

# VEGYTANI LAPOK.

II. kötet.

1884. Április.

4. szám.

(ELSŐ SOROZAT 17-DIK SZÁMA.)

SZERKESZTI ÉS KIADJA: FÁBINYI RUDOLF.

*Megjelenik Julius és Augustus kivételével minden hóban.*

Előfizetési ára egy évfolyamra 4 frt.

Mindennemü küldemények a „Vegyteni Lapok“ szerkesztőségéhez (Kolozvárt tud. egyetemi vegyteni intézet) czimzendők.

## A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

*Közlemény a m. kir. állatorvosi tanintézet és országos vegytkisérleti állomás labororiumából Budapesten.*

Dr. Liebermann Leo tanártól.

### **TÓTH JÓZSEF. A hőfok befolyása a vegyi folyamatok gyorsaságára.**

A vegytenban általában el van fogadva azon elv, hogy a hó emeli az energiát s gyors hatást idéz elő ott, hol különben az nem, vagy csak hosszabb idő után nyilvánulna.

Jelen kísérleteimmel nem is ezen köztudomású dolog bebizonyítását tűztem ki czélul, mint inkább azon kérdés tanulmányozását: mily mérvben gyakorol befolyást a hőfok emelése vagy csökkentése a vegyfolyamatokra, s lehet-e feltalálni közöttük bizonyos összefüggést vagy épen arányosságot? — E mellett ilyféle kísérletektől még azt is lehetett volna várni, hogy egyes anyagokra nézve akár közvetlen észlelés, akár számítás útján, lehetséges lesz azon pontot megállapítani, melynél a vegyi hatás vagy teljesen megszűntnek, vagy legalább vegyészti szempontból (nem mathematic!) elenyésző kicsinynek tekinthető. Daczára annak, hogy eddigi kísérleteim ezen várakozásnak nem feleltek meg, nem tartom valószínűnek, — kivált azok után, miket a Légenysavnak behatásánál az Ezüstre tapasztaltam (lásd alant) — hogy más czélszerűben berendezett és nagyobb szabású vizsgálatok útján és közvetlen észlelés alapján kideríthető, hogy bizonyos anyagra nézve mikor tekinthetünk egy bizonyos vegyhatást bizonyos körülmények között számba nem vehető kicsinynek.

Az 1860 as évek, főleg 67 óta, számosabb tanulmánytal találkozunk a vegyi irodalomban, melyeknek tárgya az enyémmel hasonló, sőt részben ugyanazonos irányú. Így kell, hogy megemlítssem Löwenthal és Lensen vizsgálatait (Journal f. prakt. Chemie 1862. 321—351) a hőmérsék, az idő stb. befolyásáról bizonyos vegyi folyamatokra; C. R. A. Wright, A. P. Luff és E. H. Rennie vizsgálatait (Chem. Soc. J. 35. 475—524) az idő és hőmérsék befolyásáról a Rézoxyd reductiójára, Hydrogen és Szénoxyd által; de mindezekelőtt J. W. Ostwald kiváló figyelmet érdemlő számos értekezését (Journal f. prakt. Chemie 1879-től 1881-ig) a vegyrokonság meghatározásáról stb.

Muir M. P. és Slater Ch. Ber. der chem. Gesellsch. XIII. 774. (Ueber den Einfluss, welchen der Verdünnungsgrad und die Temperatur auf den Verlauf gewisser chem. Umsetzungen ausüben.) a hígítási fok és hőfok befolyását tanulmányozták bizonyos vegyi változásokra s azt találták, hogy az óldott sók kölcsönös megbontása nem függ pusztán csak a képződött nehezen óldható sónak óldhatósági fokától, mert mint ismeretes egyensúly áll be. A hatások általában annál tökéletlenebbek, mennél nagyobb a hígítás, mennél rövidebb a behatás időtartama és mennél alacsonyabb a hőfok.

Ezen eredmények a Hydrátok képződéséből vezettettek le. Hogy a megbontás azonkívül mennyire függ, még külső (mechanikai) befolyásoktól, p. o. a felületvonzástól, kitűnt abból, hogy az eredmény tökéletesebb volt, ha a folyadék a csapadékról leszűretett, mint midőn csak pipettával leszivatott. A nagy számú kísérletek eredménye tabellákba szedve grafice összeállítattott. (Chem. societ. 1880. I. 60.)

Kajander N. Ber. der chem. Gesellsch. XIV. 2053. a vegyi reactiók gyorsaságának tanulmányozásánál a hőfok befolyását is figyelembe vette. — K. ugyanis a különböző savak — Kénsav, Sósav, Ecetsav, Borkósav, Hangyasav és Czitromsav behatását a Magnesiumra tanulmányozta s kísérleteiből kitűnt, hogy a hőfok emelkedésével szaporodik az óldatba ment Magnesium mennyisége.

Az értekezés további ismertetésébe nem bocsátkozhatom, miután az idézett kivonatban a részletek p. o. a belső surlódás meghatározása, melyet K. számításba vesz, nem elég világosak; az eredeti értekezés pedig orosz nyelven jelent meg.

## I. A Chamäleon behatása Oxálsavra különböző hőfokoknál (Oxydatió).

1. Kísérleteimet oxydáló folyamattal kezdettem meg. Első példának a Chamäleont vettem azon célból, hogy megvizsgáljam, vajon egy állandó mennyiségű Chamäleon Oxálsavat különböző hőfoknál mennyi idő alatt képes oxydálni? E végből minden kísérlethez egyenlő mennyiségű és töménységű Oxálsavóldatot, Kénsavat, Chamäleonóldatot és vizet vettem.

A Chamäleon bebocsátása után a folyadékot üvegpálczával mindaddig kavartam, míg elszíntelenedés állt be; ugyanekkor, valamint a kísérlet kezdetén az időt másodpercz mutatóval ellátott órán leolvastam és feljegyeztem. Az Oxálsavóldatot vízzel és Kénsavval együtt kis főzőpohárba tettem, melyet a Chamäleon becsepegtetése előtt mindig egy nagyobb vízfürdőbe állítottam, oly célból, hogy a kísérlet tartama alatt a hőfok feltűnően ne változhassék.<sup>1)</sup> Az óldat koncentrátiójának megváltozását pedig — különösen magasabb hőfokoknál — lehetőleg az által hártottam el, hogy ezen kis főző poharat kísérlet előtt óraüveggel befedtem.

A Chamäleon hígítási foka olyan volt, hogy a kísérletekhez használt mennyiség igen közel állott azon mennyiséghez, mely az illető Oxalsavquantum oxydálására szükségeltetett. Megjegyzem, hogy a Chamäleonóldat mennyisége előzetes kísérletek által úgy állapítottatt meg, hogy az csepegtetés alkalmával a folyadék hőmérsékét lényegesen meg ne változtassa, mit

<sup>1)</sup> A hőfok kiegyenlődését bemártott hőmérők által ellenőriztem.

el is értem annyira, hogy a keverék hőfokcsökkenése egy-egy kísérletnél legfeljebb  $1\frac{1}{2}$ °Celsiust tett ki. A következő kísérletek első sorozatánál egy kisebb, mintegy 200 kemes főző pohárba destillált vizet, 10 cm. tömény Kénsavat és 10 cm. tizednormál Oxálsavat (= 0.063 gr. O) tettem és végre midőn már a folyadék a kívánt hőfokkal bírt, 9 cm. híg Chamäleonoldatot egy bürettából. Ezen Chamäleonmennyiség csak 0.4 cm-errel kevesebb, mint a mennyi a fent említett Oxálsavmennyiség oxydálására szükségeltetik.

A Chamäleon beeresztése lehető gyorsan történt, hogy ez által időt ne veszítsek.

A kísérletek Chamäleon és Oxálsavval az alábbi hőfoknál a következő eredményekkel végeztettek:

Hőfokok	Az elszíntelenedés beálltáig eltelt idő	
	percz	másodpercz
60° C-nál	—	15
50° C	—	18
40° C "	—	32
30° C "	1	15
27° C "	1	45
22°5C "	2	45
19°5C "	4	05
13°5C "	8	15
10° C "	11	30
7°5C "	15	30
2° C "	26	—
0° C "	35	30

Arról, hogy kísérleteim pontos eredményeket szolgáltatnak kontroll próbák által győződtem meg.

#### Controll kísérletek.

Hőfokok	Az elszíntelenedés beálltáig eltelt idő	
	percz	másodpercz
23° C-nál	2	50
19°5C "	4	05
25°5C "	2	15

Ezen eredményekből kitűnik, hogy a hőfok növekedésével fogy az oxydálásra szükségelt idő tartama és viszont a hőfok csökkenésével nő. Mint azonban számítás által könnyen meggyőződhetni, egyenlő hőközöknök nem felel meg egyenletes időnövekedés, illetőleg csökkenés.

Ennélfogva, hogy mégis némi képet nyerhessünk a vegyhatás minemű lefolyásáról, jónak láttam az egyes phasisokat egy összrendező rendszer két

tengelyére felrakni. Az így nyert pontok összekötése egy görbét szolgáltatott (I. I. táb.), mely egy folytonosan emelkedő vagy csökkenő vonal.<sup>1)</sup>

2. Egy második kísérletsorozatot is állítottam össze ugyancsak a Chamäleon és Oxálsav egymásra hatására vonatkozólag, de itt mindkettő sokkal töményebb oldatokban volt jelen. A Chamäleon koncentrációja olyan volt, hogy abból 10 kem. Oxálsavra 5.3 kem. kellett. (1 kem. Chamäleon = 0.027052 gr. Oxálsav.)

A kísérletek egyébiránt épen úgy vitettek keresztül, mint az első sorozatnál.

### Kísérleti eredmények.

Használtatott 100 kem. víz, 10 kem. tömény-Kénsav, 10 kem. Oxálsav és 5 kem. Chamäleon, és erre kellett a teljes elszíntelenedésig:

Hőfokok	I d ő	
	percz	másodpercz
60° C-nál	—	15
50° C „	—	20
40° C „	—	40
35° C „	1	—
30° C „	1	30
25° C „	2	15
20° C „	3	45
15° C „	6	30
12°5C „	8	45

Daczára annak, hogy a sorozat maga képes a kísérletek helyességét ellenőrizni, mégis végeztem négy összehasonlító kísérletet egyenlő hőfokoknál, hogy a kísérleti hibák nagyságáról fogalmam legyen. Kitéűnt, hogy a legnagyobb eltérés nem nagyobb 5 másodpercznél.

### Controll kísérletek.

Hőfok	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
40° C-nál	40 mp.	35 mp.	5 mp.
35° C „	1 p.	1 p.	0
25° C „	2 p. 15 mp.	2 p. 12 mp.	3 mp.
20° C „	3 p. 45 mp.	3 p. 50 mp.	5 mp.

Ezen eredmények a II. táblán szintén görbe alakjában vannak feltüntetve, mely görbe karaktere az elsőével közel megegyező.

<sup>1)</sup> A controll-kísérletek az ábrán kereszttel jelöltettek meg.

## II. Az Ónchlorür behatása Vaschloridra különböző hőfokoknál (Reductió).

A most következő kísérleteknél a hőfok befolyását egy reducáló folyamatra óhajtottam tanulmányozni, de a kérdést megfordítva tettem fel. Eddig ugyanis, mint láttuk, a hőfok befolyása a vegyhatás gyorsaságára, egyenlő mennyiségű oxydálható anyag alkalmazása mellett, a vegyhatás befejezéseig eltelt idő után íteltetett meg, illetőleg az idő egységeivel méretett. A kérdés tehát előbb az volt, hogy egy állandó mennyiségű anyag oxydálására különböző hőfoknál mennyi idő szükségeseltetik?

Most azonban azt kérdeztem, hogy egyenlő időközökben, különböző hőfokok mellett, mennyi anyag reducáltatik?

E célra Sósavval megsavanyított Vaschloridoldatot vettem és ezt be-csepegtettem különböző hőfokú Ónchlorüroldatba, melyhez indicatorul pár csepp Kéncyánkálioldatot adtam s arra figyeltem, hogy egyenlő időközökben mennyi Vasat képes az Ónchlorür reducálni.

A kísérletek ugyanazon óvrendszabályok között végezettek, mint azt az előbb vázolt Chamäleon-oxálsavnál láttuk. — A Vaschlorid 1 cem.-ben 0.0016 gramm Vasat tartalmazott, melyet 50 cem. oldatból Ammoniakkal való kicsapás által határoztam meg. Az Ónchlorürben az Ón mennyisége tömény Légenysavval történt többszöri bepárolás és izzítás által állapítottam meg. A nyert Ónsavból kiszámítottam az Ónt; 100 cem.-ben foglaltatik 2.195 gramm. A kísérleteknél ezen oldat 20 cem.-ét még 50 cem. vízzel hígítottam.

### Kísérleti eredmények.

20 cem. fenti Ónoldat 50 cem. vízzel hígítva, 1 perc alatt reducált:

Hőfokok	Reducált Vaschlorid kcmetekekben
2° C-nál	0.2
8° C	0.3
14° C "	0.4
19° C "	1.3
24° C "	2.7
29° C "	4.0
34° C <sup>1)</sup> "	6.0
39° C "	10.0
47° C "	20.0
57° C "	25-ön felül

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a reducált vas mennyiségeit, a következő eredményt kapjuk:

Hőfokok	Reducált Vas grammokban
2° C-nál	0.0003
8° C "	0.0004
14° C "	0.0006

1) Ugyanezen hőfoknál a controll-kísérlet megegyező eredményt szolgáltatott.

19° C-nál	0.0021
24° C	0.0043
29° C "	0.0064
34° C "	0.0096
39° C "	0.0160
47° C "	0.0320
57° C "	több mint 0.041

A mellékelt IV. tábla 1 ábrájára ezen értékek vitettek át.

### III. A Kénsav behatása (óldóképessége) fémi vasra különböző hőfokoknál.

Itt állandó idő mellett a vegyhatás az óldott Vas mennyiségével méretett. Ezen kísérleteknél egy szilárd test és egy folyadék szerepel, míg az előbbieknél óldatok hatottak egymásra.

Egyenlő körülmény létrehozása jelen esetben nehézségekkel volt egybekötvé, mert ha szilárd testre folyadék hat, az eredmény nem függ pusztán a szilárd test mennyiségétől, hanem az érintkező felület nagyságától is.

Lehetőleg egyenlő körülmények előidézésére a következő útát választottam:

Egy 40 kcmes kis főzőpohárba minden kísérletnél 20 kcm. hígított Kénsavat öntöttem s azután belefüggesztem négy darab közel egyenlő vastag és egyenlő hosszú vasdrótszeget.<sup>1)</sup> A szegek egy, a főzőpohár tetejére helyezett falemez négy átfúrt lyukába illesztve, mártattak a [Kénsavba.

A kereskedésben előforduló drótszegek mind vastagságra, mind hosszúságra igen közel állnak egymáshoz, mi mellett különösen több, ugyanazon hőfoknál megejtett két-két kísérlet eredményének egybevágása legjobban bizonyít. A beillesztésnél ennél fogva mindig közel egyenlő felület érintkezett a Kénsavval. Itt is ezen kis főzőpohár egy nagyobb vízfürdőbe lett helyezve, hogy a kísérlet tartama alatt a hőfok feltűnően ne változhassék. Az óldatba átment Vas mennyisége Chamäleonnal, közvetlen a kísérlet befejezése után, titrálás által határozottat meg.

Itt több kísérletsorozatot állítottam össze s az első kettő ugyanazon 44 százalékos Kénsavra, a harmadik 23 százalékosra vonatkozik.<sup>2)</sup>

Egy előleges kísérletsorozatnál azt tapasztaltam, hogy magasabb hőmérséknél 5 percz alatt nagyobb mennyiségű Vas óldatott fel, s tehát a titráláshoz aránylag több Chamäleont szükségeltetett, úgyannyira, hogy a főzőpohár tériméje kicsinynek bizonyult, s így csak 2 percz s 30 másodpercnyi időt alkalmazhattam. A görbe megállapítására ezen eredményeket kettővel szoroztam s így vettem számításba.

Látni fogjuk azonban később, hogy ez nem volt helyes és azért a nyert görbe abnormitásokat mutatott, azaz nem volt egyenletesen kifelé hajló.

Ennél fogva összehasonlító kísérleteket tettem továbbá arra nézve is, hogy két annyi idő alatt az óldatba átment Vas mennyisége szintén kétszeres lesz-e? És azt találtam, hogy igenis alacsony hőfokok mellett, hol

<sup>1)</sup> A vasdrótszegek hossza átlag 40—42 millim. átmérője 2 millim. Átlag súlya egy szegnek 1.220 gr. Kénsavba mártott rész 18—20 millim.

<sup>2)</sup> A Kénsav százaléktartalma annak fajsúlyából határozottat meg.

a hatás nem oly rohamos, épen kétszeres mennyiségű Vas oldatik fel: míg magasabb hőfokoknál eltérések mutatkoztak, mit részben annak tulajdonítok, hogy itt a folyadék — a rohamosan fejlődő Hydrogén által — erős mozgásba jöven, folyadékreszecskek fecskendeztetnek a vasszegeknek a folyadékból kiálló részeire, és abból is oldanak fel részeket, miáltal a Vas mennyiségét változó arányban növelik.

Ennélfogva a két annyi időtartamú kísérletek, magasabb hőfokok mellett, mint a következő táblázatok is mutatják, több Vasat tüntetnek fel, mint a félannyi időnek megfelelő kétszeres mennyiség.

1. Egyik kísérletsorozatnál 2 perc 30 másodperc volt a behatás időtartama, míg a másikonál 5 perc. A Chamäleon titerje 1 km. = 0.007966 gr. Vasnak felelt meg.

Kísérleti eredmények.

Az 5 perc alatt feloldott Vas titrálására kellett:

Hőfokok	Chamäleon kemekben
10° C-nál	0.4
22° C „	1.0
30° C „	1.4
40° C „	2.6
50° C „	5.5
60° C „	12.0

Controll kísérletek:

Hőfokok	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
40° C-nál	2.6	2.6	0
60° C „	12	13	1
45° C „	4.0	—	—
55° C „	8.4	—	—

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a feloldott Vas mennyiségeit, a következő eredményt kapjuk:

5 perc alatt feloldatott

Hőfokok	Vas grmmokban
10° C-nál	0.0031
22° C „	0.0079
30° C „	0.0111
40° C „	0.0207
50° C „	0.0438
60° C „	0.0955

Controll kísérletek, átszámítva Vasra:

<i>Hőfokok</i>	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
40° C-nál	0.0207	0.0207	—
60° C „	0.0955	0.1035	0.008
45° C „	0.0318	—	—
55° C „	0.0669	—	—

A kísérleteket 60° C-on felül nem terjesztettem ki, miután az ily magas hőfokoknál nyert eredményekben, a már említett folyadékrezek szét-szórátása miatt nem lehet bízni; de továbbá azért sem, mert a folyadék a kísérlet alatt elpárolgás folytán töményebb lesz.

Ezen eredmények rajzban a III. tábla 1. ábrájában vannak feltüntetve.

2. A második kísérletsorozat, ugyanezen 44 százalékos Kénsavval, 2 perc 30 másodpercnyi, tehát félannyi időtartamra vonatkozik.

Kísérleti eredmények.

A 2 perc és 30 másodperc alatt feloldott Vas titrálására kellett:

<i>Hőfokok</i>	<i>Chamäleon</i> kemekben
10° C-nál	0.2
22° C „	0.5
30° C „	0.7
40° C „	1.4
50° C „	2.7
60° C „	4.5

Controll kísérletek:

<i>Hőfokok</i>	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
40° C-nál	1.4	1.4	—
60° C „	4.5	4.5	—
45° C „	2.1	—	—
55° C „	3.7	—	—

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a feloldott Vas mennyiségeit, következő eredményt kapunk:

. 2 perc és 30 másodperc alatt feloldatott

<i>Hőfokok</i>	<i>Vas</i> grmmokban
10° C-nál	0.0015
22° C „	0.0039
30° C „	0.0055
40° C „	0.0115
50° C „	0.0215
60° C „	0.0358



Controll kísérletek, átszámítva Vasra.

<i>Hőfokok</i>	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
40° C-nál	0.0115	0.0115	—
60° C „	0.0358	0.0358	—
45° C „	0.0167	—	—
55° C „	0.0294	—	—

Az. 55° és 60° C-nál történt meghatározások — 2 perc, 30 másodperc és 5 perc alatt — már mutatják a fent említett eltérést, mert az utóbbi a kétszeres mennyiséget túlhaladja.

Ezen eredmények rajzban a III. tábla 2. ábrájában vannak feltüntetve.

3. A hígítottabb 23 százalékos Kénsavval tett kísérleteknél a következő eredményeket kaptam:

5 perc alatt feloldatott

<i>Hőfokok</i>	<i>Chamäleon</i> kemekben
14° C-nál	0.3
20°5C „	0.5
30°5C „	0.9
43°5C „	1.8
51°5C „	2.7
60° C „	5.0
63° C „	5.8
79°5C „	10.2

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a feloldott Vas mennyiségeit, a következő eredményt kapjuk:<sup>1)</sup>

5 perc alatt feloldatott

<i>Hőfokok</i>	<i>Vas</i> grmmokbau
14° C-nál	0.0020
20°5C „	0.0034
30°5C „	0.0061
43°5C „	0.0123
51°5C „	0.0184
60° C „	0.0342
63° C „	0.0397
79°5C „	0.0698

Ezen eredmények rajzban a III. tábla 3. ábrájában vannak feltüntetve.

<sup>1)</sup> A Chamäleon titerje 1 kem = 0.00685 gr. Vas.

#### IV. A Légenysav behatása (óldóképessége) fémi ezüstre, különböző hőfokoknál.

Kísérleteim sorozatát kiterjesztettem végre az Ezüstnek Légenysavban való óldására különböző hőfokoknál. Itt majd egészen úgy jártam el, mint a Vasnál.

Vettem egyenlő hosszú és egyenlő átmérőjű ezüstrudakat, ezeket egyik végükön kampó alakúlag meghajtottam és egy vékony platinsodronyból készült horogra akasztottam,<sup>1)</sup> Az ezüstrudakat jelen kísérleteimnél egész terjedelmükben mártottam a savba. Az ezüstrudak nagyon kevés Rezet tartalmaztak. A kísérlet tartama mindig 5 percz volt.

A kísérleteknél felóldott Ezüst következőkép határozott meg:

Miután a kísérletet szűk kémcsőben vittem keresztül, mely nagyobb víz-fürdőben volt elhelyezve, a folyadékot, a kísérlet befejezése után egy lombikba ürítettem át, dest. vízzel többször utána mostam és Szénsavasmésszel neutralizáltam.<sup>2)</sup> Azután pár csepp Chrómsavaskálival ellátva, hozzá tized normál Konyhasóoldatot adtam túlmennyiségben s a fölösleget tized-normál Ezüstóldattal visszatitáltam.

1. Első kísérletsorozatom 1.050 fajsúlyú = 9 százalékos Légenysavra vonatkozik. A kísérletek 71—91° C között mozognak azért, mert már 66° C-nál az 5 percz alatt felóldott Ezüst mennyilegesen nem volt meghatározható.

#### Kísérleti eredmények.

Az 5 percz alatt felóldott Ezüstmennyiség titrálására kellett:

Hőfokok	Konyhasó kemekben
71° C-nál	0.5
75° C „	1.0
79° C „	1.6
81° C „	1.9
83° C „	2.1
86° C „	2.55
88° C „	2.9
90° C „	3.4
91° C „	4.5

#### Controll kísérletek:

Hőfokok	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
74° C-nál	0.8	—	—
86° C „	2.55	2.7	0.15
91° C „	4.5	4.5	—

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a felóldott Ezüst mennyiségeit, következő eredményt kapunk:

<sup>1)</sup> Az ezüstrudak hossza 49 millimeter, átmérője 1 mmtr. Átlagsúlya egy ezüstrúdnek 0.4477 gr.

<sup>2)</sup> A használt Szénsavasmész és Légenysav tisztítás által Chlórmentessé tétettek.

5 percz alatt feloldatott

<i>Hőfokok</i>	<i>Ezüst</i> mgmokban
71° C-nál	5
75° C „	11
79° C „	17
81° C „	20
83° C „	23
86° C „	27.5
88° C „	31
90° C „	38
91° C „	48

Controll kísérletek, átszámítva Ezüstre.

<i>Hőfokok</i>	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
74° C-nál	9	—	—
86° C „	27.5	29	1.5
91° C „	48	48	—

Ezen eredmények rajzban a IV. tábla 2 ábrájában vannak feltüntetve.

2. Egy második kísérletsorozat az Ezüstre vonatkozólag 15 százalékos (15° C-nál 1.09 fajsúlyú) Légenysavval vitetett épügy keresztül, mint az első, — de miután már csak kevés ezüstrúddal rendelkeztem, az egyes meghatározásokat 10°C hőmérsékkülönbségekre terjeszthettem csak ki.

Ezen sorozatban az 5 percz alatt 30° C-nál feloldott Ezüst már csak minőlegesen volt kimutatható, de meghatározni azt nem lehetett.

Kísérleti eredmények.

Az 5 percz alatt feloldott Ezüst mennyiség titrálására kellett:

<i>Hőfokok</i>	<i>Konyhasó</i> kemekben
40° C-nál	0.5
50° C „	2.0
60° C „	14.3
70° C „	33.4
80° C „	50.0

Controll kísérletek:

<i>Hőfokok</i>	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
50° C-nál	2.0	1.8	0.2
60° C „	14.3	14.2	0.1
80° C „	50.0	51.3	1.3

Ha ezen értékekből kiszámítjuk a feloldott Ezüst mennyiségeit, a következő eredményt kapjuk:

Hőfokok	Ezüst mgmokban
40° C-nál	5
50° C „	21.9
60° C „	157.6
70° C „	360.7
80° C „	540.0

Controll kísérletek:

Hőfokok	Első kísérlet	Második kis.	Eltérés
50° C nál	21.9	19.4	2.5
60° C „	157.6	153	4.6
80° C „	540	552	12.

Ezen kísérletsorozat nem lett grafice ábrázolva.

Következtetések a fent vázolt kísérletekből:

1. Az általam vizsgált vegyi folyamatok mindegyikénél a hőfok emelkedésével gyorsítatik a folyamat, s viszont a hőfok csökkenésével lassítatik.
2. Egyenlő hőfokközöknek nem felel meg a vegyi folyamatban résztvevő anyagok mennyiségének egyenlő növekedése vagy csökkenése.
3. Magasabb hőfokoknál aránytalanul gyorsítatik a reakció végbe menetele, míg alacsonyabbaknál a gyorsítás sokkal kisebb s alig észre vehető.
4. A folyadék koncentrációjával általában nő az oldatba átment anyag mennyisége, de nagyobb arányban, mint a koncentráció, mi megegyezik K a j a n d e r<sup>1)</sup> eredményeivel. ki B o g u s k i -val ellentétben azt találta, hogy a reakció gyorsasága hamarabb nő, mint a koncentráció.
5. Egyenlő időnövekedésnek nem felel meg az oldatba ment test egyenlő mennyiségzaporodása; csakis alacsonyabb hőfokoknál.

## B) IRODALMI SZEMLE.

### I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

#### 4I. A vegyrokonságról.

C. M. Guldberg és P. Waage. Journal f. prakt. Chemie. Bd. 19. 69.

Guldberg és Waage-tól még 1867-ben „Études sur les affinités chimiques“ cím alatt egy nagyobb dolgozat jelent meg, mely

1) Ber. der chem. Gesellsch. XIII. 2387.

2) Ber. der Chem. Gesellsch. IX. 1646.

főleg a chemiai tömeghatással foglalkozik. A chemiai folyamatok eredménye, Guldberg és Waage-nak e dolgozatban kifejezett nézete szerint, nem csupán azon anyagoktól függ, melyek új vegyületekké alakúlnak át, hanem az illető vegyfolyamatnál jelenlévő összes többi: idegen anyagoktól is, melyek észrevehető befolyást gyakorolhatnak, noha maguk vegyi változást a folyamat végbemenetele alatt nem is szenvednek. Ezen idegen anyagokhoz mindenekelőtt az óldószerek tartoznak.

Az anyagok között hatásba jövő chemiai erők a hőmérséktől, a nyomástól, a halmazállapottól és a mennyiségi viszonyoktól függenek.

A chemiai erőknek két főcsoportja különböztetendő meg: a tulajdonképeni vegyrokonsági erők, melyek új vegyületek képződését létesítik, és a másodlagos (secundär) erők, melyeknek hatása az idegen anyagoktól ered.

A chemiai erők tanulmányozására legalkalmasabbak oly vegyfolyamatok, melyekben egyensúly jön létre az erők között, vagy más szavakkal: oly folyamatok, melyekben a chemiai reakció egyidejüleg két ellentett irányban folyik le, mint például:

1. Valamely fém vízgőz által oxydáltatik, s a Fémoxyd ugyanazon körülmények között Hydrogén által reducáltatik.

2. Valamely  $AB$  test dissociációja, melynél egyidejüleg a két alkatrész  $A$  és  $B$ , valamint az eredeti  $AB$  anyag is jelen van.

3. Két oldható test kettős cserebomlása; így az Alkohol az Ecetsavval részleg Eczetaetherré és vízzé cserebomlik, míg megfordítva, az Eczetaether és víz részleg Alkoholra és Ecetsavra alakul át.

4. Egy oldható és egy oldhatlan só részben kicseréli savát; így a Kénsavaskali és a Szénsavaskali részben Szénsavaskalit és Kénsavaskalit ad; míg másrésztől a Szénsavaskali és Kénsavaskali részleg Kénsavaskaliummá és Szénsavaskaliummá alakul vissza.

Különösen a vegyi folyamatoknak ez utóbbi csoportját tették volt Guldberg és Waage beható kísérleti tanulmányok tárgyává, a melyeknek eredményeként a chemiai tömeghatás következő törvényét állapították meg:

*A chemiai erő, melylyel két test  $A$  és  $B$  kölcsönösen egymásra hat, midőn két új testté  $A_1$  és  $B_1$ -é alakul át, mérhető az idő egységében képezett két új anyag,  $A_1$  és  $B_1$  mennyisége által.*

Egy bizonyos anyag azon mennyiségét, mely azon test térfogategységében foglaltatik, melyben a vegyi folyamat történik, az illető anyag *activ tömegének* nevezték el. Activ tömeg alatt tulajdonképen csak azon anyagmennyiséget értik, mely a hatás terében (Actionssphäre) van; azonban különben egyenlő körülmények között a hatásterét a térfogategység képviselheti.

*A chemiai erő, melylyel két anyag  $A$  és  $B$  egymásra hat, egyenlő activ tömegük szorzatával, szorozva ez utóbbit a vegyrokonsági coefficienssel.*

A vegyrokonsági coefficientens alatt oly coefficientens értetik, mely a két anyag chemiai természetétől és a hőmérséktől függ. Ha  $A$  és  $B$  activ tömegét  $p$  és  $q$ -val jelöljük és  $k$ -val a rokonsági coefficientenst, az  $A$  és  $B$  között uralkodó vegyi erő  $kpq$  által fejezhető ki; ezen kifejezés tehát  $A$  és  $B$  azon mennyiségét mutatja, mely az idő egységében  $A_1$  és  $B_1$ -é alakíttatik át.

Ha egy chemiai folyamatban  $A$  és  $B$ ,  $A_1$  és  $B_1$ -é alakul át és megfordítva  $A_1$  és  $B_1$ ,  $A$  és  $B$ -vé visszaváltoztatható, *egyensúly áll be, mihelyest az  $A$  és  $B$  között működő chemiai erő az  $A_1$  és  $B_1$  között nyilvánuló erővel egyenlő lesz.*

Ha  $A_1$  és  $B_1$  activ tömegét  $p_1$  és  $q_1$ -el, rokonsági coefficientensöket pedig  $k_1$ -el jelöljük, a chemiai erőt, mely  $A_1$  és  $B_1$  között működik,  $k_1p_1q_1$  által fejezhetjük ki. Ezen szorzat, mint fennebb, az  $A_1$  és  $B_1$  azon mennyiségét képviseli, mely az idő egységében  $A$  és  $B$ -vé alakul át.

Az egyensúly föltéte tehát a következő egyenletben nyer kifejezést:

$$kpq = k_1p_1q_1.$$

Guldberg és Waage a tömeghatás törvényének igazolására főleg a következő kétfajta vegyfolyamatot használta föl:

1. A Szénsavasalkaliák hatását Kénsavasbaryumra és a Kénsavasalkaliák befolyását Szénsavasbaryumra.

2. Az Aetherképzést. (I. Berthelot és Saint Giles. Ann. chim. phys. 1862.)

Az I. Thomsen által 1869-ben (Pogg. Ann. Bd. 138.) közölt thermochemiai vizsgálatok: a savak és aljak rokonsági viszonyairól, vizes oldatban — G. és W. törvényét a tömeghatásról megerősíték.

W. Ostwald 1876-ban (Journ. f. prakt. Chemie 16. 385.) megkísérté a savak és aljak rokonsági viszonyait térfogati változásokból meghatározni, s Thomsen-nel ugyanazonos eredményekhez jutott. Ostwald kísérleteiből egyidejüleg a rokonsági coefficientens egy tulajdonságát vezette le, mely ekként fejezhető ki: a rokonsági coefficientens két coefficientens szorzata, melyek közzül az egyik az  $A$ , a másik a  $B$  anyaghoz tartozik.

1877-ben Horstmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 190) Szénoxyd és Hydrogén-elegyek elézésére vonatkozó elméletet állított föl, mely lényegében nem egyéb a G. és W.-féle tömeghatás törvényénél. Végre ugyanazon évben van t' Hoff (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 10.) az Aetherképzést egy képlet alapján számította ki, mely teljesen megegyezik a fönnebbi egyenlettel.

Miután ekként a tömeghatás törvénye öldhatlan, öldható és légnemű anyagokra is érvényesnek látszik, fölöttébb valószínű, hogy általános törvény, mely valamennyi chemiai folyamat mellett szerepel. — G és W. cím alatti terjedelmes közleményükben e törvény általánosságát még kö-

zelebről igyekeznek bebizonyítani részint az által, hogy physikai jelentőségét és értelmezését bővebben kifejtik, részint igen különböző vegyi folyamatokra való alkalmazhatóságát mutatván ki.

A vegyrokonság tanulmányozásában főleg oly vegyi folyamatokkal foglalkoznak, melyekben a reakció egyidejűleg két ellentett irányban történhetik. Ilyen folyamatok eddigelé inkább kivételeseknek tekintettek. G. és W. ellenben éppen ezen folyamatokra fektet főszúlyt s a tulajdonképeni vagy tökéletes vegyifolyamatoknak tekinti, míg azokat, melyekben a reakció csak egy irányban nyilvánul, nem teljes vagy tökéletlen vegyifolyamatoknak, a melyek különben az elsőeknek nehézség nélkül alárendelhetők. A legkülönbözőbb körülmények okúl szolgálhatnak arra, hogy valamely vegyifolyamat tökéletlen folyamat alakját öltse. Az ellentett reakció nem nyilvánulhat, ha az újonnan képezett anyagok egyike vagy többje a vegyi reakció alól elmenekül, akár az által, hogy a folyamatból egyszerűen kilép, akár pedig hogy másféle, további vegyi reakciókat indít meg, mely esetben az történik, a mit összetett vegyi folyamatnak nevezünk.

Ha például Sósav Zinkre hat, Chlorzink keletkezik s Hydrogén szabadul el gázalakban. Zárjuk el azonban a folyadékot s gátoljuk meg a Hydrogén eltávozását és az ellentett reakció is föllép, a mennyiben a Hydrogénfejlődés egy idő múlva megszűnik. — Itt mind a négy anyag most egymás mellett van, s egyensúly állott közöttük helyre.

Összetett chemiai folyamat példájául szolgálhat a Fluorhydrogénsav behatása Kovasavra és a Silicofluorhydrogénsav képződése Fluorsiliciumból és vízből.

Az ellentett vegyi reakció továbbá nem nyilvánul, ha a képezett anyagok hőmérséke bizonyos határok között fekvő értéket nyer. Ez történik például, ha az ellentett reakció, dissociatióból áll, s a hőmérsék a dissociatio határa alá esik. A Hydrogén az Oxygénnel elégsé vízgőzt képez, azonban ez utóbbi hőmérséke (közönséges körülmények között) gyorsan leszáll a dissociatio határa alá. Ha ellenben a hőmérsék elég magas, a vízgőz dissociatioja egyidejűleg végbe megy s egyensúly jön létre a két folyamat között.

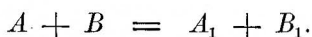
Az ellentett reakció végül látszólagosan akkor sem történik meg, ha a rokonsági coefficiensek oly értéket nyernek, mely mellett az egyensúly az illető anyagok már oly csekély mennyiségének jelenvolta által is elő idéztetik, melyet a közönséges reakciókkal gyakran még ki se lehet mutatni. Ha például Légenysavasbaryumot äquivalens mennyiségű Kénsavval hozzunk össze, a reakció látszólag teljesen végbe megy, s alig lesz lehetséges szabad Kénsavat s Légenysavasbaryumot kimutatnunk. Ha azonban Kénsav helyett Oxálsavat veszünk, a Baryumnak csak egy része csapódik ki s mind a négy anyag kimutatható. Ezen két eset között mindamellett csak quantitativ különbség forog fönn, a mennyiben az egyensúly-egyenletek

mindkét esetben ugyanazon alakkal bírnak s csak a coëfficiensek különböző számértékekkel.

*A chemiai tömeghatás törvényének elmélete, a secundärerők mellőzésével.*

Ha közelebbről tekintünk egy chemiai folyamatot, mely oly körülmények között megy végbe, hogy két anyag  $A$  és  $B$ , két új anyaggá  $A_1$  és  $B_1$ -é alakúlhat át, míglen ezzel egyidejüleg az  $A_1$  és  $B_1$  anyagok visszaváltozása az eredeti  $A$  és  $B$  anyagokká szintén megtörténhetik, e két reakció magyarázatára az anyagok között működő vonzerő fölvételét nem fogjuk elegendőnek találni, hanem folyamodnunk kell e czélból az atómok és tömecsek mozgásához is.

Az egyensúly, mely ilyen vegyi folyamatoknál beáll, mozgékony egyensúlyi állapot, miután egyidejüleg két ellentett vegyireakció folyik le, a mennyiben nemcsak  $A_1$  és  $B_1$  képződése, hanem  $A$  és  $B$  visszaképződése is folyamatban van. — Ha az időegységében mindkét párból egyenlő mennyiség képződik, beáll az egyensúly. A vegyireakció, melyben  $A$  és  $B$ ,  $A_1$  és  $B_1$ -é alakúl át, adva van ez egyenlettel:



Föltéve, hogy az  $A$  tömecs  $\alpha$  és  $\gamma$  atómköböl áll; az  $\alpha$  és  $\gamma$  az összetett  $A$  tömecen belől sajátos mozgását fogja végezni. Mozgásuk folyamata alatt majd egymáshoz közelednek, majd egymástól eltávolodnak és bizonyos körülmények között mozgásuk oly terjedelmet nyer, hogy az  $A$  tömecs két alkatrészére,  $\alpha$  és  $\gamma$ -ra hasad szét. Ugyanez az eset a  $\beta$  és  $\delta$  alkatrészekkel is, melyekből a  $B$  tömecset összetettnek gondolhatjuk. Mivel azonban az  $A$ ,  $B$  tömecsek is sajátlagos mozgással bírnak, időről-időre találkozni fog egy  $A$  tömecs egy  $B$  tömecsel. Ha már most az  $A$  és  $B$  találkozása vagy ütközése oly időpontban történik, midőn mind az  $\alpha$  és  $\gamma$ , mind a  $\beta$  és  $\delta$  egymástól el van válva, vagy legalább az  $\alpha$  és  $\gamma$ , valamint a  $\beta$  és  $\delta$  oly távol állanak egymástól, hogy csaknem elérték az actió terének határát, akkor a chemiai vonzerő a  $\beta$  és  $\gamma$ , másrésztől az  $\alpha$  és  $\delta$  között nem eredményezhet mást, mint két új tömecsnek  $A_1$  és  $B_1$ -nek létrejöttét, a melyek közzül  $A_1 = \alpha + \delta$  és  $B_1 = \beta + \gamma$ -val.

Egészen hasonló módon azonban az  $A_1$  és  $B_1$  tömecsek találkozása is előidézheti az eredeti  $A$  és  $B$  tömecsek visszaképződését, valahányszor e találkozásnál az  $\alpha$  és  $\delta$  alkatrészek s másrésztől a  $\beta$  és  $\gamma$  alkatrészek egymástól oly távol állanak, hogy az  $\alpha$  és  $\gamma$  valamint a  $\beta$  és  $\delta$  között uralkodó vonzóerő, az új  $A = \alpha + \gamma$  és  $B = \beta + \delta$  tömecsek képződését előidézheti.

Analóg elmékedésnek van helye akkor is, ha cserebomlás helyett additívval van dolgunk. Egy összetett  $ABC$  tömecs bizonyos viszonyok között széteshetik három alkatrészére:  $A$ ,  $B$  és  $C$ -re, míglen másrésztől az



$A$ ,  $B$  és  $C$  alkatrészek találkozásából egyidejűleg  $ABC$  összetételű tömecek keletkezhetnek.

A gyorsaság immár, melylyel az új anyagok képződése történik, a következő módon határozható meg. Megjelölvén  $p$  és  $q$ -val az  $A$  és  $B$  tömecek számát a térfogategységben, az  $A$  és  $B$  tömecek találkozásának gyakoriasságát (számát), a  $pq$  szorzat fogja képviselni. Ha a különböző tömecek minden egyes találkozása egyenlő mérvben kedvezne az új anyagok képződésének, a gyorsaság, melylyel a vegyi folyamat előhalad, vagy más szavakkal, a mennyiség, mely az idő egységében átalakúl,  $\varphi pq$ -val lenne kifejezhető, a hol  $\varphi$  a hőmérséktől függő gyorsasági coefficientst jelenti.

Ezen levezetés, melyet a gázok disszociációjának elméletéből már ismerünk, a következő módon bővíthető ki akként, hogy általánosságban minden halmazállapotra alkalmazhatóvá válik.

Az  $A$ -nak a térfogategységben foglalt  $p$  tömecei között, általában csak egy tört rész,  $a$  leend azon helyzetben, hogy találkozásában a  $B$  tömeceivel vegyi átalakulásra adhat okot. Hasonlóképen a  $B$ -nek a térfogategységben foglalt  $q$  tömecei között is, csak egy tört rész,  $b$  fog bírnival azon állapottal, melyben az  $A$  tömeceivel, találkozva, vegyi hatást képes megindítani. A térfogategységben tehát az  $A$  anyagból  $ap$  tömeccs leend, a  $B$  anyagból pedig  $bq$  tömeccs, mely kölcsönös találkozása alkalmával új anyagokká alakulhat át. Következésképen az átalakulni képes tömecek találkozásának gyakoriasságát, az  $ap.bq$  szorzat fogja adni, s a gyorsaságot, melylyel az új anyagok képződése végbe megy, kifejezhetjük következően:

$$\varphi apbq = kpq,$$

ha a rövidség kedvéért  $\varphi ab$ -t egyenlőnek tesszük  $k$ -val.

Ezen elmélkedés azonban még tovább is fejthető, úgy hogy minden reakcióra nyerhet alkalmazást, egészen eltekintve a mellette szereplő anyagok számától. Ha például új vegyületek az által keletkezhetnek, hogy három különböző anyag  $A$ ,  $B$  és  $C$  találkozik egymással, s ha ezen anyagok a térfogat egységében foglalt tömeceinek számát  $p$ ,  $q$  és  $r$ -rel fejezzük ki, s végül  $a$ ,  $b$  és  $c$ -vel az egyes anyagok sajátlagos coefficientseit, a reakció gyorsasága leend:

$$\varphi.apbqcr = kpqr,$$

ha rövidség okáért a coefficientsek szorzatát ismét  $k$ -val helyettesítjük.

Midőn más esetben például additívvegygyel  $\alpha A + \beta B + \gamma C$  van dolgunk, mely  $A$ -nak  $\alpha$  tömeceiből,  $B$ -nek  $\beta$  tömeceiből és  $C$ -nek  $\gamma$  tömeceiből áll, a gyorsaságot kifejezhetjük:

$$\begin{aligned} \varphi. apap \dots bqbq \dots crcr \dots \\ = \varphi. a^{\alpha} p^{\alpha} b^{\beta} q^{\beta} c^{\gamma} r^{\gamma} \\ = k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} \end{aligned}$$

hol  $k$  ismét az összes coefficientsek szorzata.

A gyorsasági coefficientens, valamint az  $a$ ,  $b$  és  $c$  coefficientensek is, melyeket az illető anyagok természete határoz meg, a hőmérséktől függőknek gondolandók. Hogy azonban milyenemű ezen függés, azt csak kísérleti úton lehet eldönteni. Ha már ilyenképen a gyorsaság, melylyel az új anyagok képződnek, meg van határozva, az egyensúly föltételeinek megállapítása végett, nem kell egyebet, mint a két ellentett reakció gyorsaságát egymással egyenlővé tennünk.

Ha pedig az absolut gyorsaságot akarnók meghatározni, melylyel a vegyi folyamat végbemegy, úgy könnyen fölismerhető, hogy ennek a két ellentett folyamat gyorsaságának differentiájával kell egyenlőnek lennie. Az absolut gyorsaságból kiszámítható az idő, mely szerint a vegyi folyamat előhalad.

A fönnebbi fejtegetéseknél a secundär hatások nincsenek tekintetbe véve. Ilyen eltekintés ténylegesen létező erőktől azonban igen híg oldatok mellett megengedhetőnek látszik. Jellemző ismertető jelt alapított meg ezekre a thermochemia abban, hogy az ilyen oldatokban, több víz hozzáadására, többé észrevehető melegfejlődés nem következik be.

Hogy miképen alkalmazzák *Guldberg* és *Waage* a chemiai tömeghatás törvényét, különböző rendszerű vegyi reakcióra, annak ismertetését következő alkalomra tartjuk föl magunknak.

*F. R.*

## II. Szerves vegytan.

### 27. A Naphtalin származékairól.

*Uccius Guareschi*. Ann. d. Chem. 222. Bd. S. 262.

A Naphtalin-vegyek az utóbbi években számos buvárlatnak képezték a tárgyát; mindennek daczára azonban ismereteink e téren még nagyou hiányosak, minek okát abban kell keresnünk, hogy a Naphtalin az egyes vegyfolyamatokban isomérszármazékainak egyszerre egész sorával lép föl.

Újabban *Guareschi J.* foglalkozott behatóbban a Naphtalin vegyületeivel, s ezek között különösen a Brómvegyületekkel. Munkálatának érdeme egynehány új vegyület előállításán kívül főrészen a már meglevő adatok rendezésében áll. Ismertetését adjuk a következőkben:

Bróm a Naphtalinra már közönséges hőmérséknél Brómközenyfejlés közben hat, s ha két tömecs Bromot egy tömecs Naphtalinra hagyunk behatni, Alkoholban való fractionált jegeczítés által (kevés cseppfolyó Monobrómnaphthalinon kívül) három Dibrómnaphthalint  $C_{10}H_6Br_2$  s gyakran egy Dibromnaphthalin-tetrabromidot is  $C_{10}H_6Br_2.Br_4$  különíthetünk el. — Ez utóbbi a Dibromnaphthalinektől Aetherrel könnyen elválasztható, mivel az előbbieket abban oldhatók, a Tetrabromid ellenben nem. — A Tetrabromid kivételével ugyanezen származékokhoz juthatni el, ha Bróm-

gőzökkel telített levegőt vezetünk keresztül Naphtalinnal megtöltött és vízzel hűtött üvegsövön, s ugyanaz az eredmény akkor is, ha Szénkénegben oldott Naphtalinhoz adunk Brómot a fönnbbi arány szerint.

A három Dibromnaphtalin Alkoholból való kiválásuk sorrendje szerint, a következő olvadásponttal bír: 130.5°, 82°, 67°.

Laurent,<sup>1)</sup> ki először tanulmányozta a Bróm és Naphtalin származékait, egy 59°-nál olvadó Dibromnaphtalint nyert, mely — mint később kiderült, különböző Dibromnaphtalinek keveréke volt. Glaser<sup>2)</sup> két isomér Dibromnaphtalint ír le, melyek között a gyorsabban kiváló 81°, a második pedig 76°-nál olvad, — Jolin<sup>3)</sup> pedig egy 60°-nál olvadót állított elő.

1876-ban Guareschi<sup>4)</sup> előállított egy 81°-nál és egy 71°-nál olvadó Dibromvegyet, s 1881-ben ugyancsak ő egyik értekezésében<sup>5)</sup> felemlíti, hogy a Brom és Naphtalin terményei között egy 67.5°-nál és egy 129°-nál olvadó is létezik; ez utóbbi csaknem egyidejűleg Magatti<sup>6)</sup> által is észleltetett.

A három fentebbi Brómvegyülettől tehát csakis Glaser 76°-nál és Jolin 60°-nál olvadó Dibromnaphtalinja tér el. Az előbbit illetőleg Guareschi csaknem teljes biztossággal kimutatta, hogy az a 82° és 130°-nál olvadó Dibromnaphtalinek keveréke, az utóbbit azonban sem előállítania, sem pedig annak valamely másik Dibromnaphtalinnal való azonosságát constatalnia nem sikerült. Ezek szerint a Brom és Naphtalin között végbemenő vegyefolyamatban 4 isomér Dibromnaphtalin áll elő. E négyen kívül más úton elő lett még állítva 5, s lehetséges volna 10 isomérvegyület. Előállítottak a következők:

Olv. p.	82°	(Glaser)
" "	130.5--131	(Guareschi)
" "	140.5	(Jolin)
" "	159.5	(Jolin)
" "	60.5	(Jolin)
" "	64	(Meldola)
" "	63	(Meldola)
" "	67.5	(Guareschi)
" "	67.5	(Canzoneri).

A két legutóbbi valószínűleg azonos, de ez még ez ideig nincs bizonyítva.

A Guareschi által előállított fentebbi három Dibromnaphtalin közül a 82°-nál olvadó, 310°-nál részleges bomlás mellett forr. — Alkotása

<sup>1)</sup> Ann. chim. (2) 59. 000.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 135. 40.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 28. 514.

<sup>4)</sup> Gaz. chim. 7. 24.

<sup>5)</sup> R. Acad. delle science di Torino.

<sup>6)</sup> Gaz. chim. 1881. 359.



képletnek felel meg. A két Brómatóm ugyanazon Benzolgyűrűben foglal helyet paraállásban, mit egyfelől bizonyít azon körülmény, hogy belőle különböző feltételek mellett Salétromsavval való oxydálásánál, három Dibrómphtalsavszármazék nyerhető, másfelől pedig az, hogy az  $\alpha$ -Monobrómnaphthalinból előállított Monobrómnitronaphthalinból ugyanezen Dibrómnaphthalint elő lehet állítani.

E  $82^{\circ}$ -nál olvadó Dibromnaphthalin, tömény Légenysavval Dibrómphtalsavvá  $C_{10}H_6Br_2(COOH)_2$  alakítható át, mely fehér jegeces port képez, Alkoholban könnyen oldódik,  $135^{\circ}$ -nál olvad, s e hőmérséken tartva, csaknem egészben  $C_{10}H_6Br_2 \begin{matrix} CO \\ \searrow \\ CO \end{matrix} > O$  Anhydriddé változik — melynek olvadás pontja  $195$ — $197^{\circ}$ -nál fekszik. A Légenysavval való élenyítésnél a Dibrómphtalsavval egyidejűleg két Monobrómnitrophtalsav  $C_{10}H_6NO_2Br_2(COOH)_2$  is áll elő. Az egyik valószínűleg  $\alpha$ -, a másik  $\beta$ -sav. — E Nitrosavak vízben könnyen oldódnak s így a nehezen oldódó Dibromphtalsavak anyalúgijából nyerhetők. Mindkettő sárgás jegeces tömeget képez. Olvadáspontjuk  $100$ — $120^{\circ}$  körül van.

Chrómsavval a Dibrómnaphthalin részben Dibrómnaphtochinonná  $C_{10}H_4Br_2O_2$ , részben pedig Dibrómphtaliddá  $C_{10}H_6Br_2O_2$  oxydáltatik. Az előbbi a vegytömegnek vízzel való fölhígítása által kiválik, az utóbbi oldva marad. A Dibromnaphtochinon  $171$ — $173^{\circ}$ -nál olvad s Alkoholból átjegecztve szép arany-sárga tús jegecekben nyerhető. A Dibromphtalid  $188$ — $189^{\circ}$ -nál olvad, fehér, néha tús jegeceket képez.

A másik két Dibrómnaphthalinról szóló tanulmányainak közzétételét Guareschi jövére igéri.

Guareschi munkálatának másik főrésze a Nitronaphthalin Brómvegyületeinek tanulmányozásában áll. E szerint a Nitronaphthalin Brómmal kezelve, Brómköenyefejlés közben Monobrómnitronaphthalinná, Dibrómnitronaphthalinná és két isomer Nitronaphthalintetrabromiddá alakul át. Mindezek Alkoholban való részleges átjegecztés által választhatók el egymástól. A két Nitronaphthalintetrabromid között az egyik, az Alkoholban könnyebben oldható, valószínűleg  $\alpha$ -vegyület, fehér tükben jeged,  $131^{\circ}$ -nál olvad, s hevítve  $135$ — $137^{\circ}$ -nál olvadó  $\beta$ -Nitronaphthalintetrabromiddá alakul át. A másik  $172$ — $173^{\circ}$ -nál olvad és hevítve Mononitrobrómnaphthalint ad a következő egyenlet szerint:



A Monobromnitronaphthalin  $122.5^{\circ}$ -nál olvad, s Felmangánsavaskalium-

mal 174—176°-nál olvadó Monobromphtalsavvá  $C_6H_3Br \begin{matrix} < COOH \\ < COOH \end{matrix}$  élelyít-  
hető, míg olvadáspontján túlhevítve  $C_8H_3BrO_3$  Anhydriddé alakul át, s Őn  
és Sósavval való reducálás által belőle a 63°-nál olvadó Amidobromnaph-  
talin nyerhető.

E Monobromnaphthalinon kívül még ismeretes kettő. Az egyiket Lie-  
bermann és Scheiding<sup>1)</sup> Brómamidonitronaphthalinnak Aethylnitrittel  
való kezelése által nyerte, a másikat pedig Jolin a Monobromnaphthalin-  
nak tömény Légenysavval való nitrálás által állította elő. Az előbbi 116.5°-  
nál s az utóbbi 85°-nál olvad.<sup>2)</sup>

Békésy S.

## C) TÁR C Z A.

### 2. Krécsy Béla. A chemiai elemek periódusos törvényéről és azoknak természetes rendszeréről.

(III. Folytatás.)

#### V.

Lothar Meyer. — Mendelejeff. — A periódusos törvény.

A chemiai elemek periodusos törvénye majdnem kizárólag a német Lothar  
Meyer és az orosz Mendelejeff neveihez van kapcsolva. A prioritás kérdését  
ő köztük sem lehet eldönteni, csak úgy, hogy a törvény kifejtésénél mindketten  
egylenlő érdemeket szereztek.

Igy nyilatkozott legalább az angol Royal Society, midőn a chemiai bu-  
várlatokra kitézött Davy-érmet, 1882-ben a periódusos törvény fölfedezéseért  
Lothar Meyer és Mendelejeff-nek ítélte oda.

A legelső kísérletet azonban, mely a periódusos törvényre vezetett, ügylát-  
szik Newlands tette 1864-ben.<sup>1)</sup> Igyekezett az elemeket növekvő atómsúlyok  
szerint valami törvényes összefüggésben osztályozni; kísérlete azonban alig része-  
sült figyelemben. A prioritásra azonban ő is jogot tart s a Royal Society főntemlí-

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1108.

<sup>2)</sup> A Monobromnitronaphthalin tömény hideg Légenysav behatása alatt két isomer  
Monobromnitronaphthalint ad, melyek Alkoholból való ismételt jegeczítéssel egymástól  
elválaszthatók. Az egyik 69—70° közt olvad s apró, sárga lemezkéket képez; a má-  
sodik, mely főmennyiségben képződik, egészen tiszta állapotban 89°-nál olvad és se-  
lyemfényű, az asbest szálaihoz hasonlító, zsíros tapintatú jegeczekből áll. Értekezésem  
e két isomér Monobromnitronaphthalinról még 1876-ban a m. tud. akadémia június 12-  
diki ülésében lett előterjesztve s az akadémia kiadványaiban ugyanazon évben meg is  
jelent. Miután azonban más nyelven publicálva nem lett, arról, mint az hasonló eset-  
ben rendesen történni szokott, a külföld tudomást nem vett. — A Jolin által nyert  
Monobromnitronaphthalinnak, leírása után ugyanazonosnak kell lennie az általam elő-  
állított egyik vegyülettel; Jolin ugyan olvadáspontját 85°-nál fekvőnek találta, én  
pedig 89°-nál, de az enyém is eleintén lejobb és pedig 83.5°-nál olvadt s csak ismételt  
többszöri átjegeczítés után és ritkított térben megszáritva, emelkedett 89°-ra. A 69—  
70°-nál olvadót Jolin nem kapta. Jolin értekezése 1877 második felében jelent meg  
a Bull. soc. chimique-ben, tehát több mint egy évvel későbbben az enyém után. Szerk.

<sup>1)</sup> Chemical News 32, 21. 192 l.

tett jutalmazása alkalmából, oda nyilatkozott, hogy ő már jóval Mendelejeff előtt az övéhez hasonló nézeteket tett közzé.<sup>1)</sup>

A német irodalomban L. Meyer szintén 1864-ben próbálta meg egyes elemi csoportokat az atómsúlyok nagysága és a chemiai érték szerint osztályozni.<sup>2)</sup>

Az elemeknek eme összeállítására azonban — mint később ő maga állítja — azért nem lehetett teljes, mivel több elemnek az atómsúlya akkor még nem volt helyesen meghatározva.<sup>3)</sup> Olyan rendszert, mely az összes elemeket egybefoglalta, némi merészséggel még azokat is, amelyek atómsúlya nem volt egész pontosan meghatározva — először Mendelejeff tett közzé 1869-ben.<sup>4)</sup> S azóta felváltva egyes értekezésekben Mendelejeff és L. Meyer kölcsönösen egymásnak az eszméit felhasználva, a periódusos törvényt a legszélesebb alapon kifejtették, és úgy létrehozták az elemeknek azt a rendszerét, a mit Mendelejeff: az elemek természetes rendszerének nevezett.

Lássuk tehát a periódusos törvény fokozatos kifejlődését és annak alkalmazását.

A Hydrogént elhagyva, írjuk az elemeket növekedő atómsúlyaik szerint, sorjában egymás mellé. Csakhamar azt a szembeötlő tényt tapasztaljuk, hogy bizonyos szabályos közők szerint, az úgynevezett periódusokban, ugyanazon chemiai és fizikai sajátságok ismétlődnek; más szóval, így a periódus kiinduló pontjához megint hasonló tulajdonságú, analog elemekre akadunk.

A sor első tagja — mint legkönnyebb elem — a *H* volna; ennek azonban nincs analogonja s ezért ezt a periódusba nem számítjuk. Az utána következő legkönnyebb elem a *Li* s ettől számítva a 8-ik tag a *Na*. Ez a 1-ső periódus. Ha a *Li*-től ismét 8 elemmel tovább megyünk, találjuk a *K*-ot. Ez a 2-ik periódus. A *Li*, *Na* és *K* pedig, mint tudjuk, a legjellemzőbb rokonságú elemi csoportot képezik.

Írjuk le most egyelőre csak a sornak 14 első tagját. A *Na*-ig terjedő periódusnál azonban szakítsuk meg a sort s a következőket írjuk vízszintesen az előbbieik alá:

1) *Li* = 7; *Be* = 9; *B* = 11; *C* = 12; *N* = 14; *O* = 16; *F* = 19.

2) *Na* = 23; *Mg* = 24; *Al* = 27; *Si* = 28; *P* = 31; *S* = 32; *Cl* = 35.5.

Ha egy pillantást vetünk a két egymás alatt levő sorra, azonnal feltűnik, hogy ugyanazon periódus tagjai egymásközött semmikép sem rokonok; az 1)-ső periódus letelte után azonban a 2)-ik periódus alúllirt, megfelelő tagjaival félreismerhetlenül megegyeznek s fizikai tulajdonságaikra és chemiai karakterükre nézve — teljesen hasonlók. A *Li*-nak megfelel a *Na*; a *Be*-nak a *Mg*; a *C*-nek a *Si*; az *O*-nek a *S* és *i. t.* mindannyian természetszerűleg párosult, rokon-elemek.

A következő 3)-ik periódus azonban már 17 tagból áll. Kezdődik a *K*-al s ettől számítva csak a sornak 18-ik tagjánál találunk analog-elemre, a *Rb*-ra. A *Rb*-től megint 18 taggal kell odább mennünk s akkor találjuk az ismét megfelelő tagot, a *Cs*-ot.

A sorokat ismét egymás alá írjuk, úgy, mint az 1)-ső és 2)-ik periódusnál.

1) Chem News 46. 278 l.

2) L. Mayer. Die modernen Theorien der Chemie. I. kiad. 137 l.

3) L. Meyer. Die modernen Theorien der Chemie. III. kiad. 291 l.

4) Zeitschrift für Chemie 1869. 405 l.

A Cs-nál kezdődnek az 5)-ik periódus, de a most következő elemekből csak a Cs, Ba, La, Ce, Di egyeznek a fölöttük álló elemekkel. A következő atómsúlyú elem az Yb, a 4)-ik periódus többi tagjaitól már különbözik s ezért az 5)-ik periódus többi helyeit üresen hagyjuk s az Yb-mal megkezdjük a 6)-ik periódust. Itt pedig az Yb az 5)-ik periódusból csak a 3-ik taggal, a La-al megegyező tulajdonságú; ezért a két első helyet ismét üresen hagyjuk s a 6)-ik periódust csak a 3-ik tagnál kezdjük meg. Hasonlóképen folytatjuk a sort tovább, Mindegyik elemet csak az olyan alá írjuk, a mely vele analog-tulajdonságú.

Ha ezen elveken végezzük a leírást, a következő 7) sort kapjuk.

1) <i>Li Be B C N O F</i>									
2) <i>Na Mg Al Si P S Cl</i>									
3) <i>K Ca Sc Ti V Cr Mn</i>		<i>Fe Co Ni</i>		<i>Cu Zn Ga — As Se Br</i>					
4) <i>Rb Sr Y Zr Nb Mo —</i>		<i>Ru Rh Pd</i>		<i>Ag Cd In Sn Sb Te J</i>					
5) <i>Cs Ba La Ce Di — —</i>		— — —		— — — — —					
6) — — <i>Yb — Ta W — Os</i>		<i>Ir Pt Au</i>		<i>Hg Tl Pb Bi — —</i>					
7) — — — <i>Th — Ur — —</i>		— — — —		— — — — —					

A két első 7—7 elemből álló sorokat kis periódusoknak, a 3)-, 4)-ik 17 tagból állókat nagy periódusoknak nevezzük. Az 5)-, 6)- és 7)-ik sorok egyelőre igen hiányosak; de látni fogjuk, hogy tagjaik a megjelölt helyeken mind a mellett tökéletesen beleillenek rendszerünkbe.

A 3)-ik és 4)-ik sor mindegyikében szintén van egy-egy hézag s ha ezek be volnának töltve, eme sorok tulajdonképen 18 tagból állanának. A hézagokat itt is azért vesszük föl, mert megfelelő analog-elemek nincsenek. A Mn-nak nincs analogja a 4)-ik sorban s a Sn-nak nincs a 3)-ikban.

Eme közben eső üres helyekre Mendelejev után elfogadjuk azt a föltételt, hogy oda még eddig ismeretlen elemek tartoznak.

Midőn Mendelejev rendszerét föllállította, a Ga (Gallium) és Sc (Scandium) helyei még szintén üresek voltak. Szóta, hogy a Ga fölfedeztetett, Lecoq de Boisbaudran alapos vizsgálatai után ez az In-al teljesen analog s atómsúlyával a rendszerbe szabatosan beleillik. Hasonlóképen a ritka Sc Nilsson vizsgálatai szerint megegyezik a neki megfelelő Y-al.

Valószínű tehát, hogy mint még ma is folyton tökéletesedő módszereinkkel új és új elemek lesznek föltalálva; azon arányban Mendelejev szisztémája is folyton teljesebbé válik.

Az bizonyos, hogy már jelenleg is csak ez a rendszer mutat oly általános törvényszerűséget, a mely az összes elemeket egybefoglalja s azokat mint egy nagy családnak a tagjait tünteti föl.

Miben áll eme rendszernek főjelentősége? Abban, hogy az elemeknek majdnem összes fizikai és chemiai tulajdonságai szoros összefüggésben vannak azon helylyel, a melyet a rendszerben elfoglalnak. — Az elemek tulajdonságai tehát az atómsúlyok szerint változnak s annak függvényei gyanánt tekinthetők; a tulajdonságok változása pedig törvényszerű periódusokban ismétlődik.

Röviden kifejezve: Az elemeknek az atómsúlyok nagysága szerint összeállított rendszerében, azoknak fizikai és chemiai tulajdonságaik szabatos periódusokban ismétlődnek, s így eme tulajdonságok az atómsúlyok függvénye gyanánt tekinthetők. — Ez a chemiai elemek periódusos törvénye.

S mivel ebben a rendszerben az elemek mesterséges önkény nélkül sorakoznak egymás mellé, úgy alkotnak csoportokat, melyekben azok összes fizikai és che-

miai tulajdonságaik természetszerű rokonsági, törvényes összefüggésben lenni látszanak — ezért nevezzük a chemiai elemeknek ezt a rendszerét azok természetes rendszerének.

Térjünk tehát arra, hogy a periódusos törvény mily módon és mennyiben érvényes az elemek fizikai és chemiai tulajdonságaira?

(Folytatása következik.)

## D) VEGYES KÖZLEMÉNYEK.

### 25. Franciaország széntermelése.

Chem. Centralblatt. XV. Jahrg. 235. 1.

Franciaország széntermelését az 1873—1882-iki tíz évben a következő statisztikai adatok tüntetik elő:

1873-ban: 3.437,241 tonna; 1874-ben: 3.260,793 tonna; 1875-ben: 3.356,695 t.; 1876-ban: 3.376,116 ton.; 1877-ben: 3.286,658 t.; 1878-ban: 3.240,004 t.; 1879-ben: 3.273,513 t.; 1880-ban: 3.701,589 t.; 1881-ben: 3.671,702 t.; 1882-ben: 3.777,630 tonna.

Az 1882-ik évben a szénbányákban alkalmazott 20,056 munkás bére 20.832,725 frankot tett ki.

### 26. A kőszénben felhalmozott munkaerő.

Chem. Centralblatt XV. Jahrg. 237. Glückauf 1883. Nro 63.

Roger vizsgálatai után közöljük ez adatokat. Egy font jó kőszén dynamikus értéke aequivalens egy ember napi munkájával; három tonna e szerint aequivalens egy ember 20 évi napi munkájával, számítva egy évben 300 munkanapot. Szokott becslés szerint egy földnyi területen négy lábnyi szén-ér körülbelül 5000 tonna jó kőszén szolgáltat, és ez tesz egy négyzet-mérföldre 3200000 tonnát, a mely megfelelne egy millió erős munkás 20 évi napi munkájának.

### 27. Nagy Brittanía széntermelése.

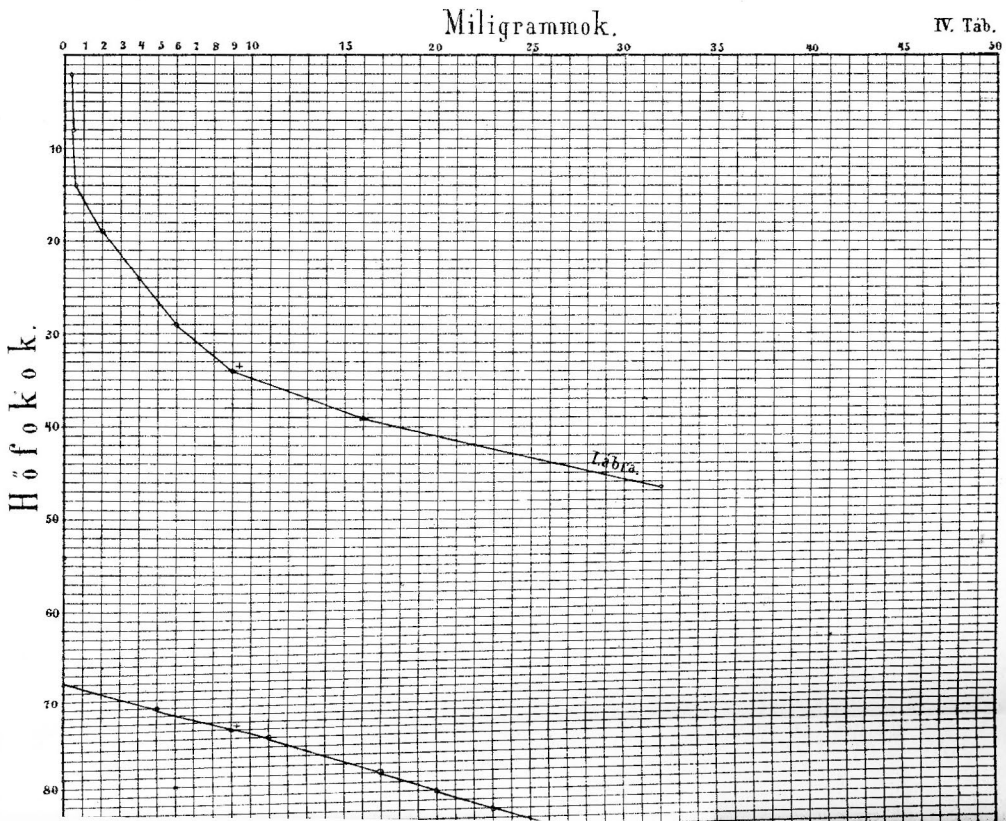
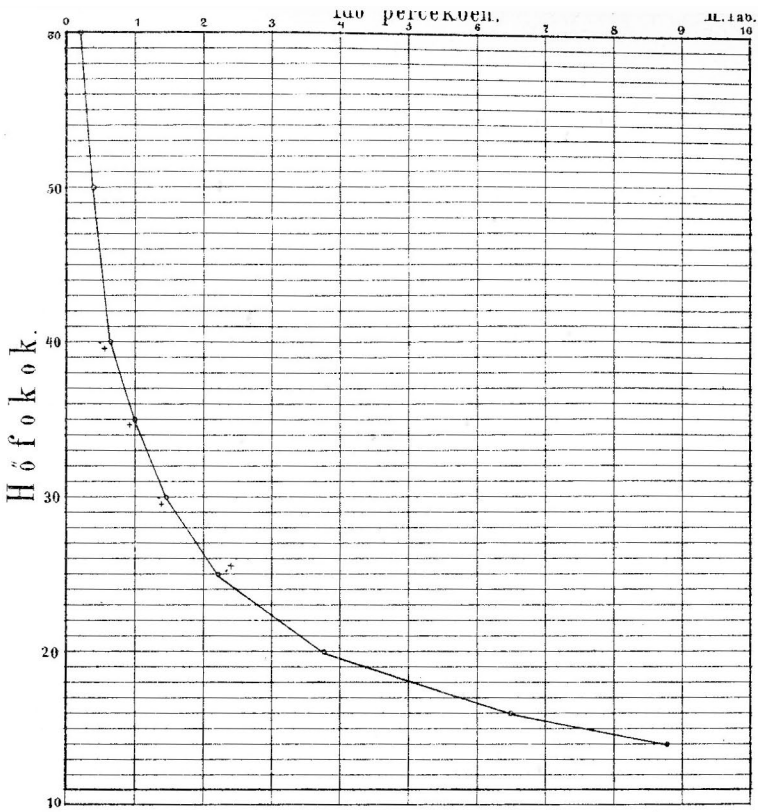
Chem. Centralblatt XV. Jahrg. 237. Österr. Ztschr. 31. 666.

A széntermelésnek óriási mérvben való emelkedése Nagybrittaniában a következő számadatokból tűnik ki:

Év	Széntermelés tonnában	Év	Széntermelés tonnában
1800 . . .	10000000	1870 . . .	110431172
1845 . . .	33000000	1875 . . .	331867105
1855 . . .	64453070	1880 . . .	146969409
1860 . . .	80942698	1882 . . .	154184300
1865 . . .	98159587		

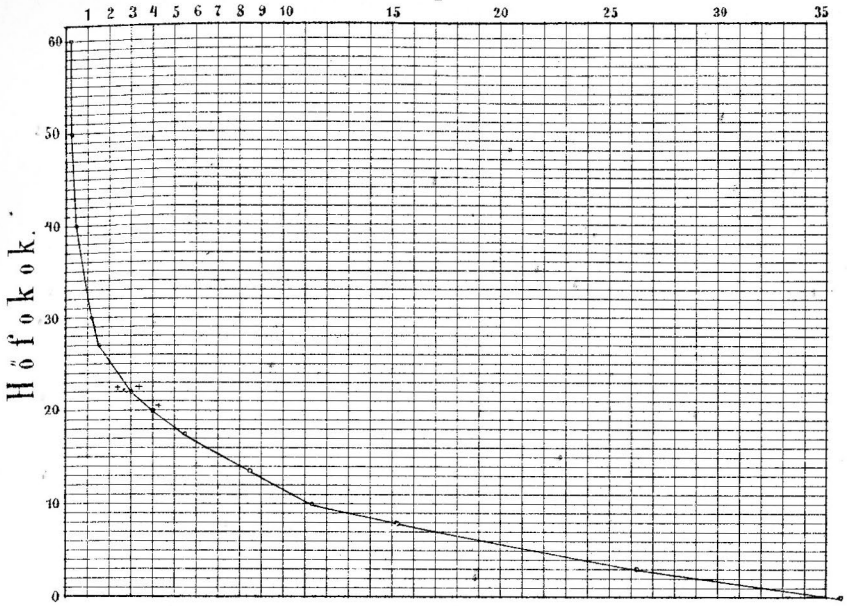
Az óriási emelkedés a negyvenes évekkel kezdődik és összefüggésben van a kiterjedt vasúti hálózatok kiépítésével. Vasútak, gőzhajók, gyáripár, különösen a vas- és gáz-ipar azóta folyton előnyösen hatott a kőszéntermelés emelésére. Az angol szén kivitele is Európába, valamint Délázsia és Délamerika számos kikötőibe igen tetemes, és ez mig 1850-ben csak 3351880 tonnát tett, 1882-ben már 19591589 tonnára emelkedett, nem számítva az angol gőzösök saját használatára szánt  $5\frac{1}{4}$  millió tonnát.





Idő percekben.

I. Tab.



A control kísérletek keresztel jelöltettek.

Miligrammok.

III. Tab.

