz-féle eljárás.

Kísérleteimhez az elektrolit-oldattal csaknem színültig megtöltött 700 cm³-es főzőpoharat használtam. Ebbe függesztettem fel egymással párhuzamos helyzetben a középen elhelyezett anód-lemezt és az azt jobbról és balról közrefogó katód-lemezeket, amelyek indegyike 4 × 10 cm-es nagyságú volt és a legtöbb esetben 2 cm-nyire állt ki az oldatból. A 7. számú kísérlethez 3 mm átmérőjű vasodrony katódokat, a 8. számú kísérlethez pedig 5 mm széles cinklemezcisik anódot használtam. Az elektródok a főzőpohár fenekére felett mintegy 3 cm magasságban végződtek, úgyhogy az elektrolízis folyamán keletkezett cinkhidroxid-csapadék az edény alján összegyűlhetett. Az elektródokat elektrolízis előtt dörzsvászonnal gondosan letisztítottam, a cinkanódot szorosan hozzásimuló vászonzsákba varrtam, hogy a keletkező anód-iszap a terméket ne szennyezhesse. Az elektrolizáló cellát ampéreméter, rézcoulométer és szabályozható ellenállás közbeiktatásával a városi 110 Voltos egyenáramú vezeték áramkörébe iktattam, a cella elektródjaira pedig voltmérőt kapcsoltam.

Elektrolízis után a cellából az elektródokat kiemelve, a cinkhidroxid tömörítése céljából az oldatot felforraltam; kihűlés után a csapadékot szűrőpapírra gyűjtöttem s a szűrőpapírral együtt *Benedikt* és *Cantor*⁷ által ajánlott módon olyképpen határoztam meg a keletkezett cinkhidroxid mennyiségét, hogy azt ismert mennyiségű savban oldottam, és a sav fölöslegét metiloránzzsal indikálva, lúggal visszatittráltam.

Legelőször is két párhuzamos mérést végeztem azonos körülmények között annak a megállapítása céljából, hogy kísérleteimtől mekkora pontosságot várhatok. A két mérésből (1. és 2. sz. kísérlet) számított áramkihasználás (98.1% és 97.1%) egymástól csak 1% eltérést mutatott, ami, technikai eljárásról lévén szó, teljesen kielégítőnek nevezhető.

⁷ Zeitschr. f. angew. Chem. 1886. 236.

I. Sorszám	II.			III.	IV.	V.		VI.	VII.		VIII.		IX. Cellafeszültség (Volt)	X. A kísérlet idő- tartama (óra)
	Az elektrolit					Az elektródok		Áram						
	koncentrációja és anyagi minősége			hőmérsék- lete az elektrolízis		anyaga*	távolsága (cm.)	erősség (Amp.)	sűrűség (dm ²)					
									D _c	D _a				
			elején	végén										
1	2 × norm. NaCl	18	20	a c	3—3	1.3	2	2	0.9	1				
2	2 × norm. NaCl	18	20	a c	3—3	1.3	2	2	0.9	1				
3	2 × norm. NaCl	18	20	a c	3—3	0.3	0.5	0.5	0.6	4				
4	2 × norm. NaCl	20	22	a c	3—3	0.6	1	1	0.7	2				
5	2 × norm. NaCl	18	23	a c	3—3	2.6	4	4	1.5	1				
6	2 × norm. NaCl	21	26	a c	3—3	2.6	6	6	2.2	0.75				
7	2 × norm. NaCl	20	22	a c	3—3	1.3	12	2	1.1	1				
8	2 × norm. NaCl	20	22	a c	3—3	1.3	2	12	1.5	1				
9	0.1 × norm. NaCl	22	33	a c	3—3	1.3	2	2	5	1				
10	0.5 × norm. NaCl	22	27	a c	3—3	1.3	2	2	2.3	1				
11	4 × norm. NaCl	22	23	a c	3—3	1.3	2	2	0.9	1				
12	2 × norm. NaCl	21	23	a c	1.5—1.5	1.3	2	2	0.9	1				
13	2 × norm. NaCl	21	23	a c	4.5—4.5	1.3	2	2	1.0	1				
14	2 × norm. NaCl	55	43	a c	3—3	1.3	2	2	0.7	1				
15	2 × norm. NaCl	22	24	b c	3—3	1.3	2	2	1.0	1				
16	2 × norm. NaCl	20	22	a d	3—3	1.3	2	2	0.8	1				
17	2 × norm. NaCl	21	23	a f	3—3	1.3	2	2	1.0	1				
18	2 × norm. KCl	19	21	a c	3—3	1.3	2	2	1.0	1				
19	2 × norm. NaNO ₃	20	24	a c	3—3	1.3	2	2	1.2	1				
20	1 × norm. Na ₂ SO ₄	20	23	a c	3—3	1.3	2	2	1.4	1				
21	0.5 × norm. KClO ₃	20	26	a c	3—3	1.3	2	2	1.9	1				

* Az elektródok anyaga: a = hengerelt cink-anód; b = öntött cink-anód; c = vas-katód; d = szén-katód; f = nikkel-katód.

Erläuterung der einzelnen Spalten: I. Versuchsnummer, II. die Konzentration des Elektrolyten, III. Temperatur am Anfang, IV. am Ende des Versuches, V. Material der Elektrode (a = gewalzte Zinkanoden, b = gegossene Zinkanode, c = Eisenkathode, d = Kohlenkathode, f = Nickelkathode), VI. Entfernung der Elektroden in cm., VII. Stromstärke (Amp.), VIII. kathodische bzw. anodische Stromdichte, IX. Zellenspannung (Volt), X. Versuchsdauer in Stunden.

Sorszám	XII.		XIII.		XIV.		XV.		XVI. Áram- kihasználás (%)	XVII. 1 g termék előállításá- hoz szüksé- ges energia- mennyiség (wattóra)
	A coulométerben kivált réz mennyisége		A keletkezett cink- hidroxid mennyisége							
	grammokban	egyenértékekben	grammokban	egyenértékekben						
k i f e j e z v e										
1	1·571	0·04943	2·410	0·0485	98·1	0·50				
2	1·407	0·04427	2·137	0·0430	97·1	0·50				
3	1·707	0·05370	2·579	0·0519	96·6	0·33				
4	1·585	0·04987	2·361	0·0475	95·3	0·40				
5	3·246	0·10212	4·995	0·1005	98·4	0·82				
6	2·408	0·07576	3·648	0·0734	96·9	1·22				
7	1·544	0·04858	2·321	0·0467	96·2	0·62				
8	1·639	0·05157	2·535	0·0510	98·9	0·82				
9	1·662	0·05229	2·371	0·0477	91·2	2·95				
10	1·570	0·04939	2·336	0·0470	95·2	1·30				
11	1·557	0·04899	2·401	0·0483	98·6	0·49				
12	1·580	0·04971	2·386	0·0480	96·6	0·50				
13	1·609	0·05062	2·470	0·0497	98·2	0·55				
14	1·604	0·05046	2·351	0·0473	93·7	0·40				
15	1·620	0·05097	2·430	0·0489	95·9	0·56				
16	1·612	0·05072	2·212	0·0445	87·7	0·49				
17	1·625	0·05113	2·440	0·0491	96·0	0·56				
18	1·619	0·05094	2·425	0·0488	95·8	0·56				
19	1·609	0·05062	2·321	0·0467	92·3	0·70				
20	1·583	0·04980	2·356	0·0474	95·2	0·79				
21	1·567	0·04930	2·266	0·0456	92·5	1·11				

XI. Versuchsnummer, XII—XIII. Menge des im Coulometer abgeschiedenen Kupfers in g, bezw. in Aequivalenten, XIV—XV. Menge des gebildeten Zinkhydroxyds in g, bezw. in Aequivalenten, XVI. Stromausbeute in %, XVII. die zur Herstellung von 1 g Zinkhydroxyd nötige Energie in Wattstunden.

Ezután sorra megvizsgáltam az áramsűrűség, az alkalmazott elektrolit-oldat anyagi minőségének, koncentrációjának és hőmérsékletének, valamint az elektródok minőségének és egymástól való távolságának a befolyását úgy az áramkihasználásra, mint az 1 gramm cinkhidroxid előállításához szükséges elektromos energia mennyiségére vonatkozóan. Kapott eredményeimet a következőkben ismertetem:

1. Az áramsűrűség az áramkihasználásra az alábbi — azonos oldatokban végzett — mérések tanúsága szerint, nincs számottevő befolyással:

3. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 0.5 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 0.5 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 96.6 %.
4. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 1 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 1 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 95.3 %.
1. és 2. sz. kísérlet középértéke:
áramsűrűség $D_k = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 2 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 97.6 %.
5. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 4 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 4 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 98.4 %.
6. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 6 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 6 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 96.8 %.
7. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 12 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 2 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 96.1 %.
8. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 12 \text{ Amp./dm}^2$
áramkihasználás: 98.9 %.

Ellenben az 1 gramm cinkhidroxid előállításához szükséges elektromos energia (watt-órák száma), ami gyakorlati szempontból az áramkihasználásnál lényegesen fontosabb, nagymértékben függ az áramsűrűségtől, és azzal — a cellafeszültség változása folytán — együtt nő:

3. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 0.5 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 0.5 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.33 watt-óra/g.
4. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 1 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 1 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.40 watt-óra/g.
1. és 2. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 2 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.50 watt-óra/g.
5. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 4 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 4 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.82 watt-óra/g.
6. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 6 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 6 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 1.22 watt-óra/g.

Azt is megállapítottam, hogy az energiafogyasztásra a katódikus és az anódikus áramsűrűség egyaránt befolyással van, bár a fontosabb szerep az anódikus áramsűrűségnek jut:

7. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 12 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 2 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.62 watt-óra/g.

8. sz. kísérlet: áramsűrűség $D_k = 2 \text{ Amp./dm}^2$, $D_a = 12 \text{ Amp./dm}^2$
energiafogyasztás: 0.82 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát célszerű minél kisebb katódikus, főleg pedig minél kisebb anódikus áramsűrűséggel végezni az elektrolizist.

2. Az *elektrolit-oldat koncentrációja* az áramkihasználást és az energiafogyasztást egyaránt befolyásolja, bár ellenkező értelemben. Az áramkihasználás a koncentráció növekedésével kissé nő:

9. sz. kísérlet: 0.1 norm. NaCl oldat
áramkihasználás: 91.2 %.
10. sz. kísérlet: 0.5 norm. NaCl oldat
áramkihasználás: 95.1 %.
1. és 2. sz. kísérlet középértéke: 2 norm. NaCl oldat
áramkihasználás: 97.6 %.
11. sz. kísérlet: 4 norm. NaCl oldat
áramkihasználás 98.6 %.

Az 1 gramm termék előállításához szükséges watt-órák száma viszont az elektrolit-oldat koncentrációjának a növekedésével csökken és pedig kezdetben aránylag nagy mértékben, nagyobb koncentrációban viszont már csak jelentéktelenül:

9. sz. kísérlet: 0.1 norm. NaCl oldat
energiafogyasztás: 2.95 watt-óra/g.
10. sz. kísérlet: 0.5 norm. NaCl oldat
energiafogyasztás: 1.30 watt-óra/g.
1. és 2. sz. kísérlet: 2 norm. NaCl oldat
energiafogyasztás: 0.50 watt-óra/g.
11. sz. kísérlet: 4 norm. NaCl oldat
energiafogyasztás: 0.49 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát legcélszerűbb 2 norm. körüli — azaz 12—14 %-os — konyhasó-oldatban végezni az elektrolizist.

3. Az *elektródok távolsága* kis mértékben bár, de szintén befolyással van az áramkihasználásra is és a watt-óra fogyasztásra is.

Az elektródok távolságának a növekedésével az áramkihasználás kissé javul, nyilván azért, mert ha az egymással szembe vándorló ionoknak nagyobb út áll rendelkezésre, jobban meg van az alkalom arra, hogy minden egyes cink-ion 2—2 hidroxil-ionnal találkozzva cinkhidroxid-molekulává egyesüljön:

12. sz. kísérlet: az elektródok távolsága 1.5—1.5 cm.
áramkihasználás: 96.6 %.
1. és 2. kísérlet középértéke: az elektródok távolsága 3—3 cm.
áramkihasználás: 97.6 %.
13. sz. kísérlet: az elektródok távolsága 4.5—4.5 cm.
áramkihasználás: 98.2 %.

Itt említtem fel azt a megfigyelésemet, hogy elektrolízis után összes kísérleteimnél az előzőleg dörzsvászonnal alaposan megtisztított

katódlemezeken — természetesen csak nagyon csekélymennyiségű — szürke cink-kiválás volt észlelhető, csak a 4 norm. nátriumklorid-oldatban (11. sz. kísérlet) és annál a kísérletnél nem, amelynél az elektródok egymástól 4·5—4·5 cm távolságra voltak elhelyezve (13. sz. kísérlet). Ez a megfigyelésem kvalitatív is azt bizonyítja, hogy ebben a két kísérletben volt a legjobb az áramkihasználás.

Az elektródok távolságának a növekedésével az 1 gramm termék előállításához igénybe vett energiamennyiség, az elektrolit-oldat elektromos ellenállásának a növekedése folytán, kis mértékben növekszik:

12. sz. kísérlet: az elektródok távolsága 1·5 cm.
energiafogyasztás: 0·50 watt-óra/g.
1. és 2. sz. kísérlet: az elektródok távolsága 3—3 cm.
energiafogyasztás: 0·50 watt-óra/g.
13. sz. kísérlet: az elektródok távolsága 4·5—4·5 cm.
energiafogyasztás: 0·55 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát az elektródokat lehetőleg közel kell egymáshoz helyezni.

4. Az *elektrolit hőmérséklete* szintén befolyással van az eredményre. Magasabb hőmérsékleten az áramkihasználás kedvezőtlenebbé válik, az energiafogyasztás pedig kedvezőbbé:

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: 19 C° közepes hőmérsékleten:
áramkihasználás: 97·6 %
energiafogyasztás: 0·50 watt-óra/g.
14. sz. kísérlet: 49 C° közepes hőmérsékleten:
áramkihasználás: 93·7 %
energiafogyasztás: 0·40 watt-óra/g.

Az energiafogyasztásnak a hőmérséklet emelkedésével együttjáró csökkenése azonban a fenti adatok szerint nem olyan nagy mértékű, hogy a magasabb hőmérsékleten való dolgozás hátrányait megérné. Ezért ipari előállításnál rentábilisabb az elektrolizist közönséges hőmérsékleten végezni.

5. Az *elektródok anyaga* is befolyásolja az áramkihasználást és az energiafogyasztást. Ennek tanulmányozása céljából az általában használt 2 mm-es vastagságú hengerelt cinklemez-anódot megpróbáltam házilig öntött és lassan hűtött cinklemezrel helyettesíteni, a vas-katódot pedig galván-elemekben használatos szénlemezrel, valamint nikkel-lemezrel. Ezek a változtatások azonban az áramkihasználást és az energiafogyasztást inkább hátrányosan befolyásolták, semmint előnyösen:

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: hengerelt cink-anód és vas-katód
áramkihasználás: 97·6 %
energiafogyasztás: 0·50 watt-óra/g.
15. sz. kísérlet: öntött cink-anód és vas-katód
áramkihasználás: 95·9 %
energiafogyasztás: 0·56 watt-óra/g.

16. sz. kísérlet: hengerelt cink-anód és szén-katód
 áramkihasználás: 87·7 %/
 energiafogyasztás: 0·49 watt-óra/g.
17. sz. kísérlet: hengerelt cink-anód és nikkell-katód
 áramkihasználás: 96·0 %/
 energiafogyasztás: 0·56 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát vaslemez-katód és hengerelt cinklemez-anód alkalmazása a legelőnyösebb.

6. Az *elektrolit anyagi minősége* szintén befolyással van az áramkihasználásra és az energiafogyasztásra. Ennek a kérdésnek a tisztázása céljából a nátriumklorid-oldatot megpróbáltam 2 norm. káliumklorid-, 2 norm. nátriumnitrát-, 1 norm. nátriumsulfát- és 0·5 norm. káliumklorát-oldatokkal helyettesíteni, de mind a négy oldatot úgy az áramkihasználás, mint az energiafogyasztás szempontjából az olcsóbb nátriumklorid-oldatnál kevésbé előnyösnek találtam.

A nátriumnitrát-oldatban végzett elektrolizisnél a többi kísérleteimtől eltérő jelenségeket tapasztaltam: először is azt, hogy elektrolizis alatt a katódon hidrogéngáz nem fejlődött, hanem a nitrát redukálódott és elektrolizis után az elektrolit-oldat nagyon gyengén nitrogéndioxidiszagú volt, másodszor pedig azt a gyakorlati szempontból hátrányos jelenséget tapasztaltam, hogy a keletkezett cinkhidroxid-csapadék kis része a vászonzsák belsejében, közvetlenül a cink-anód felületén gyűl össze. Ez pedig nemcsak azért hátrányos, mert itt anód-iszappal szennyeződik, ami által értéktelenné válik, hanem azért is, mert mint szigetelő réteg, növeli a cellafeszültséget.

Kísérleteim eredményei:

1. és 2. sz. kísérlet középértéke: 2 norm. NaCl oldat
 áramkihasználás: 97·6 %/
 energiafogyasztás: 0·50 watt-óra/g.
18. sz. kísérlet: 2 norm. KCl oldat
 áramkihasználás: 95·6 %/
 energiafogyasztás: 0·56 watt-óra/g.
19. sz. kísérlet: 2. norm. NaNO₃ oldat
 áramkihasználás: 92·3 %/
 energiafogyasztás: 0·70 watt-óra/g.
20. sz. kísérlet: 1 norm. Na₂SO₄ oldat
 áramkihasználás: 95·2 %/
 energiafogyasztás: 0·79 watt-óra/g.
21. sz. kísérlet: 0·5 norm. KClO₃ oldat
 áramkihasználás: 92·5 %/
 energiafogyasztás: 1·11 watt-óra/g.

Ipari előállításnál tehát legelőnyösebb az amugyis legolcsóbb konyhasó vizes oldatát használni.

Kísérleteim eredményeit összefoglalva arra a megállapításra jutottam, hogy a cinkhidroxid elektrolitikus ipari előállításánál leg-

előnyösebb az elektrolizist minél kisebb áramsűrűséggel, közönséges hőmérsékleten, 12—14 %-os konyhasó-oldatban végezni egymáshoz lehetőleg közel helyezett hengerelt cinklemez-anód és vaslemez-katód között.

Über die elektrolytische Darstellung von Zinkhydroxyd.

Es werden die günstigsten Bedingungen für die elektrolytische Darstellung des Zinkhydroxydes nach der Lorenzschen Methode (Zeitschr. f. Anorg. Chem. XII. 436.) ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle (S. Seite 108—109.) zusammengefasst. Die Versuche haben also ergeben, dass man die beste Ausbeute in 12—14 %-igen Natriumchlorid — Lösungen bekommt, wenn man mit möglichst kleiner Stromdichte bei Zimmertemperatur zwischen gewalzten Zinkanoden und Eisenkathoden arbeitet, die möglichst nahe aneinander liegen sollen.

K. Mérei.

Kristálykémia.

Náray-Szabó István-tól.

Érk. 1938. VII. 10.

Nemsokára huszonöt éve lesz annak, hogy *W. L. Bragg*¹ az első kristályszerkezetet, a kőso szerkezetét, meghatározta. Érdemesnek látszik ebből az alkalomból a negyedszázados kristályszerkezeti kutatáson alapuló *kristálykémia* eredményeit összefoglalni, annál is inkább, mert ezek az eredmények igen sok esetben vitték előre a modern kémiát, legtöbbszörre olyankor, amidőn a klasszikus módszerek felmondták a szolgálatot. Az anorganikus kémiának és az ásványrendszertannak nem egy ága, pl. a szilikátkémia, a fémek kémiája stb. egyenesen a kristályszerkezeti kutatás segítségével kapta meg mai, egészen új arculatát.

Laue, Friedrich és *Knipping* 1912-ben végzett híres kísérletükkel bebizonyították, hogy a kristályok térrácsokból állanak, amelyek az alapegység (elemi test) meghatározott távolságokban, három dimenzióban való szabályszerű ismétlődéséből keletkeznek. *W. H.* és *W. L. Bragg*, valamint tanítványaiknak és követőiknek kiterjedt kutatásai egyértelműleg azt igazolják, hogy minden kristály atomai vagy ionjai térrácsok pontjaiban foglalnak helyet. A szilárd anyag jellemző megjelenési formája a kristály, de a látszólag alakatlan (amorf) szilárd anyagok is legtöbbször kristályosak, csak egyes kristálykáik nagyon aprók.

A térrácsok szimmetriája megfelel a kristályrendszereknek, ill. ezeken belül a kristályosztályoknak. Azonban a térrács-elmélet azt is kimutatta, hogy a kristályosztályokon belül vannak még alosztályok, ezek a tércsoportok. A 7 kristályrendszernek (szabályos, hatszöges, romboéderes, négyzetes, rombos, monoklin és triklin) 32 kristályosztályában összesen 230 tércsoport van. Minden kristály besorolható valamely tércsoportba; ezt a kristályosztály ismeretével röntgenográfiailag meg lehet határozni.

¹ Proc. Roy. Soc. A 89, 277 és 468 (1913—14).

Ezzel azonban még nem értük el a célunkat, mert a szerkezet teljes ismeretéhez az elemi testben foglalt atomok vagy iónok térbeli helyzetének (koordinátáinak) pontos meghatározása szükséges. Új, még ismeretlen kristályszerkezeti típus meghatározása olyan feladat, mely sohasem nyújt biztos kilátást a sikerre, mert a legegyszerűbb (tehát már régen ismert) típusoktól eltekintve igen sok, egymástól független adatot kell kimérni. Tisztán röntgenográfiai alapon azonban legfeljebb három paraméter határozható meg; nagy segítségünkre van ezenkívül az atom-, ill. iónátmérők felhasználása is. Kétségtelen, hogy a szerkezet meghatározásánál az intuíció jelentős szerepet játszik.

Az eddig ismert szerkezeti típusok összes száma mintegy 350, ezekben több ezer különböző elem, vegyület és ötvözet kristályosodik. Sok típusnak eddig csak egy képviselőjét ismerjük, némelyik azonban igen gyakori. Így kősóráccsal 71, a K_2PtCl_6 rácsával 44 különböző vegyület kristályosodik.

Már az elemek is igen változatos szerkezeteket mutatnak, eddig 20 különböző típusukat ismerjük. A legegyszerűbb, AB általános képletű vegyületeknek 33, az AB_2 vegyületeknek 45, az A_mB_n ($n \geq 3$) vegyületeknek 50 különböző típusa ismeretes.

A kristálykémiaili kutatás eredményeként minden kristályos anyag négy nagy csoport egyikébe sorolható; ezek:

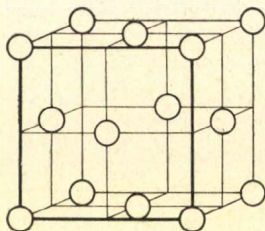
1. Fémes rácsok,
2. Iónrácsok,
3. Atomrácsok,
4. Molekularácsok.

A következőkben egyenként tárgyaljuk ezeknek a csoportoknak a kristálykémiaili kutatás alapján megismert és rendszerezett sajátosságait. Megjegyzendő, hogy az egyes nagy csoportok közt megvannak az átmenetek; ezeknek a tulajdonságai ugyanolyan alapon magyarázhatók.

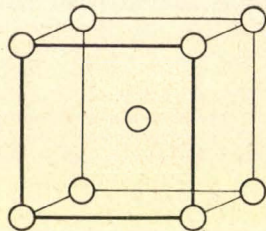
A *fémes rácsokhoz* tartoznak az elemi fémek és ötvözeik. Jellemzi őket a fémfény (igen nagy visszaverő és elnyelő képesség), nyújthatóság, elsőrendű elektromos és ezzel arányos hővezetőképesség. Mindezeket a sajátosságokat úgy magyarázzuk, hogy a rácspontokban helyet foglaló fématomok részben ionizálva vannak, elektronjaik egy része a rácsban szabadon mozoghat. Ezek a szabad elektronok nem tartoznak meghatározott atomokhoz, magasabb hőfokon a fém felületéből ki is léphetnek. Minthogy a kémiai kötés akár iónos, akár homopoláris, elektronok közvetítésével jön létre, amelyek vagy egy meghatározott iónhoz tartoznak, vagy pedig két különböző atomot kötnek össze, ilyen elektronok hiányában nem lehet szó kémiai kötésről. Így tehát a fémek nem alkotnak kémiai értelemben vett vegyületeket.

Ennek következtében az ötvözetekre nem érvényes az állandó súlyviszonyok törvénye. Beszélünk ugyan fémvegyületekről, ezek a vegyületek ki is fejezhetők kémiai képletekkel, azonban összetételük többé-kevésbé széles határok közt mozoghat. Fizikai állandóikkal sem jellemezhetők, mert olvadáspontjuk, fajsúlyuk stb. is változik a különböző összetételnek megfelelően.

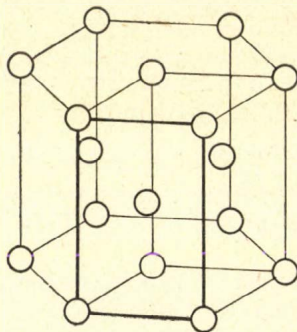
A fémek és ötvözetek jellemzésére legalkalmasabb a kristályszerkezetük. Az elemi fémek közt három rács a leggyakoribb: 1. szabályos lapcentrált rács (1. rajz, a); idetartoznak Cu, Ag, Au, α -Ca, Sr, Al, α -Ce, β -La, β -Tl, Pb, Th, α -Co, γ -Fe, α -Ni, Rh, Pd, Ir, Pt; 2. szabályos tércentrált rács (1. rajz, b); idetartoznak Li, Na, K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, α -Cr, Mo, W, α -Fe, β -Rh és 3. a hatszöges szoros illeszkedésű rács (1. rajz, c); amelyben a Be, Mg, β -Ca, Zn, Cd, Y, β -Ce, α -La, Pr, Nd, Er, α -Tl, Ti, Zr, Hf, Re, Os és Ru kristályosodnak.



a



b



c

Az atomok és ionok jó közelítéssel gömbalakuaknak tekinthetők; ezt elméleti megfontolásokon kívül sok kísérleti adat is bizonyítja, melyekre itt nem térhetünk ki. Nagyon érdekes, hogy a szabályos lapcentrált és a hatszöges szoros illeszkedésű rács egyenlő átmérőjű gömbök legszorosabb térbeli illeszkedését adják; utóbbi csak akkor, ha a tengelyarány $c:a=1.633$, amit sok idetartozó fém erősen megközelít. Viszont a Zn és Mg tengelyaránya már erősen eltér a fentitől. Látható, hogy igen sok fémnél az atomok úgy igyekeznek elhelyezkedni, hogy a teret a lehető legszorosabban töltsék ki; ezzel a törekvéssel találkozunk sok ionrácsnál is. Atom- és molekularácsoknál az összetartó erők más természetűek lévén, ez a törekvés nem érvényesül ilyen általánosan. A szabályos tércentrált rács illeszkedése is elég szoros, továbbá néhány komplikáltabb rácsú átmeneti fémé is (Ga, In, Hg, α -Mn, β -Mn).

Ötvözeteknél azt látjuk, hogy ha egy fém kisebb mennyiségben felold egy másik fémet, akkor a nagyobb mennyiségben jelenlévő fém szerkezete ill. rácsstipusa marad fenn bizonyos határig, csak a rácsállandó (az elemi test éle) módosul kissé. Néha igen tágak ezek a határok; így pl. a szabályos lapcentrált rácsu réz több mint 38 atomszázalék zinket oldhat fel, miközben a rácsállandó 3,605 Å-ről 3,698 Å-re nő. Még nagyobb zinktartalom esetén már új rácsstípus lép fel és pedig 48 atomszázalék Zn körül tércentrált rács, mely összetételét már kevésbé széles határok közt változtathatja. Ha a Zn tartalom tovább nő, 60—70 atomszázalékos ötvözetekben a γ -fázis jelenik meg, melynek összetétele Cu_5Zn_3 , 80 atomszázalék fölött pedig a Zn szerkezetének megfelelő hatszöges szoros illeszkedésű rácsot találunk. Ennek magyarázata az, hogy az egyik fém atomai helyettesíthetik bizonyos határok közt a másik fém atomait, miáltal a százalékos arányok természetesen megváltoznak. — Újabban arra következtetnek, hogy a fémvegyületek rácsstípusát az atomoknak a szabad elektronokhoz való aránya határozza meg, szabad elektronok alatt pedig a vegyértékelektronokat kell érteni. Ilyen elektronvegyületek vagy *Hume-Rothery*-féle vegyületek pl. CuZn , Cu_3Al , Cu_5Sn , amelyek mind szabályos lapcentrált rácsot alkotnak, bennük az elektronok aránya az atomokhoz mindegyiknél 3:2. A fémes rácsokról bővebbet l. Magyar Chemiai Folyóirat 43, 8 (1937).

Az *iónrácsok* pozitív és negatív ionok egymás mellé rendezéséből (koordinációjából) épülnek fel. Az ionok gömbalakuaknak tekinthetők; minden ionnak megvan a maga jellemző töltése és jó közelítéssel állandónak tekinthető átmérője. Az átmérő nagyban függ a töltéstől; az atom külső héját alkotó elektronfelhő a negatív ionoknál lényegesen nagyobb átmérőjű, mint a neutrális atomoknál, a pozitív töltésű ionok, melyek egy vagy több elektront veszítettek, még kisebb átmérőjűek. A fontosabb ionok átmérőit a következők:

Aniónok: F^- , OH^- , O^-	2.66 Å	Kationok: B^{+3} , C^{+4} , N^{+5}	< 0.6 Å
S^{2-}	3.48	Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6}	0.6
Cl^-	3.62	Al^{+3} (tetr.)	0.72
Br^- , SH^-	3.90	Al^{+3} (okt.)	1.04
J^-	4.40	Fe^{+3}	1.34
		Fe^{+2}	1.60
		Mg^{+2}	1.50
		Na^+	1.96
		Ca^{+2}	2.10
		K^+	2.66

Megjegyzendő, hogy az átmérő függ a koordinációtól, t. i. a környezettől is; fenti adatok általában oktaéderes koordinációra vonatkoznak, ha csak külön nincs jelölve, mint az aluminium tetraéderes koordinációja átmérője. Minthogy az elektronfelhő sűrűsége kifelé már lassan esik, érthető, hogy az átmérők nem teljesen állandók, mert nagyobb vonzóerő kiegyenlítheti az érintkező elektronfelhők tasztítását.

Az *iónátmérők* különösen nagy jelentőségűek az izomorfia szempontjából. A kristálykémiai kutatás kétségtelenül bebizonyította, hogy két ion izomorf helyettesíthetőségének főfeltétele az, hogy átmérőik

elég közel álljanak egymáshoz (természetesen csak egyenlő előjelű iónokról lehet szó). Helyettesíthetik tehát egymást F^- és OH^- , Fe^{2+} és Mg^{2+} stb. Azonban nem feltétlenül szükséges, hogy az egymást helyettesítő iónok egyenlő vegyértékűek legyenek, mert helyettesíthetik egymást Si^{+4} és Al^{+3} továbbá Na^+ és Ca^{+2} stb. Ilyenkor azonban a vegyérték-egyensúly megőrzése végett egyidejűleg még egy izomorf-helyettesítés történik, úgy hogy az egymást helyettesítő iónpárok vegyértékeinek összege azonos, pl.



Így érthető meg az a régi ásványtani tapasztalat, hogy az albit $NaAlSi_3O_8$ és az anortit $CaAl_2Si_2O_8$ izomorfok. Ilyen alapon átdolgozva a sokszor reménytelenül komplikáltak látszó ásványelemzési adatokat, számos esetben egyszerű kémiai képleteket lehetett megállapítani.

Az iónrácsok típusát három tényező szabja meg: az alkotó iónok száma, átmérőjük és polarizációs sajátágaik. Utóbbi alatt az iónok egymásra gyakorolt elektrosztatikai eredetű deformáló hatását értjük. Iónrácsoknál is megvan a lehetőleg szoros térkitöltésre irányuló törekvés, amelynek energetikai magyarázata az, hogy az ilyen rácsok potenciális energiája a legkisebb. Minthogy azonban itt nem azonos átmérőjű gömbökkel van dolgunk, számos eset lehetséges. *V. M. Goldschmidt* és munkatársainak kiterjedt vizsgálatai derítették fényt az egyszerű, AB és AB_2 általános képletű vegyületek rács típusainak kialakulására. Igen egyszerű geometriai szerkesztésekkel ki lehet mutatni, hogy ha több egyforma átmérőjű, nagyobb ión vesz körül egy kisebbet, akkor az átmérők aránya szabja meg, hogy mennyire közeledhetnek egymáshoz. Így három nagyobb, D átmérőjű ión érintkezve egyenlőoldalu háromszöget alkot; ha a kisebb d átmérőjű iónra nézve érvényes az, hogy $d = 0,15 D$, akkor közéje fér a nagyobb iónoknak, anélkül, hogy azoknak egymástól el kellene távolodni. Négy ión tetraéderesen vagy négyzetalakban foghat közre egy kisebb iónt, az első esetben az átmérők arányának 0,22, a második esetben 0,41 alatt kell lenni és így tovább. Az egyszerű rács típusoknál ezek a szabályok nagyjából érvényesek is; a ma még nem teljesen ismert polarizáló hatások módosíthatják őket.

Az AB összetételű vegyületek fő típusai a következők:

a) Kősórács (2. rajz, a), melyben minden A iónt oktaéderesen vesz körül 6 B ión és ugyancsak minden B iónt 6 A ión (átmérők aránya 0,41). Tipikus iónrács, így az alkálihalogenidok, alkáli földfém-oxidok, szulfidok stb. rácsa. Nagy átmérőjű aniónok, pl. S^{2-} bizonyos esetekben igen erősen polarizálódnak (pl. ha a kation nem stabil, nemesgázhoz hasonló külső héju), ezért pl. a PbS (galenit) fémfényű és félvezető.

b) CsCl-rács (2. rajz, b). Szabályos tércentrált. Minden A iónt 8 B ión vesz körül (átmérők aránya 0,73); ugyancsak tipikus iónrács, melyben főleg halogenidok kristályosodnak, de előfordul fémvegyületek közt is.

Az AB_2 összetételű iónrácsok fő típusai:

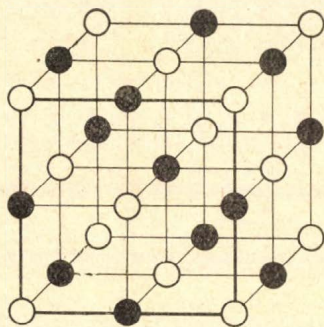
c) Fluoritrács CaF_2 szabályos lapcentrált (2. rajz, c), melyben minden A iónt nyolc B ión vesz körül kockaalakban, a B iónokat

pedig négy A ión tetraéderesen. Lehetséges az is, hogy B a kation és A az anion (antifluoritrács). Számos fluorid, oxid, szulfid stb. rácsa.

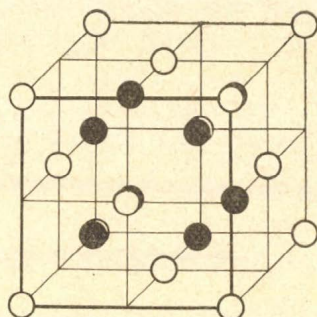
d) Rutilrács TiO_2 (2. rajz, d) négyzetes; az A iónt oktaéderesen veszi körül hat B ión, a B iónt pedig három, azonos távolságu A ión. Különböző oxidok és fluoridok rácsa.

Az AB_3 összetételű vegyületeknek eddig 17 különböző rácstípusát ismerjük, amelyek mind csak egy-egy vegyületre szorítkoznak. Gyakoribbak ezeknél az A_2O_3 összetételű oxidok rácasai és pedig

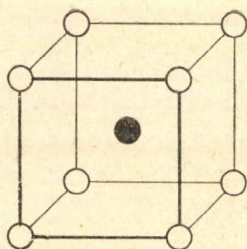
e) Korundrács Al_2O_3 ; ebben a nagy oxigénionok közel hatszöges szoros illeszkedésben vannak, amelyek hézagaiban foglalnak helyet



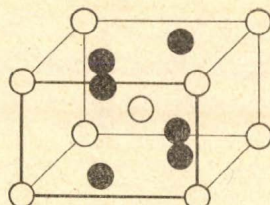
a



c



b



d

a kationok (6 oxigén közt). Ez az Al , Fe , Cr , Ti , V , Ga , Rh trioxidjainak rácsa.

f) Lantánoxidrács, La_2O_3 , erősen torzított, szoros illeszkedésű rács, melyben a La , Ce , Pr , Nd trioxidjai kristályosodnak; végül

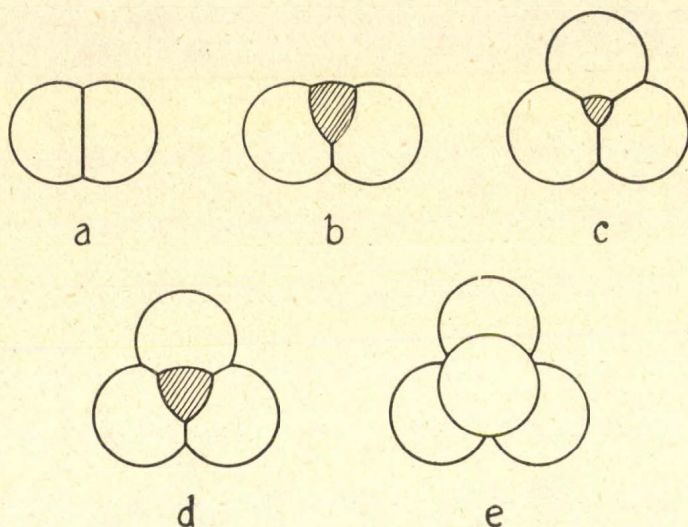
g) Bixbyitrács Mn_2O_3 , a fluoritráccsal rokon. Ez a Sc , Mn és az f) alatt felsoroltakon kívül az összes ritka fémek trioxidjainak rácsa.

Három és még több különböző iónt tartalmazó vegyületeknél a változatosság érthető módon még inkább megnövekszik. Vannak olyan vegyületek, amelyekben határozott gyököket nem lehet kimutatni, pl. diaspor AlOOH , perowskit CaTiO_3 stb. Nagyobb számban találunk azonban BX , BX_2 , BX_3 , BX_4 , BX_6 stb. összetételű gyökö-

ket tartalmazó szerkezeteket. A rendelkezésre álló keretek közt nem lehet teljes képet adnunk ezekről; kiemelhetjük azonban legfontosabb vonásukat, a bennük található gyökök térbeli szerkezetét. — Az összetett kationok közül csak az NH_4 érdemel említést; ez teljesen gömbszimmetriájú, átmérője a káliummal közel azonos.

Nagyon érdekes és fontos eredményekre vezetett az összetett aniónok röntgenográfiai vizsgálata, amelynek útján számos, egyéb eszközökkel megközelíthetetlen kémiai kérdés oldódott meg.

Amint fentebb láttuk, valamely ion koordinációját az átmérők viszonya szabja meg. Két ionból álló összetett ion természetesen egyes gyököt alkot, pl. a peroxidok O_2 gyöke (3. rajz, a; $\text{O}=\text{O}$ itt csak 1.23 \AA),* három ion összetevődésénél azonban már két eset lehetséges: egyes vagy V-alaku gyök. Egyes pl. a HF_2 , JCl_2 ,



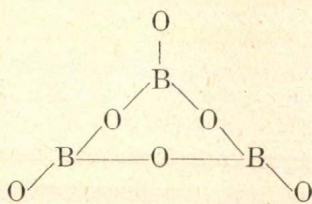
N_3 , SCN stb., viszont V-alakúak NO_2 (3. rajz, b), ClO_2 . — A BX_3 összetételű gyököknél sík háromszöget találunk, ha a központi B ion átmérője $d \leq 0.15 D$, ahol D az X ion átmérője. Ilyen nagy töltésű és kis átmérőjű ionok B^{+3} , C^{+4} , N^{+5} , minek következtében a BO_3 , CO_3 , NO_3 (3. rajz, c) ionjainak központjai mind egy síkban vannak. Ha azonban a központi ion átmérője nagyobb, akkor az oxigénionok síkjából kiemelkedik és tompa piramis áll elő; ilyenek SO_3 (3. rajz, d), ClO_3 stb. Négyes koordinációnál szintén két eset van; a központi B ion körül négy X ion vagy négyzetesen rendeződhet el, mint PtCl_4 , AuBr_4 , PdCl_4 és JCl_4 gyököknél, vagy pedig szabályos tetraéder alakjában. Igen változatosak a BF_4 és BO_4 összetételű tetraéderek (3. rajz, e), így BF_4 , SiO_4 , PO_4 , SO_4 , ClO_4 , GeO_4 , AsO_4 , SeO_4 , VO_4 , CrO_4 , MnO_4 , TeO_4 , MoO_4 , WO_4 , JO_4 , ReO_4 . Érdekes, hogy BX_5 és BX_7 összetételű gyökök nem ismeretesek, még olyan esetben sem,

* A két atom közt valószínűleg egy homopoláris kötés van, de az O_2 kifelé kétvegyértékű anión.

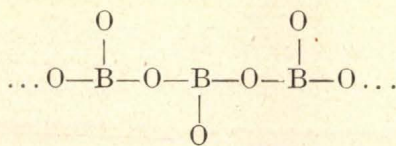
amikor a kémiai képlet erre utalna, pl. az Al_2SiO_5 három módosul-tának egyike sem tartalmaz SiO_5 gyököt, hanem mindegyikben SiO_4 tetraéderek vannak jelen. Gyakoriak — megfelelő geometriai viszonyok teljesülésénél — a BX_6 összetételű oktaéderes gyökök; ilyenek a PtCl_6 , PtBr_6 , GeF_6 , SiF_6 , AlF_6 , TiCl_6 , ZrCl_6 , SnCl_6 , $\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\text{Al}(\text{OH})_6$, SeCl_6 , TeCl_6 , SeBr_6 , VF_6 , CrF_6 .

A komplikáltabb anionokban két vagy több központi B kation van. Ezeknek a szerkezetét is sikerült messzemenőleg felderíteni. Különösen érdekesek a legnagyobb változatosságot mutató szilikát-anionok, melyeket *W. L. Bragg* és manchesteri iskolája vizsgáltak nagy eredménnyel, továbbá a *Zachariassen* és munkatársainak kutatásaiból megismert bórsav- és kénsavgyökök. A foszforsavak gyökei közül is többet sikerült már kikutatni.

Mindezekben a gyökökben a hármas és a négyes koordináció szerepel, melyek a borátoknál egymás mellett is felléphetnek, miáltal igen sajátos gyökök keletkeznek. A hármas koordinációjú BO_3 gyökök egymással egyesülhetnek oly módon, hogy két háromszög egy oxigénje közös. Így keletkeznek metaborátok zárt gyökökkel, mint B_3O_6 (I), vagy pedig végtelen hosszú láncok pl. a kalciummetaborátban $(\text{BO}_2)_n$ (II)

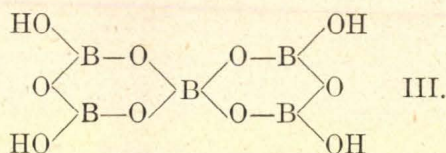


I.



II.

Egy központi BO_4 tetraéderhez kapcsolódó BO_3 háromszögekből keletkezik a sajátos $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ gyök (III)

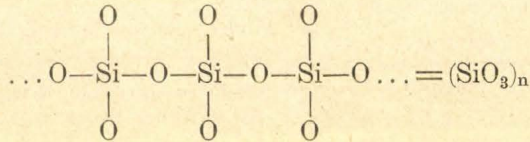


III.

A kénsavaknál még az is komplikálja a helyzetet, hogy a kén-atomok egymással homopoláris kötések képezhetnek. Így keletkez-nek két SO_3^{-2} gyök kénionjainak összekapcsolódásával az $\text{S}_2\text{O}_6^{-2}$ dithionátgyök, még egy kén közbeiktatásával az $\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3^{-2}$ trithionátgyök. Két SO_4 tetraéder egyik oxigénje közös lehet; ekkor $\text{S}_2\text{O}_7^{-2}$ pirozulfátgyök áll elő; ha pedig a két SO_4 tetraéder egy-egy oxigénje közel jutva egymáshoz, homopoláris kötéssel kapcsoló-dik, akkor $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ perszulfátgyök áll elő.

Egészen újjáalakította a kristályszerkezeti kutatás a régebben tisztára spekulatív elméletekre szorítókozó szilikátkémiát, melyről csak azóta beszélhetünk exakt értelemben, mióta *W. L. Bragg* és tanítványai számos szilikát szerkezetének meghatározása útján megalkották

a szilikátok új rendszerét. — A szilikátok szerkezetének alapja mindig a tetraéderez SiO_4 gyök, amelynek igen nagy mértékben van meg az a sajátága, hogy más SiO_4 tetraéderekkel közös oxigén útján egyesülhet. Az egyszerű SiO_4 gyök megtalálható az ortoszilikátokban, Si_2O_7 a diszilikátokban (pl. thortveitit, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Három tetraéder gyűrűalakban kapcsolódva található a benitoitban $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ gyökében, hatos gyűrű pedig a berill $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ szerkezetének alapja. Régebben mindkettőben SiO_3 metaszilikátgyököket tételeztek fel, holott ilyen mindaddig nem ismeretes. Bruttó összetételük alapján metaszilikátok az olyan vegyületek is, amelyekben a SiO_4 tetraéderek egyesülése egy irányban végtelen sokszor megismétlődik, miáltal a láncalaku



bruttó összetételű gyök van jelen; ilyenek az ásványtanban fontos szerepet játszó piroxének. Két ilyen lánc oldalsó oxigénjeinek közvetítésével kettős, $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ összetételű láncot képez, amely az ugyancsak elterjedt amfibolok szerkezetének alapja. A piroxének és az amfibolok nagy tömegekben fordulnak elő, mint kőzetalkotó ásványok. Mechanikai szilárdságuk a láncok hosszában sokkal nagyobb, mint erre merőleges irányban; ezért hasadásuknál finom rostok keletkezhetnek, miáltal azbeszt jön létre.

Végtelen sok lánc vízszintes irányban való egyesülése $(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n$ bruttó összetételű rétegeket (síkokat) hoz létre. Ezek megtalálhatók a csillámokban, chloritokban és az agyagos ásványokban. Az egyes síkokat kisebb erők tartják össze, mint aminők a síkokon belül működnek; így a síkok könnyen elválnak egymástól, amit a csillám meglepően tökéletes hasadása mutat a legszembeszökőbben.

Végül oly módon is egyesülhetnek egymással SiO_4 tetraéderek, hogy minden oxigénjük közös egy másik SiO_4 tetraéder oxigénjével. Így térbeli Si—O-hálózat keletkezik, amelynek különböző geometriai lehetőségei megtalálhatók a SiO_2 polimorf módosulataiban: kvarc, tridimit, cristobalit. A szilíciumot részben helyettesítheti aluminium a tetraéderek központjában, így fennmaradnak még szabad vegyértékek, amelyek különböző kationok lekötésére szolgálhatnak. Ilyen rácsokat találunk a földpátokban (pl. ortoklász, KAlSi_3O_8), továbbá a zeolitokban (pl. analcit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Az iónrácsokat összetartó elektrosztatikus erők az ionok nagy specifikus töltése és kis távolsága miatt igen nagyok. Ezért nagy energiámenyiség kell ahhoz, hogy az ionokat egymástól teljesen elválasszuk, tehát az ionvegyületek párolgási hője nagy. Rendszerint nagy az oldási hő is, ezt azonban az egyidejűleg fellépő szolvatációs hő befolyásolja.

A harmadik nagy csoportba tartoznak az *atomrácsok*. Ezeknek összetartó erői nem elektrosztatikus természetűek, hanem a hullámmechanikában szereplő kicserélődési erők. Ilyen erők idézik elő az

atomok u. n. homopoláris kötését, amelyet szemléletesen úgy foghatunk fel, hogy két atom körül ezeknek egy-egy elektronja közös pályára lép és mindkét, egymáshoz közel jutott atom körül kering. Nevezik az ilyen kötést elektronpár-kötésnek is; természetesen a két elektron együttvéve csak egy kötésnek felel meg. Többszörös kötésnél több elektronpár szerepel. Atomrácsoknál az összetartó erőknek határozott iránya van, ném úgy, mint az iónrácsoknál. — Minthogy a tipikus iónrácsookban szabad elektronok nincsenek, ezek szigetelők. Vannak azonban átmenetek a fémes rácsokhoz, amelyeknél gyenge vezetőképeség lép fel.

Atomrácscsal kristályosodik az elemek közül a gyémánt és a vele azonos szerkezetű Si, Ge és a szürke ón. A gyémánt-rács két, egymásbatolt lapcentrált rácsból áll, amelynek az a sajátja, hogy benne minden atomot négy hasonló atom vesz körül oly módon, mint a tetraéder központját a tetraéder csúcsai; gyémántban a C—C távolság 1,54 Å. A stereokémiának *Pasteur* nyomán *Le Bel* és *Van't Hoff* által kidolgozott elméletét a kristálykémiaili kutatás tehát szépen igazolja.

A szén másik módosulatának, a grafitnak a szerkezete atomrétegekből épül fel. Az egyes rétegekben a szénatomok szabályos hatszöges rácsot alkotnak, melyben két szénatom távolsága 1,42 Å. Viszont a rétegek párhuzamosan helyezkednek el egymástól 3,40 Å távolságban; ennek következtében a rétegek közt a vonzás sokkal csekélyebb, mint az egyes rétegeken belül és a rétegek könnyen szétválhatnak — a grafit tökéletes hasadása jól ismeretes. Minthogy a grafitnak jelentékeny elektromos vezetőképesége van és a fényt is erősen abszorbeálja, fel kell tennünk, hogy szabad elektronokat is tartalmaz, de kisebb mennyiségben, mint a fémek.

Az AB összetételű atomrácsok egyik igen gyakori típusa a szfaleritrács, mely levezethető a gyémánt szerkezetéből, ha abban az atomok felét egyik, felét másik fajta atommal helyettesítjük. Ezek a vegyületek szigetelők, tiszta állapotban átlátszók. Idetartoznak pl. BeS, AlP, ZnS, CuCl. Ugyancsak tetraédes elrendeződésű a hatszöges rendszerbe tartozó wurtzit rács, melyet a ZnS hatszöges módosulatáról neveznek így; példái ZnO, AlN, CdSe stb.

Gyakori az AB₂ összetételű atomvegyületek közt a piritrács, melyet legegyszerűbben úgy írhatunk le, hogy benn a fématom és S₂, Se₂, Te₂, As₂, P₂ vagy Sb₂ összetételű kettős gyökök a kősó-rácsához hasonlóan helyezkednek el. Ilyenek FeS₂, OsSe₂, PtAs₂ stb. Fémfényűek, gyenge fémes vezetőképeséget mutatnak. — A sokféle, komplikált szulfid-ásvány többnyire tetraédes, szfalerithez hasonló szerkezetű.

A sajátjaos nikkelarzenidrács NiAs hatszöges; a fémekhez közeledő sajátjai vannak. A nikkelatomokat hat As veszi körül, ezenkívül nagyon közel van még két Ni atom. Fémes nikkelen az atomok távolsága 2,49 Å, NiAs-ben 2,52 Å, azt mondhatjuk tehát, hogy a fématomok érintkeznek. Ily módon megérthető, hogy gyenge fémes vezetőképeség van jelen és a rács fémfényű. Még különösebb az, hogy az összetétel meglehetősen széles határok közt változhat, akárcsak az ötvözeteknél. Kimutatták, hogy FeS-ben a kén viszony-

lagos túlsúlya onnan származik, hogy a fématomok pozícióinak egy része üresen marad, 50 atom % helyett 55 atom %-ig emelkedhet a kéntartalom. Ilyen szerkezettel kristályosodnak a vas- és platina-csoport fémeknek S, Se, Te, As és Sb-vel alkotott AB összetételű vegyületei.

Teljesen más jellegűek a *molekularácsok*, amelyek jól felismerhető, különálló molekulák egymásmellé sorakozásából keletkeznek. Az egyes molekulák atomait erős homopoláris kötések tartják össze, a molekulák közt már sokkal gyengébb erők működnek. Ezek onnan erednek, hogy a molekulákban foglalt töltések egymásra polarizáló erőt gyakorolnak, miáltal a molekulák dipólusokká válnak, melyek közt a távolság negyedik hatványával fordítva arányos vonzóerők lépnek fel. Az ilyen erő természetesen csak a legközelebbi szomszédokra hat észrevehetően; hasonló, u. n. *Van der Waals*-féle erők működnek a gázmolekulák közt is. Hogy ezek az erők csekélyek, azt a molekularácsok sajátosságai igazolják: az idetartozó anyagok puhák, könnyen megolvaszthatók és elpárologtathatók.

A molekularácsok közt kevés olyan típus van, amelyben több különböző anyag kristályosodik, így a változatosság igen nagy. Az elemek közül ideszámíthatók a nemesgázok, amelyek egyatomos molekulákból állanak és szilárd állapotban szabályos lapcentrált ráccsal kristályosodnak. Ugyancsak molekularácsokat képeznek a jód, bróm és klór is, melyek kétatomos molekulákból épülnek fel, a kén pedig gyűrűs S_8 molekulákból áll.

Az anorganikus vegyületek közt ritkábbak a molekularácsok; tetraéderes molekulákat találunk a SnJ_4 és a periodusos rendszer IV. oszlopába tartozó elemek tetrahalogenidjeinek rácsában. Az arzéntrioxid As_4O_6 összetételű molekulákat alkot; ezeknek oxigénjei oktaédert képeznek, váltakozó lapjain egy-egy arzénatommal.

Vizsont az organikus vegyületek közt csakis molekularácsokat találunk. Nagyon érdekes az, hogy a szerves molekulákban megtaláljuk a szén két kristályformájának részleteit. Alifás vegyületekben a szomszédos szénatomok egymástól 1.54 \AA távolságra vannak és a szomszédokat összekötő vonalak szöge $109^\circ 28'$, tehát azonos a stereokémiának elméleti úton megállapított vegyérték-szögével. Egész általánosan azt tapasztalták, hogy a stereokémiai képletek megfelelnek a tényleges molekulaszervezetnek, bár a kristályszerkezet alapján természetesen sokkal részletesebb és szabatosabb adatokat kapunk.

Hosszú szénláncu paraffinokon és származékaikon végzett vizsgálatok kétségtelenül igazolják, hogy ezek a szénláncok zezugosak, az atomtávolság és az összekötő vonalak szöge a fent megadottal egyenlő. Ezek a molekulák azután párhuzamosan egymás mellé sorakozva építik fel a rácsot. A megfelelő alkoholok, aldehidek, ketonok és savak ugyanezeket a láncokat tartalmazzák az OH, CO vagy COOH csoportok behelyettesítésével.

Sir William Bragg londoni laboratóriumában, a Royal Institutionban végezték az organikus kristályok kutatásának legnagyobb részét. Így pl. *A. Müller* meghatározta a $C_{29}H_{60}$ egyes kristályán a szerkezetet; a lánc zezugos, hosszúsága 35.6 \AA ; a hidrogénatomok

helyét szóróképességük csekélysége miatt mai eszközeinkkel meghatározni nem tudjuk.

Az organikus molekulák igen állandók, ha csak durva hatások nem érik őket. Helyettesítésnél a molekula törzse nem változtatja meg az alakját, így pl. ha a molekula végéhez egy OH gyök kapcsolódik, vagyis alkohol áll elő, ez a molekula többi részét nem befolyásolja.

Nagyobb terjedelmű kísérleti anyag áll rendelkezésre az aromás szénhidrogének és származékaiknak szerkezetéről. Mindebből az látható, hogy a benzolgyűrű ill. az összetett benzolgyűrűk alak és nagyság tekintetében teljesen azonosak a grafitban megtalálható C_6 ill. többszörös gyűrűkkel. Pontosan ismeretes pl. a hexametilbenzol $C_6(CH_3)_6$, az antracén $C_{14}H_{10}$ stb. szerkezete; mindezek teljesen megegyeznek a kémiai úton megállapított szerkezetekkel. — A rácsszerkezet alapján magyarázható az, hogy grafit erős oxidációjánál melléksav $C_6(COOH)_6$ keletkezik, amely ugyancsak a grafit határozott C_6 gyűrűjét tartalmazza.

Érdekes az is, hogy a különböző vegyértékű kötéseknek különböző távolságok felelnek meg, pl. a következő esetekben:

C—C alifás kötés	1.55 Å	C—N egyes kötés	1.35 Å
C—C aromás „	1.42	C≡N hármas „	1.16
C=C kettős „	1.34	C—O egyszerű „	1.49
C≡C hármas „	1.22	C=O kettős „	1.25

Sok esetben sikerrel vizsgáltak nagyon bonyolult szerkezeteket is és lehetséges volt a különböző kémiai képletek közt dönteni a kristályszerkezet alapján.

Polimer organikus anyagok, mint cellulóze, keményítő, kaucsuk stb. ugyancsak számos kutatás tárgyát képezték, mert ezek is adnak rost-, ill. *Debye*-diagrammot. Bizonyos eredmények ezen a téren is vannak, azonban egyes kristályok hiánya miatt ezek több pontban még vitásak. Annyi igen valószínűnek látszik, hogy ezekben a polimer vegyületekben hosszú láncokkal van dolgunk, melyek egy elem sokszoros ismétlődéséből keletkeznek, pl. a paraformaldehidnél $\dots CH_2-O-CH_2-O-CH_2 \dots$ stb. Még ha a végcsoport más is, csekély relatív jelentősége miatt nem mutatható ki biztosan és a diagramm kis elemi cellának felel meg, mely azonban természetesen csak pseudocella. Az egyes láncok valószínűleg nem is azonos hosszúságúak, amint ezt paraformaldehidnél frakcionált kristályosítással ki is lehetett mutatni.

— Amint a vázlatos ismertetés mutatja, a kristálykémia mindig növekedő jelentőséggel szerepel a kémiai kutatásban és azt teljesen szabatos fizikai alapra igyekszik hozni.

Gázreakciók kinetikai vizsgálata.

Szabó Zoltán-tól.

Érk. 1937. XI. 18.

Tartalmi áttekintés:

1. Bevezetés. Klasszikus gázreakciókinetika. — 2. Bevezetés a láncreakció-elméletbe. — 3. Sebesség a láncreakció-elméletben. Kezdeti góccok. — 4. Az el nem ágazó láncok elmélete. A fal hatása. — 5. Az elágazó láncok elmélete. A nyomáshatárok elmélete. — 6. A reakciólánc kifejlődése az időben. A sebesség egyenlete. — 7. A láncreakciók hőmérsékleti koefficiense. — 8. Az explóziók kinetikája. — 9. A klórdurranógáz reakciójának vizsgálata. — 10. Visszapillantás. — 11. Kísérleti rész.

1. Bevezetés. Klasszikus gázreakciókinetika.

A gázreakciók úgy elméleti, mint gyakorlati szempontból a kémiai változások egyik legfontosabb csoportját alkotják. Elméleti fontosságuk abban nyilvánul, hogy a kiindulási anyagok, a végtermékek és természetesen a kémiai folyamat alatt keletkező közti termékek a maguk eredeti mivoltában tanulmányozhatók, olyan zavaró körülmények, mint pl. az oldatban lefolyó reakcióknál az oldószer jelenléte, nem játszanak szerepet. Itt tehát maga a változás, az átalakulás, a legtisztábban tanulmányozható és remény lehet arra, hogy a fejlődés további folyamán az itt megállapított törvényszerűségek a bonyolultabb esetekre is kiterjeszthetők lesznek.

Másrészről a gázreakciók gyakorlati fontossága abban áll, hogy a kémiai ipar igen sok esetben dolgozik velük. Régebben az ipar csak tapasztalati úton jutott el azokhoz az előírásokhoz, melyek a kívánt termék gyors és gazdaságos előállítását lehetővé tették. Könnyű belátni, hogy az ipari folyamatok elméleti vizsgálata, a reakciók egyes lépcsőinek tisztázása, valamint a kísérleti körülmények hatásainak kiderítése által az egész folyamat olyan megalapozást nyer, melyben az üzem nemcsak gazdaságosabbá tehető, hanem a gyártás új irányokba is elindulhat.

A gázreakciók tanulmányozásánál első feladat a reakciók osztályozása reakciókinetikai szempontból. Miután azok a kinetikai törvények, melyek alapján az osztályozás történhetik, általánosan ismertek, itt csak rövid összefoglalását adjuk a problémának. Legáltalánosabb felosztás történhetik aszerint, hogy a reakció csak magában a gáztérben megy végbe, vagy pedig a gáztéren kívül egy másik fázis is szerepet játszik. Az előbbi esetben homogén, az utóbbinál heterogén reakcióval van dolgunk. A heterogén rendszerek kinetikájának egyik igen érdekes és fontos esete a heterogén katalízis, melynek leggyakoribb megnyilvánulása a reakcióteret körülvevő fal hatása a reakció sebességére stb.

A homogén gázreakciók további osztályozása az elemi reakciókban résztvevő molekulák száma szerint lehet első, másod és harmadrendű reakció. A reakciók rendszámát azon az alapon lehet megállapítani, hogy a legkülönbözőbb nyomások mellett mért sebességi állandók tényleg állandók maradnak.

A rendszám meghatározása azonban nem mindig lehetséges, illetőleg nem történhet a fent említett egész számokkal. És elmondhatjuk, hogy ez a gyakoribb eset. A magyarázat abban áll, hogy az illető reakció nem egy elemi folyamatban zajlik le, hanem két, három sőt még több reakció következik egymásután. A reakciókinetika azon klasszikus törvénye, hogy a különböző részreakciók egymásutánja által lejátszódó folyamatoknál mindig az a reakció lesz a sebességhatározó, mely a leglassabban folyik le és amely tehát a reakció rendjét is meghatározza, ma már szigorúan nem érvényes, mert a reakció sebességét, mint azt később látni fogjuk, az összes részreakciók sebességének egy különös összege szolgáltatja.

Lényegesen elősegítette a reakciók kinetikájának tanulmányozását a reakciósebesség hőmérséklettől való függésének vizsgálata. Már *Arrhenius* azt találta, hogy a sebességi állandó és a hőmérséklet között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{q}{RT^2} \quad \text{illetve} \quad \ln k = -\frac{q}{RT} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

ahol q az általa bevezetett aktiválási energia. Ez az az energiamennyiség, mellyel a gáz molekuláinak egy része a közepes energiatartalom felett rendelkezik és amely képessé teszi ezeket a reakcióba való belépésre. Ezen energetikailag kiűntetett, aktivált molekulák elosztását *Maxwell* törvénye szabályozza.

A kinetikus gázelmélet segítségével tovább is mehetünk. Ugyanis a fenti egyenlet elméletileg is levezethető a következőképpen:

Vegyünk alapul egy bimolekulás reakciót. Kémiai változás csak akkor jöhet létre, ha a két reagáló molekula egymással találkozik. Kérdés, hogy ez az időegység alatt hányszor következik be. Ha σ a molekula átmérője és u a közepes sebessége, akkor 1 mp alatt a tér $\sigma^2 \pi u$ nagyságú részét futja be, amely egy cikk-cakkban tört cső által elfoglalt tér alakját mutatja. A cső belvilága a molekula keresztmetszete $\sigma^2 \pi$. Tegyük fel az egyszerűség kedvéért, hogy a molekulák a gázt körülvevő kockaalaku edény falára merőlegesen ütköznek és verődnek vissza. Ebben az esetben két szembetalálkozó molekula egymáshoz való relatív sebessége $2u$. Továbbá tegyük fel még azt is, miáltal az összeütközések száma kiszámítható lesz, hogy az összes molekulák, kivéve egyet, amelynek a mozgását követjük, legyenek ponszerűek és legyenek nyugalomban. Ekkor a mozgó molekulának tulajdonképpen a fenti $2u$ relatív sebességet tulajdonítjuk. Ugyanezzel a sebességgel ütközik tehát a mozgó molekulánk a feltevésünk szerint nyugalomban lévő többi molekulával, mint a valóságban mozgó molekula a vele szembe repülő más molekulába. Ha az $1 \text{ köbcentiméterben}$ levő molekulák száma n , akkor a fenti, de már $2u$ relatív sebességre számított csőalakú térben $2\pi\sigma^2 nu$ molekula foglal helyet, amelyekbe a mozgó molekula bele is ütközik.

Ez adja meg tehát az egy molekula által végzett ütközések számát. Az összes molekulák egy 1 mp alatt 1 cm^3 -ben $2\pi\sigma^2 un^2$ -szor találkoznak egymással. Miután minden ütközésben két molekula vesz részt, az összes ütközések számát kapjuk, ha találkozó molekulák

számát kettővel elosztjuk. Tehát az 1 cm³-ben lévő molekulák között 1 mp alatt $\pi\sigma^2un^2$ ütközés történik.

A fentiekben az ütközések számának kiszámítására egy elemi levezetést mutattunk be. A szigorú elmélet ugyanerre az eredményre vezetett, mely a fentitől csak a $\sqrt{2}$ faktorban különbözik, tehát az ütközések száma

$$z = \sqrt{2} \sigma^2 \pi n^2 u \dots \dots \dots 2.$$

Az ütközések száma igen nagy. A 2. egyenlet számértéke különböző gázoknál 10^{28} — 10^{29} nagyságrend szerint ingadozik.

Természetesen, mint fentebb említettük, nem vezet minden ütközés reakcióhoz, csak azon molekulák ütközése, melyek a közepesnél nagyobb energiataralommal rendelkeznek. A 2. egyenletből kiszámítható az az anyagmennyiség, mely akkor reagálna, ha minden ütközés hatásos lenne. Viszont kísérletileg meghatározható az az anyagmennyiség, amely tényleg részt vesz a reakcióban. A kettő hányadosa adja a hatásos ütközések számát.

A hatásos ütközések száma azonban még más úton is kiszámítható. Ugyanis a kísérletileg meghatározható aktiválási hő képviseli azt az energiamennyiséget, amely a *Maxwell* szerinti eloszlást szabályozza, azaz megadja azon molekulák számát, melyek a reakcióhoz szükséges energiafelesleggel bírnak. Ha q az aktiválási hő, akkor az összes molekulák $e^{-q/kT}$ része van aktivált állapotban. Ezen értékkel, hogy a fenti ütközési hányadossal egyezzen.

A kísérletek az esetek nagy számában a fenti számításokat igazolták, tehát az átalakult anyag mennyiségéből számított ütközési hatások jól egyeztek az aktiválási energiából számított ütközési hatásokkal.

De ez az egyezés mégsem volt általános. Ugyanis található olyan esetek, amikor még egy további feltételnek is kell teljesülnie ahhoz, hogy a reakció bekövetkezzék. Ugyanis a már aktivált molekulák is nem akárhogy, hanem felületüknek csak bizonyos részén kell hogy ütközzenek, hogy egymással reakcióba lépjenek. Az a körülmény, hogy a molekulák ilyen érzékeny felületekkel rendelkeznek, bizonyos térbeli gátlást jelent a reakció bekövetkezésével szemben. Ez azt jelenti, hogy a hatásos ütközések számát még egy $s \leq 1$ számmal kell szoroznunk, hogy a reakció sebességét megkapjuk.

2. Bevezetés a láncreakció-elméletbe.

Említettük, hogy a reakciók legnagyobb részénél a sebesség és a koncentráció közötti összefüggés nem írható le az egyszerű kinetikai törvényekkel. Természetesen régi törekvése volt a fizikokémikusoknak ezen rendellenességek okának kiderítése és sok esetben sikerült is az egyszerű törvénytől való eltérést értelmezni. A rendellenesség okai ezekben az esetekben legtöbbszörre egy másik, úgynevezett másodlagos reakció volt, mely az első mellett ment végbe és ezáltal a koncentráció-sebesség közötti egyszerű egyenlet alkalmazását lehetetlenné tette. Ezen az úton sokszor egészen bonyolult reakciók lefolyását lehetett tisztázni. A rendellenes reakció-sebesség

gek egy másik oka a végtermék által okozott autokatalízis is lehet, valamint magának a reakcióteret körülvevő falka hatása.

Mindezek a törekvések azonban nem vezettek a probléma általános megoldásához. Esetről-esetre kellett, amennyiben lehetséges volt, a zavaró körülmények okait kideríteni és ezen az alapon felépült értelmezések nem voltak egy általános törvénybe összefoglalhatók. A probléma megoldásához az irányt a fotokémiai vizsgálatok adták meg.

Ismeretes az *Einstein*-féle fotokémiai ekvivalencia törvénye. Eszerint minden elnyelt fénykvantum, foton, csak egy elemi reakció véghezvitelére képes. Tehát az átalakult anyag molekuláinak száma kell, hogy az elnyelt kvantumok számával megegyezzenek.

Bodenstein vette újjól vizsgálat alá a fotokémia klasszikus reakciójának, a klórdurranógáz átalakulását sósavvá a fény hatására. Ő mérte az elnyelt fény mennyiségét és a keletkezett sósav mennyiségét és azt a meglepő eredményt kapta, hogy a fotokémiai ekvivalencia törvénye ebben az esetben távolról sem érvényes, mert egy elnyelt fénykvantumra kb. 10.000—100.000 sósav-molekula keletkezett. Miután az *Einstein*-féle törvény úgy elméletileg, mint kísérletileg megerősítést nyert, nyilvánvaló volt, hogy az eltérés oka a klórdurranógáz reakciójának sajátosságában keresendő.

A jelenség magyarázatát *Bodenstein* nyomán *Nernst* adta meg, amikor felvette, hogy a reakció mechanizmusa úgy írható le, hogy a fény hatására a klórmolekula disszociál atomokra és a klóratom egy hidrogénmolekulával ütközve egy sósavmolekulát és egy hidrogén atomot hoz létre. Ez tovább a klórmolekulából tesz egy újabb sósavmolekula keletkezése közben egy klóratomot szabaddá, mellyel a játék újra kezdődhet. Így tehát a klór- és hidrogénatomok váltakozva viszik tovább a reakciót, mintegy reakcióláncot alkotva.

Ez volt az alapja az új, általános elméletnek. Kb. tíz évvel ezelőtt kezdődött el a reakciók tüzetesebb vizsgálata a lánc-séma alapján és közben fejlődött ki az újabb elmélet, mely a gázreakciókinetikában már csaknem egyeduralkodó lett. Kiderült ugyanis, hogy az addig egyszerűnek tartott reakciók is láncreakciók s ma pl. csak a jódhidrogén keletkezését tekintik tiszta bimolekulás reakciónak.

A láncreakcióelmélet matematikai megalapozója és részletes kidolgozója a szovjetorosz fizikusok, élükön *Semenoff*-al. Az új elméletet, mely rövid pályafutása alatt is már oly sok fényes sikert aratott, főbb vonásaiban a következő fejezetekben ismertetjük.

3. Sebesség a láncreakció-elméletben. Kezdeti göcök.

A láncreakciók sajátosságai néhány egyszerű matematikai formulával írhatók le. Ezek legnagyobbbrészt statisztikai alapon igen egyszerű elgondolások segítségével vezethetők le.

Azon valószínűség megállapításához, hogy egy elemi reakciót az azonos reakciók sorozata fog követni, vegyük szemügyre, hogy egy gáztérben hogyan keletkeznek és tűnnek el az aktivált molekulák.

Ütközésekkor maga a hőmozgás is hoz létre aktivált molekulákat. Legyen ezek száma az időegység alatt H .

Egy aktív részecske megsemmisülhet egyrészt azért, hogy az energiája szétszóródik, másrészt akkor, ha reakcióba lép. Legyen az aktív részecske közepes élettartama addig az időpontig, amíg az energiáját szétszóródás útján elveszti $\Delta\theta$, vagy addig az időpontig, amíg reakcióba lép $\Delta\tau$. Akkor az aktív molekula közepes élettartama, függetlenül attól, hogy milyen úton semmisül meg, lesz

$$\bar{t} = \frac{1}{1/\Delta\theta + 1/\Delta\tau} \dots \dots \dots 3.$$

Ha n az összes aktív molekulák száma, melyek egy adott időpillanatban a gáztérben jelen vannak, akkor az időegység alatt eltűnő aktív molekulák száma lesz

$$\frac{n}{\bar{t}} = \left(\frac{1}{\Delta\theta + \Delta\tau} \right) \dots \dots \dots 4.$$

Ezek közül az eltűnő molekulák közül $n/\Delta\tau$ fog reakcióba lépni, míg $n/\Delta\theta$ esetben az energia szétszóródik. $n/\Delta\tau$ egyúttal a reakció sebességét is jelenti, miután az időegységben reagáló molekulák számát adja meg.

A reakciónál azonban újabb aktív részecskék keletkeznek, melyek aztán a reakcióláncot kifejlesztik. Ha egy elemi reakcióban ε új aktív centrum keletkezik, akkor az időegység alatt lefolyó $w = n/\Delta\tau$ reakcióknál $w\varepsilon = n\varepsilon/\Delta\tau$ aktív molekula keletkezik az időegység alatt.

Az összes aktív molekulák száma, melyek az időegység alatt keletkeznek, lesz tehát

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= H + \frac{n\varepsilon}{\Delta\tau} - n \left(\frac{1}{\Delta\tau} + \frac{1}{\Delta\theta} \right) = H - n \left(\frac{1}{\Delta\tau} - \frac{\varepsilon}{\Delta\tau} + \frac{1}{\Delta\theta} \right) = \\ &= H - \frac{n}{\Delta\tau} \left(1 - \varepsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} \right) \dots \dots 5. \end{aligned}$$

Az aktív molekulák száma a termikus egyensúly esetén, amikor

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= 0 \text{ lesz} \\ n &= \frac{H \Delta\tau}{1 - \varepsilon + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}} = \frac{H \Delta\theta}{1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} - \varepsilon \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau}} = \frac{H \Delta\theta}{1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} (1 - \varepsilon)} \dots \dots 6. \end{aligned}$$

ebből a reakció sebességére kapjuk

$$\frac{\Delta\tau}{n} = w = \frac{H \cdot \Delta\theta}{\Delta\tau \left[1 + \frac{\Delta\theta}{\Delta\tau} (1 - \varepsilon) \right]} = \frac{H}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta} - \varepsilon} = \frac{\frac{H}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}}}{1 - \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\theta}}} \dots \dots 7.$$

A számláló a hőmozgás által létrehozott aktív molekulák azon hányadát adja meg, melyek reakcióba léptek. Jelöljük ezt a hányadot

$$\frac{H}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\Theta}} = n_0 \quad \dots \quad 8.$$

és nevezzük ezeket az elemi reakciókat elindító aktív molekulákat kezdeti gócnak (*initial centres*).

Legyen továbbá

$$\frac{\varepsilon}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\Theta}} = a \quad \dots \quad 9.$$

akkor a reakció sebesség lesz

$$w = \frac{n_0}{1-a} = n_0 \nu \quad \dots \quad 10.$$

hol

$$\nu = \frac{1}{1-a} \quad \dots \quad 11.$$

látjuk, hogy azon elemi reakciók száma, melyek az időegység alatt létrejönnek, ν -ször nagyobb, mint a kezdeti gócok száma, vagy más szavakkal minden primer elemi reakció egy láncot indít el és a lánc másodlagos reakcióinak száma, a *lánc hossza* ν .

Az ε -t úgy értelmeztük, hogy az egy elemi reakció következményeképpen keletkezett aktív molekuláknak a száma. Ezek azonban nem reagálnak mind, hanem csak egy részük

$$\frac{\varepsilon}{1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta\Theta}} = a \quad \dots \quad 9.$$

Ezért a úgy értelmezhető, hogy ez azon elemi reakciók száma, melyek egy adott reakció következményeképpen létrejönnek. Az a nagysága tehát a lánc létrejötte és folytatása valószínűségének tekinthető. Persze itt a valószínűség szót egy sajátos értelemben használjuk, mert az a nagyobb is lehet mint 1.

Ugyanis ha $a > 1$, lesz $\varepsilon > 1 + \Delta\tau/\Delta\Theta$. Ekkor stacionarius állapot nem lehetséges, az aktív molekulák száma a H és n_0 értékétől függetlenül nő. Akármilyen kevészámú aktív molekula elindítja a reakciót, mely aztán olyan mértékben termeli az aktív molekulákat, hogy a reakció sebessége a végtelenig nő.

Ha viszont $a \ll 1$, akkor a reakciólánc nem fejlődhet ki. A lánc kifejlődésére gyakorlatilag a $\Delta\Theta$ értéke bir a legnagyobb befolyással. Mint említettük ez az az idő, mely az aktivált molekula keletkezésétől addig az időpontig eltelik, amikor a molekula energiája szétszóródik. Ha ez az érték kicsiny, akkor a fenti kifejezésben a nevező olyan nagy, hogy az a értéke igen kicsiny lesz, azaz a lánc nem jöhet létre.

A stationarius állapotra jellemző, hogy az a értéke az egység környezetében van.

4. Az elnemágazó láncok elmélete. A fal hatása.

Ha a a valószínűsége annak, hogy egy kezdeti aktív góc a reakció folyamán egy másikat hoz létre és ezáltal a lánc létrejöhet, akkor

$$1-a = \beta \quad \dots \quad 12.$$

lesz a valószínűsége annak, hogy ez nem következik be, azaz hogy a lánc letörik.

Viszont annak a valószínűsége, hogy a lánc s tagból fog állani, tehát $s-1$ elemi reakció jön létre egymásután és s . aktív molekula nem hoz létre új aktív gócot, lesz

$$p_s = a^{s-1} \cdot (1-a) \quad \dots \quad 13.$$

a lánc közepes hossza ekkor

$$\nu = \sum_{s=1}^{s=\infty} s p_s = \sum_{s=1}^{\infty} s \cdot a^{s-1} (1-a) = \frac{1}{1-a} = \frac{1}{\beta} \quad \dots \quad 14.$$

Látjuk, hogy a lánc akkor lesz hosszú, ha a igen közel van az egyhez, vagy β igen kicsiny. A ν a közepes hosszát adja meg. A láncok általában különböző hosszúak, az elemi reakciók száma 0-tól végtelenig változhat. Természetesen a rövidebb láncok fognak nagyobb számban előfordulni, a hosszú láncok ritkák. A $p_s = a^{s-1} \cdot (1-a)$ érték csökken, ha s nő.

A lánc letörése történhet a falakon vagy magában a gáztérben.

Első esetben, mely a leggyakoribb, egyszerű szabály vezethető le, mely megadja a reakcióedény nagyságának befolyását a lánc hosszúságára.

A számítások úgy statisztikailag, mint a diffúzió egyenletei alapján elvégezhetők. Ezeket a levezetéseket, illetőleg a szakkönyvekre utalva a végeredmények a következőkben foglalhatók össze.

A lánchosszúság egy planparallel falakkal határolt edényben hol a falak távolsága d , lesz

$$\nu = \frac{d^2}{4q\lambda^2} \quad \dots \quad 15.$$

hol q azon ütközések száma, melyet az aktív molekula szenved, míg egyszer hatásosan, tehát úgy, hogy utána rögtön reagál is, ütközik. Ugyis mondhatjuk, hogy az összes ütközések közül csak minden q -dik vezet reakcióhoz. λ a közepes szabadúthossz

Hengeres edényben a lánchossz, ha d a henger átmérője,

$$\nu = \frac{3}{32} \frac{d^2}{q\lambda^2} \approx 0.1 \frac{d^2}{q\lambda^2} \quad \dots \quad 16.$$

viszont egy d átmérőjű gömbben

$$\nu = \frac{1}{20} \frac{d^2}{q\lambda^2} = 0.05 \frac{d^2}{q\lambda^2} \quad \dots \quad 17.$$

Ha egységnyi térfogatban képződött aktív molekulák száma n_0 , akkor az egységnyi térfogatra vonatkoztatva a reakció sebessége

$$w = n_0 \nu \dots \dots \dots 10.$$

lesz. Ez a fenti egyenletekbe helyettesítve azonnal megmutatja az edény nagyságának hatását a reakciósebességre. Ugyanis míg az edény mérete első rendben nő, a reakciósebesség másodrendben, az edény méreteinek négyzetével arányosan nő. A szabadúthossz változik a nyomással. Legyen λ_0 a szabadúthossz egy bizonyos vonatkozási nyomásnál pl. 1 mm Hg-oszlop, akkor $\lambda = \frac{\lambda_0}{p}$. Ezt pl. a gömbalaku edény esetében a reakciósebesség egyenletébe írva lesz

$$w = 0.05 \frac{n_0 d^2 p^2}{q \lambda_0^2} \dots \dots \dots 18.$$

Látjuk, hogy a reakciósebesség a nyomás négyzetével nő. Ez érthető is. Ugyanis ha a nyomás nő, akkor az ütközések száma is nő és az aktív centrum nem juthat el olyan könnyen a falhoz, ahol megsemmisülne. Inkább a gáztérben marad, ahol a lánc szabadon tovább folytatódhat. Ugyanilyen hatása van a semleges gázok hozzáadásának is. Az edény nagysága, valamint a gáznyomás által a reakciósebességre gyakorolt hatásnak ilyen értelmezése a reakciólánc-elmélet egyik legszebb eredménye és egyúttal egyik legerősebb támasza és kritériuma. Egy reakció mechanizmusának vizsgálatánál nagy súllyal esik a mérlegelésbe a fal és nyomás hatásának fentebb vázolt módja.

A reakciómechanizmus általánosabb alakja, amikor a lánc nemcsak a falon, hanem magában a gáztérben is letörhet.

Legyen a gáz egységnyi térfogatában az aktív molekulák koncentrációja n , akkor a gáztérben letörő láncok száma arányos lesz az n -nel, gn , hol g az az arányossági tényező, mely megadja a lánc gáztérben való letörésének valószínűségét.

A g egyszerű összefüggésben van a fentebbi β -val. Vegyük az egyszerűség kedvéért figyelembe azt az esetet, amikor a lánc csak a gáztérben törik le. Ha n_0 az egységnyi idő alatt keletkezett aktív molekulák száma, $(n_0 - gn)$ adja azt a felesleget, mely a láncot tovább fejleszti. Stacionárius esetben $n_0 - gn = 0$, azaz $n = \frac{n_0}{g}$. De a reakciósebesség, mint láttuk

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{g\Delta\tau} \dots \dots \dots 19.$$

lesz, amiből a lánc hossza $\nu = \frac{w}{n_0} = \frac{1}{g\Delta\tau}$. Viszont előbbi vizsgálatainkból kiderült, hogy annak a valószínűsége, hogy a lánc egy bizonyos tagjánál letörik, β és $\nu = 1/\beta$. Nyilvánvaló tehát $\beta = g\Delta\tau$, vagy a $\Delta\tau$ -t az ütközések számával (q), a szabadúthosszal (λ) és a részecske sebességével kifejezve

$$\Delta\tau = \frac{c}{q\lambda} \quad \beta = \frac{qg\lambda}{c} \quad g = \frac{c\beta}{q\lambda} \dots \dots \dots 20.$$

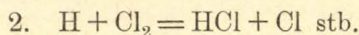
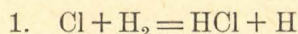
ennek megfelelően azok az általános egyenletek, melyek a láncnak úgy a gáztérben, mint a falakon való letörését írják le, tartalmazzák úgy a diffúziós koefficiensét és az edény méreteit, mint a g , illetve β faktort. Ezek az általános egyenletek, amelyeknek ismertetésétől itt eltekinthetünk, a határesetekben a már tárgyalt egyszerűbb alakokba mennek át.

5. Az elágazó láncok elmélete. A nyomáshatárok elmélete.

A láncreakciók egy másik nagy csoportját alkotják azok a láncok, melyek elágaznak. Ez akkor történik, mikor az aktív molekula a reakció után nem egy, hanem két aktív centrumot hoz létre. Ezek mind tovább fejlesztik a láncot, tehát egy láncból kettő folytatódik tovább. Természetesen ezek az újabb láncok semmiben sem különböznek az eredeti láncotól, maguk is elágazhatnak, így jöhetnek létre a harmad, negyed stb. rendű láncok.

A reakciólánc elágazása különböző reakcióknál különbözőképpen történhet. Főbb esetekre a következő példákat hozhatjuk fel:

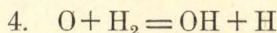
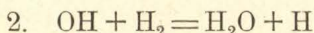
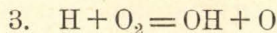
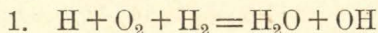
I. Már említettük, és még részletesebben is fogjuk a klórdurranógáz reakcióját vizsgálni. Itt a láncot a Cl és H atomok váltakozva viszik tovább



De a második reakció erősen exoterm, 44.000 kalória szabadul fel. Az elemi reakció bevégeződése után ez a meglehetősen nagy energiamennyiség a reakciókor keletkező két termékre, a HCl és a Cl molekulára, illetve atomra oszlik el. További ütközések szükségesek, hogy ez az energia az összes molekulákra szétszóródjék. Felvehetjük azonban, hogy ezen energiában gazdag részecskék még mielőtt energiájuk szétszóródnék, olyan ütközéseket hajtanak végre, amelyek új aktív centrumoknak a keletkezésével járnak.

A Cl_2 molekula disszociálásához két klóratomra 56.000 kalóriára van szükség. Tegyük fel, hogy a fenti 45.000 kalóriából 30.000 kalória a sósavmolekulán halmozódott fel. Ha ez a sósavmolekula egy olyan klóratommal találkozik, amely a *Maxwell*-féle eloszlás értelmében legalább 26.000 kalória energiatartaléka van, akkor a disszociáció az ütközéskor létrejöhethet. Ekkor tehát az elemi reakció következményeképpen két klóratom keletkezik, melyek két új láncnak lehetnek a kiindulásai.

II. A lánc elágazásának egy másik esetét látjuk a közönséges durranógáz-reakciónál. Itt a következő folyamatok játszódnak le:



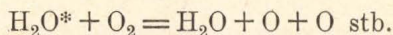
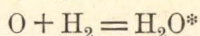
stb.

*Kérdés, hogy mikor jön létre az 1. és mikor a 3. reakció. Mi a valószínűsége annak, hogy a lánc a 3. reakciónál elágazik?

A 3. reakció endoterm, ezért nem fog a H és O_2 között megtörténni minden ütközésből létrejönni. Nyilvánvaló tehát, hogy a 3.

reakció sebessége kisebb lesz mint az 1.-é és az elágazás valószínűségét a két reakciósebesség hányadosa adja.

III. Azonban a durranógáznál még egy másik módja is lehet a lánc elágazásának, mely az úgynevezett folytonos elágazásra példa. Ebben az esetben az elágazás valószínűsége, amit jelöljünk δ -val, egyenlő a lánc folytatásának valószínűségével, az α -val. Ez a durranógáz esetében a következőképpen szemléltethető:



Itt a H_2O^* egy igen nagy energiájú vízmolekulát jelent, melynek az energiája vagy szétszóródik, a lánc pedig ekkor nem folytatódik, vagy ha a lánc folytatásához szükséges hatásos ütközés létrejön, akkor a lánc mindjárt el is ágazik.

Érdekes elágazások vannak még a foszfor oxidációjánál is. Általában az oxidációs, polimerizációs, valamint a szétbomlási folyamatok azok, ahol a reakcióláncok elágazásával kell számolnunk. Ezek részletes ismertetése azonban túllépné e közlemény kereteit.

Kérdés, hogy hogyan számítható ki az elágazott reakciólánc hossza, vagyis azon összes elemi reakciók száma, melyeket egyetlen kezdeti góc hozott létre.

Egyszerűség kedvéért vegyük ismét először azt az esetet, amikor a láncnak a falon való letöréséről nincs szó. Az el nem ágazó láncnál a hossz $\nu = 1/\beta$ volt, ahol β annak a valószínűségét jelölte, hogy a lánc egy adott tagnál véget ért. Az elágazás a letöréssel ellenkező hatású jelenség. Az egész folyamat lefolyását ezen két jelenség valószínűségeinek különbsége szabja meg. Az egészet úgy is tekinthetjük, hogy ez a különbség azon egyszerű lánc letörésének valószínűségét adja meg, mely egyszerű, de ugyanannyi tagot tartalmaz, mint az elágazó lánc. A lánc hossza lesz tehát

$$\nu' = \frac{1}{\beta - \delta} = \frac{\nu}{1 - \nu\delta} \quad \dots \quad 21.$$

hol ν' az elágazó, ν az el nem ágazó lánc hossza. A reakciósebesség lesz:

$$w = n_0\nu' = \frac{n_0\nu}{1 - \nu\delta} \quad \dots \quad 22.$$

A lánc hosszúság fenti egyenletének van egy igen érdekes sajátága. Ugyanis β és δ a hőmérséklet és a nyomás függvényei lévén, felvehetnek olyan értékeket is, amikor a különbségük eltűnik és ennek következtében a ν' végtelen nagy értéket vesz fel. Ha pedig $\beta - \delta < 0$, amikor tehát az elágazások száma nagyobb mint a letöréseké, a reakcióláncok száma folytonosan nő. Ez a jelenség a magyarázata az ú. n. öngyorsító reakcióknak, amelyenek pl. az explóziók. Ez esetben a reakciósebesség növekedésének csak a kezdeti anyag elfogyása szab határt, amikor az elágazások lehetősége csökken, a letörés valószínűsége pedig ezáltal megnövekedik.

A fenti egyenlet még egy másik jelenségnek is magyarázatát adja, egy olyan jelenségét, mely a klasszikus reakciókinetika előtt

teljesen értelmezhetetlen volt. Ugyanis a reakciólánc hosszúsága a $\beta-\delta$ különbség reciprok értéke lévén ez utóbbinak még a lassú, fokozatos változása esetében is a ν' érték hirtelen változik. Minél távolabb van a $\beta-\delta$ érték a zérótól, annál kisebb a ν' változása. Amint azonban a $\beta-\delta$ nullához igen közel jut a ν' , hirtelen növekedni kezd. Vegyük fel pl. azt az esetet, hogy a $\beta-\delta$ nulla értéket 10 mm nyomásnál éri el, akkor egészen 9.900 mm nyomásig olyan kicsi a lánc hossza, hogy a reakció előhaladása nem vehető észre. Mérhető anyagmennyiség először 9.999 mm nyomásnál alakul át. A reakció sebességét mérni azonban lehetetlen, mert ez viszont 10 mm nyomásnál már végtelen.

Látjuk tehát, hogy a lánc hosszúság hirtelen megnövekedése miatt a reakciósebesség 0.001 mm szélességű nyomásnövekedési intervallumban zérustól a végtelenig nőhet. Ez a magyarázata azoknak a nyomáshatároknak, amelyek mint pl. a foszfor oxidációja esetében a reakció véghezmenetelét olyan éles nyomásértékekhez kötik.

Ezzel kapcsolatban még csak azt kívánjuk megjegyezni, hogy a $\beta-\delta$ pl. a nyomásnak nem szükségképen monoton függvénye. Előfordul az az eset, hogy a $\beta-\delta$ a nyomás növekedésével egyideig csökken, felvesz egy zérusérték után negatív értékeket is, majd újra nő és egy újabb zérusérték után újra pozitív irányban növekszik tovább. Az első és a második zérusérték a sebesség számára mind a két esetben végtelen nagy értéket szolgáltat, azaz két nyomáshatárt képviselnek, amelyek alatt, illetve felett a reakció a végtelen kicsiny sebesség folytán nem játszódhat le, csak ezen két határ között.

Vizsgáljuk meg ezek után, hogy milyen hatása van a falnak az elágazó láncok letörésére.

Vegyük fel először egy el nem ágazó láncot, melynek hossza a keletkezésétől a falon való letöréséig legyen ν_1 . Természetesen semmit sem tudunk arról, hogy a láncnak a tagjai egy bizonyos időpillanatban hol lesznek, közel-e a falhoz vagy a gáztér közepén. Azonnal megsemmisülnek-e a falon vagy csak bizonyos idő múlva. Miután a ν_1 tagból álló lánc egyszer csak megsemmisül a falon, annak a valószínűsége, hogy a lánc egy tagja a fal közelében van, $1/\nu_1$. Ez a valószínűség azonban nem egyéb, mint annak a valószínűsége, hogy a lánc egy bizonyos tagjánál fog megsemmisülni a falon. Ezzel a valószínűséggel már találkozunk. Jelöljük most

$$\beta_1 = 1/\nu_1$$

Akkor az általános egyenletekbe behelyettesítve:

$$\nu' = \frac{1}{1/\nu_1 - \delta} = \frac{\nu_1}{1 - \delta\nu_1} \quad \dots \quad 23.$$

és

$$w = n_0\nu' = \frac{n_0\nu_1}{1 - \delta\nu_1} \quad \dots \quad 24.$$

kol ν' jelenti a lánc közepes hosszát minden elágazásával együtt.

Amikor az el nem ágazó láncok letörését a falon vizsgáltuk, azt találtuk, hogy a lánc hosszúsága ν_1 növekszik az edény átmérőjé-

vel, a nyomással, a semleges gázok hozzákeverésével. Legyen pl. $v_1 = a d^2$ akkor

$$v = \frac{a d^2}{1 - a d^2 \delta} \dots \dots \dots 25.$$

Látjuk, hogy az elágazó láncok esetében a lánc hosszúsága és természetesen ezzel együtt a reakciósebesség is sokkal gyorsabban nő, mint az edény átmérőjének négyzete. Ez megint olyan fontos kritérium, mely az elágazó reakcióláncok létezése mellett bizonyíthat.

Általánosabb eset az, ha a lánc nemcsak a falon, hanem a gáztérben is letörhet. Ekkor az előbbi egyenletünk nevezőjében még ennek a valószínűsége, β_2 is szerepel.

$$v' = \frac{1}{1/v_1 + \beta_2 - \delta} \dots \dots \dots 26.$$

A $1/v_1$ most is az előbbi, primer lánc letörésének a valószínűségét adja, amikor $\beta_2 = 0$, β_2 pedig a gáztérben való letörés valószínűségét. Legyen $\beta_2 = 1/v_2$, ahol v_2 annak a láncnak a hossza, mely nem törik le a falon. Ekkor

$$v' = \frac{1}{1/v_1 + 1/v_2 - \delta} \dots \dots \dots 27.$$

vagy

$$\frac{1}{v'} = \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - \delta \dots \dots \dots 28.$$

és a sebesség

$$w = \frac{n_0}{1/v_1 + 1/v_2 - \delta} \dots \dots \dots 29.$$

Annak a feltétele, hogy a stacionárius állapotból a reakció a végtelen nagy sebességű alakjába menjen át, épúgy mint előbb:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - \delta = \frac{1}{v_1} + \beta_2 - \delta = \frac{1}{v_1} - (\delta - \beta_2) = 0 \dots \dots 30.$$

vagy

$$(\delta - \beta_2)v_1 = 1 \dots \dots \dots 31.$$

Ha a lánc csak a falon törik le $\beta_2 = 0$, lesz

$$\delta v_1 = 1 \dots \dots \dots 32.$$

Ezen egyenlet alapján igen érdekes megállapításokat nyerhetünk a már tárgyalt nyomáshatárok értékére vonatkozólag. Ugyanis ha a fenti 31. egyenletünkbe a v_1 értékét

$$v_1 = \frac{d^2}{4q\lambda^2} \text{ és } \lambda = \frac{\lambda_0}{p} \dots \dots \dots 15.$$

kifejezéseket helyettesítjük be, továbbá a jobb oldalon 1 helyett a szigorúbb elmélet alapján nyert $\pi^2/12 = 0.82$ írjuk be, lesz

$$(\delta - \beta)v_1 = \frac{(\delta - \beta) d^2 p^2}{4q \lambda_0^2} = \frac{\pi^2}{12} = 0.82 \dots \dots \dots 33.$$

de $g\Delta\tau = \beta = 1 - a$ lévén, írható tovább hogy

$$w_t = \frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-\beta t / \Delta\tau} \right) = \frac{n_0}{1-a} \left(1 - e^{-\frac{(1-a)t}{\Delta\tau}} \right) \quad \dots \quad 39.$$

De fentebb már megállapítottuk, hogy

$$\tau = \Delta\tau \cdot \nu = \Delta\tau \cdot \beta$$

hol τ az egész lánc kifejlődésére szükséges idő, tehát lesz

$$w_t = \frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \dots \quad 40.$$

Ezen egyenlet a reakciósebességet a kezdeti ponttól számítva adja meg. Analog kifejezés írja le a reakciósebesség csökkenését, ha a kezdeti góccok keletkezése megszűnik. Ekkor nem szűnik meg azonnal a reakció, hanem a sebesség exponenciálisan csökken.

Ugyancsak hasonló módon történhet a reakciósebesség időbeli változásának leírása az elágazó reakciók esetében. Ebben az esetben a fenti 35. egyenletünkbe még egy f faktor lép be, mely azt fejezi ki, hogy a láncok elágazása folytán az aktív centrumok száma nő. És amint a g a már említett $\beta = g\Delta\tau$ összefüggésben van β -val, ugyancsak hasonló összefüggés áll fenn az f és a δ között: $f\Delta\tau = \delta$. Ekkor a differenciál egyenlet

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f-g)n \quad \dots \quad 41.$$

melynek kétféle megoldása lehet:

$$w_t = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{(\delta - \beta)t}{\Delta\tau}} - 1 \right) \quad \text{ha} \quad \begin{array}{l} g - f < 0 \\ \beta - \delta < 0 \end{array} \quad \dots \quad 42.$$

és

$$w_t = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{(\beta - \delta)t}{\Delta\tau}} \right) \quad \text{ha} \quad \begin{array}{l} g - f < 0 \\ \beta - \delta < 0 \end{array} \quad \dots \quad 43.$$

Bennünket közelebbről az első eset érdekel. Ekkor a reakciósebesség az időben a végtelen felé tendál. A reakció kezdetétől eltekintve tehát t -nek csak a nagyobb értékeit figyelembevéve a sebesség növekedése a

$$w = Ae^{\varphi t} \quad \dots \quad 44.$$

egyenlet által írható le, ahol

$$\varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} \quad \text{és} \quad A = \frac{n_0}{\delta - \beta} = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau}$$

Ez az a fontos egyenlet, mely elágazó láncok esetében a sebesség időbeli változását leírja. A gázreakció sebességének, mint az idő függvényének a vizsgálata tehát felvilágosítást nyújthat arra vonatkozólag, hogy láncreakcióval van-e dolgunk vagy sem és hogy ez a lánc elágazó-e vagy sem.

7. A láncreakciók hőmérsékleti koefficiense.

Kiegészítésül az előbbiekhöz vizsgáljuk meg, hogy milyen összefüggés van a láncreakció sebessége és a hőmérséklet között. Az egyszerű reakciónál az *Arrhenius*-féle törvény értelmében

$$w = A e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots 45.$$

egyenlet adja ezt az összefüggését, hol E az aktiválási energia.

A láncreakciók esetében a kezdeti góccok a hőmozgás következtében jönnek létre és keletkezésükhöz szintén szükséges E aktiválási energia.

A láncreakció sebessége $w = n_0 \nu'$ lévén, a hőmérsékletnek a sebességre való hatása nemcsak a kezdeti góccok képződésénél fog megnyilvánulni, hanem a lánccs hosszára is befolyással lesz, miután a ν' szintén a hőmérséklet függvénye.

A tapasztalat azt mutatta, hogy a hőmérséklet a lánccs hosszát megnöveli, vagyis a letörések valószínűségét csökkenti, és pedig a letörések valószínűsége lesz $\beta = \beta_0 e^{B/RT}$.

Viszont az elágazások valószínűsége nő a hőmérséklettel a $\delta = \delta_0 e^{-\frac{D}{RT}}$ egyenlet szerint. A reakció sebessége lesz tehát

$$w = n_0 \nu' = \frac{n_0}{\beta - \delta} = \frac{A e^{-\frac{E}{RT}}}{\beta_0 e^{\frac{B}{RT}} - \delta_0 e^{-\frac{D}{RT}}} = \frac{A' e^{-(E+B)/RT}}{1 - \frac{\delta_0}{\beta_0} e^{-(D+B)/RT}} \dots \dots 46.$$

Ha a hőmérséklet alacsony, akkor a nevezőben a második tag elhagyható és az eredeti Arrhenius-féle törvényt kapjuk, vagyis a sebesség logaritmus az $1/T$ lineáris függvénye marad. Mennél magasabb lesz a hőmérséklet, annál inkább érvényesül a nevező második tagja, minek következtében $\log w - 1/T$ összefüggés már nem ad többé egyenest. A reakció sebessége, akárcsak mintha az aktiválási energiája növekednék, a hőmérséklettel rohamosan emelkedik és végül végtelen nagy lesz. A robbanás akkor következik be, amikor

$$\frac{\delta_0}{\beta_0} e^{-(D+B)/RT} = 1 \dots \dots \dots 47.$$

8. Az explóziók kinetikája.

A robbanások létrejöttét illetőleg a klasszikus felfogás abban állt, hogy a reakció kis sebességgel kezdődik el, de a reakcióhő elvezetése olyan tökéletlen, hogy az a robbanóanyagot melegíti fel, a magasabb hőmérséklet fokozza a reakciósebességet, ez a további hőtermelést és így a reakció sebessége annyira megnövekszik, hogy az anyag explodál.

A robbanás ilyen értelmezése minden esetre helyes, de nem teljes. Az előbbieken többször találkoztunk olyan feltételekkel, melyek a lánccs reakciósebességét a hőmérséklet emelkedésétől függet-

$$w = c(A)(B) e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots 48.$$

lenül, tehát izoterm a végtelen felé növelik. Ilyen feltételek voltak 21. egyenletben $\beta - \delta = 0$ vagy 42. egyenletben $g - f < 0$. Az előbbi, u. n. termikus exploziókkal szemben ez utóbbiak az u. n. lánc-exploziók csoportját alkotják. Alább fogunk találkozni még egy harmadik esettel, mely a kettő összetételének tekinthető.

Kérdés, mi a feltétele a termikus explozióknak?

A reakciósebesség kiszámítását végezzük el és a nyert érdekes összefüggés tartalmazza a termikus explozió létrejöttének feltételeit.

Tegyük fel, hogy a robbanáshoz vezető reakció az A és B anyagok egyszerű bimolekuláris reakciója. Ebben az esetben a sebesség A reakció által az időegység alatt fejlesztett hő lesz, ha Q a reakcióhő

$$q_1 = Qw = D(A)(B)e^{-E/RT} = D \cdot p^2 \gamma (1 - \gamma) e^{-E/RT} \quad 49.$$

hol p a reakcióelegy nyomása, γ pedig az összetételt megadó arányszám. Az exponenciális alakból látható, hogy a fejlődő hő gyorsan nő a hőmérséklet emelkedésével, adott hőmérsékleten pedig a nyomás négyzetével arányos.

A fejlődött hőt a falak elvezetik. Az egységnyi idő alatt elvezetett hő első közelítésben arányosnak vehető a hőmérsékletkülönbséggel.

$$q_2 = \kappa(T - T_0) \quad 50.$$

Hol κ a hővezetési koeficiens, T a gáz, T_0 a fal hőmérséklete.

A termelt és az elvezetett hőmennyiségek egymáshoz való viszonya szerint három esetet különböztetünk meg.

Lehetséges, hogy a termelt hő kevesebb, mint amennyit a falak el tudnak vezetni, ekkor a reakció sebessége csak egy bizonyos értékig emelkedik. Ha a termelt hő több, mint az elvezetett, akkor a reakcióelegy rövid időn belül felrobban.

A kettő közötti határesetben a hőtermelés és elvezetés egyenlőségben van.

Ugyanazon anyagot és reakcióedényt feltételezve mindenik eset különböző nyomások mellett jöhet létre. Jellemző érték a határeset nyomása: p_0 . Ekkor ugyanis a nyomás kismértékű növelése vagy csökkentése a reakció lefolyását az explozió vagy a lassu folyamatok irányába tolja el.

A határesetben a következő feltételek érvényesülnek:

$$1. \quad Qw(T_2) = \kappa(T_2 - T_0) \quad 51.$$

$$2. \quad Q \frac{dw}{dT} = \kappa \quad 52.$$

ahol T_2 a reakcióelegy hőmérséklete a határesetben, w pedig $w = c'e^{-E/RT}$. w -t behelyettesítve a fentiekbe

$$Qc'e^{-E/RT_2} = \kappa(T_2 - T_0) \quad 53.$$

$$\frac{Qc'E}{RT_2^2} e^{-E/RT_2} = \kappa \quad 54.$$

határozzuk meg a T_2 -t. Az 54.-ből lesz

$$e^{-E/RT} = \frac{\kappa R T_2^2}{Q c' E} \dots \dots \dots 55.$$

Ezt 53.-ba írva lesz

$$\frac{R T_2^2}{E} - T_2 + T_0 = 0 \dots \dots \dots 56.$$

és ebből

$$T_2 = \frac{1 - \sqrt{1 - 4RT_0/E}}{2R/E} \dots \dots \dots 57.$$

miután $RT_0 \ll E$ a négyzetgyök sorbafejthető és a második tagig figyelembevételével

$$T_2 = \frac{1 - 1 + 2RT_0/E}{2R/E} \text{ azaz } T_2 = T_0 \dots \dots 58.$$

vagyis a gáz hőmérséklete nem magasabb, mint a falak hőmérséklete. Legyen tehát a 54.-ben $T_2 = T_0$

$$\frac{Q c' E}{R T_0^2} e^{-E/RT_0} = \kappa \dots \dots \dots 59.$$

de $Q c' = D p^2 \gamma (1 - \gamma)$ és így

$$\frac{D p^2 \gamma (1 - \gamma) E}{R T_0^2} e^{-E/RT_0} = \kappa \dots \dots \dots 60.$$

Legyen $\frac{\kappa R}{D \cdot \gamma \cdot (1 - \gamma) E} = C$ akkor

$$\frac{p^2}{T_0^2} = C e^{E/RT_0} \dots \dots \dots 61.$$

amiből

$$\log \frac{p}{T_0} = \frac{E}{2RT_0} + \frac{1}{2} \log C \dots \dots \dots 62.$$

vagy

$${}^{10}\log \frac{p}{T_0} = \frac{A}{T} + B \dots \dots \dots 63.$$

ahol

$$A = \frac{E}{2R} {}^{10}\log e \quad B = \frac{1}{2} {}^{10}\log c$$

Ezen egyenlet adja meg az összefüggést a reakció-elegy nyomása és hőmérséklete között, a robbanás feltételeként.

Érdekes, hogy a reakciólánc-elmélet alapján ugyanez az egyenlet vezethető le a láncexplozió feltételéről.

Említettük, hogy a termikus- és láncreakció-robbanások között átmeneti típus is létezik.

Amint az elágazó láncok sebességének, mint az idő függvényének tárgyalásakor láttuk, abban az esetben, ha $(f - g) > 0$, akkor a reakciósebesség a következő alakban fejezhető ki:

$$w = A e^{\varphi t} \dots \dots \dots 44.$$

Vannak azonban olyan reakciók, amelyeknél a $(f - g) > 0$ feltétel fennáll, a sebesség a fenti alak szerint növekszik, mégsem vezet explozióhoz. Ennek oka abban rejlik, hogy a φ igen kicsi. Ez az

ú. n. elfajult robbanások esete. Viszont a q hőmérséklet függvénye lévén, a hőmérséklet emelkedésével a reakciósebesség annyira megnövekedhet, hogy a reakció által termelt hő nagyobb lesz, mint amennyit a falak levezetnek, akkor a degenerált explozió egy valószínűségi explozióba megy át. Azt a sebességet, amelynél ez bekövetkezik, nevezzük kritikus sebességnek.

9. A klórdurranógáz reakciójának vizsgálata.

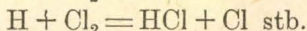
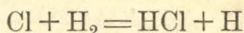
Már többször volt szó a klórdurranógáz reakciójáról. A fotokémiai reakciójánál észlelt rendkívül nagy fénykvantumhatásfok, mint említettük, volt a tulajdonképeni kísérleti kiindulási alapja a reakciólánc-elméletnek. Azonban később sok más kísérleti adat szólt a reakciólánc természetéről.

Ishikawa lemérte a reakció sebességét azon az alapon, hogy a reakcióedényre membránt erősített, melynek mozgását a rajtalévő kis tükörről visszavert fénysugár segítségével egy mozgó filmre vetítette. A megvilágítás bekapcsolásakor a reakció elindul, a láncok kifejlődnek és közben a reakció hőt termel. Ez a hő egyrészt a gázt melegíti, másrészt a falak nyelik el. Miután a reakcióelegy állandó térfogaton volt tartva, a melegedés folytán a nyomás növekedett meg, melynek változása a membrán segítségével jól regisztrálható volt. A kísérleti adatokból a reakció sebessége, mint az idő függvénye, kiszámítható volt és az eredmény kitűnően egyezett a láncelmélet alapján levezetett 40. egyenletünkkel. És hogy ezzel az egyenlettel egyezett a reakciósebesség-időgörbe mutatja azt is, hogy a reakció legnagyobb részben el nem ágazó láncokkal folyik le.

Egy másik kísérleti tény, mely a klórdurranógázreakció nem elágazó láncokkal való lefolyását bizonyította, volt a *Trifonoff* mérése. Ő 14–20 mm nyomás között az edény átmérőjének hatását vizsgálta a reakciósebességre. A kísérleti eredmény 5%-nyi pontossággal egyezett a 15. egyenletünkben számítottal.

Miután a reakció láncmechanizmusa eképpen több oldalról is bizonyítva van, felmerül a kérdés, hogy jön létre a lánc, illetve hogyan indul el a lánc és mik a kezdeti góccok?

Mint említettük, a lánc a



sémák alapján jön létre. A fentebbi kérdésünk úgy is fogalmazható, hogy ezen két reakció közül melyik játszódik le először, azaz a klór vagy a hidrogén atomok képezik-e a kezdeti góccokat.

Erre feleletet a fotokémiai reakció energetikai vizsgálata adhat. Monokromatikus fényvel sugározva be a reakcióelegyet, már olyan hullámhosszaknál is elindul a reakció, amikor az elnyelt fénykvantum energiája csak a klórmolekula disszociálásához elegendő.

A klóratomok magukban is képesek minden külső behatás nélkül a sósavképződést elindítani amint azt *Jost* és *Schweizer*, valamint *Polányi* bebizonyították. *Jost* és *Schweizer* klórgázt sugároztak be, majd ezt hidrogénnel keverték. Az elegyben a képződött sósav

kimutatható volt. Még szellemesebb volt *Polányi* kísérlete. Ő a hidrogénbe nátriumgőzt kevert. Ekkor minden képződött nátrium-klorid-molekulára ezer sósavmolekula képződött. A reakció első lépése $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}$ volt. A keletkezett klóratom elindította a sósavképződés láncát, melynek hosszúsága ezer tagig is felment.

Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy a sósavképződésnél a kezdeti centrumokat a klóratomok képezik.

A lánc folytatásában a klór és hidrogén atomok váltakozva vesznek részt. A hidrogénatomok kísérleti kimutatása *Gieb* és *Harteck*nek a következőképpen sikerült: A reakcióedényben csak hidrogén volt és ebbe csak egy vékony kapillárison át ömlött be klór. A belépés után a klórt igen erősen megvilágították, úgyhogy minden klórmolekula disszociált és reakcióba lépett a hidrogénnel, míg a reakciókor keletkező hidrogénatomok nem találván klórmolekulákat, felszaporodtak az edényben. Ugyanis a hidrogénatomok rekombinációja igen lassú, trimolekuláris reakció. Ellenben ha egy hidrogénatom egy parahidrogén molekulával ütközik, amire a kísérlet folyamán bőven nyílt alkalom, akkor a parahidrogén ortohidrogénné változik. Valóban *Gieb* és *Harteck* sikerült kimutatni, hogy a sósavképződés folyamán a hidrogén ortohidrogénben gazdagabb lett, ami egyuttal a hidrogénatomok jelenlétének is bizonyítéka.

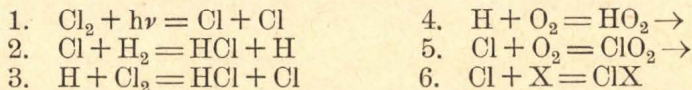
Igen pontos méréseket végeztek az elnyelt fényintenzitás és a reakciósebesség közötti összefüggés kiderítésére és azt találták, hogy a reakciósebesség az elnyelt fény intenzitásával arányos. *Bodenstein* az idegen gázok hatását vizsgálva azt találta, hogy az oxigén lassítja a reakciót éspedig a reakciósebesség fordítva arányos az oxigén mennyiségével.

Amint a kísérleti módszerek finomodtak, mind pontosabban és pontosabban lehetett a reakció sebességét leírni. *Bodenstein* és *Unger* kísérletileg a következő egyenletet találták:

$$w = k \frac{I_{\text{abs.}}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2)}{m(\text{Cl}_2) + (\text{O}_2)\{(\text{H}_2) + 0.1(\text{Cl}_2)\}} \quad \dots \quad 64.$$

ahol $I_{\text{abs.}}$ az elnyelt fény intenzitása, m egy állandó, k a sebességi állandó.

Kérdés, hogy ezen tapasztalati képletnek milyen reakciómechanizmus felel meg. Nyilvánvaló, hogy azon egyszerű sósavképződési séma alapján, mellyel eddig találkoztunk ez a képlet nem értelmezhető. Ehhez a következő folyamatokat kell felvennünk:



ahol X valamilyen szennyezést jelent. A reakciólánc tehát a 2. reakcióval indul el és az 5. és 6. reakció következtében törik le.

Ezen séma alapján sikerült az egyes folyamatok és ezekből az egész reakció sebességét kiszámítani, amikor is az elméleti elgondolások következményeképpen a fenti tapasztalati egyenlet jött ki. Az elméleti elgondolásokból, valamint a kísérleti adatokból az egyes részreakciók sebességének számértékei is kiszámíthatók.

Ha állandó fényintenzitás mellett a hőmérséklet emelkedik, akkor emelkedik a reakció sebessége is. Miután a fotokémiai abszorpció által létrehozott kémiai változás nagymértékben független a hőmérséklettől, a temperaturakoefficiens fennállása arra mutat, hogy a fényabszorpció által előidézett kémiai változáson kívül természetesen még más kémiai változások is vannak jelen. Ezek a részletfolyamatok. A temperaturakoefficiensből számított ~6.000 kalória aktiválási energia jó egyezésben van az ütközési elmélet alapján számított aktiválási energiával.

Míg a sósavképződés fotokémiai reakciója a legjobban tanulmányozott reakció, addig a termikus sósavképződést néhány ellentmondó kísérlet után csak legjobban *Kornfeld* és *Khodschaian* tisztázták.

A klórdurranógáz termikus exploziójával pedig *Sagulin* foglalkozott. Neki sikerült az explozió hőmérséklete és a hozzátartozó nyomás között fennálló és elméletileg levezetett formulát a legnagyobb pontossággal igazolni.

$$\log \frac{p}{T} = \frac{A}{T} + B$$

ahol A egy állandó faktor, míg B a gáz összetételétől és az edény méreteitől függ.

10. Visszapillantás.

Visszatekintve eddigi tárgyalásainkra megállapíthatjuk, hogy a reakcióláncok elmélete több lényeges és új eredménnyel gazdagította a reakciókinetikai ismereteinket. Olyan megállapításokat tett, amelyek a klasszikus reakciókinetika előtt teljesen értelmezhetetlenek voltak. A láncreakcióelmélet általános érvényű törvényei a következők:

1. A reakciósebesség és idő közötti összefüggés, mely stacionárius esetben a

$$w = A(1 - e^{-\varphi t})$$

nem stacionárius esetben a

$$w = A(e^{\varphi t} - 1) \quad \text{vagy} \quad w = A e^{\varphi t}$$

egyenletekkel fejezhető ki.

2. Megadta a reakcióláncelmélet a reakciósebesség alsó nyomáshatárát, valamint az idegen gázok és falak hatását erre a nyomáshatárra.

3. Ugyancsak megadta azokat az összefüggéseket, amelyek a reakciósebesség felső nyomáshatárát határozzák meg.

4. A reakciósebesség és a hőmérséklet közötti összefüggést kifejező Arrhenius-féle egyenletet általánosította.

5. Megadta az idegen gázok, valamint a reakcióedény méreteinek befolyását a reakciósebességre.

Meglepő, hogy mindezen általános törvények milyen kevés parameter függvénye képpen fejezhető ki. Ezek a paraméterek:

a) a kezdeti göcök száma n_0 .

b) a láncreakció letörésének és elágazásának valószínűsége, β és δ .

c) az az idő, mely a lánc egy tagjának kifejlődéséhez szükséges, *Ar.*

Ezen törvényszerűségek általánosságát mi sem mutatja jobban, mint az a tény, hogy a hidrogénjodid képződésének és elbomlásának kivételével az összes reakciók, amelyekben a halogenek szerepelnek, az oxidációs folyamatok, az exotermikus bomlások, valamint minden valószínűség szerint a polimerizációs folyamatok valamennyien láncmechanizmussal bírnak. A reakcióláncok azonban nemcsak a gázállapotban fejlődhetnek ki, hanem folyékony, sőt szilárd halmazállapotú anyagoknál is.

Ezen általános törvények alkalmazásának ma már nem áll útjában az, hogy nem dönthető el biztosan a reakció természete. Az eddigi tárgyalásaink alapján is a kritériumok egész sora választható ki, melyek a mechanizmus eldöntésénél lényeges szerepet játszanak.

Igen meggyőzően mutatja eddigi megállapításaink alaposságát az a táblázat, melyet *Semenoff* közöl könyvének végén. 46 reakciót vizsgáltak meg és a láncmechanizmus fennállásának kritériumai 129 esetben voltak érvényesek, azaz minden reakciónál kb. háromszorosan lett a láncmechanizmus bebizonyítva.

11. Kísérleti rész.

E fejezet célja, hogy a következőkben rövid bepillantást nyújtson a gázreakciókinetikai vizsgálatok kísérleti technikájába. Természetesen az itt előforduló módszerek nagy része már általános érvényességű, ezért inkább csak a speciális eszközök és eljárások ismeretetésére térünk ki bővebben tárgyalásaink folyamán.

A gázreakciókinetikai vizsgálatokhoz szükséges kiindulási anyagok előállítása a szokásos módszerekkel történik. A hangsúly itt a tisztaságon van, különösen olyan reakcióknál, amelyeknél a hozzákeveredett idegen anyagok, még a semleges anyagok is, a reakciósebességet lényegesen befolyásolják.

Az előállított és tisztított anyagot, amennyiben az előállítás nem magában a készülékben történik, a készülékkel már szoros összeköttetésben lévő tartóedényekbe visszük át, legtöbbször desztillációval. Ezek a tartóedények (*Vorratsgefäß*) vagy üveggömbök, gázok számára, vagy mosószerű üvegsővek, melyek hűtőkeverékekbe merülnek. Ez utóbbiakat közönséges hőmérsékleten bomló anyagoknál használják.

Amikor nagymennyiségű és közönséges gázokra (O_2 , H_2 , N_2 , H_3N , CO_2 , CO stb.) van szükség, azokat kereskedelmi bombákból veszik, természetesen a megfelelő tisztítási eljárásoknak alávetve.

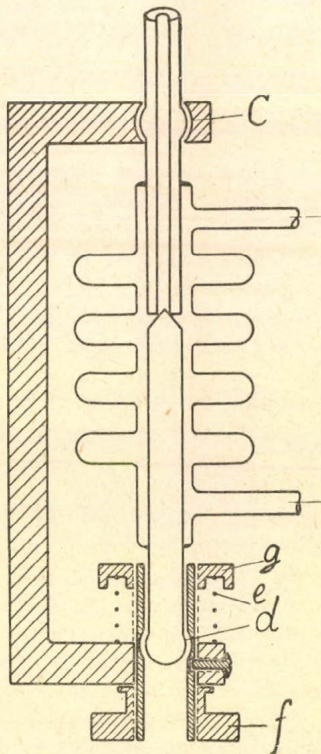
A reakció lefolytatására szolgáló edény alakja, nagysága és anyaga sok esetben rendkívüli fontossággal bír. Legegyszerűbb esetben elegendő egy 200–250 cm^3 -es üveghenger vagy gömb. Azoknál a reakcióknál, hol a fal hatása igen nagy, illetőleg ezen hatás tanulmányozásánál keményüveg vagy kvarc edényeket használnak, a felület és térfogat közti arányt azáltal változtatják, hogy a reakcióedényt az edény anyagából készített cseréppel töltik meg. A falreakció különböző gázoknál igen változatos és egyes különleges esetekben

egészen különös reakcióedényeket (ezüst, magnézium vagy velük bevont kvarc) kell alkalmazni. Természetesen ismét megfelelő alakú és ablakkal ellátott reakcióedényt használnak a fotokémiai reakciónál.

A gázreakciókinetikai vizsgálatoknál elsőrendű fontosságú szerepet játszanak az egyes térrészek egymástól való elválasztására szolgáló eszközök. Egyes esetekben, mikor a reakcióban alkalmazott gázok nem nagyon reakcióképesek, megfelelnek a vákuum- (igen kis gőznyomású) csapzsírral bekent üvegsapok. Reakcióképesebb gázok esetében (pl. brómnál) eleinte úgy próbáltak eljárni, hogy a csapzsírt előre brómozták. Ekkor az a reakciótérből már nem igen nyelt el brómot. Ez a megoldás azonban annyira tökéletlen volt, hogy a *Bodenstein*-iskola egy igen szellemes platina-szelepre tért át, mely már sokkal több esetben volt használható. Ennél egy platinairidiumkapilláris egy, a végére csiszolt platinairidiumrudacska volt elzárható és ezen két résznek egymáshoz való mozgathatóságát egy lapos, platinából készült doboz úgy tette lehetővé, mint az az alább leírandó üvegszelepnél történik. Maga az üvegszelep is ebből a platina-szelepből fejlődött ki.

A platinaventill egyik módosított és sárgarézből készült alakja a *Simon*-ventill, mely mint vákuum-biztos szelep a nagy nyomású gázok nyomásának csökkentésére való. Szerepe tehát ugyanaz, mint a közönséges *Rossignol*-szelepé, azzal a különbséggel, hogy a külvilággal szemben is vákuum-biztos, tehát nemcsak nyomásra, hanem szívásra is tömítve van.

Nagy reakcióképességű gázoknál ma már kizárólag csak a *Bodenstein*-féle üvegszelepet alkalmazzák. A szelep az 1. rajzon látható. Az elzárást egy hengeres üvegbot képezi, mely egy kapilláris végébe van becsiszolva és amely a nyitást és elzárást ugyanúgy eszközli, mint a *Rossignol*-ventill fémtűje. A kapilláris és a tű egy sajátos módon hullámosított üvegsővel van körülveve, melynek diszkoszalaku üvegtányérjai mérsékelten rugalmasak és lehetővé teszik a tű és a kapilláris egymáshoz való elmozgatását. A ventill jölszáródását az üveg merevsége szabja meg. Mert pl. míg egy fémlapnál a kisebb egyenetlenségek egy erősebb nyomással kiegyenlíthetők, addig az üvegszelepnél a nyomás csak egy bizonyos határig növelhető. Ezen nyomást automatikusan az *e* rúgó állítja elő, mely a tűt a kapillárisra szorítja. A rúgó nyomóereje körülbelül 18 kg-nak felel meg. Az egész szelep egy fémágyzatba kerül és a biztos tartást a *c* és *d* helyeken fűvott gömbölyű kiszélesedések biztosítják. Az üveg és fém közötti rést vagy



Wood-fémmeel vagy ólomoxidkittel töltik ki. Ezáltal a kapilláris a fémfoglalattal szilárdan össze van kötve, míg a tű egy perselybe van beerősítve, melyet a rugó eltolni igyekszik, mikor is a szelep zárul, vagy pedig az *f* csavar elforgatásával a rugót nyomjuk össze, mikor a szelep nyílik. A tű mozgása a kapillárishoz képest $\frac{1}{2}$ —1 mm-t tesz ki. A szelep elkészíthető üvegből vagy kvarcból úgy, hogy bármilyen üvegekészülékkel közvetlenül összefűjható, ami a vákuum és tisztaság szempontjából nagy előny.

A reakcióedény és az egész készülék tisztítása leszivatással történik. Általában higanydiffúziós szivattyút alkalmaznak. A higanygőzök visszatartására, de a káros gázoknak a pumpába való bejutását is megakadályozandó, a készülék és szivattyú közé folyékony levegővel hűtött kifagyasztó mosót (fordított állásban, tehát az elszívás a közepén beforrasztott üvegcsővön át történik) kapcsolunk. A vákuum mértékéről *MacLeod* monométerrel vagy egyszerűen csak egy szikrainduktor bekapcsolásával győződünk meg.

A reakcióedény állandó hőmérsékleten tartandó. Szobahőmérsékleten és felfelé körülbelül 50° C-ig víztermosztátot vagy magasabb hőmérsékleten olaj-termosztátot használnak. Legcélszerűbb elektromos fűtést és pedig izzólámpákkal alkalmazni. A szabályozást úgy kell megválasztanunk, hogy a hőmérséklet 0.1 fokra legyen állandó. Az olajtermosztát 140—150° C-ig használható, előlött úgynevezett blokk-termosztátok kerülnek alkalmazásra. Ez a célnak megfelelő alakban vagy vörösréz-ből vagy az olcsóbb alumíniumból készül, elektromos fűtéssel és szabályozással ellátva meglehetősen állandó hőmérsékletet biztosít. Ha a hőmérséklet állandósága iránt csak kisebb igényeket támasztunk, akkor megfelelő anyagokból készült, elektromosan fűthető kályhát is használhatunk.

A reakciósebesség megállapítása végett időről-időre figyelemmel kell kísérenünk az elhasználandó vagy keletkezett anyag mennyiségét. Ez történhetik azáltal, hogy a reakcióelegyből időnként próbákat veszünk ki, melyeket közönséges kémiai analízisnek vetünk alá. Ha a keletkező vagy eltűnő reakciótermék jól kezelhető abszorpciós spektrummal bír, akkor ezen spektrum felvétele és az intenzitások kimérése által is követhető a reakció lefolyása.

Legáltalánosabb módszer mégis a nyomásmérés, amely minden olyan reakciónál, mely a molszám változása közben megy végbe, kényelmesen alkalmazható. A reakcióedény térfogata állandó lévén a nyomásváltozás vagy valamilyen többszöröse közvetlenül az átalakult anyag mennyiségét adja.

A reakcióedényben lévő gáz nyomásának és nyomásváltozásának mérésére különböző manométerek használatosak. Olyan esetekben, mikor nagy pontosság elérése nem szükséges, használhatók a közönséges U-alaku üvegcsőből készült kétszárú manométerek. Ezek a mérendő nyomásnak, a reagáló anyagoknak megfelelően higannyal, kénsavval, apiezon-olajjal vagy brómnaftalinnal lehetnek töltve.

Nagyobb pontosság elérése, továbbá erősen reakcióképes anyagok esetén a nyomást a *Bodenstein*-féle kvarcmanométerrel mérjük.

A kvarcmanométer leglényegesebb alkotórésze egy kb. 2 cm átmérőjű igen vékony falu (falvastagság < 0.1 mm) kvarcból készült

Bourdon-cső, mely 4–6 menetből áll. A Bourdon-cső belvilága kerül összeköttetésbe a reakciótérrel, míg a szabad vége egy kb. 20 cm hosszú vékony kvarcpálcát hord, mely a manométer mutatóját képviseli. A mutatóval szemben egy, a manométer fix részeihez hozzáolvasztott kvarcrúd áll, mely a mutató 0 helyzetét van hivatva megállapítani. A leolvasás okulármikrométer beosztással, vagy fonálkereszttel ellátott távcsővel történik. A mutató kvarcpálca, valamint a vele szembenálló kvarcrúd végei flourhidrogénnel tűhegyesre vannak etetve úgy, hogy a távcsőben a két tűhegy egymástól való elmozdulása igen pontosan megállapítható. A manométer érzékenysége példányonként változik, de az újabb modelleknél az érzékenység az egyszázad mm higanyoszlop nyomását is eléri.

A kvarcmanométer egy hosszúkás hengeralakú fémdobozban nyer elhelyezést. A felerősítés a doboz fedőlapján át történik. A doboz a mutatókkal szemben átellenesen két felragasztott üveglablakkal van ellátva, melyeken át a megvilágítás és a leolvasás történik.

A kvarcmanométert, mint null-műszert használjuk. A belső nyomást, a reakciótér nyomását kompenzáló külső nyomást a fémdobozban állítjuk elő és ezt a nyomást higany vagy brómnaftalinos folyadékos manométeren olvassuk le. Nagyobb nyomásváltozásoknál elegendő a higanymanométer, melynek leolvasása tükörüvegskálán kézinyújtóval 0.1 mm pontossággal történhetik. Kisebb nyomásváltozásoknál alkalmazzuk a brómnaftalinos manométert, mely a brómnaftalin kisebb fajsúlyának megfelelőleg mintegy tízszeres pontosságot nyújt. A brómnaftalin-manométernél az egyik szár felett a gáznyomást egy kiegyenlítő üveggömbben minden kisérlethez megfelelően kell beállítani. Az üveggömböt természetesen a hőmérséklet ingadozásoktól megfelelő hőszigeteléssel óvjuk. A brómnaftalin manométer kalibrálása esetenként a vele párhuzamosan kapcsolt higanymanométerrel történik.

Megjegyezni kívánjuk, hogy ez a legpontosabb, a nyomásmérésen alapuló módszer *Bodenstein* szellemes fogása alapján akkor is használható a reakciósebesség tanulmányozására, ha a reakció alatt a molszám nem változik, ellenben a keletkező vagy eltűnő gázok nem mind permanensek. Ilyen eset pl. a $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reakció. A reakcióedényt folyékony levegőbe mártva a klór és sósav kifagyának, a hidrogén gázalaku marad. A hidrogén nyomásának változásából a reakciósebesség kiszámítható.

Gázreakciókinetikai vizsgálatoknál gyakran előfordul, hogy áramló gázzal dolgozunk, amikor is az áramló gáz mennyiségének ismerete fontos. Ebben az esetben differenciál-manométert iktatunk a gáz útjába, mely nem egyéb, mint egy közönséges U-alakú folyadékos manométer, melynek felső szárait különböző méretű kapillárisokkal köthetjük össze. Ekkor a gáz a kapillárison át áramlik. A kapilláris két végén természetesen különböző nyomás uralkodik, melyet a manométeren leolvashatunk. Az átáramlott gáz sebessége a nyomáskülönbséggel és az idővel arányos.

Irodalom. Az itt előadottak részletesebb tárgyalása Semenoff, Hinshelwood könyveiben, valamint a *Zeitschrift f. physikalische Chemie B, Physikalische*

Zeitschrift der Sowjetunion és Proceedings of Royal Society A. folyóiratokban található.

Über die kinetischen Untersuchungen von Gasreaktionen.

Im Rahmen eines zusammenfassenden Berichtes wurden die klassischen und die modernen Theorien der Reaktionskinetik, insbesondere die Theorie der Kettenreaktionen behandelt und anschliessend ein kurzer Überblick der experimentellen Behandlung von Gasreaktionen gegeben.

Zoltan v. Szabó.

Oxi- hidroxilaminek és aldehidek kondenzációjáról.*

Fodor Gábor és Csokán Pál-tól.

Érk. 1938. VI. 21.

Hidroxilamino-vegyületek aldehidekkel kondenzálva nitronokat adnak; e vegyülettípust *Bamberger*¹ fedezte fel. A nitronokat eleinte gyűrűs képlettel (*B*) ábráztolták, később azonban tisztán kémiai² és molekularefrakció vizsgálatok³ egyaránt az *A* képlet helyességét támasztották alá, noha *Staudinger*⁴ szerint egyes nitronreakciókat a második képlettel egyszerűbben meg tudunk magyarázni.



A nitronok enyhe redukcióval Schiff-bázisokká,⁵ vagy szekunder hidroxilaminekké⁶ alakulnak át, míg erősebb behatásra a megfelelő másodrendű amineket szolgáltatják. Ez utóbbi átalakulás lehetővé tette az ephedrin számos származékának felépítését, amint ezt *Nagai*⁷ és *Kanao*^{8,9}, továbbá *Bruckner* és *Krámli*¹⁰ tanulmányai igazolják. E szerzők általában α -aryl- β -hidroxilamino-aethanolokat,⁸ -propanolokat (I.)^{9,10} és propanolacetátokat (II.) aldehidekkel nitronokká alakítanak át, majd ezeket ephedrinszármazékokká redukálják (V.). *Bruckner* megfigyelte, hogy az I.-ből képződő nitronok (III.) savban oldhatatlannak bizonyultak. Ennek magyarázatára fel kellett tételezni azt, hogy előbbi vegyületek nem nitronok, hanem oxazolidinszármazékok (IV.). Mindkét típusú termék ephedrinszármazékká redukálható.

E szerkezeti kérdés eldöntésére a kérdéses vegyülettípusok elnyelési színeképének vizsgálatát tartottuk legmegfelelőbb módszernek.

* Közlemény a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetéből és Szervetlen Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgatók: *Dr. Szent-Györgyi Albert* és *dr. Kiss Árpád* egyetemi nyilv. r. tanárok.

¹ E. Bamberger: Ber. deutsch. Chem. Ges. **27**, 1556 (1894) és **33**, 941 (1900).

² Semper és Lichtenstadt: Ber. deutsch. Chem. Ges. **51**, 933 (1918).

³ K. v. Auwers és B. Ottens: Ber. deutsch. Chem. Ges. **57**, 446 (1924).

⁴ H. Staudinger és K. Miescher: Helv. chim. Acta **2**, 554 (1919).

⁵ G. Cusmano: Gaz. chim. ital. **51**, II. 306–309.

⁶ G. Cusmano: U. o. 309. oldal.

⁷ Nagai és Kanao: Ann. Chem. **470**, 157 (1929).

⁸ Kanao: C. 1928. I. 2410, 2973.

⁹ Kanao: U. o. 2974. oldal.

¹⁰ V. Bruckner és A. Krámlí: Arch. Pharm. **273**, 372 (1935).

A vizsgált vegyületeket részben *Bruckner* és *Krámlí*,¹⁰ részint *Nemes*,¹¹ illetve *Vas*¹⁵ dolgozatai írják le; az analízistiszta készítmények rendelkezésünkre bocsájtásáért nekik tartozunk köszönettel.

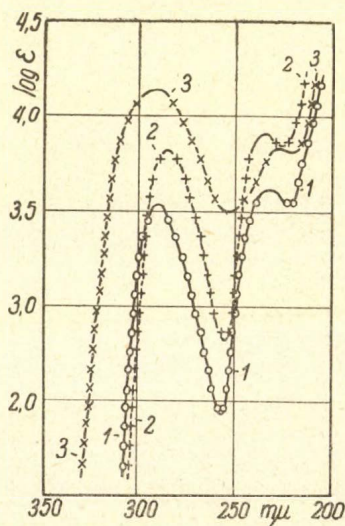
A görbéket hat ábrán és egy táblázatban tüntettük fel.

A kísérleti eredmények megvitatása.

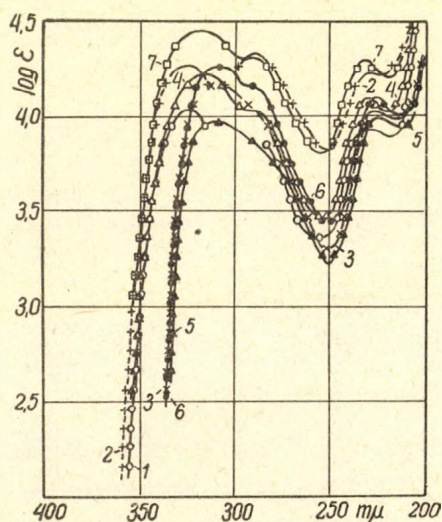
A kondenzációs termékek ultraibolya szinképe három jellemző csoportra tagolódik:

1. A II.-ből levezethető, acetylezett nitronok (III.) görbéje két elnyelési sávot mutat 230μ és 290μ hullámhossznál; utóbbi maximum extinkcióértéke jóval nagyobb, mint a megfelelő másodrendű aminé. Ez a nitronkötéstől, mint kromofórtól ered. Ha a kondenzálás nyíltláncú aldehiddel — pl. formaldehiddel — történt, akkor a II. maximum extinkcióértéke sokkal alacsonyabb, mint az aromás aldehiddel elvégzett reakció termékeé. Mivel a különbség jóval nagyobb, mint egy új aromás gyűrű additív fényelnyelése, az ok csakis az aromás gyűrű és a nitronkötés konjugált viszonyában keresendő s ez csakis az *A* képlet, ill. III. esetén értelmezhető. (1. ábra, 1—3. görbe.)

2. Az I.-ből képződő kondenzációs termékek az előbbi csoportra jellemző két sávon kívül harmadik, 320μ körül fellépő elnyelési maximumot mutatnak. Mivel ez az új sáv kizárólag akkor lép fel, amikor a propanol hidroxilcsoport szabad, következik, hogy az új sávot létrehozó kromofór kialakításában ez alkoholos hidroxilnak szerepe van s ezt egyedül az N-oxy-oxazolidin gyűrű felvételével (IV.) magyarázhatjuk. (2. ábra, 1—7. görbe.)



1. ábra.



2. ábra.

¹¹ Nemes Géza: Doktori értekezés. Szeged, 1938.

¹² Vas Ilona: Doktori értekezés. Szeged, 1938.

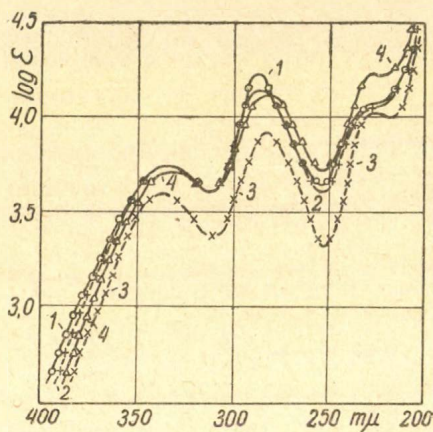
Táblázat.

Szám	Képlet	Ar és R	Ábra	Görbe	I. Max. λ log ϵ	II. Max. λ log ϵ	III. Max. λ log ϵ
1.	III.	3. 4-Methylendioxyphenyl H	1.	1.	233 3,61	291 3,52	— —
2.	III.	3. 4-Methylendioxy-phenyl 2-Methoxy-phenyl	1. 4.	2. 3.	234 3,88	297 3,80	— —
3.	III.	3. 4-Dimethoxy-phenyl Phenyl	1.	3.	230 3,84	293 4,14	— —
4.	IV.	3. 4-Methylendioxy-phenyl " "	2.	1.	229 3,95	294 3,94	325 4,05
5.	IV.	3. 4-Methylendioxy-phenyl 2-Methoxy-phenyl	2. 4.	2. 4.	230 4,13	289 4,21	325 4,16
6.	IV.	3. 4-Dimethoxy-phenyl 4-Oxy-phenyl	2.	3.	226 3,98	287 3,84	312 3,97
7.	IV.	3. 4-Dimethoxy-phenyl " "	2.	4.	230 4,09	288 4,04	316 4,22
8.	IV.	4-Methoxy-phenyl 4-Oxy-phenyl	2.	5.	226 4,03	286 3,97	310 4,16
9.	IV.	4-Methoxy-phenyl " "	2.	6.	226 4,10	290 4,16	308 4,26
10.	IV.	3. 4-Methylendioxy-phenyl 4-Oxy-3-methoxy-phenyl	2.	7.	235 4,29	291 4,31	320 4,44
11.	VI.	Ar = 3. 4-Methylendioxy-phenyl (II.-ből)	3. 4.	1. 1.	228 4,06	286 4,15	335 3,74
12.	VI.	Ar = 3. 4-Methylendioxy-phenyl (I.-ből)	3. 4.	2. 2.	228 4,06	286 4,19	335 3,74
13.	VI.	Ar = 3. 4-Dimethoxy-phenyl (I.-ből)	3.	3.	227 4,02	284 3,89	336 3,59
14.	VI.	Ar = 4-Oxy-3-methoxy-phenyl (I.-ből)	3.	4.	228 4,21	284 4,10	330 3,72
15.	III+IV. vagy VIII.	3. 4-Methylendioxy-phenyl 3-Oxy-phenyl	4. 5.	5. 1.	220 4,13	290 4,39	322 3,90
16.	" "	3. 4-Dimethoxy-phenyl 3-Oxy-phenyl	5.	2.	223 4,16	290 4,16	318 3,78
17.	" "	4-Methoxy-phenyl 3-Oxy-phenyl	5.	3.	224 4,11	290 4,05	324 3,79
18.	IV.	Ar=R=3. 4-Methylendioxy-phenyl n-HCl-ban oldva Ar = 2-Oxy-phenyl	5.	4.	232 4,01	280 4,11	316 4,12
19.	VI.	3. 4-Methylendioxy-phenyl n-HCl-ban oldva	5.	5.	232 4,30	278 4,08	315 4,08
20.	V.	3. 4-Methylendioxy-phenyl	6.	1.	236 3,96	286 3,89	— —
21.	V.	3. 4-Dimethoxy-phenyl 2-Oxy-phenyl	6.	2.	230 3,86	279 3,49	— —
22.	V.	4-Methoxy-phenyl 2-Oxy-phenyl	6.	3.	228 3,84	277 3,48	— —
23.	V.	3. 4-Dimethoxy-phenyl " "	6.	4.	230 4,26	280 3,79	— —

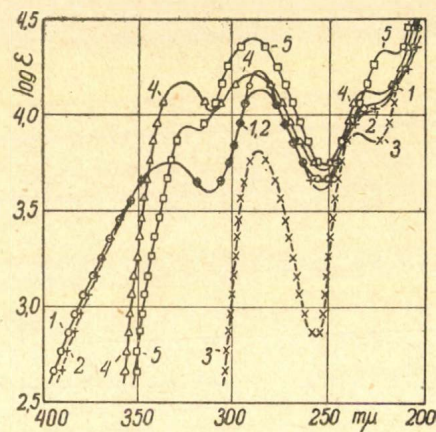
Az α -oxy- β -hidroxilamino-propan származékait tehát aldehidekkel kondenzálva nemcsak az NHOH-csoport reagál az aldehidsoporttal, hanem az α -helyzetű alkoholos OH-gyök is részt vesz valószínűleg az átalakulásban. Az analóg felépítésű oxi-aminek Bergmann¹³ szerint aldehidekkel oxazolidineket adnak s ez a megfigyelés vizsgálatainkkal egyező értelmű.

3. A salicylaldehydből és I.-ből, valamint II.-ből képződő vegyületek az előbbi két típustól eltérő extinkciógörbét szolgáltatnak, amely három sávot tartalmaz. A legnagyobb hullámhosszúságú a 2. típus megfelelő maximumával szemben lényeges eltolódást szenved vörös felé s a II. és III. sáv általában egymástól élesen elkülönül. (3. ábra, 1—4. görbe.)

Mivel az I. és II. e származékai teljesen egyező fénynyelést mutatnak, következik, hogy az alkoholos hidroxilcsoport itt nem vesz részt az új kromofór képzésében. (4. ábra, 1. és 2. görbe.) Ha viszont



3. ábra.



4. ábra.

a fenolos OH-csoportot helyettesítjük $-\text{OCH}_3$ -gyökkel az I.-ből levezethető nitronban, a 2. pontban ismertett görbetípust kapjuk, tehát a harmadik sáv megmarad, a görbe lefutása azonban megváltozik. Ez esetben tehát a fénynyelésben az alkoholos hidroxil is részt vesz (4. ábra, 3. görbe), amit igazolhatunk, ha ezt az alkoholos hidroxilt is lefoglaljuk; így a II.-ből és salicylaldehydmetiléterből képződött kondenzációs termék görbéje az 1. pontban tárgyalt nitrontípusnak megfelelő két sávot ad. A harmadik sáv teljesen eltűnik, mivel itt úgy a fenolos, mint az alkoholos hidroxil foglalt, a harmadik sávot létrehozó egyik kromofór sem képződhetett. (4. ábra, 4. rajz.) E kísérleti tények alapján föl kell tennünk azt, hogy I. és II., tehát α -oxi-, illetve α -acetoxi-hidroxilaminovegyületek aromás o-oxi-aldehidekkel reagálva, a hidroxilaminocsoport nemcsak az aldehidsoporttal reagál, hanem az o-helyzetű fenolos hidroxillal is s így valószínűleg a VI. vagy VII. képletnek megfelelő benzisoxazolin gyűrűt tartalmazó vegyület keletkezik.

¹³ K. Bergmann és A. Brand: Ber. deutsch. Chem. Ges. 55, 2796 (1922).

Az, hogy az alkoholos és fenolos hidroxil egyidejű jelenlétekor mindig az utóbbi lép be az új kromofórba, valamint az a tény, hogy a 3. görbetípus a másodiknál alacsonyabban fut, az előbbi vegyület-típus nagyobb stabilitását látszik igazolni.

Az irodalomban ismeretes,¹⁴ hogy a salicylaldehid nitrogéntartalmú bázisos jellemű vegyületekkel benzisoxazolszármazékokat ad, ami megfigyelésünkkel összhangban van.

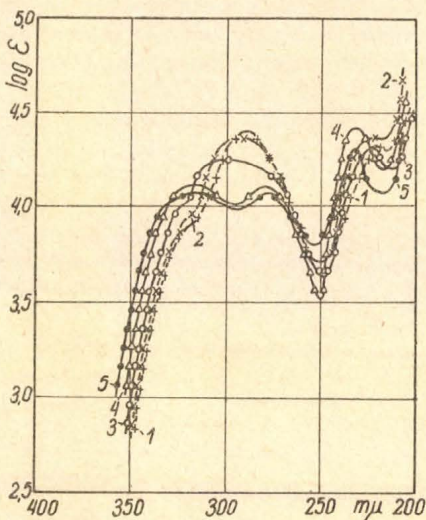
Hogy a VI. vagy VII. képlet helyes-e, annak eldöntésére is végeztünk kísérleteket.

A salicyliden-nitronok (3. görbetípus) savoldékonyága csakis VII. vagy IV. képlet értelmében történő tautomér átalakulással értelmezhető. Mivel az I.-ből és salicylaldehidből, valamint az I.-ből és más aldehidekből levezethető kondenzációs származékok híg savban teljesen azonos színtípust mutatnak, joggal feltételezhető, hogy a savban oldódás mindkét esetben a IV. képlet szerint történik s így a harmadik görbetípusra VI. helyes, hiszen VII.-nek savban momentán oldódnia kell, anélkül, hogy színtípe lényegesen változnék. (Pl. IV.-nél nem változik HCl hatására.) (5. ábra, 4. és 5. görbe.)

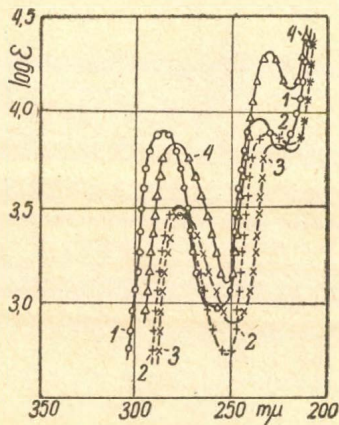
Az I.-ből és II.-ből m-oxi-benzaldehyddel nyert kondenzációs termékek az ortho-oxi-benzaldehyddel megfelelő származékaihoz hasonló görbét mutatnak, a III. sáv itt azonban csökevényes, így a VIII. gyűrűs képletet nem tekinthetjük biztosnak; lehetséges III. és IV. tautomér egyensúlya. (5. ábra, 1–3. görbék.)

Igaz ugyan, hogy a hidroxilcsoport lekötésével a IV. képletnek megfelelő 2. görbetípust kapjuk. (2. ábra, 7. görbe.)

Általában gyűrűs szerkezetű nitronok az irodalomban¹⁵ már ismeretesek. Valamennyi nitron erélyes redukciója ephedrinszármazékhoz vezetett (V.), ezek két sávot mutatnak, a kondenzációs termékekénél alacsonyabb extinkcióértékkel. (6. ábra, 1–4. görbe.)



5. ábra.



6. ábra.

¹⁴ Conduché: A. ch. (8) **13**, 46 (1908); K. v. Auwers: Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 661 (1924) és K. v. Auwers és H. Wunderling: Ber. **67**, 638 (1934).

¹⁵ H. Lindemann és W. Pickert: Ann. Chem. **456**, 275 (1927); S. P. Kohler és C. R. Adinall: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1590 (1930); A. H. Blatt: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 590 (1936).

Munkánk befejeztével *dr. Kiss Árpád* egyetemi nyilv. r. tanár úrnak és *dr. Bruckner Győző* főiskolai r. tanár úrnak hálás köszönetet mondunk az ösztönzésért és szíves tanácsaikért.

Dr. Fodor Gábor e munkáját az *állami Horthy-ösztöndijalap* támogatásával végezte el.

Über die Kondensation von Oxy-Hydroxylaminen mit Oxy-Aldehyden.

Es wurde die Kondensation von fettaromatischen α -Oxy-hydroxylaminen mit verschiedenen Aldehyden auf Grund des ultravioletten Abs. Spektrums besprochen, und die Konstitution der entstandenen Produkte diskutiert. Es konnte festgelegt werden, dass hiebei je nach den Substituenten nicht nur Nitrone, sondern auch Oxazolidine, ferner Oxydo-Verbindungen der Indoxazen- (Benzisoxazol)-Reihe entstehen, dessen jedes durch ganz charakteristische Extinktionskurven gekennzeichnet ist. Durch Reduktion liefern alle diese Nitrone Ephedrinabkömmlinge, die an Mangel des Nitronchromophors, einen für Benzolabkömmlinge bekannte Absorption vorweisen. (Vgl. G. v. Fodor u. P. Csokán: Lieb. Ann. 535, 284—290 (1938.)
G. v. Fodor und P. Csokán.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1938. évi április hó 26-án tartott 297. üléséről.

297. *Zemplén Géza* elnök az ülést megnyitotta és bejelentette, hogy a szakosztály tisztikarának megválasztása óta három esztendő eltelt, ezért új tisztikart kell választani. Javaslatára a szakosztály *Mauthner Nándor*, *Gärtner Károly* és *Lányi Béla* tagtársakat kérte fel a jelölés megejtésére. Ezután az elnök felkérte *Goll Györgyöt* „Forráspont meghatározására eljárás a molekulaszív mérésére“ c. előadása megtartására, melyhez *Zemplén Géza* szölt. Az előadás után *Mauthner Nándor* terjesztette elő a jelölőbizottság javaslatát. *Zemplén Géza* elnök a javaslatához hozzáfűzte, hogy a javaslat csak tájékoztató, de bárkire lehet szavazni, majd elrendelte a szavazást és ennek tartamára az ülést felfüggesztette. A szavazatok összeszámolása után *Mauthner Nándor* jelentette az eredményt. Leadott összesen 25 szavazat, melyek következőképen oszlottak meg: elnökségre *Széki Tibor* 23, *Doby Géza* 2; alelnökségre *Hoffmann Sándor* 24, *Doby Géza* 1; jegyzőszekrestői tisztségre *Plank Jenő* 24, *Lányi Béla* 1; szerkesztőbizottsági tagságra *Csürös Zoltán* 24, *Doby Géza* 25, *Mauthner Nándor* 24, *Sigmond Elek* 25, *Varga József* 24, *Zemplén Géza* 25, 1—1 szavazat esett *Buzágh Aladárra*, *Gärtner Károlyra* és *Lányi Bélára*. Az eredmény alapján tehát a következő három évre megválasztott: elnökké *Széki Tibor*, alelnökké *Hoffmann Sándor*, jegyzőszekrestővé *Plank Jenő*, szerkesztőbizottsági tagokká *Csürös Zoltán*, *Doby Géza*, *Mauthner Nándor*, *Sigmond Elek*, *Varga József* és *Zemplén Géza*.

Zemplén Géza meleg szavakkal üdvözölte a szakosztály új elnökét, alelnökét és a tisztikar valamennyi tagját. *Széki Tibor* megköszönte a szakosztály bizalmát és *Zemplén Géza* kedves baráti szavait, megígérte, hogy a szakosztály ügyét mindig szíven fogja viselni és minden igyekezetével azon lesz, hogy érdeműs elődjeihez méltó egyszerűséggel lássa el az elnöki tiszteletet.

Ezután *Goll György* második bejelentett előadását „Dielektromos vizsgálatok újabb eredményei“ címmel tartotta meg. A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadásról *Zemplén Géza* és *Müller Sándor* szöltak hozzá.

Végül *Plank Jenő* tett jelentést a Természettudományi Társulat választmányának átiratáról és a Társulat elnöksége által kidolgozott egységes szakosztályi-ügyrend tervezetről. A tervezet az eddigi ügyrendtől csak két pontban tér el. Az egyik arra vonatkozik, hogy kik lehetnek a szakosztály tagjai, a másik az elnök megválasztásáról szól. Az eltérések ismertetése után, javaslatára a szakosztály elfogadja a tervezet azon pontját, mely szerint elnök csak három évi időtartamra választható és ezután szükségszerűen más elnök választandó; a szakosztály tagjaiként ezután is a Természettudományi Társulat azon tagjait tekinti, akik a Magyar Kémiai Folyóíratra előfizetnek vagy az elnöknek bejelentik, hogy a szakosztály tagjai óhajtanak lenni.

Ezzel az ülés végetért.

Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönbén minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

122

1938 404

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN **DOBY GÉZA** **MAUTHNER NÁNDOR**
'SIGMOND ELEK **VARGA JÓZSEF** **ZEMPLÉN GÉZA**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1938. NOVEMBER—DECEMBER

XLIV. ÉVFOLYAM. 11—12. FÜZET

BUDAPEST

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

1938

TARTALOM.

	Oldal
<i>Náray-Szabó István és Sasvári Kálmán</i> : A hidrogénauriklorid-tetraacetát kristályformája és tércsoportja	157
— Kristallform und Raumgruppe des Aurichlorwasserstoff-Tetrahydrats $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	159
<i>Zombory László</i> : Ólom meghatározás ólomphthalát alakjában	160
— Über gravimetrische Bleibestimmung in Form von n. Orthophtalat	161
<i>Dr. Papp Szilárd</i> : Keménység és szulfát gyors helyszíni meghatározása kút- és talajvizekben	162
— Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes von Brunnen und Grundwässern	165
<i>Mauthner Nándor</i> : A 4-methylpyrogallolaldehid egy új szintézise	165
— Über eine neue Synthese des 4-Methylpyrogallolaldehyds	168
— A gluko-chinacetophenonmonomethyléter szintézise	169
— Die Synthese des Glucochinacetophenon-monomethyläthers	170
<i>Müller Sándor</i> : Hidroxilok epimerizálása cukorcsoportban	170
— Umwandlungen in Zuckergruppe durch Epimerisierung	180
<i>Urmánczy Antal</i> : Új módszer folyadék viszkozitásának mérésére	180
— Ein neues Viskosimeter	182
Könyvismertetés	182
Jelentés a szakosztály 298., 299., 300. és 301. üléseiről	183
Hibaigazítás	184

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIV. KÖTET.

1938. NOVEMBER—DECEMBER

11—12. FÜZET.

A hidrogénauriklorid-tetrahidrát kristályformája és tércsoportja.

Náray-Szabó István és Sasvári Kálmán-tól.

Érk. 1938. VII. 10.

Az aranyvegyületek krisztallográfiája terén ismereteink nagyon hiányosak. Mindössze csak az aranyötvözetek egyik-másikának, a tulajdonképeni aranyvegyületek közül pedig egyedül a káliumauribromid-dihidrátnak a szerkezetét ismerjük.¹ Ennek oka főleg az, hogy az aranyvegyületeket igen nehéz használható kristályok alakjában előállítani.

Megkíséreltük az arany klórvegyületeinek krisztallográfiájához újabb adatokat szerezni. Ebből a célból 22 karátos aranyötvözetet királyvízben oldottunk fel és azután sósavval többízben bepároltuk a salétromsav elűzése végett. A kivált ezüstkloridról üvegszűrőn leszűrt oldat tartalmazott még rezet is. Számos kísérlet arra a tapasztalatra vezetett, hogy az ilyen oldatból leválasztott tiszta arany feloldásával előállított tiszta aranykloridoldat rendkívül nehezen kristályosodik, mert igen hajlamos a túltelített állapotban való megmaradásra. Ha pedig energikusabb vízelvonás révén mégis kristályosodásra kényszerítjük, akkor a túlgyorsan kiváló kristályok egy tömegben merednek meg és vizsgálataink céljára nem alkalmasak.

Ezzel szemben az eredeti, réztartalmú oldat lassú beszáradása révén jól fejlett kristályokhoz jutottunk, amelyeknek az összetétele az irodalomból ismert $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ képletnek felel meg.² Ezek a kristályok sötét narancssárga színűek, többnyire zömök prizmák, azonban igen hosszú és vékony tűk is szoktak előfordulni, melyek rendkívüli vékonyságuk miatt a vizsgálatra nem voltak alkalmasak. A kristályok polarizációs mikroszkóp alatt vizsgálva, kettős törést mutattak, kioltásuk a prizmazónában egyenes, más irányban ferde. Ebből, valamint a kristályok külső alakjából monoklin-rendszerre következtethetünk. Megjegyzendő, hogy ezekkel a kristályokkal együtt $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zöld kristályai is válnak ki, melyek jól szétválaszthatók és kristályainkkal nem izomorfok, tehát nem kell tartani oly mértékű elegyedéstől, mely a kristálytani sajátságokat érezhetőleg befolyásolná.

A kristályok közt volt olyan, melyen goniométeres mérést tudtunk végezni, de csak a *c* tengely zónájában és ezek a mérések is csak igen hozzávetőlegesek a kristálylapok rossz reflektálóképessége

¹ Z. f. Kristallographie, Strukturbericht IV.

² Abegg, Handb. d. anorg. chemie, Bd II. 1, 812 (1908).

Táblázat.

A $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reflexiói (Cu $K\alpha$).

Index	szín ρ	Int.	Index	szín ρ	Int.
200	0.109	9	025	0.297	5
400	0.218	8	206	0.312	10
600	0.328	2	602	0.320	1
800	0.437	4	512	0.322	2
1000	0.546	1-2	531	0.332	10
1200	0.655	1-2	150	0.338	0.5
			051	0.338	8
020	0.134	9	530	0.339	1
040	0.267	7	440	0.345	4
060	0.400	7	026	0.345	7
080	0.534	5	604	0.347	7
0100	0.667	3-4	531	0.353	8
0120	0.800	4	620	0.354	2
			602	0.368	8
002	0.106	4	540	0.382	1
004	0.212	9	226	0.384	10
006	0.319	9	710	0.388	10
008	0.424	8	027	0.395	8
0010	0.531	3	450	0.399	1
0012	0.637	1-2	443	0.401	6
0014	0.743	4	061	0.404	2
			160	0.404	10
110	0.086	7	208	0.413	5
111	0.094	0.5	640	0.423	3
111	0.107	0.5	731	0.424	8
112	0.126	7	551	0.426	9
202	0.133	4	802	0.426	3
021	0.144	3	550	0.431	8
112	0.146	1	804	0.439	6
113	0.170	4	810	0.442	2
202	0.170	9	028	0.445	2
022	0.171	0.5	208	0.462	10
221	0.173	5	802	0.474	4
221	0.188	10	910	0.496	6
113	0.192	8	662	0.512	5
023	0.208	2	2,010	0.516	5
204	0.215	3	660	0.517	8
222	0.215	10	1002	0.532	7
402	0.220	10	662	0.543	10
024	0.251	2	10,1,0	0.551	2
331	0.256	6	11,1,0	0.604	6
420	0.256	2	11,0,1	0.615	7
330	0.259	0.5	4010	0.619	4
402	0.264	10	3,0,11	0.642	3
404	0.267	7	11,0,3	0.656	5
041	0.272	12	0101	0.668	7
512	0.277	10	1,0,13	0.680	2
510	0.281	5	880	0.690	2
042	0.287	3	13,0,3	0.763	1

folytán. Jelenlevő formák: (100), (010), (001), (110). Az így kapott szögek: $010 \wedge 120 = 39^\circ 30'$ ebből a tengelyarány $a : b = 1.21$
 $100 \wedge 001 = 76^\circ$

Megbízhatóbb adatokat szolgáltat a röntgenográfiai meghatározás, melyet forgó kristály-módszerrel végeztünk, 15° -os oszcillációval a kristálytani tengelyek körül. Itt $1-2^\circ$ eltérés a tengely beállításában tudvalevőleg még igen csekély hibát okoz a tengelyhosszúság meghatározásánál. Az elemi test ezen meghatározás szerint monoklin, élei: $a = 14.5 \text{ \AA}$, $b = 11.6 \text{ \AA}$, $c = 15.0 \text{ \AA}$; $\beta = 76^\circ$. A tengelyarányok tehát $a : b : c = 1.250 : 1 : 1.293$. Az elemi test térfogata $2448 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. A rendelkezésre álló kristályok kicsisége és tökéletlensége miatt csak lebegtetési eljárással tudtuk mérni metylenjodid-benzol elegyben a sűrűséget, mely $s = 3.13$ -nak adódott; ez az érték anyalúg-zárványok folytán kissé alacsony. Ezen az alapon számítva (a $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ molekulásúlya 412.08 lévén, melynek abszolút súlya atomsúlyegységként $1.64 \times 10^{-24} \text{ g}$ -mal szorozva $675.7 \times 10^{-24} \text{ g}$) az elemi testben 11.34 molekula foglalna helyet; ezt a számot természetesen ki kell kerekíteni, mert az elemi testben egész számú molekulának kell lenni. Az elemi testben foglalt molekulák száma tehát 12 és az ebből számított sűrűség $s_{\text{rönt.}} = 3.312$; ez az érték természetesen sokkal megbízhatóbb a lebegtetéssel meghatározottnál.

Az oszcillációs felvételeket *Bernal* grafikus módszerével indexeltük, minden reflexió indexét meg tudtuk határozni. A táblázatban néhány jellemző reflexió indexe, tükrözési szöge és intenzitása található.

Amint a táblázatból látjuk, hiányoznak mindazon ($h0l$) reflexiók, amelyeknél ($h+l$) páratlan, továbbá a ($0k0$) reflexiók, ha k páratlan. Ezek szerint a tércsoport $C_{2h}^5 - P2_1/n$. Ebben a tércsoportban az általános helyzet négyszeres, így tehát már az elemi cellában foglalt 12 arányión is legalább három pozícióra oszlik el. A klóriónok és vízmolekulák pedig legalább is 24 különböző pozícióban vannak. Így tehát a meghatározandó paraméterek száma olyan nagy, hogy a teljes szerkezet felderítésére abszolút mérések nélkül nincs kilátás.

Munkánk a Széchenyi Tudományos Társaság és a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottság támogatásával készült, amiért ezen a helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki.

Összefoglalás.

Auriklorid réztartalmú, sósavas oldatából monoklin $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ összetételű kristályok válnak ki; a kristályok elemi cellájának méretei $a = 14.5 \text{ \AA}$, $b = 11.6 \text{ \AA}$, $c = 15.0 \text{ \AA}$; $\beta = 76^\circ$. Az elemi cellában 12 molekula foglal helyet, a röntgenogáfiailag meghatározott sűrűség $s_{\text{rönt.}} = 3.312$.

Kristallform und Raumgruppe des Aurichlorwasserstoff-Tetrahydrats $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Aus kupferhaltiger Lösung kristallisiert diese Verbindung monoklin, wahrscheinlich holoedrisch. Die Kanten der Elementarzelle sind $a = 14.5 \text{ \AA}$, $b = 11.6 \text{ \AA}$, $c = 15.0 \text{ \AA}$, $\beta = 76^\circ$. In der Zelle sind 4 Formelgewichte enthalten, die röntgenographische Dichte beträgt 3.312 . Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

St. v. Náráay-Szabó und K. Sasvári.

Ólom meghatározás ólomphthalát alakjában.

Zombory László-tól.

Érk. 1938. VIII. 27.

Az ólomnak súlyszerinti meghatározására számos módszer ismeretes a régi megbízható szulfát alakban való meghatározástól az újabban sűrűn jelentkező nagy molekulású ólomkomplex vegyületekig, amelyeknél az átszámítási faktor kicsiny.

Másirányú kísérleteim közben terelődött a figyelmem az ólom phtalsavas vegyületeire. A rendelkezésemre álló irodalomban ezekről alig találtam különösen a számomra használható adatot: mind a normális, mind a savanyú sók fehér, pikkelyes, vízben alig oldódó vegyületeknek vannak jelezve, amelyek közül, bizonyos más meghatározási lehetőségeket is szem előtt tartva, az ortho-phtalsav normális ólomsóját találtam a súlyszerinti meghatározások céljaira a legalkalmasabbnak.

Kísérleteimhez p. a. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ és n. K-orthophtalát* megfelelő mennyiségének pontos bemérésével készített 0.1 normál oldatokat használtam. Az ólomnitrát oldat Pb tartalmát — szulfát alakban — ellenőriztem. A bürettából lemért ólomsó oldathoz K-phtalát oldatot adva — kevés feleslegben — fehér, pikkelyes, gyorsan ülepedő csapadék keletkezik, amelyet szűrőtégelyen leszűrtem, mostam és 110°C -on kiszáritottam. A csapadékot megelemeztem: Pb tartalma 55.73% -nak adódott, az $\text{Pb}(\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ képletből számított Pb érték 55.81% . Mint a meghatározásokból kiderült, az ólomphthalát hideg vízben is jelentékeny mértékben oldódik, néhány napi állás után pedig szemmel láthatólag is feloldódott a csapadék legnagyobb része.

További kísérleteimből megállapítást nyert, hogy a n. ólom-orthophtalát alkoholban nem oldódik, sőt nem oldódik alkoholos oldatban sem, ha az alkoholtartalom egy bizonyos — alább jelzett — minimális koncentrációt elér. Ezen az alapon sikerült az ólom súlyszerinti meghatározása.

A bürettából lemért $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldathoz hozzáadtam annyi 96% -os alkoholt, hogy ennek mennyisége a meghatározás végén az egész térfogatnak legalább $\frac{1}{3}$ -a legyen. A K-phtalát oldatot lassan, keverés közben, kevés feleslegben adtam hozzá, a keletkezett fehér csapadék lényegesen lasabban ülepedett le, mint a vizes oldatban. Körülbelül egy órai ülepedés után a csapadékot 1 G 4-es jénai szűrőtégelyen leszűrtem, 1:2 hígítású alkohollal óvatosan átmostam és 110°C -on állandó súlyig szárítottam. Átszámítási faktor 0.5581, tehát a szulfáténál jóval kisebb. Párhuzamosan végzett leválasztásokat 1—2 napig állni hagytam és azután végeztem a meghatározást. Amint az eredményekből látható, az ólomphthalát csapadék alkoholos közegben huzamosabb idő alatt sem oldódik. Egynéhány meghatározást végeztem oly módon, hogy kristályos ólomnitrátot mértem le, kevés vízben

* A n. K.-phthalátot az egyetemi I. sz. vegytani intézetben dr. Blasko György tanársegéd úr készítette számomra. Szívességéért itt is hálás köszönetet mondok.

oldottam és megfelelő alkoholmennyiséget hozzáadva, fenti módon leválasztottam és meghatároztam az ólomtartalmat. Az eredmények egy része a mellékelt táblázatban van összefoglalva.

Táblázat.

0·1 n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldat cm^3	Üledési idő óra	Számított Pb g	Talált Pb g	Δ g
2·0	1	0·0207	0·0208	+ 0·0001
2·0	24	0·0207	0·0211	+ 0·0004
4·0	1	0·0414	0·0416	+ 0·0002
4·0	48	0·0414	0·0414	0·0000
5·0	1	0·0516	0·0515	- 0·0001
5·0	24	0·0516	0·0515	- 0·0001
7·0	1	0·0723	0·0720	- 0·0003
7·0	24	0·0723	0·0725	+ 0·0002
9·0	1	0·0930	0·0933	+ 0·0003
9·0	48	0·0930	0·0929	- 0·0001
10·0	1	0·1033	0·1035	+ 0·0002
10·0	24	0·1033	0·1031	- 0·0002
Lemért $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$				
g				
0·0305	1	0·0191	0·0193	+ 0·0002
0·1097	24	0·0686	0·0688	+ 0·0002
0·3171	24	0·1984	0·1981	- 0·0003

Savas közegben végzett meghatározások nem adtak jó eredményt. Alkálifém-, Ca-, Mg-ionok fenti phtalát oldattal alkoholos közegben sem adnak csapadékot, Ba- és a nehéz-fémióknak a meghatározást zavarják.

Fenti ólom meghatározás felhasználására (pl. cerussitek Pb-tartalmának meghatározása) a kísérletek folynak, épígy a nehéz-fém-phtalátok egyéb irányú analitikai felhasználhatóságára is.

Über gravimetrische Bleibestimmung in Form von n. Orthophtalat.

Es wurde bestätigt, dass die wasserlöslichen Bleisalze in alkoholischer Lösung (Alkoholgehalt mindestens $\frac{1}{3}$ Teil des Gesamtvolums) mit einer n. Alkali-Orthophtalatlösung einen weissen, schuppigen Niederschlag geben, welcher in einem Jenaer Filtertiegel (1 G 4) abgesogen, mit 33% igem Alkohol gewaschen und bei 110 C⁰ getrocknet zur gravimetrischen Bestimmung des Bleigehaltes gut verwendbar ist. Umrechnungsfaktor 0·5581.

L. v. Zombory.

Keményység és szulfát gyors helyszini meghatározása kút- és talajvizekben.*

Dr. Papp Szilárd-tól.

Érk. 1938. IX. 29.

Egy terep hydrologiai viszonyainak helyszini tanulmányozásánál, továbbá mindazon esetekben amikor a gyors munka érdekében (pl. sorozatos kútfúrás) a helyszinen célszerű dönteni egy víz használhatóságáról, nagyon jó szolgálatot tesz a percek alatt elvégezhető egyszerű vízvizsgálati módszereknek az alkalmazása, melyek elkerülhetővé teszik a nagyon elhúzódo laboratóriumi vizsgálatot. Ebből a célból Intézetünkben számos egyszerű módszert dolgoztunk ki a vízben oldott és a gyakorlati hygienika, valamint műszaki szempontból fontos vegyületek közelítő meghatározására. Két ilyen általam kidolgozott eljárást a következőkben ismertetek.

Keménység meghatározás.

A keménységnek megállapításánál egyszerűnek látszott a szappanoldattal való dolgozás. Ez azonban a helyszinen nem adott eléggé megbízható értékeket, különösen hűvösebb őszi, vagy téli időben amikor is egyrészt a szappanoldatnak a kiválása, másrészt pedig a szappanhabnak nehezebb képződése nagyon bizonytalanná tette a meghatározást.

Szükség volt ezért egy megbízhatóbb gyors eljárásra és evégett a keménység káliumpalmitáttal való meghatározásának elve alapján egy annyira leegyszerűsített közelítő pontosságú eljárást állítottam össze, mely a helyszinen szinte másodpercek alatt lehetővé teszi a víz keménységének megbízható meghatározását. Az eljárásnál első sorban el kellett térnem a szokásos $n/10$ káliumpalmitát oldat használatától, azért, hogy a számítások elkerülése végett a káliumpalmitát oldat töménységét úgy válasszam meg, hogy a 100 cm^3 vízre elfogyott mennyiség egész számmal és ne 2.8 -al szorozva — mint az $n/10$ oldat használata esetében — adja az összes keménységet. Ezért olyan káliumpalmitát oldatot készíték, melynél 2 -vel való szorzás után kapom az eredményt. (0.72 faktor $n/10$ káliumpalmitát oldat.) A káliumpalmitát szokásos oldószertől is el kellett térnem, mivel a vizes etilalkoholos oldatból a káliumpalmitát hűvösebb időben még a szükséges 0.072 n oldatból is kiválik. Ezért olyan oldószert kellett találnom, mely a káliumpalmitátot jobban oldja az etilalkoholnál. Erre a célra a tiszta metilalkohol bizonyult a legmegfelelőbbnek. Hogy a helyszinen való dolgozást minél jobban leegyszerűsítsem a káliumpalmitátnak a kalcium és magnéziumsók lekötése után bekövetkező hidrolizisét jelző fenoltalein indikátort is metilalkoholban oldom fel a káliumpalmitáttal együtt és ezáltal elérem, hogy egyetlen egy elkészített oldattal lehetséges a keménység meghatározása. Közelítő meghatározásoknál a tapasztalat

* Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézetből. Igazgató: prof. dr. Tomcsik József.

szerint nincs szükség a hidrokarbonátok elbontására és a vele egyensúlyt tartó széndioxid elűzésére, mert a káliumpalmitát hidrolizisének termékét, a káliumhidroxidot megkötő szabad szénsav közönséges kútvizeknél alig emeli a hidrolízis kezdetét jelző piros szín beálltaig fogyott káliumpalmitát mennyiségét. Ezen emelkedést azáltal igyekszem csökkenteni, hogy a káliumpalmitátból kissé töményebb oldatot készítek a számítottnál. (Fölfelé kerekítek.)

A káliumpalmitátos oldat készítése a következőképpen történik: a palmitinsav ($C_{16}H_{32}O_2$) molekulásúlya 256, tehát 1 liter 0.72 faktorú n/10 oldat készítéséhez 18.43 g káliumpalmitátra van szükség. Az említett okoknál fogva azonban kereken 20 g káliumpalmitátot és 1 g fenolftaleint mérek le és azt 800 cm³ tiszta metilalkohollal 1 literes normállombikba mosva vízfürdőn enyhe melegítéssel feloldom. Kihűlés után 4%-os metilalkoholos káliumhidroxiddal közömbösítem a piros színeződés megjelenéséig és ezután metilalkohollal a jelig feltöltöm. (Igy az oldat 0.078 n). Ezen oldat 1 cm³-e 100 cm³ víz vizsgálata esetén 2 német keménységi foknak felel meg.

A meghatározás úgy történik, hogy egy 100 cm³-es jellel ellátott 200—250 cm³-es vastagnyaku üvegedényt a jelig megtöltök vizsgálandó vízzel, azután egy 25 cm³-es mérőhengerből addig adagolok káliumpalmitát oldatot kisebb részletekben a vízhez míg a piros színeződés megjelenik. Az elfogyott káliumpalmitát cm³-einek száma 2-vel szorozva adja a víz keménységét német keménységi fokokban.

Szükség van tehát egyetlen egy kémszer oldatra, egy üvegedényre és egy mérőhengerre, melyekkel a víz keménysége egy percen belül közelítőleg meghatározható.

Egy néhány példában összehasonlításképpen ugyanazon vizek keménységét tüntetem fel a helyszínen palmitátos eljárással és a laboratóriumban Wartha-Pfeifer módszerével elvégezve a meghatározást.

Wartha-Pfeifer módszere laboratóriumban:	11.5	20.8	38.5	68.8
Káliumpalmitátos eljárás helyszínen:	12.—	22.—	36.—	70.—

Az összehasonlításból tehát megállapítható, hogy annak gyors eldöntésére, hogy egy víz ivásra, vagy háztartási célokra keménysége miatt használható-e, az egyszerű káliumpalmitátos módszer teljesen kielégítő eredményeket nyújt. Természetesen igen sok szabad szénsavat tartalmazó vizeknél csak a szabad szénsavnak nátriumkarbonáttal való megkötése után, karbonátot tartalmazó vizeknél pedig csak a karbonátoknak sósavval való közömbösítése után fog a módszer megbízható eredményt szolgáltatni. Azonban ezen esetek annyira ritkán fordulnak elő, hogy a módszer hátrányául fel sem hozhatók.

Szulfát meghatározás.

A különböző aggresszív tulajdonságú vizek esetében ugyancsak a fúrás vizét helyszínen vizsgáló vegyész feladatát képezi annak megállapítása, hogy betongyűrűk, vagy esetleg aszbeszt cement-

csövek alkalmazása esetén szükség van e bizonyos irányú védő intézkedésekre a talajvízzel érintkezésbe kerülő cementanyagoknál vagy sem. Ekkor a legtöbb esetben a talajvíz szulfát tartalma lesz az irányadó a foganatosítandó intézkedések szempontjából. Ilyenkor merül fel a víz szulfát tartalma gyors meghatározásának szüksége.

Hogy a meghatározás könnyen a helyszínen is elvégezhető legyen, csak olyan eljárás jöhet figyelembe, mely a szulfátok lecsapásakor hozzáadott báriumklorid feleslegének a térfogatossághatározásán alapszik. Erre a célra megint a káliumpalmitátot találtam a legalkalmasabbnak, amit *Bahrtdt*¹ is használt szulfát meghatározásokhoz, csakhogy tőle eltérően a vízben lévő fémek és földfémek megkötésére szintén a káliumpalmitátot használom fel. Ezt a műveletet azonban nem kell külön elvégezni, ez már megtörtént akkor, amikor az előbb közölt eljárással a keménységet határoztam meg. Ehhez az elegyhez adom a báriumklorid oldatot, majd egy pár pernyi állás után a felesleget káliumpalmitáttal visszatitrálom. A báriumklorid oldat töménységét úgy választom meg, hogy az a keménység meghatározásához használt káliumpalmitát oldattal egyenértékű legyen, amikor is 1 cm³ báriumklorid oldat 100 cm³ víz vizsgálata esetén kerekén 30 mg/l SO₃-nak fog megfelelni.

A báriumklorid oldat úgy készül, hogy 9.53 g kristályos BaCl₂-t oldok egy liter vízben. (0.78 faktorú n/10 BaCl₂ oldat.) Célszerű a káliumpalmitátot ezen oldattal ellenőrizni és ha szükséges erre beállítani.

A meghatározás úgy történik, hogy a keménység titrálásának befejezésekor keletkező keverékhez hozzáadok mérőhengerrel mérve 20 cm³ báriumklorid oldatot. Rázogatással jól elkeverem és kb. 5 percig állni hagyom. Utána mérőhengerből addig adagolok káliumpalmitát oldatot kisebb részletekben az üvegedénybe míg a piros színeződés megjelenik. Az elfogyott káliumpalmitát oldat cm³-einek számát 20-ból levonva megkapom a szulfáttal reakcióba lépett báriumklorid oldat cm³-einek számát, mely 30-al megszorozva adja egy liter víz SO₃ tartalmát mg-okban kifejezve. Ha a báriumklorid oldat feleslegének visszatitrálásakor csak 1—2 cm³ káliumpalmitát oldat fogy, akkor a báriumklorid nem volt elég feleslegben és ilyenkor még 10 cm³ báriumklorid oldatot adok a keverékhez és 5 perc múlva visszatitrálom. A számításnál természetesen akkor 30-ból fogom levonni az összes elhasznált káliumpalmitát oldat cm³-einek számát, figyelembe véve azt az 1—2 cm³ káliumpalmitát oldatot is, melyet a másodszori báriumklorid oldat hozzáadása előtt adtam a keverékhez.

A meghatározáshoz tehát szükség van 0.078 n káliumpalmitát és báriumklorid oldatra, egy 100 cm³-es jellel ellátott 200—300 cm³-es üvegedényre és egy 25 cm³-es mérőhengerre, melyekkel a szulfát mennyisége percek alatt meghatározható.

A következő összeállításban ugyanazon vizek szulfát tartalmát tüntetem fel a helyszínen gyors eljárással és a laboratóriumban BaSO₄ mérése által elvégezve a meghatározást.

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1927, 109.

Laboratóriumi vizsgálat:	102·9	184·5	211·2	418·0	452·6	704·4	1212·2	SO ₃ mg/l
Helyszíni vizsgálat:	116·—	168·—	216·—	390·—	465·—	735·—	1386·—	SO ₃ mg/l

A kapott eredmények azt bizonyítják, hogy tájékozásul közelítő értékek elérésére a módszer a helyszínen alkalmazható.

Schnellbestimmung der Härte und des Sulfatgehaltes von Brunnen und Grundwässern.

Mitteilung aus dem Staatl. Ungarischen Hygienischen Institut in Budapest.

Direktor: Prof. Dr. J. Tomcsik.

Eine annähernde und schnelle Bestimmung der Härte von Brunnenwässern kann an Ort und Stelle mit einer 0·078 normalen methylalkoholischen, Phenolphthalein enthaltenden Kaliumpalmitatlösung erfolgen. Ein Glasgefäß mit Marke bei 100 cm³ wird mit dem zu untersuchenden Wasser bis zur Marke gefüllt und aus einem Messzylinder so lange Palmitatlösung zugeben, bis die Farbe in rot umschlägt. Die Zahl der verbrauchten cm³ der Palmitatlösung gibt mit zwei multipliziert, die Härte des Wassers in deutschen Härtegraden an.

Die annähernde Schnellbestimmung von Sulfat kann so vorgenommen werden, dass man zur obigen austitrierten Flüssigkeit aus einem Messzylinder 20 cm³ 0·078 n BaCl₂-Lösung hinzugibt, gut umrührt und nach 5 Minuten mit Kaliumpalmitatlösung das im Überschuss gebliebene BaCl₂ zurücktitriert. Die Zahl der verbrauchten cm³ an Kaliumpalmitatlösung wird von 20 subtrahiert und die Differenz mit 30 multipliziert, dies ergibt den Sulfatgehalt von 1 Liter Wasser ausgedrückt in mg SO₃.

Dr. Sz. Papp.

A 4-methylpyrogallolaldehyd egy új szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

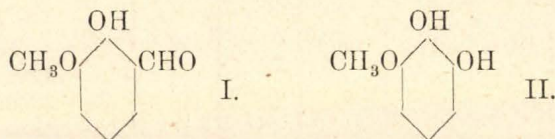
Érk. 1938. X. 27.

Néhány év előtt közzétettem² a 4-methylpyrogallolaldehyd szintézisét. E szintézishez szükséges 1-methylpyrogallolétert gallussavból állítottam elő hosszas és körülményes módon. Az o. vanillinnel³ már régebben végzett vizsgálatok most az 1-methylpyrogalloléternek és a megfelelő aldehidnek egy nagyon egyszerű új előállítási módjához vezettek. Ha o. vanillinre (I.) lúgos közegben hidrogénszuperoxid hat, úgy az aldehidsoport helyére a hidroxilgyök lép és igen jó termeléssel 1-methylpyrogalloléter (II.) képződik. Az 1-methylpyrogalloléterből (II.) a Gattermann-féle módosított aldehid-sintézis szerint cinkciániddal és sósav-gázzal a 4-methylpyrogallolaldehyd képződött. Az aldehidből teljes metilezéskor trimethylpyrogallolaldehyd képződött, ezáltal az izomerek száma kettőre csökkent: 2-methylpyrogallolaldehyde (III.) vagy 4-methylpyrogallolaldehyde (IV.).

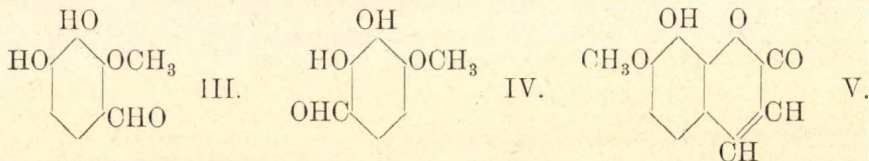
¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Magyar Chemiai Folyóirat 1936. évfolyam. Journ. für prakt. Chemie 145, 313 (1936).

³ Math. és Term.-tud. Értesítő 43, 358 (1926); Journ. für prakt. Chemie 112, 60 (1926).



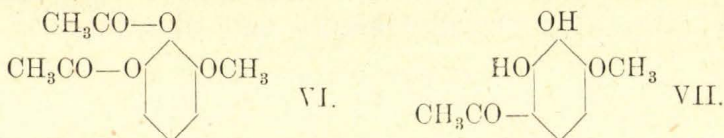
A következő kísérlettel a helyes szerkezeti képletet is meg lehetett állapítani. Az aldehidből nátriumacetáttal és ecetsavanhidriddel való hevítéskor a Perkin-féle reakció útján 7-methoxy 8-oxicumarin (V.) képződött. Tekintve, hogy ez egy ortho-kondenzációs termék, úgy



szükségképpen az aldehidnél is az aldehidgyöknek a szabad hidroxilcsoporthoz ortho állásban kell lenni és az aldehid szerkezetét így mint 4-methylpyrogallolt állapítottam meg.

Az aldehidnek malonsavval és anilinnel való hevítésekor 2, 3-oxi-4-methoxifahéjsav képződött.

Tekintve, hogy a fentebbi módon nagyobb mennyiségű 1-methylpyrogalloléter birtokába jutottam, így még az acylgyök vándorlását is vizsgáltam előző¹ ez irányú munkáim kiegészítéseképpen, amidőn alumíniumklorid hatására nitrobenzolos oldatban már közönséges hőmérsékleten is 4-methylgallacetophenon (VII.) képződött.



Kísérleti rész.

1-methylpyrogalloléter. 10 g o. vanillint 57,5 cm³ normal nátronlúgban oldottam és 75 cm³ 3%-os hidrogénsuperoxidoldattal elegyítettem. A reakció-elegyet egy órai állás után nátriumbikarbonáttal telítettem. Az oldatot éterszor kivontam, az éteres kivonatot 40%-os nátriumbiszulfidoldattal kétszer átráztam és vízmentes nátriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket vákuumban desztilláltam, miközben a termék 136–137 C⁰-on desztillál át. Termelés 6,6 g. Olv. p. 38–40 C⁰.²

4-methylpyrogallolaldehid. 3 g 1-methylpyrogallolétert feloldottam 50 cm³ tömény éterben, 8 g porított cinkciánidet (Kahlbaum-féle 100 C⁰-on szárítva) adtam hozzá és két óra hosszat száraz sósavgázt vezettem a reakcióelegybe. Eközben a reakciós termék olajszerű állapotban válik ki. A reakciós folyadékot leöntöttem és az olajat

¹ Math. és Term.-tud. Értesítő 50, 468 (1933); 50, 480 (1933); 51, 298 (1934); Journ. für prakt. Chemie (2) 136, 205 (1933); 136, 213 (1933); 139, 293 (1934).

² Herzig u. Pollak Monatsh. Chem, 23, 701; 25, 506.

tömény éterrel kétszer kimostam. Ezután a ketimid szétbontására 100 cm³ vizet adtam a reakcióelegyhez és 15 percig forraltam. Az oldatot éterrel háromszor kivontam és az éteres oldatot 40 0/0-os nátriumbiszulfítoldattal kétszer átráztam. A biszulfítoldatot tömény sósavval megsavanyítottam és éterrel egynéhányszor kivontam. Az étert ledesztilláltam és a visszamaradó aldehidet (0·7 g) kevés melegvízből átkristályosítottam, miközben csontszénnel szintelenítettem. Olv. p. 118—119 C⁰ mint előzőleg megadtam.¹

4,225 mg anyag adott: 8·900 mg CO₂-t és 1·810 mg H₂O-t.

A C₈H₈O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 57·14 0/0, H = 4·76 0/0.

A kísérletileg talált értékek: C = 57·45 0/0, H = 4·75 0/0.

Az aldehid szerkezetének megállapítása céljából, a Perkin-féle reakció útján, a következő módon a megfelelő cumarinszármazékot nyertem: 2 g methylpyrogallolaldehidet 12 cm³ ecetsavanhydriddel és 4 g vízmentes ecetsavnátriummal olajfürdőben előbb 2 óra hosszat 120 C⁰-ra, majd 8 órát 180 C⁰-ra hevítettem.

A reakcióelegyet 80 cm³ vízzel elegyítettem. Az oldatból néhány nap alatt +2 C⁰-on 0·3 g acetylszármazék vált ki. A visszamaradó olajat 400 cm³ vízzel kifőztem és az oldatot egynéhány napig +2 C⁰-on állni hagytam, miközben 1·1 g anyag vált ki. Mind a két terméket agyagtányéron szárítottam és következőképpen szappanosítottam el: 0·5 g acetylszármazékot 10 cm³ methylalkoholban oldva, 5 cm³ tömény sósavval elegyítettem és vízfürdőn, visszafolyó hűtő alatt 5 percig hevítettem. Ezután vízzel elegyítettem és éterrel többször kivontam. Az éteres oldatot vízmentes nátriumszulfáttal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. A visszamaradó termékéből előbb 50 cm³ ligroinnal 0·05 g még tisztátalan terméket eltávolítottam és a maradékot sok forró ligroinból, csontszénnel szintelenítve átkristályosítottam. Termelés 0·2 g.

A vegyület szintelen tűkben válik ki, ezek 169—170 C⁰-on olvadnak.

4·900 mg anyag adott: 11·250 mg CO₂-t és 1·900 mg H₂O-t.

A C₁₀H₈O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 62·5 0/0, H = 4·16 0/0.

Kísérletileg talált értékek: C = 62·65 0/0, H = 4·30 0/0.

Az elemzés alapján a vegyület 7-methoxi 8-oxicumarin.

1 g 4-methylpyrogallolaldehidnek 2 cm³ alkoholban való oldatához 0·6 g malonsavat és 0·6 g anilint adtam és vízfürdőn félóráig hevítettem. Egy napi állás után a reakcióelegyet 25 cm³ vízzel és 2 cm³ tömény sósavval elegyítettem, majd rövid ideig hevítettem vízfürdőn. Lehűlés után a terméket leszűrtem és vízzel jól kimostam. Termelés 1·1 g. Sok meleg vízből kristályosítva a 4-methoxi 5,6-dioxifahéjsav sárga tűkben válik ki. Olv. p. 264—265 C⁰.

0·1535 g anyag adott: 0·3214 g CO₂-t és 0·0690 g H₂O-t.

A C₁₀H₁₀O₅ képlet alapján a számított értékek: C = 57·14 0/0, H = 4·76 0/0.

Kísérletileg talált értékek: C = 57·08 0/0, H = 4·99 0/0.

¹ Journ. für prakt. Chemie 145, 313 (1936).

4-methylgallacetophenon. 20 g 1-methylpyrogallolt 40 g acetylkloridral egy óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem és utána vákuumban ledestilláltam a terméket. Termelés 19 g.

11 g diacetyl 1-methylpyrogallolt 50 g nitrobenzolban oldottam és jéggel való hűtés közben egy félóra leforgása alatt 6 g porított aluminiumkloridot adagoltam hozzá. A reakcióedényt higanyzárral 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam. Ezután a reakcióelegyet jégre öntöttem tömény sósavval elegyítetten, egy félóráig vízfürdőn hevítettem és végül a nitrobenzolt vízgőzzel ledestilláltam. A desztillációs lombikban kihülés után 5 g oxiketon vált ki, a többi (0.9 g) az oldatnak éterrel való kivonása útján nyertem. A terméket további tisztítása céljából melegvízből kristályosítottam át. A vegyület 132–133 C°-on olvadt és összes tulajdonságai-¹ban¹ azonosnak bizonyult a 4-methylgallacetophenonnal.

0.1388 g anyag adott: 0.3011 g CO₂-t és 0.0665 g H₂O-t.

A C₉H₁₀O₄ képlet alapján számított értékek: C = 59.34 %, H = 5.49 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 59.16 %, H = 5.31 %.

Über eine neue Synthese des 4-Methylpyrogallolaldehyds.

Vor einigen Jahren beschrieb ich die Synthese² des 4-Methylpyrogallolaldehyds. Den zu dieser Synthese nötigen 1-Methylpyrogalloläther stellte ich aus Gallussaure auf umständlichem Wege dar. Untersuchungen die ich vor längerer Zeit über o. Vanillin³ veröffentlichte führten mich jetzt zu einer sehr einfachen Darstellungsweise des 1-Methylpyrogalloläthers und des entsprechenden Aldehyds. Lässt man auf o. Vanillin in alkalischer Lösung Wasserstoffsperoxyd einwirken so entsteht daraus durch Ersatz des Aldehydradikales durch die Hydroxylgruppe in sehr guter Ausbeute 1-Methylpyrogalloläther. Aus dem 1-Methylpyrogalloläther entstand nach der modifizierten Gattermannschen Synthese mittelst Zinkcyanid und Salzsäuregas der 4-Methylpyrogallolaldehyd. Auf Grund der vollständigen Methylierung des Aldehyds wobei Trimethylpyrogallolaldehyd entstand konnte der Eintritt der Aldehydgruppe auf zwei Isomere beschränkt werden nämlich 2-Methylpyrogallolaldehyd oder 4-Methylpyrogallolaldehyd. Jetzt konnte auch durch nachfolgenden Versuch eine Entscheidung für die letztere Verbindung getroffen werden. Durch Erhitzen des Aldehyds mit essigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid nach der Perkinischen Reaktion entstand bei dieser Reaktion 7-Methoxy 8-oxycumarin. Da dies ein orthokondensationsprodukt ist so muss beim Aldehyd die Aldehydgruppe in ortho Stellung zum freien Hydroxyl stehen und die Konstitution des Aldehyds ist endgültig als 4-Methylpyrogallolaldehyd festgestellt. Beim Erhitzen des Aldehyds mit Malonsäure und Anilin entstand daraus 2,3-Oxy 4-methoxyzimmtsäure. Da ich im Besitze von grösseren Mengen von 1-Methylpyrogalloläther war, untersuchte ich zur Ergänzung meiner früheren diesbezüglichen Untersuchungen⁴ auch die Wanderung der Acylgruppe beim Diacetyl 1-monomethyl-pyrogalloläther wobei bei gewöhnlicher Temperatur in nitrobenzolischer Lösung durch Aluminiumchlorid Umlagerung in 4-Methylgallacetophenon erfolgte. [Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 150, 257 (1938)].

F. Mauthner.

¹ Perkin a. Wilson J. Chem. Soc. 83, 129.

² Journ. für prakt. Chemie 145, 313 (1936).

³ Journ. für prakt. Chemie 112, 60 (1926).

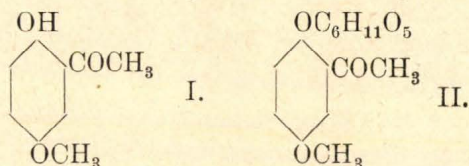
⁴ Journal für prakt. Chemie 136, 205 (1933); 136, 213 (1933); 139, 293 (1934)

A gluko-chinacetophenonmonomethyléter szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1938. X. 27.

Két év előtt *Goris* és *Canal*² francia kutatók a *Primula acaulis*-ből egy új glükozidet különítettek el, amelynek hidrolízise útján aglykon gyanánt chinacetophenonmonomethylétert (2-oxi 5-methoxiacetophenon) (I.) nyertek. Rövid ideje, hogy közzétettem³ ezen oxiketon egy célszerű előállítási módját és azóta ezen glükozid szintézisével foglalkoztam. A glükozid szintézisét egy eljárás szerint végeztem⁴ amelyet már régebben használtam a picein szintéziséénél. E célból chinacetophenonmonomethylétert lúgos, acetonos, vizes közegben α -acetobromglükózzal kondenzáltam és így a tetraacetyl-gluko-chinacetophenonmonomethylétert nyertem. Ha ezen acetyl-származékot hosszabb ideig összerázzuk híg baritvízzel közönséges hőmérsékleten, úgy jó termeléssel a glükozid (II.) képződött.



Kísérleti rész.

Tetraacetyl-glukochinacetophenonmonomethyléter. 3 g chinacetophenonmonomethylétert és 9 g acetobromglükózt 20 cm³ tiszta acetonban oldottam és ehhez külső hűtés közben, +5 C^o-on 0.9 g nátriumhidroxidnek 10 cm³ vízben való oldatát rázás közben adagoltam. Ezután mindjárt 10 cm³ acetont adtam hozzá és 5 perc múlva még 20 cm³-t, végül 5 perc múlva három adagban 15 cm³ vizet. Ilyen kísérleti körülmények mellett a reakcióelegy az egész 5 órai reakció-tartam alatt teljesen homogén maradt. Ezután az acetont vákuumban közönséges hőmérsékleten ledesztilláltam és a visszamaradó olajszerű terméket hideg vízzel többször jól kimostam. Az olajat meleg methylalkoholban oldottam, csontszénnel szintelenítettem és a beálló kristályosodásig vízzel elegyítettem. Termelés 0.5 g. Egynapi állás után a tetraacetylszármazékot leszűrtem és további tisztítás céljából híg methylalkoholból kristályosítottam át. A tetraacetyl-glukochinacetophenonmonomethyléter szintelen tűkben válik ki, melyek 159–160 C^o-on olvadnak.

3.985 mg anyag adott: 8.045 mg CO₂-t és 2.230 mg H₂O-t

A C₂₃H₃₂O₁₂ képlet alapján a számított értékek: C = 55.20 %, H = 6.40 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 55.05 %, H = 6.21 %.

¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Chem. Zentralbl. 1937. I. 359.

³ Math. és Term.-tud. Értesítő 1938; Journ. für prakt. Chemie 149, 324 (1937).

⁴ Math. és Term.-tud. Értesítő 32, 41 (1914); Journ. für prakt. Chemie 76, 4 (1913).

Glukochinacetophenon-monomethyléter. 2 g finomra porított tetraacetylglükozidet 18 óra hosszat 150 cm³ 6 0/0-os baritvízzel összeráztam, a visszamaradt kevés oldatlan termékről leszűrtem és az oldatba a fölös báriumhidroxid eltávolítására 2 óra hosszat széndioxidot vezettem be. A báriumkarbonátot leszűrtem és az oldatot csökkentett nyomás alatt 40 C⁰ hőmérsékleten kis térfogatra bepárologtattam, majd porcelláncsészében vákuumexszikkátorban tömény kénsav fölött teljesen beszárítottam. A visszamaradó terméket finomra porítva sok ecetsavetilésztterrel vízfürdőn kivontam. Az oldat töményítése közben a glükozid kivált. Termelés 0·8 g. A glükozidot további tisztítása céljából még egyszer ecetsavetilésztterből kristályosítottam át. A glukochinacetophenonmonomethyléter szintelen tüket képez amelyek 139–140 C⁰-on olvadnak.

4·790 mg anyag adott: 9·620 mg CO₂-t és 2·675 mg H₂O-t.

A C₁₅H₂₀O₈ képlet alapján a számított értékek: C = 54·87 0/0, H = 6·09 0/0.

Kísérletileg talált értékek: C = 54·73 0/0, H = 6·24 0/0.

A glükozid igen könnyen oldódik vízben és alkoholban. Eterben majdnem oldhatatlan.

Die Synthese des Glucochinacetophenon-monomethyläthers.

Vor zwei Jahren haben Goris und Canal¹ aus *Primula acaulis* ein neues Glucosid isoliert, das bei der Spaltung als Aglykon Chinacetophenonmonomethyläther (2-Oxy 5-methoxyacetophenon) ergab. Vor kurzem teilte ich eine zweckmäßige Darstellungsweise² dieses Oxyketons mit und beschäftigte mich seitdem mit der Synthese des Glucosides. Ich benützte ein Verfahren welches ich vor längerer Zeit bei der Synthese des Piceins³ verwendet habe. Zu diesem Zwecke wurde Chinacetophenonmonomethyläther in alkalisch acetonisch wässriger Lösung mit α -Acetobromglukose kondensiert und lieferte so das Tetraacetylglucochinacetophenonmonomethyläther. Beim längeren Schütteln des Acetyl-derivates mit verdünnter Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur entstand in guter Ausbeute das Glucosid. [Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 150, 197 (1938).]

F. Mauthner.

¹ Chem. Zentralbl. 1937. I. 359.

² Journ. für prakt. Chemie 149, 324 (1937).

³ Journ. für prakt. Chemie 88, 764 (1913).

Hidroxilok epimerizálása a cukor-csoportban.¹

Müller Sándor-tól.

Érk. 1938. XI. 7.

Általában azokat a szénhidrátokat nevezik epimereknek, amelyek egymástól csak a 2. szén-atom konfigurációjában különböznek és így azonos osazonokat és glykalokat adnak.² A jelen összefoglalásban az epimeria fogalmát kiterjesztjük a diastereomeria mindazon eseteire, amelyekben a diastereomerek csupán egyetlen, bárhol álló, szén-atom konfigurációjában különböznek egymástól.

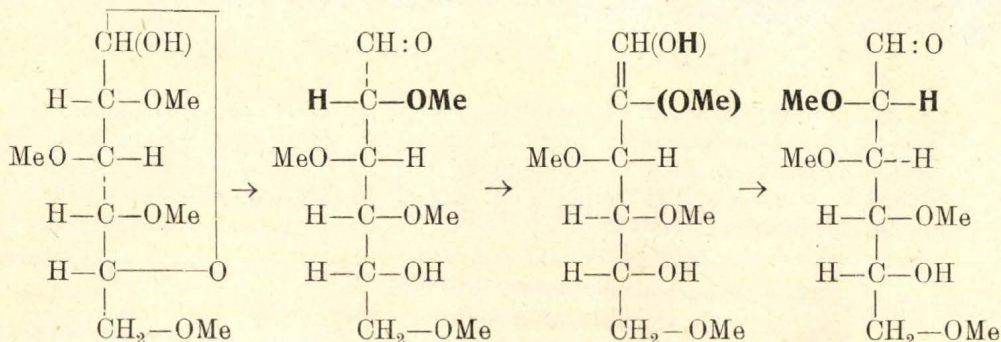
A cukrok epimerizációjával, tehát egymással való átalakulásával, és különösen a régebbi, szűkebb értelemben vett epimerizálásával,

¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem I. számú kémiai intézetéből. — A szerző előadta a Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1938. október 25-ikén tartott ülésén.

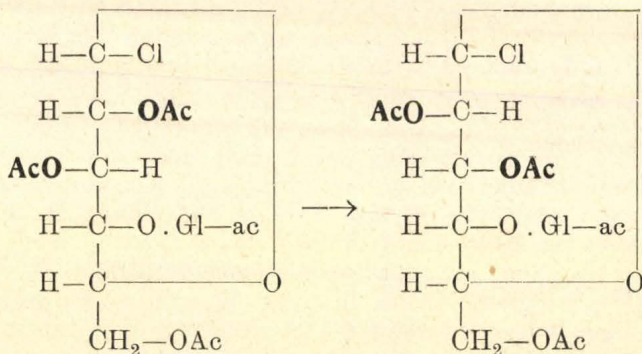
² E. Votoček, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 360 (1911).

igen sokat foglalkoztak. Itt röviden csak annyit állapítunk meg, hogy a 2. szén-atom epimerizálása általában a megfelelő aldonsavaknak gyengén bázisos anyagokkal (chinolin, pyridin, pyridin-víz, bariumhidroxid) való kezelése által érhető el.³

Hasonlóan a szabad cukrok is epimerizációt szenvednek a 2. szén-atomon gyenge bázisok jelenlétében, de részben át is rendeződnek, amennyiben ilyenkor a laktol-hidroxil is változtatja helyét.⁴ Sőt, a lúgos epimerizálás még methylezett cukroknál is keresztül vihető: tetramethyl-*d*-glükózt kalciumhidroxiddal részben tetramethyl-*d*-mannózzá lehet átalakítani,⁵ valószínűleg enolizálódás és az azt követő részleges racemizálódás révén:⁶



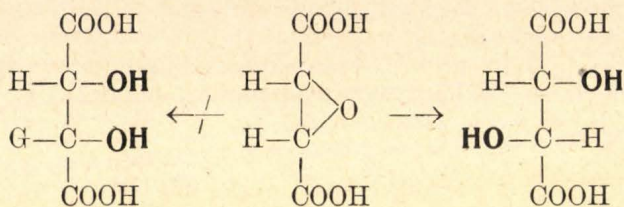
Igen érdekes epimerizálást fedezett fel a *Hudson*-laboratóriumban *Kunz Alfonz*, amikor a teljesen acetylezett disaccharidok (lactoz, cellobióz) szabad laktol-hidroxillal bíró glükóz-csoportja alumínium-klorid hatására altrozozá rendeződik át:⁷



³ Pld. *d*-glukonsavból *d*-mannonsav, *E. Fischer*, Ber. **23**, 800 (1890); *d*-galaktónsavból *d*-talonsav, *E. Fischer*, Ber. **24**, 3622 (1891).
⁴ *Lobry de Bruyn*, *W. A. van Ekenstein*, Rec. Trav. Pays-Bas, **14**, 203 (1895). Pld. *d*-glükóz gyengén alkalikus közegben oly keveréket ad, melyben mintegy 64% glükóz mellett 2% mannóz és kb. 30% fruktóz van, *M. L. Wolfrom*, *W. L. Lewis*, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 837 (1928).
⁵ *M. L. Wolfrom*, *W. L. Lewis*, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 837 (1928).
⁶ A képletekben a következő rövidítések fordulnak elő: *Me* (methyl), *Ac* (acetyl), *Gl-ac* (tetraacetyl-glükozid-csoport), *Ts* (tosyl), *p*-toluolsulfonyl).
⁷ *A. Kunz*, *C. S. Hudson*, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1978, 2435 (1926), *C. S. Hudson*, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2002 (1926).

Jelenleg olyan, tágabb értelemben vett, epimerizációról lesz szó, melyek meghatározott közbenső termékeken át történnek.

Ezeknek mintegy elvi alapjául szolgál *Kuhn* és *Ebel* azon, alig ismert dolgozata,⁸ melyben közlik, hogy a *cis*-ethylenoxid-karbonsav vízzel vagy híg lúggal teljes egészében szőlősavvá alakul át:



A gyűrű felhasításánál *cis*-hasadást, tehát *meso*-borkősavat vártak: a *cis*-gyűrű felhasadásánál azonban az egyik optikailag aktív szén-atom inverziót is szenvedett. Ennek alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a gyűrűhasításakor keletkező hidroxilok nem foglalnak el szükségszerűen *cis*-helyzetet, sőt: az oxid-gyűrűk valószínűleg egész általánosan *trans*-hasadást szenvednek.

Ebből a szempontból tehát várható, hogy az anhidro-cukrok anhidro-gyűrűjének felhasításakor epimer *trans*-vegyületek keletkezzenek. Ennek feltétele, hogy az anhidro-gyűrűnek legalább is egyik pillére optikailag aktív szén-atom legyen. A laevoglükózan, ha anhidro-gyűrűjét felhasítjuk, csak glükózt adhat, de pl. a 3.6-anhidro-glükóz hidrolízis esetén *d*-glükóz és *d*-allóz keverékét fogja adni. Formális elgondolás szerint u. i. a gyűrű felhasításakor részben a C³-O, részben pedig a C⁶-O kapcsolódás szakad el. Az a szén-atom, amelyiknek külső elektronszférája a reakcióban érintetlen maradt, megtartja konfigurációját, a másik ellenben inverziót szenved.

Ezt a reakciót még nem vizsgálták meg, aminek oka abban keresendő, hogy az 5-tagu anhidro-gyűrű rendkívül állandó.⁹

A fenti anhidro-glükózon kívül csak még két olyan anhidro-cukrot ismertek, amelyben az anhidro-gyűrű optikailag aktív szén-atomon van: az 1.2- és az 5.6-anhidro-glükózt.¹⁰ Ezekben a vegyületekben az ethylenoxid-anhidro-gyűrű nagyon kevésbé állandó és hidroxil-tartalmú anyagok jelenlétében felszakad. A *Pictet* által előállított,¹¹ de egységességét illetőleg igen kétséges glükózan 1.2-anhidro-glükóz lenne. Ugyancsak 1.2-anhidro-gyűrű van a *Brigl* által

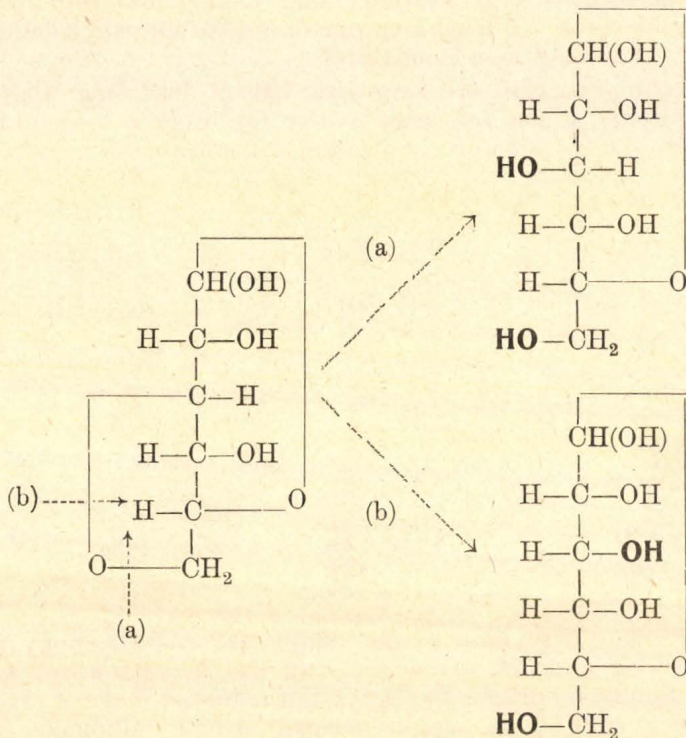
⁸ *R. Kuhn, J. Ebel*, Ber. **58**, 919 (1925). Hasonló eredményre jutnak *R. Criegee, H. Stanger*, Ber. **69**, 2753 (1936) a *cis*-cyklohexenoxidnak *trans*-cyklohexandiollá való felhasításával is.

⁹ A furanoid-szerkezetű cukrok labilitását az okozza, hogy a furan-gyűrű egyik szén-pilléréen laktol-hidroxil van jelen. Ha a laktol-hidroxil hiányzik (pl. 3.6-anhidro-glükóz, 2.5-anhidro-mannit, 2.5-anhidro-sorbit), akkor a furanoid-gyűrű állandó.

¹⁰ Itt eltekintünk a nem jól definiált anhidro-cukroktól, mint amilyenek pl. a *Freudenberg* [*Liebigs Ann.* **460**, 288 (1928); Ber. **66**, 780 (1933)] és *Hess* [Ber. **60**, 1898 (1927)] által előállított 1.4-anhidro-glükóz methyléterek.

¹¹ *A. Pictet, P. Castan*, Compt. rend. Sciences, **171**, 243 (1920).

előállított,¹² szerkezetében azonban teljesen tisztázott anhidro-glükózban is. Ez a vegyület primér és szekundér alkoholokat β -glükozidok, fenolt pedig α -glükozid képzése közben addicionál.¹³ A fentiek értelmében azonban a glükozid-képzés még közelebbi vizsgálatokra látszik érdemesnek, mert az addicionál számolnunk kell epimerizációval és a keletkező termékben mannosidok is jelen lehetnek.



Ugyanez áll az *Ohle* és *Vargha* által előállított¹⁴ 5.6-anhidro-glükóz-vegyületre is, mely pl. 6-tosyl-1.2-monoaceton-glükozból keletkezik, ha azt a *Zemplén*-féle nátriummethylátos szappanosításnak vetjük alá. *Ohle* be is bizonyította, hogy az anhidro-gyűrű felhasadásával *d*-glükóz és *l*-idóz keletkezik. Az anhidro-gyűrű felhasadásával előállítható 6-ban helyettesített származékok tehát nem szükségszerűen glükóz-vegyületek, mert időz-származékok is lehetnek, bár erre vonatkozólag az irodalomban minden utalás elmaradt.¹⁵

Saját kutatásaim egy véletlen folytán szintén belekapcsolódtak a kérdésbe. Triacetyl-4-tosyl- β -methyl-glükozidot próbáltam desacetyleni 4-tosyl- β -methyl-glükoziddá. A triacetyl-6-tosyl- α -methyl-glükozid és a tetraacetyl-4-tosyl- β -glükóz, valamint a triacetyl-monotosyl- β -vanillin-glükozidok, függetlenül attól, hogy a tosyl-csoport a 2-es,

¹² P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 245 (1922).

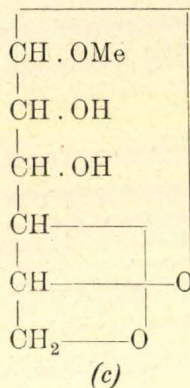
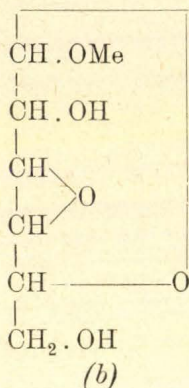
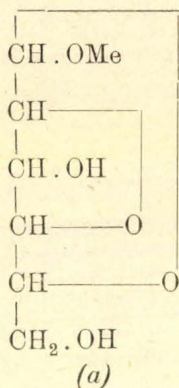
¹³ W. J. Hickinbottom, Journ. Chem. Soc. London **1928**, 3140.

¹⁴ H. Ohle, L. v. Vargha, Ber. **62**, 2435 (1929).

¹⁵ H. Ohle, W. Mertens, Ber. **68**, 2176 (1935), stb.

3-as, 4-es vagy 6-os helyzetben van, simán desacetylálódnak és a tosyl-csoport érintetlen marad.¹⁶ A jelen esetben látszólag igen rossz termeléssel keletkezett az új származék. Az elemzések csakhamar kiderítették a „rossz“ termelés okát: nem csak az acetyl-csoportok szakadtak le methylacetat alakjában, hanem toluolsulfosav is lehasadt a vegyületből és így a jóval kisebb molekulásúlyú anhidro- β -methylhexosid keletkezett.¹⁷ A reakció tehát analógiába állítható az 5.6-anhidro-glükóznak a 6-tosyl-monoaceton-glükózból való keletkezésével, bár erre akkor még nem gondoltunk.

Az anhidro-gyűrű keletkezésére három lehetőség állott fenn: a 4-es hidroxil, a 2-es (a), vagy a 3-as (b), vagy a 6-os (c) hidroxillal anhidro-gyűrűt alkotott, vízlehasadás közben:



Az acetylezés, benzoylezés és methylezés azt mutatta, hogy a vegyületben tényleg csak két szabad hidroxil van és ezek közül az egyik hidroxil könnyen reagál triphenyl-klórmetánnal.¹⁸ Ezek szerint az anhidro-vegyületben az egyik hidroxil primér alkoholos hidroxil, amely tehát az anhidro-gyűrű-képzésben nem vehetett részt és így a (c) képlet által ábrázolt lehetőség elesett.

Az (a) és (b) képlet közötti döntésre, az anhidro-vegyület dimethyléterét híg sósavval hidrolizáltam és a hidrolízis-terméket osazon-képzésnek vettem alá:

(1) ha nem keletkezik osazon, akkor a szekundér hidroxilos methyléter a 2-es szénatomon van, ami megakadályozza az osazon-képzést; tehát ez a hidroxil az eredeti vegyületben szabadon van, és az anhidro-gyűrű a 4-es és a 3-as hidroxil között képződött ki, a (b) képletnek megfelelően;

¹⁶ B. Helferich, J. Becker, Liebigs Ann. **440**, 1 (1924), B. Helferich, W. Klein, Liebigs Ann. **450**, 219 (1926), B. Helferich, S. Grünler, Journ. prakt. Ch. **148**, 107 (1937).

¹⁷ B. Helferich, A. Müller, Ber. **63**, 2142 (1930).

¹⁸ A. Müller, Ber. **67**, 421 (1934).

(II) ha keletkezik osazon, akkor úgy az (a), mint a (b) képlet fennállhat, de az osazonban lévő methoxyl-csoportok számának meghatározása dönt a kettő között:

(II. a) ha két methoxyl van benne, akkor ezek csak a 3-as és a 6-os hidroxilon lehetnek és ekkor az anhidro-gyűrű 2.4-helyzetben van: (a) képlet,

(II. b) ha csak egy methoxyl van benne, akkor ez a 6-os hidroxilon van és a 2-es hidroxilról a másik leszakadt az osazon-képzés folyamán, amire ismeretesek példák az irodalomban.¹⁹ Ebben az esetben a (b) képlet fejezi ki a vegyület szerkezetét.

Mint hogy a kísérletben az osazon-képzés elmaradt, a (b) képlet látszik kifejezni az anhidro-vegyület szerkezetét, vagyis az anhidro-gyűrű egy ethylenoxid-gyűrű. Ez a negatív bizonyítás egymagában nem lenne ugyan döntő, de pozitív úton is megerősítést nyert: kitünt, hogy a sósavval hidrolizált dimethyléter sósavat vett fel és sikerült is elkülöníteni a keletkezett dimethyl-klórhexozt. Az eredeti, nem methylált anhidro- β -methyl-hexozidot híg sósavval vízfürdőn melegítve, szintén megkaptam a megfelelő klór-hexozt, amelynek acetátja jól kristályosodik és könnyen elválasztható.¹⁸

Ezek szerint az anhidro- β -methyl-hexosid 3.4-helyzetű ethylenoxid-gyűrűt tartalmaz. Az ethylenoxidról ismeretes, hogy könnyen vesz fel sósavat, míg a propylenoxidnál (ami a gyűrű 2.4-helyzete mellett lenne jelen: (a) képlet) ez a jelenség elmarad, amint ezt az időközben Reichel és Erdős által előállított²⁰ 2.4-anhidro-glükozon külön meg is vizsgáltam.¹⁸

Az eredmény annyiban volt váratlan, hogy az ethylenoxid maga és a cukor-kémiában ismeretes ethylenoxid-gyűrűk általában kevésbé állandók: vízzel, vagy híg savakkal és lúgokkal már szobahőmérsékleten felhasadnak, viszont a vizsgált anhidro-vegyület 100⁰-on úgy jégecetben, mint ecetsavanhidridben sem szenvedett változást. Mivel itt az anhidro-gyűrű mindkét szén-pillére szekundér csoporton van, az állandóság is inkább a szekundér glykolokból levezethető ethylenoxidok állandóságát mutatja.

¹⁹ P. Brigl, R. Schinle, Ber. 62, 1716 (1929).

²⁰ L. Reichel, G. Erdős, Ber. 65, 1618 (1932).

Ami a 3.4-anhidro- β -methyl-hexozid konfigurációját illeti, figyelembe kellett venni *Phillips* és *Kenyon* vizsgálatait,²¹ akik megállapították, hogy szulfósav-észterek elszappanosításakor gyakran inverzió áll be. Ennélfogva külön megvizsgálandó kérdés volt, hogy az anhidro-hexozid a glükóz-sorozatba tartozik-e, vagy pedig epimerizáció révén átment-e valamely más cukor-sorozatba.

Az anhidro-cukrok terén végzett vizsgálatok folytán aktuálisabbá vált a szulfósav-észterek invertálhatóságának kérdése és így több vizsgálat folyt ebben az irányban. Ezen vizsgálatokból kiderült, hogy a szulfósav-észterek csak akkor szappanosodnak el könnyen, ha a szulfósav-észter-csoport közelében hidroxil, vagy a reakció folyamán hidroxilt adó csoport (acetoxyl, benzoyloxyl) van jelen, vagyis ha a vegyületből szulfónsav hasadhat le, anhidro-gyűrű képzése közben. Ha a szulfónsav-észterben nincsen hidroxil, vagy hidroxilt adó csoport, akkor a vegyület nagyon állandó az elszappanosítással szemben, de ha mégis leszakad, akkor ez, szemben a *Phillips* és *Kenyon* által tanulmányozott esetekkel, rendesen inverzió nélkül történik.²² Ezt bizonyítja *Mathers* és *Robertson* közben megjelent dolgozata is,²³ amelyben arról számolnak be, hogy a 2.3-ditosyl-4.6-dimethyl- α -methyl-glükozid elszappanosításakor egy 2.3-anhidro-vegyületet ad, mely további felbontással glükóz és altróz származékokba megy át.

Tekintettel arra, hogy a glükózéban a 2-es és a 3-as hidroxil egymáshoz képest *trans*-helyzetben van, az anhidro-gyűrű csak úgy képződhetett, hogy az egyik tosylzett hidroxil a tosyl-csoport lehasításakor inverziót szenvedett:

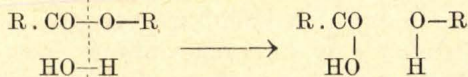
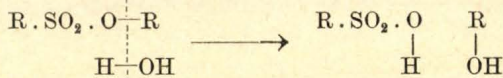
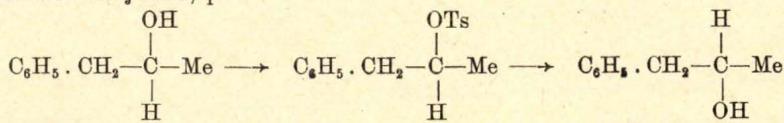


schéma szerint történik, addig a szulfósav-észterek az ott vizsgált esetekben



szerint esnek széjjel. Így optikailag aktív szénatomon lévő szulfónsav-észtercsoportok lehasadásával az optikai centrumon változás történik és ez *Walden*-féle inverzióval járhat, pl.

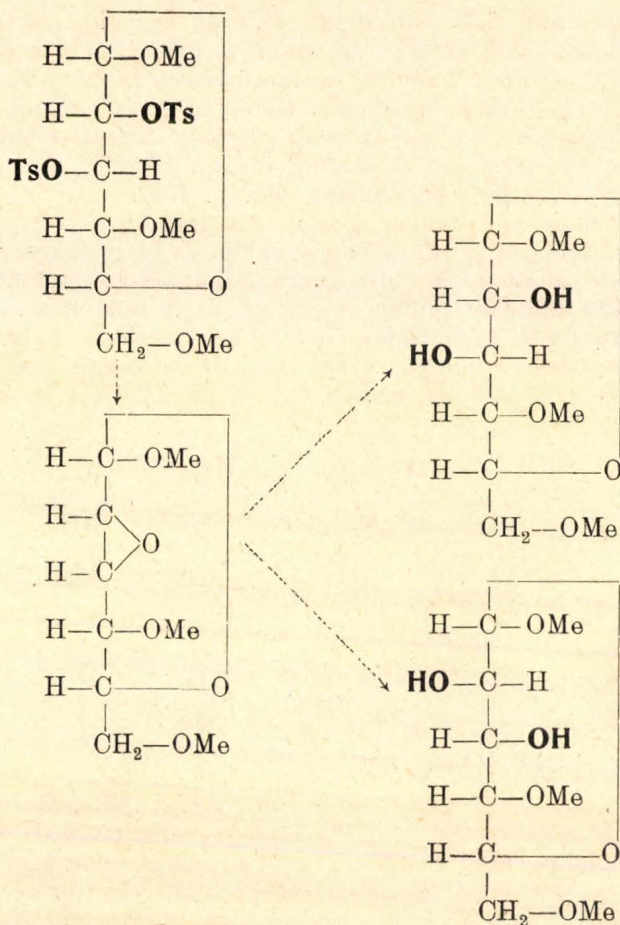


d-benzyl-methyl-karbinol

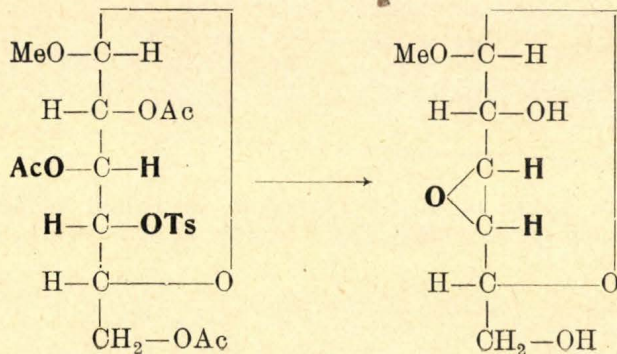
l-benzyl-methyl-karbinol

²² Pl. a 2.3.6-trimethyl-4-tosyl-methyl-glükozid 4 napig tartó szappanosítással 2.3.6-trimethyl-methyl-glükoziddá alakul, *K. Hess, Neumann, Ber. 68, 1360 (1935)*.

²³ *D. S. Mathers, G. J. Robertson, Journ. Chem. Soc. London, 1933, 1076.*



Ugyanez a helyzet a 3.4-anhidro- β -methyl-hexozidnál is: a 3-as és 4-es hidroxil *trans*-helyzetben volt, tehát az anhidro-gyűrű képzésénél a 4-es hidroxil a tosyl-csoportnak toluolszulfósav alakjában való kihatásakor szükségszerűen inverziót szenved, mert csak így jöhet létre a *cis*-anhidro gyűrű. Ennélfogva az anhidro-vegyület egy 3.4-anhidro-galaktózid és így nem tartozik már a glükóz-sorozatba:



Az anhidro-gyűrű felhasítása teljesen igazolta ezt a nézetet. Híg kénsavval hidrolizálva az anhidro-methyl-galaktozidot, nem kristályosodó szirupot kapunk, melyet osazon-képzésnek vetve alá, jól kristályosodó osazon keletkezik. Ebből a nyers osazonból frakcionált kristályosítással két jól definiált osazont sikerült elkülöníteni:

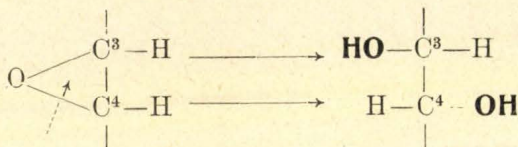
(a) *d*-glukosazont, olv. p. 204^o,

(b) *d*-gulosazont, olv. p. 164^o.

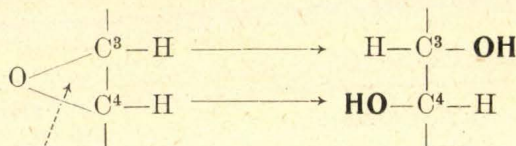
d-galaktosazon jelenlétét nem sikerült kimutatni.²⁴

A *d*-glükóz és a *d*-gulóz jelenléte a fenti keverékben úgy magyarázható, hogy az anhidro-gyűrű felbontásakor, tekintettel arra, hogy a gyűrű mindkét pillére optikailag aktív szén-atom, bármilyen módon történik a felszakadás, inverzióra alkalmas helyzet áll be azon a szén-atomon, amelyen a C—O kötés felszakad, mert:

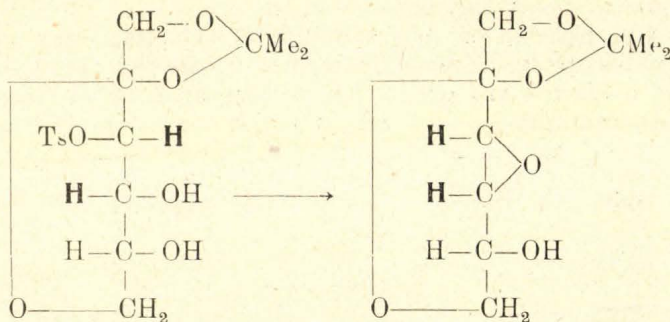
(a) ha a C⁴—O kötés szakad fel, akkor *d*-glükóz keletkezik:



(b) ha pedig a C³—O kötés, akkor *d*-gulóz:



Eltekintve attól, hogy ez az eredmény teljes összhangzásban van a *Kuhn* és *Ebel* által a *cis*-ethylenoxid-dikarbonav felhasításánál észleltekkkel, a fenti kísérletek befejezésekor *Ohle* és *Just* közölték,²⁵ hogy a 3-tosyl-1.2-aceton-fruktóz lúgos elszappanosítása szintén ethylenoxid-gyűrűs származékhoz, az 1.2-aceton-3.4-anhidro-psikózhhoz vezet:



melyből, a *cis*-gyűrű lúgos felhasításakor az előbbi schéma szerint a két megfelelő transz-származék: *d*-fruktóz és *d*-sorbóz keletkezik.

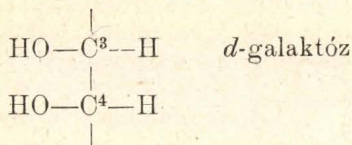
²⁴ A. Müller, Ber. 68, 1094 (1935).

²⁵ H. Ohle, F. Just, Ber. 68, 601 (1935).

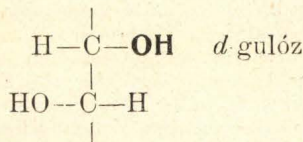
Oldham és Robertson további érdekes adatokat szolgáltatottak a kérdéshez.²⁶ Előállítva egy 3-tosyl- α -methyl-glükozid-származékot, ebből megcsinálták a megfelelő 3.4-anhidro-galaktozidot (amely tehát az előbb részletesen ismertetett 3.4-anhidro- β -methyl-galaktozid diastereomerje). Az anhidro-gyűrű felhasítását azonban nem híg vizes savakkal, hanem sósav-gázt tartalmazó abs. acetóban végezték.

Az ő felfogásuk szerint a *cis*-gyűrű felhasadására négy féle lehetőség van:

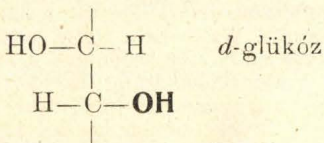
(a) inverzió nélkül:



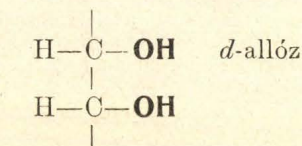
(b) inverzió a felső szén-atomon:



(c) inverzió az alsó szén-atomon:

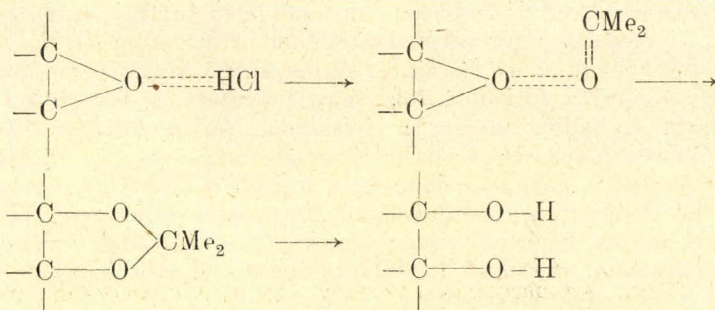


(d) inverzió mindkét szén-atomon:



Sikerült is a reakció-termékből *d*-gulózt és *d*-galaktózt elkülöníteniök, viszont *d*-glükózt nem találtak, úgyszintén *d*-allózt sem, de a fentebbiek szerint nem is valószínű, hogy ez az epimer egyáltalán keletkezzen.

A galaktóz keletkezése igen érdekes és példát nyújt arra, hogy miként lehet *cis*-gyűrűt felhasítani oly módon, hogy a megfelelő *cis*-diol keletkezzék. Ez valószínűleg nem hidrolízis, hanem molekula-vegyületen keresztül kötésváltással (elektron-átrendeződéssel) jön létre:



²⁶ J. W. H. Oldham, G. J. Robertson, Nature 135, 103 (1935), Journ. Chem. Soc. London 1935, 685.

A fenti példákban tehát cukor-hidroxilok irányítható inverziójával a glükózból galaktóz, gulóz, idóz és altróz, a fruktózból sorbóz keletkezett. A cukor és cukor-alkohol anhidrideknek ilyen irányú rendszeres vizsgálatával kilátás nyílik arra, hogy ezen az úton más és ritka cukrokat is elő lehessen állítani. Erre vonatkozó kísérletek folyamatban vannak.

A reakció mechanizmusának szempontjából különösen érdekes a galaktóz-4-szulfósavészterek vizsgálata, melynél a gyűrű-záródáshoz nem kell inverziónak fellépni. Az erre vonatkozó kísérletekkel már eléggé előre haladtunk.²⁷

Umwandlungen in der Zuckergruppe durch Epimerisierung.

Der Begriff der Epimerisierung wird auf alle solche Diastereomerisationen ausgedehnt, wo die Diastereomeren sich nur in der Konfiguration eines einzigen optisch aktiven Zentrums unterscheiden.

Solche Epimerisationen treten in der Zuckergruppe schon ein, wenn sekundäre Sulfosäureester von Kohlenhydraten verseift werden. Der Sulfosäurerest spaltet sich, unter Mitwirkung eines benachbarten Hydroxyls, als Sulfosäure ab, unter gleichzeitiger Waldenscher Umkehrung. Es entsteht eine äthylenoxydische Anhydroverbindung der entsprechenden diastereomeren Reihe, z. B. aus Glukose-4-sulfosäureester-Derivaten erhält man auf diese Weise 3.4-Anhydrogalaktose-Derivate. Wenn kein freies (oder esterifiziertes) Hydroxyl zu Verfügung steht, ist der Sulfoester bedeutend schwieriger und dann ohne Waldenscher Umkehrung.

Die Aufspaltung der äthylenoxydischen Sauerstoffbrücke führt abermals zu Diastereomeren (und zwar immer zu zwei Isomeren), als der eine optisch aktive Brückenfeiler bei der Ringsprengung wieder Umkehrung erleidet. So z. B. aus den 3.4-Anhydrogalaktose-Derivaten entstehen Glukose (Umkehrung am Kohlenstoffatom 4) und Gulose (Umkehrung am Kohlenstoffatom 3).

Diese Umkehrungen werden besprochen und mit Beispielen aus dem Schrifttum näher beleuchtet.

S. Müller.

²⁷ *Móricz Mária*, Bölcsészeti doktori értekezés, Budapest, 1937.

Új módszer folyadék viszkozitásának mérésére.*

Urmánczy Antal-tól.

Érk. 1938. XII. 29.

Jelen értekezésemben rövid leírását adom egy új elven alapuló viszkoziméternek. Kezdetleges összeállítású készülékkel végzett, kevés számú mérési adatokról számolok be, melyek igazolják, hogy a viszkozitás mérésének ez új módszere érdeklődésre tarthat számot.

Az új viszkoziméter elvét a mellékelt rajz szemlélteti. A vizsgálandó folyadékot az *a* vízszintes síkban forgó körlemezsel keverjük. A keverőtengelyt a folyadék felszínére helyezett *b* úszógyűrű fogja körül, mely szabadon mozog a felszínen. Az *a* keverőt valamely állandó, percenkénti *N* fordulatszámmal forgatva, a fölötte levő folyadékrétegek is forgásba jönnek, a *b* úszó is. Egy-két percen belül az úszó jól definiált *n* fordulatszámu forgássebességet vesz fel, mely egyébként azonos kísérleti viszonyok között a folyadék viszkozitásának mértékszámát. Az úszó fordulatszáma annál alacsonyabb, minél nagyobb a folyadék viszkozitása.

* Közlemény a József Nádor Műegyetem ált. kémiai intézetéből.

Avégett, hogy az *a* keverő tengelye ne érintkezzen az úszóval, a tengelyt egy hengerrel (*c*) vesszük körül, mely mozdulatlan, azaz a keverőtengely forgását nem követi.

Ugyanazon folyadékknál, adott *N* fordulatszámú keverés mellett, az úszó fordulatszáma függ az úszónak, az edénynek és a keverőnek méreteitől és alakjától, valamint a keverőkorongnak az úszótól való távolságától (*l*).

1. sz. táblázat.

Víz adatai:

N = 100		
l = 30	40	50
n = 21.7	20.0	15.4
N/n = 4.60	5.00	6.50
N = 200		
l = 30	40	50
n = 44.4	40.3	33.8
N/n = 4.50	4.95	5.90
N = 300		
l = 30	40	40
n = 68.2	62.5	52.6
N/n = 4.40	4.80	5.70

2. sz. táblázat.

Ricinusolaj adatai:

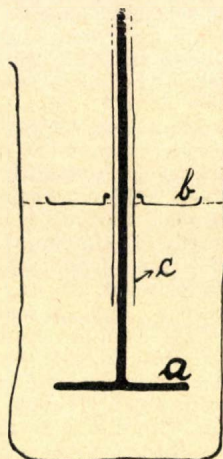
N = 100'			
l = 30	40	50	60
n = 2.07	0.537	0.128	0.0343
N/n = 48.5	186	780	2920
N = 200			
l = 30	40	50	60
n = 4.06	1.070	0.260	0.0679
N/n = 49.3	187	770	2945
N = 300			
l = 30	40	50	60
n = 6.15	1.625	0.380	0.1030
N/n = 48.8	184	789	2955

Méréseim vízzel és ricinusolajjal végeztem 25 C° hőmérsékleten. A vizsgálandó folyadékból 150 cm³-t mértem egy magas formájú 250 cm³-es jénai főzőpohárba. Keverőül (rajzon *a*-val jelölve) 4 cm átmérőjű sárgaréz-körlemez szolgált. A *b* úszó helyén 4 cm külső és 1.5 cm belső átmérőjű lakkozott selyemgyűrűt alkalmaztam. A keverőt elindítva, az úszó egy percnél rövidebb idő alatt állandó fordulatszámot ért el.

A mérések eredményét a mellékelt táblázatokban találjuk. A táblázatokban *l* a keverő és az úszó közti távolságot jelenti milliméterekben. Láthatjuk, hogy adott *N* érték mellett az úszó fordulatszáma (*n*) csökken *l* növekedésével. Állandó keverőtávolság mellett *N* értékét növelve, azzal egyenes arányban növekedik *n*, az úszó fordulatszáma.

A víz és a ricinusolaj viszkozitása közti különbség főleg a nagyobb keverőtávolságnál jut erősen érvényre. Az *N/n* viszony értéke *l* = 50 mm keverőtávolság és *N* = 100 fordulatszámú keverés mellett víznél 6.50, ricinusolajnál 780.

A további mérések feladata egyebek közt annak eldöntése is, vajjon a folyadék fajsúlya hatással van-e *N/n* értékére. — Nagyobb számú mérés elvégzésére akkor kerülhet sor, ha a készüléknek célszerűen megépített modellje rendelkezésre fog állni. Akkor lesz megállapítható



az elérhető pontosság, valamint az, hogy a gyakorlatban jól bevált viszkozimétertípusok mellett az általam felismert elven alapuló új viszkozimétertípus gyakorlati jelentőségre szert tehet-e.

Ein neues Viskosimeter.

Die Flüssigkeit deren Viskosität bestimmt werden soll, wird in ein Becherglas gefüllt und durch eine in waagerechter Ebene gedrehte Scheibe gerührt. Legt man auf die Oberfläche der Flüssigkeit einen ringförmigen Schwimmer, welcher sich um die Rührerachse frei drehen kann, so wird dieser durch die gleichmäßige Bewegung der Flüssigkeit mitgenommen und dreht sich mit der Flüssigkeit, mit einer von der Viskosität abhänglichen Geschwindigkeit. Das Verhältnis der Umdrehungszahlen ist ein Mass der Viskosität.

Wenn z. B. die Rührscheibe 50 mm unter der Flüssigkeitsoberfläche gedreht wird so ist das Verhältnis der Umdrehungszahlen bei Wasser 6:50, bei Rizinusöl 780. (Mitteilung aus dem Inst. für allg. Chemie der Technischen Hochschule in Budapest).

A. Urmánczy.

Könyvismertetés.

Wolfgang Langenbeck: Lehrbuch der organischen Chemie.

Verlag Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig. 1938. 524. o. RM. 15.

A könyv két részre oszlik. Az első a tankönyvnel megszokott beosztású. Az első 14 oldalon találjuk a szerves kémiai alapfogalmak tisztázását, a vegyületek elkülönítésének, tisztításának és elemzésének módszereit, a szerkezet megállapítását, valamint a szakirodalom ismertetését. A bevezető rész után a vegyületcsoportok rendszeres ismertetése következik, az alifások 100, az aromások 64 és a heterociklusosak 26 oldalon.

Az összesen 242 oldalnyi első részben az aránylag igen kis terjedelem dacára elég bő és részletes példákkal ismerteti a különböző vegyület típusokat, igen szerencsésen világitva meg a köztük levő összefüggéseket és különbségeket. Az áttekintést nagyon megkönnyíti, hogy a homológ sorok ismertetése után mindjárt a többértékű vegyületeket is ugyanabban a fejezetben tárgyalja, pl. az alkoholokkal együtt a többértékű alkoholokat, sőt a halogéntartalmú alkoholokat is. Szerző a vegyületcsoportok ismertetésére elsősorban olyan példákat választ ki, amelyek fontos kiindulási, vagy közbenső termékei a szintéziseknek, főleg a nagyipari előállításoknak. Mindenütt gondosan ügyel arra, hogy a megtárgyalt vegyület-csoport milyen összefüggésben van a nagyiparral. Megemlíti azokat az átalakulásokat, melyek az egyes alapvegyületektől robbanó szerekig, festékekig vagy műanyagokig vezetnek. Ismerteti a fontosabb élettani hatásokat is, helyenkint bő leírást adva a gyógyszerekről, haragzókról.

A második, 282 oldal terjedelmű rész a különleges jelentőségű munkaterületek egybefoglaló leírása. A szénhidrátok 56, a fehérjék 32, az izoprén származékok 51, a festékek 64, alkaloidok 36 és a katalízis a szerves kémiában 42 oldalon vannak összefoglalva. A könyvnek ez a legfontosabb része. Olyan összefüggő vegyület-csoportokat tárgyal meg, melyek alapos ismerete egyformán fontos a kémikusnak, orvosnak, gyógyszerésznek és biológusnak. Rendkívüli biztonsággal válogatja ki az egyébként óriási anyagot felölelő csoportokból azokat a fontos adatokat, amelyek az összefüggések megvilágítása mellett felölelik a legújabb tudományos kutatómunkák eredményeit is. Egyforma tökéletességgel hangsúlyozza a nagyipari jelentőségű vegyületeket és átalakulásokat, úgyszintén az élettani kapcsolatokat, ismertetve a vitamin- és hormon-kémia mai állását. Az utolsó fejezetben a katalízist foglalja össze, kezdve az anorganikus katalizátorokon, folytatva a szerveseken, a mesterséges és természetes enzimekig és befejezve a több enzim működésén alapuló életfolyamatokkal, a lélekzéssel és az erjedéssel. A könyv különben minden részében kihangsúlyozza a katalízis fontosságát, mely a szerző szerint épp oly hatású a szerves kémiára, mint a felsőbb matematikáé volt a számtanra. Szerinte a katalízis „magasabb rendű kémia“.

Szerző a kis terjedelem mellett csak úgy tud aránylag igen sokat nyújtani, hogy az anyag biztoskezü megrostálása mellett rendkívül tömören és mégis

tökéletesen érthetően magyaráz és világít meg egyszerű alapgalmaktól fontos összefüggésekig mindent. Nem célja, hogy lexikonális adathalmazt nyújtson, kevésbé fontos dolgokat el is hagy. Szinte feltűnő tömörsége mellett sem fásztó sehol sem, hanem a szerencsésen keresztülvitt csoportosítások és főleg igen jó stílusa miatt valósággal élvezetes olvasmány. A munka nemcsak kezdők részére igen jó tankönyv, hanem az egész szerves kémiára kiterjedő áttekintő összefoglalásai miatt a további gyakorlat részére is igen hasznos útmutató.

E rendkívül értékes munka nagy előnye, s ez a kiadó érdeme, hogy nagyon olcsó.

Dr. Csűrös Zoltán.

Hermann Ulich: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.

Theodor Steinkopf, Dresden, 1938. R.M. 12.—

Kereken 300 oldalra fogott tankönyv, kiválóan alkalmazott gyakorlati példákkal. A fogalmaknak betűkkel való megjelölésére — mint a szerző külön hangsúlyozza —, sajnos nemzetközi megegyezés nincsen, a termodinamikai függvényekre vonatkozólag a szokásban lévő egységjeleket használja. Rövidség okáért a termodinamika alapjaival nem foglalkozik, de az egyes fogalmakat mindig tisztán és világosan állítja elő. A könyv műszaki tanulmányokat végzők számára készült, akiknek a termodinamika alapfogalmaival amúgy is tisztában kell lenniük.

Tárgyát négy fejezetre osztja: az anyag tulajdonságai, a kémiai energetika és egyensúly tana, a kémiai kinetika, kémiai erők és az anyag felépítésének tana. A fejezetekben az egyes fejezetek végén bőszégesen ad műszaki példákat, melyeknek a javarészt tényleg végig is számolja, úgy hogy az olvasó a felvetett példák megoldásának a gondolatmenetét is világosan láthatja.

A 21. ábrán a rajzoló felcserelelte a víz és a naftalin gőzfeszültségi görbáját.

Dr. Lányi Béla.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1938. évi május hó 31-én, október hó 25-én, november hó 14-én és 29-én tartott 298, 299, 300, és 301. üléséről ill. gyárlátogatásáról.

298. Régi szokás szerint a szakosztály tagjai ebben az esztendőben is, a májusi ülés helyett, annak napján gyártelepet látogattak meg. Ezúttal a *Felten és Guilleaume kábel*, *sodrony- és sodronykötélgyár Rt.* igazgatóságának szíves engedélyével a Budafoki-úton lévő gyártelepét tekintettük meg. A gyülekező csoportot *Láng Ottó* vezérigazgató úr és *Luib Kálmán* igazgató úr üdvözölték, majd több csoportra oszolva a gyár mérnökeinek vezetésével jártuk végig az üzemeket. A szíves fogadtatásért a szakosztályi elnök és alelnök távollétében *Plank Jenő* mondott köszönetet az igazgatóságnak.

299. A szeptember 27-ére összehívott ülésen *Skita Aladár*, a hannoveri műegyetem tanára tartott volna előadást a konfiguráció megállapításáról katalízis hidrogénezéssel, de a háborus bonyodalmak miatt az előadó nem jöhetett el és az ülés elmaradt.

Az október 25-ére összehívott ülésen *Széki Tibor* elnök nagyon meleg szavakkal üdvözölte *Zemplén Géza* professzort, a szakosztálynak éveken át volt elnökét abból az alkalomból, hogy 25 év óta a szerves kémia tanára a műegyetemen. Ezután üdvözölte a vendégeket és a szakosztály tagjait, majd felkérte *Mauthner Nándort* „A 4-methylpirogallolaldehid szintézise” c. előadás megtartására. *Zemplén Géza* és *Széki Tibor* hozzászólása után *Mauthner Nándor* megtartotta második előadását; „A glukochinacetophenonmonomethyléter szintézise”-ről. *Zemplén Géza* és *Földi Zoltán* szóltak az előadáshoz. Ezután *Müller Sándor*: „Hidroxilok epimerizálása a cukorcsoportban” c. előadása következt. Végül *Széki Tibor* elnök jelentette a szakosztálynak, hogy a Társulat választmányi ülésén a szakosztály címének megváltoztatását kérte azért, hogy kémiai-ásványtani szakosztály neve „kémiai szakosztály” legyen. A választmány a kérés jogosságát elismerte, de határozatot nem hozhatott, mert ebben a közgyűlés illetékes.

300. Az ülés, melyen a Magyar Kémikusok Egyesülete is résztvett, rendkívüli időben volt, mert az előadó *Hevesy György*, csak néhány napot töltött Budapesten. Az ülést *Széki Tibor* elnök nyitotta meg, üdvözölte a megjelenteket,

majd az előadót üdvözölte és felkérte előadásának megtartására. *Hevesy György* a foszfátok körforgásának ellenőrzéséről az állati szervezetben beszélt. A kísérletek széndiszulfidból készült radioaktív foszfor-izotóppal végeztek, mert az ilymódon jelzett foszforatomok útját a szervezetben követni lehetett. Számos kísérletről számolt be, melyekből az állati szervezetben lefolyó kémiai folyamatok mikéntjére lehet következtetni. A nagy érdeklődéssel meghallgatott előadásért *Széki Tibor* mondott köszönetet.

301. Az ülést *Széki Tibor* elnök nyitotta meg és felkérte *Fodor Gábert* „Elnyelési szinkép a szerkezetkutatás szolgálatában“ c. előadása megtartására. Az előadás elhangzása után *Papp Szilárd* „Egyszerű helyszini vízvizsgálati módszerekről“ tartott előadást bemutatásokkal. Hozzászóltak *Földi Zoltán*, *Szebellédy László*, *Schay Géza*, *Jemdrassik Aladár* és *Főnyad Zoltán*. Ezután az ülés véget ért.

Szabó Zoltán „Gázreakciók kinetikai vizsgálata“ c. dolgozatában előforduló értelemzavaró hibák:

128. oldal, alulról 26. sor: *Ezen értékkel...* helyesen: *Ezen érték kell...*
 130. „ felülről 4. sor: ...*elveszti* $\Delta\theta$... helyesen: ...*elveszti*, $\Delta\theta$,
 130. „ 4. egyenlet helyesen: $\frac{n}{t} = n \left(\frac{1}{\Delta\theta + \Delta\tau} \right)$
 130. „ 7. egyenlet baloldala: $\frac{\Delta t}{n} = w =$ helyett: $\frac{n}{\Delta t} = w =$
 132. „ 14. egyenletben az α kitevője helyesen: α^{s-1}
 134. „ felülről 22. sor: *44.000 kalória helyett 45.000 kalória*.
 134. „ alulról 14. sor: ...*amely a Maxwell...* helyesen: *amelynek a...*
 136. „ felülről 7. sor: *9.900* helyett: *9.990*.
 137. „ 25. egyenlet baloldala v helyett v'
 138. „ a táblázat utolsó oszlopában az utolsó sorban *100* helyett *200* olvasandó.
 139. „ felülről 4. sor: helyesen: $\tau = \Delta\tau$, $v = \Delta\tau/\beta$
 139. „ 43. egyenletnél helyesen: $\frac{g-f}{\beta-\delta} > 0$
 140. „ felülről 4. sor: helyesen *Arrhenius*.
 140. „ az utolsó sorból a 48. egyenlet a 141. oldalon felülről a 10. és 11. sorok közé irandó be.
 141. „ az 52. egyenletben a nevezőben $d\tau$ helyett dT irandó.
 143. „ a 9. fejezet második bekezdésének utolsó mondata helyesen: *És hogy ezzel az egyenlettel és nem a 44. egyenlettel egyezett a reakciósebesség-időgörbe...*
 147. „ A rajz alól kimaradt: *1. rajz. Bodenstein-féle üvegszelep*.

Munkatársainkhoz!

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

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

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

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (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 rendezés tagjának adja át.

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1991 1971-2

1971 AUG 77