

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

36. Fabinyi R. Az olvadópont depressiója szénvegyek kettős kombinációinál. I.

A V. L. előbbi füzetében az Asaron és derivátjai moleculasúlyának meghatározása alkalmából a Raoult-féle törvények gyakorlati alkalmazásáról volt szó. Ezen törvények alapján, főleg az eczetsavas óldatok fagypontjának depressiójából, könnyű szerrel juthatunk oly értékekhez, melyek a vizsgálat alá vett szénvegy moleculájának relativ nagyságáról biztos felvilágosítást adnak. Azonban van ez eljárásnak egy hátránya, mely miatt számos esetben nem használható. Ezen hátrány abban áll, hogy rendszerint több grammnyi anyagot kell az Eczetsavban feloldanunk (s igen sok esetben fel is áldoznunk) a végből, hogy megbízható adatot nyerjünk. Az alábbiakban oly észlelésekről fogok szólni, a melyek hivatva látszanak a moleculasúlyok meghatározásában egy új módszer megalapítására, a mely Raoult módszerének egyszerűségével még azon jelentékeny előnyt egyesíti, hogy alkalmazása a vizsgálat alá vett anyagnak néhány czentigrammjával történhetik.

Ismert tény, hogy a vegyületeket jellemző olvadópont csak akkor észlelhető, ha a vegyületek teljesen tiszták, egyneműek, míg tisztátlan állapotban, ha egyéb anyagokból tartalmaznak még valamit, olvadópontjuk mindig lejjebb fekszik a normalisnál. Valamely szilárd szénvegy tisztaságának, egyneműségének kriteriumául tartjuk egyebek mellett azon tényt, hogy különböző óldószerekből ismételt kristályosítása olvadópontját nem változtatja meg.

Úgy tudom, hogy eddig arra nézve vizsgálatok még nem ejtettek meg, vajjon nem forog-e fenn valamilyen szabályosság, a még valami idegen anyagot tartalmazó szénvegy olvadópontjának depressiója és a hozzá kevert anyag természete vagy mennyisége között, vagy más szavakkal, hogy mennyire befo-

Iyásolja valamely szénvegy olvadópontját más, kis mennyiségben hozzákevert anyag, természete és mennyisége szerint. Az óldatok fagypontjának depressiójánál Raoult által fölismert szabályosságok némi valószínűséget adnak azon feltevésnek, hogy a tünemények ezen sorában is hasonló szabályosságok fognak nyilatkozni.

Ezen eszmemenet folyamán ilyenmő vizsgálatok keresztülvitelét határoztam el. Végrehajtásukban, rendkívül sok észlelés lévén szükséges, Nyiredy Géza tanársegéd, dr. Nyiredy Jenő és Ruzitska Béla urak vannak segítségemre.

Alapanyagúl, a melynek az olvadópontjában jelentkező depressió legyen észlelendő, az indifferens Naphtalint választottam. Kétsorozat kísérletet teszünk. Az egyikben 100 molecula Naphtalint elegyítünk bensőleg a legkülömbözőbb szénvegyeknek először 1 moleculájával, azután 2 és 3 moleculával, és meghatározzuk a szokott eljárással hajszálcövekben az egyes keverékek olvadópontját, ezzel mindig egyidőben, ugyanazon hajszálcsőből tört darabban, s ugyanazon hőmérőhöz erősítve, a tiszta Naphtalin olvadópontját is. A másik sorozatban 1 grm. Naphtalinhoz 0.01 gr. más anyagot keverünk, továbbá 0.02 és 0.03 gr.-ot.

Olvadópontúl azon hőfokot vesszük, melynél a Naphtalin, illetve a keverék épen kezd megolvadni, a midőn belőle 0,5—1.0 mm. magasságú réteg megömlött. Miután a melegítés kisebb-nagyobb gyorsasága, valamint a hajszálcső méretei igen jelentékenyen befolyásolják a hőmérő jelzéseit, illetve az olvadás bekövetkezésének és terjedésének phasisát, megbízható értékek nyerése végett okvetlenül szükséges, hogy:

1. A hajszálcsőnek lehetőleg egyenletes darabját vegyük s ezt vágjuk el kétfelé a Naphtalin és a keverék olvadópontjának egyidőben történő meghatározásához.
2. Lehetőleg lassan és egyenletesen emeljük a fürdő hőmérsékét; (e végből kicsi láng által melegített kettős és kavaróval ellátott vízfürdőt használunk.)
3. Szükséges végül, hogy mindig friss töltésű hajszálcövekkel ismételjük 6—10-szer a páros észleléseket. Daczára ugyanis a lehető legbensőbb elkeverésnek, a keverék minden pontján mégsem tökéletesen egynemű s így megtörténhetik, hogy a hajszálcsőbe felvett kis részlet, épen igen csekély mennyisége miatt nem tökéletesen olyan összetételű, mint a keverék egész

mennyisége. Ugyanazon keverékkel végrehajtott 6—10 észlelés értékei között gyakran akadunk 1, sőt néha, — ugyan ritkán — kettőre is, a melyek jelentékenyen eltérnek a többiekétől, a mely eltérés azon cső tartalmának újabb megolvasztásánál is fönmarad és bizonynyal a benne lévő keverék összetételének eltérő voltából ered. Ilyen eltérések esetén mindenesetre czélszerű friss töltésű csövekkel a közönségesnél még nagyobb számú észlelést tenni, a melyeknek teljes, vagy közel egybevágása esetén, a középérték kiszámításánál az egy nagy eltérést mutatót a számításból kihagyjuk.

Eddig végrehajtott észleléseinkhez Geissler féle normál hőmérőt használtunk, mely $\frac{2}{10}$ -ed fokokra van osztva, az $\frac{1}{10}$ -ed fokok még jól, a 100-ad fokok azonban nem olvashatók le. Kénytelenek voltunk tehát a tized fokok leolvasásával beérni. Kísérleteinket a következő anyagokkal eszközöltük: Diphenylamin, m.Dinitrobenzol, Trinitrophenol, Benzoïn, Asaron, Piperonal, Phenanthrén, Anthrachinon, Azobenzol; s a savak közül: Benzoë-, Salicyl-, Cumin- és Fahéjsavval. Az egyes észleléseknél nyert értékeket, a savak kivételével az alábbi táblákban fogtuk össze:

I. Tábla.

100 tömecs Naphtalin keverve valamely szerres vegyület 1 tömecsével.

A Naphtalinnal kevert test neve, képlete, olvadó pontja és tömecs súlya.	1.28 gr. Naphtalin- nal ($\frac{1}{100}$ mol.) ke- vert anyag menny.	A tiszta Naphtalin olvadópontja.	A keverék olvadó- pontja.	Különbőség az ol- vadópontok között	Középérték a kü- lönbségekből.	Középérték az ösz- ses olvadó pont depressziókból.	Eltérések a közép- értéktől.
<i>Diphenylamin</i> $C_6H_5NHC_6H_5$ 169 54°	0.0169	81.3	80.6	0.7	0.700	0.725	— 0.025
	"	80.5	79.8	0.7			
	"	80.5	79.8	0.7			
	"	80.9	80.2	0.7			
	"	81.1	80.4	0.7			
"	80.7	80.0	0.7				
<i>m.Dinitrobenzol</i> $C_6H_4(NO_2)_2$ 168 90°	0.0168	80.5	79.8	0.7	0.733	0.725	+ 0.008
	"	80.5	79.8	0.7			
	"	80.4	79.7	0.7			
	"	81.0	80.2	0.8			
	"	81.4	80.6	0.8			
"	81.4	80.7	0.7				
<i>Trinitrophenol</i> $C_6H_2(NO_2)_3OH$ 229 122.5	0.029	80.6	79.8	0.8	0.733	0.725	+ 0.008
	"	80.8	80.1	0.7			
	"	81.0	80.3	0.7			
	"	80.7	79.9	0.8			
	"	81.0	80.3	0.7			
"	81.0	80.3	0.7				

A Naphthalinnal kevert test neve, képlete, olvadó pontja és tömecsűlya.		1.28 gr Naphthalinnal ($\frac{1}{100}$ mol.) kevert anyag menny.	A tiszta Naphthalin olvadópontja.	A keverék olvadó-pontja.	Különbőség az olvadópontok között	Középérték a különbségekből.	Középérték az összes olvadó-pont depressziókból.	Eltérések a közép-értéktől.
<i>Benzoin</i> $C_{14}H_{12}O_2$ 212	op. 133--134°	0.0212	81.0	80.2	0.8	0.766	0.725	+ 0.041
		"	81.0	80.2	0.8			
		"	81.1	80.4	0.7			
		"	80.9	80.1	0.8			
		"	80.6	79.8	0.8			
"	80.8	80.1	0.7					
<i>Asaron</i> $C_{12}H_{16}O_3$ 208	op. 61°	0.0208	80.6	79.8	0.8	0.700	0.725	- 0.025
		"	80.8	80.1	0.7			
		"	80.6	80.0	0.6			
		"	80.7	80.0	0.7			
		"	80.7	80.0	0.7			
"	80.6	79.9	0.7					
<i>Piperonal</i> $C_8H_6O_3$ 150	op. 37	0.0150	81.4	80.6	0.8	0.733	0.725	+ 0.008
		"	80.9	80.2	0.7			
		"	80.9	80.2	0.7			
		"	80.9	80.2	0.7			
		"	80.9	80.2	0.7			
"	80.9	80.1	0.8					
<i>Phenanthren</i> $C_{14}H_{10}$ 178	op. 100°	0.0178	80.5	79.7	0.8	0.716	0.725	- 0.009
		"	81.0	80.3	0.7			
		"	80.9	80.2	0.7			
		"	81.4	80.7	0.7			
		"	80.6	79.9	0.7			
"	80.7	80.0	0.7					
<i>Anthrachinon</i> $C_{14}H_8O_2$ 208	op 273	0.0208	80.6	79.9	0.7	0.716	0.725	- 0.009
		"	80.6	79.9	0.7			
		"	80.8	80.1	0.7			
		"	80.8	80.1	0.7			
		"	80.8	80.1	0.7			
"	80.8	80.1	0.7					
"	80.7	79.9	0.8					

II. Tábla.

100 tömecs Naphthalin keverve valamely szerves vegyület 2 tömecsével.

A Naphthalinnal kevert test neve, képlete, olvadó pontja és tömecsűlya.		1.28 gr Naphthalinnal ($\frac{1}{100}$ mol.) kevert anyag menny.	A tiszta Naphthalin olvadópontja.	A keverék olvadó-pontja.	Különbőség az olvadópontok között	Középérték a különbségekből.	Középérték az összes olv.-pont depressziókból.	Eltérések a közép-értéktől.
<i>Diphenylamin</i> $C_{12}H_{10}NHC_6H_5$ 169	op. 54	0.0338	81.1	79.8	1.3	1.366	1.400	- 0.034
		"	81.0	79.6	1.4			
		"	80.8	79.4	1.4			
		"	81.0	79.6	1.4			
		"	81.1	79.8	1.3			
"	81.2	79.8	1.4					

A Naphthalinnal kevert test neve, képlete, olvadáspontja és tömezsúlya.	1.28 gr Naphthalin-nal ($\frac{1}{100}$ mol.) kevert anyag menny.	A tiszta Naphthalin olvadáspontja.	A keverék olvadáspontja.	Különbőség az olvadáspontok között	Középérték a kü-lönbőségekből.	Középérték az ösz-szes olv.-pont de-pressziókból.	Eltérések a közép-értéktől.
<i>m. Dinitrobenzol</i> $C_6H_4(NO_2)_2$ op. 168 90°	0.0336	81.2	79.8	1.4	1.383	1.400	- 0.017
	"	81.2	79.8	1.4			
	"	81.0	79.6	1.4			
	"	81.3	79.9	1.3			
	"	81.2	79.8	1.4			
<i>Benzoïn</i> $C_{14}H_{12}O_2$ op. 212 133—134	0.0424	81.2	79.6	1.6	1.450	1.400	+ 0.050
	"	81.2	79.8	1.4			
	"	81.4	80.0	1.4			
	"	81.2	79.8	1.4			
	"	81.0	79.5	1.5			
	"	81.2	79.8	1.4			
	"	81.2	79.8	1.4			

III. Tábla.

1 grm. Naphthalin keverve valamely szerves vegyület 0.01 grmjával.

A Naphthalinnal kevert test neve és tömezsúlya.	A Naphthalin olvadáspontja.	A keverék olvadáspontja.	Az olvadáspontok közötti különbség	Középérték a kü-lönbőségekből.	Molecula depress. Depressio X a mó-lekulasúllyal.	Középérték az ösz-szes molecula de-pressziókból.	Eltérések a közép-értéktől.
<i>Asaron</i> 208	80.9	80.6	0.3	0.37	76.96	85.59	- 8.63
	80.9	80.6	0.3				
	80.8	80.4	0.4				
	81.0	80.6	0.4				
	81.0	80.6	0.4				
	81.0	80.6	0.4				
	80.9	80.5	0.4				
	81.1	80.8	0.3				
	81.0	80.6	0.4				
	81.0	80.6	0.4				
<i>Benzoïn</i> 212	80.8	80.5	0.3	0.35	74.20	85.59	- 11.39
	80.9	80.6	0.3				
	80.9	80.6	0.3				
	80.6	80.2	0.4				
	80.6	80.3	0.3				
	80.4	80.0	0.4				
	80.8	80.4	0.4				
	80.6	80.2	0.4				
<i>Piperonal</i> 150	80.8	80.4	0.4	0.537	80.55	85.59	- 5.04
	80.6	80.1	0.5				
	80.6	80.0	0.6				
	80.7	80.2	0.5				
	80.6	80.0	0.6				
	80.8	80.3	0.5				
	80.6	80.0	0.6				
	80.8	80.2	0.6				

A Naphtalinnal kevert test neve és tömege-súlya.	A Naphtalin olva-dópontja.	A keverék olvadó-pontja.	Az olvadópontok közötti különbség.	Közéérték a kü-lönbőségekből.	Molecula depressió Depressio X a mo-leculasúlyal.	Közéérték az ösz-szes molecula de-pressiókból.	Eltérések a közép-értéktől.
<i>Phenanthrén</i> 178	80.8	80.3	0.5	} 0.487	86.69	} 85.59	+ 1.10
	80.4	80.0	0.4				
	80.8	80.3	0.5				
	80.6	80.1	0.5				
	80.5	80.0	0.5				
	80.4	79.9	0.5				
	80.4	79.9	0.5				
	80.4	79.9	0.5				
<i>m.Dinitrobenzol</i> 168	80.4	79.8	0.6	} 0.562	94.42	} 85.59	+ 8.83
	81.1	80.6	0.5				
	80.6	80.1	0.5				
	80.6	80.0	0.6				
	80.6	80.1	0.5				
	80.6	80.0	0.6				
	81.2	80.6	0.6				
	80.8	80.2	0.6				
<i>Anthrachinon</i> 208	80.9	80.6	0.3	} 0.40	83.20	} 85.59	- 2.39
	80.8	80.4	0.4				
	80.9	80.5	0.4				
	80.8	80.4	0.4				
	80.4	80.0	0.4				
	80.6	80.2	0.4				
	80.6	80.1	0.5				
	80.6	80.1	0.5				
<i>Trinitrophenol</i> 229	80.9	80.6	0.3	} 0.387	88.62	} 85.59	+ 3.03
	80.4	80.0	0.4				
	80.6	80.2	0.4				
	81.1	80.7	0.4				
	80.8	80.4	0.4				
	80.6	80.2	0.4				
	80.6	80.2	0.4				
	80.8	80.4	0.4				
<i>Diphenylamin</i> 169	81.0	80.4	0.6	} 0.55	92.95	} 85.59	+ 7.36
	80.9	80.4	0.5				
	81.1	80.6	0.5				
	81.0	80.4	0.6				
	80.8	80.2	0.6				
	81.1	80.6	0.5				
<i>Azobenzol</i> 192	81.0	80.6	0.4	} 0.483	92.74	} 85.59	+ 7.15
	81.0	80.5	0.5				
	80.7	80.2	0.5				
	80.7	80.2	0.5				
	80.7	80.2	0.5				
	80.5	80.0	0.5				

A mennyire észleléseink eddigi eredményeiből következtetni lehet, úgy látszik, hogy:

1. A Naphtalinhoz kevert anyag természete a legtöbb esetben nem gyakorol észlelhető befo-lyást a Naphtalin olvadó-pontjára, a mennyiben a

megvizsgált különböző vegyitermészetű anyag mind-egyike, ha molecula-viszonyban kevertetik a Naphtalinnal, úgy, hogy a Naphtalin 100 moleculájára az illető testnek 1 moleculája essék, közel egyforma — középértékben 0.7^o-kal szállítja alá a Naphtalin olvadó pontját. I. Tábla. A savak kivételes állást foglalnak el, az általuk előidézett depressió jóval kisebb. Erről a jövő közleményben.

2. A depressió — az észlelt határokon belül — arányos a Naphtalinhoz kevert vegyek moleculáinak számával. Így 2 molecula kétszer akkora — 1.4^oC — depressiót idéz elő, mint 1. II. Tábla.

3. Ha valamely, Carboxylt nem tartalmazó, szilárd szerves vegynek 1 centigrammját 1 gr. Naphtalinhoz elegyítjük, az elegy olvadó pontjának közepes depressiója D, szorozva a Naphtalinhoz elegyített vegyület moleculasúlyával M, 74—94 közt fekvő, — középértékben 85.6 — Moleculadepressiót ad. III. Tábla.

$$D \times M = Md. = 85.6 \dots \dots \dots 1)$$

Ezen egyenletből a moleculasúly közelítő értéke kiszámítható.

$$M = \frac{Md}{D} = \frac{85.6}{D} \dots \dots 2)$$

Előre látható, hogy az olvadó pont szokásos meghatározásával még azon esetben sem fog lehetni exakt, hanem az itt közlötteknel a valóságot csak jobban megközelítő értékeket nyerni, ha a meghatározásokhoz $\frac{1}{100}$ -ad fokokra osztott hőmérőt használunk is, a mennyiben sem tökéletesen egyforma capillar-csöveket nem találunk, sem pedig teljesen egyforma mennyiségű anyagot nem vihetünk a capillar-csövekbe. De ennél még sokkal nagyobb hibát idézhet elő a fürdő tökéletlensége, melylyel teljesen egyforma menetű melegítés el nem érhető. Exakt értékek oly módon lennének nyerhetők, ha a keverék nagyobb portiója ömlesztetnék meg, s a megömlés hőfoka, a keverékbe ágyazott thermoelemmel határozatnék meg. A thermoelem vékony hegybe végződő része, mely a megömlő keveréktől körülzáratik, az olvadás kezdetétől annak befejezéséig egyforma hőmérséknek lévén kiteve, constans áramot fog

adni, mely alkalmas módon mérhető és a neki megfelelő hőfokkal relációba hozható. Lehetne hőmérőt is használni, azonban ekkor jóval nagyobb mennyiségű anyagot kellene vennünk, hogy a hőmérő edénye kellően befoglaltathassék és az olvadás oly hosszú ideig tartson, hogy a hőmérő az olvadáspontnak megfelelő hőfokot biztosan fölvehesse. Thermoelem alkalmazásánál elegendő lesz, ha a Naphtalin moleculasúlyának $\frac{1}{100}$ -ad részét lemérjük, 1,28 gr.-ot, s a megvizsgálandó anyagból a moleculasúlynak $\frac{1}{10,000}$ -ed részét. A moleculasúly értékeül 100—300-at fölvéve, a lemerendő mennyiség 0.01—0.03 gr. között fekszik. Remélhető, hogy ily csekély mennyiséggel is eléggé közelítő fokban meg fogjuk határozhatni a jövőben a szilárd szénvegyek moleculasúlyát.

37. Nyiredy Jenő. A Koppándi Coelestinréteg átlagos összetétele.

Dr. Koch Antal egyetemi tanár úr 1886 nyarán Koppánd helység határában (Torda közelében) dús Coelestinréteget fedezett fel, mely újabban bányászatilag műveltetik. A Coelestinréteg geológiai viszonyairól, valamint a tiszta Coelestin-kristályok vegyi összetételéről dr. Koch Ferencz úr értekezik alábbi közleményében, míg a jelen vizsgálat a Coelestin-réteg átlagos összetételének megállapítására vonatkozott. E végből a réteg különböző helyéről vett összesen közel 4 kgr.-nyi ásvány szolgált a vizsgálat tárgyául, a mennyiben az összes anyag finom porrá törtetvén és bensőleg elkevertetvén, a nyert ásvány porból méretett le az egyes meghatározásokhoz szükséges anyag-mennyiség.

Az ásványban qualitativ úton mint főalkatrész Kénsavas Strontium, e mellett Kénsavas és Szénsavas mész, továbbá kevés Kovasav és a Vas-nak nyomai voltak találhatóak. Baryumsó még a spektroskop segítségével sem volt kimutatható. Az ásvány-savakban nem oldható, s ennek folytán feltártam KNaCO_3 -mal, és feltárás után extraháltam forró vízzel mindaddig, míg az valamit csak oldott. Most az oldhatlan, szűrőn összegyűjtött részt, melyben a Strontium Calcium és Vas foglaltatott, szűrőstől együtt hengerüvegbe hozva, híg HCl -ban oldottam fel, szűrőszem és a CO_2 teljes eltávozásáig főztem; egy pár csepp HNO_3 -at is adva hozzá, a vas élenyítése céljából.

Azután a vasat $(\text{NH}_4)\text{OH}$ -tal kicsaptam, szűrőn összegyűjtöttem; de meghatározása, minthogy igen kis mennyiségben volt jelen, nem volt keresztül vihető.

A Strontiumnak Caltiumtőli elválasztását oly módon eszközöltem, hogy készítettem oly tömény $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ -os oldatot, mely egy rész $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ -ból állott és 4 rész vízből s ezentömény oldatból annyit adtam az eredeti oldathoz, mígnem aKénsavas ammonium 50-szer annyit tett ki, mint az elemzés alá vett anyag-mennyiség.

A Kénsavas ammon oldatával 3 órahosszat főztem, miközben a Strontium mint kénsavas só levált a Calcium pedig oldva maradt, minthogy a CaSO_4 -nak a tömény $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ jó oldó szere. Most szűrés által a sókat elválasztván, a csapadékot $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ -os vízzel mindaddig mostam, míg a lecsepegő folyadék Oxalsavas ammonnal zavarodást nem mutatott, erre kiszáritottam és kiizzítva lemértem.

A Calciumot Oxalsavasammonnal csaptam ki, s mint CaO -t határozta meg.

Hogy ezen fémek, t. i. a Sr és Ca tisztán választattak-e le, arról meggyőződtem a spectroscop segítségével.

Ezek után az oldatot vettem elemzés alá, mely a $\text{H}_2 \text{SO}_4$ -at és SiO_2 -at tartalmazta. Az oldathoz a CO_2 és SiO_2 sók elbontása céljából addig adtam híg HCl -at, míg csak a pezsgés megszűnt és a SiO_2 is mint Kovasavhydrát levált; felfőzván az oldatot, szűrléztem, és az átmenő részlethez BaCl_2 -ot adva, a Kénsavat BaSO_4 sója alakjában leválasztottam; a keletkezett csapadékot szűrőn összegyűjtve kimostam, megszáritottam és kiizzítva lemértem.

A SiO_2 meghatározása céljából egy külön föltárt részlet vizes kivonatát elbontván Sósavval szárazra pároltam, s a bepárolt részletet többször megnedvesítván, tömény HCl -al, újra szárazra pároltam és végre forró HCl -as vízzel extraháltam.

Az oldatlanul maradó Kovasavat kimosva, kiszáritva és kiizzítva lemértem.

A CO_2 meghatározását Kolbe módszere szerint végeztem.

Minden egyes alkotó részre 2 meghatározást végeztem, melyeknek eredményeit a következő táblázatban foglaltam össze.

Az elemzés eredményei %-ban:

Az a. n.	I. m. h.	II. m. h.	Közéérték.
$\text{SrO} =$	49.07%	49.47%	49.27
$\text{CaO} =$	5.52%	5.51%	5.52
$\text{SO}_3 =$	42.42%	42.52%	42.47
$\text{CO}_2 =$	1.99%	1.83	1.91
SiO_2	0.47%	0.53	0.50
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	nyomok	nyomok	nyomok.
Összesen	99.47	99.86	99.67

Az elemzés keresztülvitelénél a Strontium, Calcium és a Kénsav meghatározására 1.501 gr. ásványport vettem s a föltárás után mind a vizes kivonatot, mind pedig a Sósavas oldatot két-két egyenlő részre osztottam el, a melyekből párhuzamosan határoztam meg a nevezett alkatrészeket. Ugyanúgy jártam el a Kovasav meghatározásánál is, mely célra 2.00 gr. anyagot vettem s a föltárás után nyert vizes kivonatot osztottam el két egyenlő részre. (Meggyőződtem arról is, hogy a Strontium-Calciumcarbonát mellett semmi Kovasav nem maradt vissza.)

	I.	II.	
0.7505 gr. ásványporból nyertem	0.6529 gr.	0.6582 gr.	SrSO ₄ -ot;
megfelel . . .	0.3683	« 0.3713	« SrO-nak;
0.7505 gr. ásványból	0.0415	« 0.0414	» CaO-ot;
« « « 	0.9271	« 0.9294	« BaSO ₄ -ot;
megfelel . . .	0.3183	« 0.3191	« SO ₃ -nak;
1.0000 gr. ásványból	0.0047	« 0.0051	« SiO ₂ -at;
14.7245 « « 	0.2940	« — —	« CO ₂ -at;
10.8728 « « 	— —	« 0.1832	« CO ₂ -at.

A nyert százalékos értékek alapján a Coelestinréteg közepes összetétele a következő:

Kénsavas strontium	SrSO ₄	87.42
Kénsavas mész	CaSO ₄	7.34
Szénsavas mész	CaCO ₃	4.46
Kovasav	SiO ₂	0.50
Vas, nyomokban	(Fe)	—
		99.72

II. A koppándi Coelestin és Baryt quantitativ elemzése.

DR. KOCH FERENCZTŐL.

1886 nyarán dr. Koch Antal Koppánd helység határában (Torda közelében) igen nagy mennyiségben találta a Coelestin és a Baryt ásványok darabjait, a melyekről eleinte azt hitte, hogy a gypszből lettek kimosva, mert az ásványok szomszédságában hatalmas gypsztelepek voltak. 1887 nyarán azonban magát az eredeti lelőhelyet találta meg és kitűnt, hogy e két ásvány egy bitumenes barnássárga mészkő társaságában, ennek repedéseit és odúit kitöltve fordul elő és pedig igen nagy mennyiségben és szépen jegőződve.

Ezen lelőhely Koppánd határában, a Dobogó nevű hegy-
 oldalon, a Kolozsvár-tordai országúttól alig 100 méternyire fek-
 szik. Az itt levő bitumenes barnássárga mészkő út-kavicsolásra
 lévén használva, meglehetősen mély és itt-ott 2 meter magas odúk
 lettek kivágva és az így keletkezett kis barlangok tárják föl a
 Coelestin és a Baryt előjövetelt.

E kis barlangok felett levő bitumenes mészkő-padok csak
 borsárga mészpátot tartalmaznak. A barlangok oldalait képező
 mészkőpadban, ellenben felül egy körülbelől 0.30 meter vastag
 öv vonúl végig, melynek falai csak Baryt-jegecekkel vannak
 bevonva; alul pedig, körülbelől 1 meterrel lejjebb egy 0.35—0.5
 meter vastag öv vonúl végig, mely egészen ki van töltve, hol
 jegeczes, hol pedig szálkás-rostos Coelestinnel. Ezen Coelestin
 övön alól azután ismét csak mész-pát tartalmú bitumenes mészkő
 fordul elő.

A Coelestin az említett övben oly nagy mennyiségben lép
 föl, hogy kibányászása technikai czélokra kifizetné magát. Leg-
 közönségesebb a szálkás-rostos módosulat, mely többnyire ki-
 evődött, legömbölyödött, mészüledékkel bevont jegecz-halmazból
 áll. Szintén gyakran fordul elő egy kékes-fehéres módosulat
 áttetsző jegőczökkel, de e jegőczök itt is többnyire be vannak
 kérgelve mész-üledékkel. Kissebb mennyiségben lép föl egy
 módosulat, mely apró, víztiszta jegeceket mutat.

A Baryt vagy vaskos fehér, tömött módosulatban, vagy
 szürkés- és sárgás-fehér, félig átlátszó, erősen fénylő jegeceket
 képezve, fordul elő az említett övben.

A dr. Koch Antal által nekem adott két ásványt 1887.
 decemberben az egyetemi ásványtani intézetben elemezve, ösz-
 szetételüket következőnek találtam:

I. Coelestin.

a) Fehér szálkás-rostos módosulat.

2.366 gr. anyag adott:

SrCO ₃ -ot	1.905 gr., ebből	SrO	1.334 gr.,	azaz	56.399 ⁰ / ₁₀ .
BaSO ₄ -ot	3.009 « «	SO ₃	1.033 «	«	45.660 ⁰ / ₁₀ .
		SrSO ₄	2.367 gr.,	azaz	100.059 ⁰ / ₁₀ .

b) Kékes-fehér jegeczek, melyekről a mészüle-
 dék híg Sósavval el lett távolítva.

1.143 gr. anyagot adott:

SrCO ₃ -ot	1.721 gr., ebből	SrO	1.207 gr.,	azaz	56.337 ⁰ / ₁₀ .
BaSO ₄ -ot	2.722 « «	SO ₃	0.935 «	«	43.607 ⁰ / ₁₀ .
		SrSO ₄	2.142 gr.,	azaz	99.944 ⁰ / ₁₀ .

a) és b)-ből a középértéket véve, lesz:

	talált	számolt.
SrO	56.368	56.365.
SO ₃	43.633	43.635.
	100.001	100.000.

Kitűnik, hogy a koppándi Coelestin majdnem absolut tiszta és az isomorph Bariumsulfátból legfeljebb nyomokat tartalmazhat.

II. Baryt.

4.5375 gr. anyag (tiszta Baryt-jegeczek) adott:

		számolt.
BaCO ₃ -ot 3.824 gr., ebből	BaO 2.971 gr., azaz	65.466 ⁰ / ₁₀₀ 65.669 ⁰ / ₁₀₀ .
BaSO ₄ -ot 4.546 « «	SO ₃ 1.561 « «	34.396 ⁰ / ₁₀₀ 34.331 ⁰ / ₁₀₀ .
	4.532 gr.	99.862 ⁰ / ₁₀₀ 100.000 ⁰ / ₁₀₀ .

Ez is majdnem absolut tisztának tekinthető és a Strontium-sulfátból legfeljebb csak nyomokat tartalmazhat.

A Coelestin és a Baryt képződését illetőleg Dr. Koch Antal még nem jutott határozott véleményre. Először azt gondolta, hogy a bitumenes mészből ered; de én a barlangok feletti mészkövet qualitative elemezve, ebben nyomát sem találtam a Sr-nak és Ba-nak, de találtam ezeket a Coelestin és a Baryt szomszédságában lévő mészkőben, úgy, hogy inkább ez ásványok szívódtak a mészkőbe. A Jura-mészkő, mely a bitumenes mészkő fölött van és mely a lelőhelytől alig 100 méternyire van, szintén nem lehet ez ásványok anya-kőzete, mert ebben sem találtam Ba-ot és Sr-ot.

Szemle a múlt év fontosabb mozzanatairól.

(Folytatás.)

II. Megjegyzések a folyadékok elméletéhez.

D. K o n o w a l o w-nak a Zeitschrift für phys. Ch. számára orosz nyelven írt és az egyik szerkesztő O s t w a l d által németre fordított értekezése (Zeitschr. f. ph. Ch. I. kötet 39—45. oldal) vázlatosan ismertetve.

Miután már a gázelmélet a gázállapot főtényeit megmagyarázta¹⁾, a figyelem a csepegős állapot megmagyarázása felé fordul. Idevágó kísérletek kiválóan érdeklík a chemiát, mely főképen a csepegős állapotra van utalva.

¹⁾ Inkább volna helyén mondani, hogy a magyarázgatásba időlegesen belefáradt.
F. Gy.

Kiinduló pontokúl a csepegősség felfogásának két lényegesen különböző módja szolgált. Az egyik szerint a csepegős test moleculái számos gázképző molecula egyesüléséből származnak. A másik szerint a két állapot egymásnak köztelen folytatása és a csepegős testet ugyanazok a moleculák teszik össze, melyek a gázt. Az utóbbi, egyszerűbb feltevést van der Waals fejleszté ki a maga híres értekezésében, (*Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Fr. Roth. Leipzig. 1881.*)²⁾

Formulája, mely úgy az egyik, mint a másik folyadékos állapotot megillesse, a következő:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = R\alpha T,$$

a hol a és b positiv értékű constansok s a többi betű szokásos jelentésével bír. A gázállapotot és a csepegősbe való átmenetet meglehetősen meg is illeti, de magát a csepegős állapotot kevésbé. Ennek jellemzésére Mendelejew tudott felállítani egyszerű formulát, vagyis a csepegős testek hőkiterjedésére vonatkozó egyszerű törvényt. (*Journ. d. russ. chem. Ges. 16, 1.*) Már most Konowalow összefüggést keres van der Waals, meg Mendelejew-nek ezen formulái között.

M. P. de Heen (*A. ch. ph. (6) 5, 83*) által használt abból a feltevésből indul ki, hogy a csepegős testek kiterjedési munkája a hőfoktól független, melyet van der Waals-nak azzal a föltevésével párosít, hogy a csepegős testek belső nyomása sűrűségük quadratumával arányos, vagyis

$$f = ad^2 = \frac{a}{v^2}.$$

Ekként a csepegős test felületén az összes nyomás $p + f$ lévén, a kiterjedési munka

$$\int_{v_0}^v \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv = \int_0^t M dt,$$

a hol de Heen-nel M függetlennek tekintetvén t-től, integrálás

$$p(v-v_0) + a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right) = Mt$$

egyenlethez vezet. Ez a kifejezés v-nek értékviszonyaihoz képest a gázállapot vagy csepegős állapot kiterjedési törvényét szolgáltatja. A gázállapot esetében v (tehát v_0 is) igen nagy és ekkor az $a(1/v_0 - 1/v)$ tag kiesik, tehát $p(v-v_0) = M_1 t$ vagyis

²⁾ Ezen értekezés ismertetése megtalálható Ostwald ismeretes munkájában is az I. kötetben 201. stb. oldalon s egyéb újabb keletű könyvekben.

$$v = v_0 + \frac{M_1 t}{p} = v_0 (1 + \alpha t),$$

a mi Gay-Lussac törvénye. A csepegős állapot esetében úgy p , mint v (tehát v_0 is) igen kicsiny s ekkor a $p(v - v_0)$ tag esik ki. Marad a $(1/v_0 - 1/v) = M_1 t$ vagysis

$$v = \frac{v_0}{1 - M_1 v_0 t / a} = \frac{v_0}{1 - kt},$$

a mi Mendelejew törvénye.

Most szerző áttér a kiterjedési munkának M -nek meghatározására. Nyilvánvalólag $M = C_p - C_v$, a hol C_p állandó nyomásnak, C_v állandó térfogatnak megfelelő fajmeleg. Tehát C_p a csepegős testnek közönséges értelmény szerinti fajmelege. A másik, C_v annak a feltevésnek révén, hogy a gázmolekula meg a csepegős állapothoz tartozó molekula nem különböznek egymástól, tehát hogy az egyik állapotból a másikba való átmenelelnél a molekulák kinetikai energiája nem változik, megegyezik a gáznak állandó térfogati fajmelegével. Ennek alapján a szerző E. Wiedemann munkáiból kiszedett számokkal fejezi ki néhány test M -jét:

	C_p	C_v	M	Tömegsúlyra számítva
Aether	0,529	0,3455	0,1835	13,58 cal.
Chloroform . . .	0,2324	0,1173	0,1151	13,75 "
Aceton	0,5064	0,2639	0,2425	14,07 "
Benzol	0,3798	0,1981	0,1817	14,17 "

A megközelítő megegyezés; mely a tömegsúlyoknál mutatkozik nem bír törvényesség erejével, mert szerző szerint a Higanynak M -je csak 3,6 cal. 0°C-nál.

A kiterjedési munkából szerző kiszámítja az illető csepegős testek összenyomási tényezőit. Erre a célra van der Waals fenti formuláját használja. (A használatnál a térfogat állandónak van tekintve, tehát a mennyiben a formulának a valóságtól való eltérése abban is áll, hogy b a valóságban nem állandó, hanem v függvénye, annyiban ez a használata megengedhető. Úgyde bizonyosan vannak a formulának más fogyatkozásai is, pl. b nemcsak v -től, de t -től is függ. Mindamellettt kérdés, hogy a tapasztalástól való eltérések oka csupán csak van der Waals formulájában gyökeredzenek-e és nem-e egyszerismind a Konowalow által használt feltevések összeségében? F. Gy.) Az összenyomási φ tényező számára ezen alapon szerző a következő kifejezést nyeri:

$$\varphi = \frac{k^2 T v_0}{M(1 - kt)^3},$$

melynek a tapasztalással való összehasonlítását ebbe a sorozatba állítja:

	Számított φ	Észlelt φ	Hőfok
Aether	0,000108	0,000111	0°
Chloroform	0,0000481	0,0000625	8°5
Aceton	0,0000773	0,000110	14°5
Benzol	0,0000625	0,0000822	16°

Végül még b-nek állandó hőfok melletti változékonyságát vizsgálja gőznek folyadékká alakulása esetében, midőn a térfogatváltozás igen nagy s ahhoz a kifejezéshez jut:

$$r = \frac{RzT}{424} \log. \text{ nat. } \frac{V-b}{v-b},$$

a melyben r a gőzmeleg, V a gőznek, v a csepegős testnek térfogatát jelenti. A tapasztalással összehasonlító sorozat:

	Számított φ	Észlelt φ (Regnault)
Aether	5,01 Cal.	6,66 Cal.
Chloroform	5,81 "	7,30 "
Aceton	5,62 "	7,5 "
Benzol	5,99 "	7,2 "
Higany	14,03 "	15,5 "

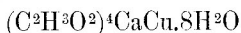
F. Gy.

III.

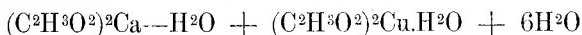
Nyomás okozta chemiai bomlás esete.

W. Spring és van t'Hoff közleménye. (Zeitschrift für physikalische Chemie. I. Band. 5. Heft.)

Van t'Hoff az ő chemiai dynamikára vonatkozó kutatásai közben azt észlelte, hogy a Réz-Calciumacetatnak a maga alkotó részeiből való képződése feltűnő térfogatonövekedéssel jár, úgy, hogy



térfogata nagyobb, mint



térfogata (Berl. Ber. 19. 1886). Továbbá az utóbbi elegynek az előbbi kettős sóba való átalakulásához határozott átmeneti hőfok tartozik, s a kettős só közönséges légnyomás mellett csak mintegy 75°C-on innen létezik, míg azon túl a két acetát a jegecvíz háromnegyedének kiválása mellett elszakad egymástól: a kiszabaduló víz mindkét acetáttal könnyen folyó pépet képez, miáltal a szétbomlás bekövetkezése könnyen felismerhető.

Másrészt számos kísérletből kitűnt, hogy anyagok, melyek közönséges körülmények között nem hatnak egymásra, elegyükre gyakorolt nyomás alatt, — mihelyt elég nagy ez arra, hogy tetemes sűrűségnyagobbodást okozzon, — többé-kevésbé teljes mértékben vegyülnek egymással (W. Spring, Bull. de l'Ac. Belgique. 1880—1886; Berl. Ber. 15. 595.; Bull. soc. chim. 1883—1886) Az eddigi kísérletek olyan anyagokat illetek, melyek vegyületbe lépve kisebb térfogattal bírnak, mint a melylyel az előtt együttesen bírtak.

Értekezők érdekesnek találták megvizsgálni, hogy vajjon a Réz-Calciacetát nagyobb nyomás alá vetve nem-e bír alacsonyabb átmeneti hőfokkal, azaz nem-e bomlik fel 75°C -on alúl. Minthogy ez a felbomlás folyósodással jár, a nyomás nagyobbitásától megolvadó Jégre nézve Mousson által használt kísérletezési mód itt is érvényesíthető.

A két bűvár azt találta, hogy a nyomás nagyobbitása valóban lenyomja az átmeneti hőfokot. Mégpedig 6000 atm. nyomás mellett már 50°C , sőt 40°C nál igen gyorsan felbomlott és megfolyósodott az egész porelegy, míg 16°C nál néhány órán keresztül is csak egy része, és ezen hőfoknál körülbelül 110 óráig tartott volna az egész alkalmazott tömeg felbomlása (hogy mennyi, nem áll a közleményben).

F. Gy.

IV.

A nyugalom*) törvényeinek azonosságáról physikai, chemiai és mechanikai tüneményeknél.

H. Le Chatelier francia tudósnak Ostwald által németre fordított értekezése. (Zeitschr. f. phys. Ch. I. 565—572. oldalon) mutatványosan ismertetve.

Azelőtt a chemiai és physikai tüneményeket egészen különmeműeknek tekintették. Nevezetesen az előbbbieket (chemiaiakat) meg nem fordíthatóknak gondolták s az anyagnak mindazon változásait, melyek okaikkal együtt, (milyenek hőfok és nyomásváltozása stb.) eltűnnek, az utóbbiak (physikaiak) közé számították.

St. Claire Deville mutatta meg az elkülönítés helytelenségét, kiderítvén, hogy kellő feltételek mellett minden chemiai folyamat megfordítható, midőn aztán dissociatio (általa bevezetett, akkor még egészen új fogalom) tüneményei lépnek fel. Ebből azt következtette, hogy a physikai s chemiai tünemények közös törvényeknek engedelmeskednek. Ennek a nekünk most igen egyszerű eszmének megpendítése valóságos fordulatot idézett elő a chemiában.

Ma már egy lépéssel többet tehetünk és azt a meggyőződést szerkezhajjuk, hogy a physikai-chemiai és a mechanikai tünemények közt, minő az összenyomatás és kiterjedés, nincsen különbség. Mind az a megfordítható folyamat, mely az energiának átvitelével vagy átalakításával jár egy természetű és ugyanazokat a törvényeket uralja. Ezeket a törvényeket öregéből össze fogom foglalni (mondja Le Chatelier) vagyis olyan

*, Egyensúly igen rossz szó.

formába ütni, hogy minden változtatás nélkül, a tünetmények mindhárom csoportjára (chem., phys. mech.) reá illjék.

1. A nyugalom definitiója. Mechanikai, physikai vagy chemiai rendszerről akkor mondjuk, hogy nyugalomban vagy, mikor deformatiókat, (milyenek pl. térfogatváltozás, a physikai állapot vagy chemiai összetétel megváltozása) csak a külső körülmények megváltozásánál fogva szenvedhet s mikor ezek a deformatiók egyszersmind megfordíthatók, úgy, hogy a külső körülmények visszafejlődésével a deformatiók is visszafejlődjenek.

2. A nyugalom tényezői azok a külső körülmények, melyeknek megváltozása a deformatiókat létrehozza. Ezek a szabad energia három alakjához (hő, elektromosság, mechanikai munka) képest háromfélék, mégpedig hőfok, elektromotoros erő, nyomás.²⁾

3. A stabilisság feltételei. A nyugalom kétféleképpen jelenik meg: mint stabilis és mint indifferens nyugalom. A stabilissághoz szükséges, hogy a rendszernek, bármelyik tényező értékváltozása által okozott deformatiója, a megfelelő szabad energiának²⁾ oly változásával járjon, a mely egymaga annak a tényezőnek értékét éppen ellenkezőleg változtatná meg. Például valamely stabilis nyugalomban levő chemiai rendszer nyugalmi állapotának hőfok emeléssel eszközölt megváltoztatása szükségképen hőfogyasztással jár. Nem egyéb ez, mint a mechanikában az actio és reactio törvénye. Az indifferensséghez szükséges, hogy deformatiók akármelyik nyugalmi tényező értékének megváltozása nélkül létesülhessenek. Ez az eset fordul elő a Víznek állandó nyomásnál való olvadása és elgőzöltetésekor, a Szénsavamsésznek állandó nyomás mellett való disszociálásakor, Sók elektrolysálásakor s egyéb számos példánál. Ezekben az esetekben valamelyik tényező legcsekélyebb megváltozása elégséges a rendszer állapotának teljes megváltoztatására.

4. A nyugalom numericus törvényei. Ezek a törvények még nem egészen ismeretesek és ma még csak némely partialis törvények mondhatók ki, melyek azonban már maguk is nagy jelentőségűek.

Az első, mely teljesen szigorú (mert nem más, mint a mechanikai hőelmélet két főtételének foglalatlja) a nyugalmi állapot megmaradásának szükséges és elégséges feltételét fejezi ki s abban áll, hogy a nyugalom háromféle tényezőjének egyidejű változását a következő relatio kormányozza:

$$(1) \quad \Sigma \alpha \frac{dT}{T} + \Sigma \beta \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} + \Sigma \gamma \frac{dP}{P} = 0,$$

a melyben T, ε és P a nyugalmi állapot három tényezője (hőfok, elektromotoros erő, nyomás) s α , β , γ megfelelő energiaértékek (energiának hő, elektromosság, mechanikai munka alakjában való nyilvánulási értékei), melyek a rendszerből virtualis változásoknál kerülnek ki, vagyis olyan változásoknál, a melyek a rendszernek belső vonatkozásait uralják. Efficéle vonatkozások vannak mechanikai rendszerek esetében pl. izületek által, me-

²⁾ Itt szerző a szabad energia szót nem Helmholtz értelmezése szerint használja. Hogy milyen értelemben? maga ez osztályozás mondja meg.

lyek a különböző pontok eltolatásait korlátok közé szorítják, chemiai rendszerek esetében a szabott vegyületi arányok törvénye stb.

Könnyen felismerhető, hogy ez az egyenlet magában foglalja a következő formulákat:

Clapeyron és Clausius elgőzölési formuláját,

ennek Moutier és Peslin-féle alkalmazását heterogen rendszerek dissociálására,

Thomson-nak thermoelektromos párok számára felállította formuláját,

Helmholtz-nak galvani elemek számára felállította egyenletét,

Szerzőnek (Le Chatelier-nek) homogen gáztömegek chemiai nyugalmi állapotára vonatkozólag szerkesztette formuláját,

mechanikai rendszerek esetében (midőn hőhatás és elektromos hatás nincs) a virtualis munkának elenyésző deformációkhoz (változatlan belső erőkhöz) tartozó theorémáját.

A legutolsó állítást szerző részletesen igazolja. Ezután megjegyzi, hogy a (1) alatti egyenlet integrálható, mert nyugalomban levő rendszerre vonatkozólag (mely semmiféle deformációt nem szenved) két nyugalmi tényező megszabása szükségképen a harmadikat is kiméri, úgy, hogy

$$f(P, \epsilon, T) = \text{const.}$$

alakú egyenlet létezik.

Az érdekes értekezés további része oly tömören halad, hogy kivonatossan nem ismertethető.

F. Gy.

V.

Galván combinációk és másodrendű vezetők ellenállásának biztos megmérése.

O. Fröhlich. (Wied. Ann. 30. k. 1887.) (A törvény bebizonyításával kiegészítve a referens által).

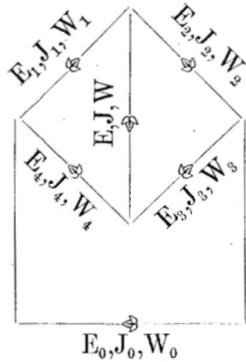
O. Fröhlich a Wheatston-féle hídra vonatkozólag fontos észrevételt tett (Wied. Ann. 30. kötet. 1887), melynek alapján igen biztosan (áramtalanul) mérhetők meg olyan ellenállások is, melyekben elektromotoros erők működnek, minők galvani-combinációk belső ellenállása, és egyáltalában másodrendű vezetők ellenállásai.

Ez az észrevétel abban áll, hogy a hatágú híd bárhány ágaiba legyenek beiktatva tetszőleges nagyságú electromotoros erők, ha az egyik átlói ágban a másik átlói ágban úgy nyitása, mint zárása esetén ugyanolyan erősségű az áram, akkor az átellenes oldalágak szorzatai egyenlők:¹⁾

$$W_1 W_3 = W_2 W_4$$

¹⁾ A Mance-féle módszer általánosítása (Erre nézve l. Handbuch der Elektrizitätsmessungen von H. R. Kempe.) F. Gy.

Az ismeretes Kirchoff-féle tételek segédelmével könnyen meggyőződhetni ezen észrevétel helyességéről. Fontosságára való tekintettel álljon itt legrövidebb úton kikerekíthető bizonylata.



$$E_1, J_1, W_1 \text{ és } E_3, J_3, W_3$$

két átellenes ágban az elektromotoros erő, áramerő és ellenállás.

$$E_2, J_2, W_2 \text{ és } E_4, J_4, W_4$$

ugyanazok más két átellenes ágban.

$$E, J, W \text{ és } E_0, J_0, W_0$$

ugyanazok az átlói ágakban. Az utóbbi legyen az, melynek nyitása és zárása a másikban nem változtatja meg az áramerőt, és nyitáskor az oldalágakban és illetőleg a zárt átlói ágban nyilvánuló áramerőket jelöljük meg accentusokkal:

$$J_1', J_3', J_2', J_4', J'$$

Záráskor állanak a következő egyenletek:

$$J_1 W_1 + J_4 W_4 + J W = E_1 + E_4 + E,$$

$$J_2 W_2 + J_3 W_3 + J W = E_2 + E_3 + E,$$

$$J_2 = J - J_1,$$

$$J_4 = J - J_3,$$

mint a Kirchoff-féle szabályokból közvetlenül kiolvashatók (Több egyenletre a bizonyítás nem szorú). Beírva a két első egyenletbe J_2 és J_4 nek a másik kettő által kifejezett értékét és rövidegség kedvéért

$$E_1 + E_4 + E = A,$$

$$E_2 + E_3 + E = B$$

írva a következő két kifejezéshez jutunk:

$$\begin{aligned} J_1 W_1 - J_3 W_4 + J(W + W_4) &= A \\ -J_1 W_2 + J_3 W_3 + J(W + W_2) &= B \end{aligned}$$

Ezen egyenletek elsejének mindkét oldalát szorozzuk meg W_2 vel s a másodiknak mindkét oldalát W_1 -gyel, aztán adjuk össze az egyenleteket:

$$J_3(W_1 W_3 - W_2 W_4) + J(W W_2 + W_4 W_2 + W W_1 + W_2 W_1) = A W_2 + B W_1$$

tehát ha valóban

$$W_1 W_3 = W_2 W_4$$

akkor

$$J = \frac{A W_2 + B W_1}{W W_2 + W_4 W_2 + W W_1 + W_2 W_1}$$

Nyitáskor állanak a következő eredmények:

$$J_1' W_1 + J_4' W_4 + J' W = E_1 + E_4 + E$$

$$J_2' W_2 + J_3' W_3 + J' W = E_2 + E_3 + E$$

$$J_2' = J' - J_1'$$

$$J_3' = J' - J_1'$$

$$J_4' = J_1'$$

Az utóbbi három értéknek a két első egyenletbe való beírása (és az előbbi A és B rövidítés) ezt szolgáltatja:

$$J_1'(W_1 + W_4) + J' W = A$$

$$-J_1'(W_2 + W_3) + J'(W + W_2 + W_3) = B$$

Ezzel a két egyenlettel egészen úgy bányunk el, mint az előbbi két analog egyenlettel, vagyis az elsőt W_2 -vel, a másodikat W_1 -vel szorozzuk s aztán adjuk össze őket:

$$J_1'(W_2 W_4 - W_1 W_3) + J'(W W_2 + W W_1 + W_2 W_1 + W_3 W_1) = A W_2 + B W_1.$$

Mivel pedig a feltevés szerint

$$W_2 W_4 = W_1 W_3,$$

így hát

$$J' = \frac{A W_2 + B W_1}{W W_2 + W W_1 + W_2 W_1 + W_3 W_1}$$

Ha ezt a J' értéket a zárás esetében talált J értékkel összehasonlítjuk, azt találjuk, hogy a számlálók fődözködnek és mivel a feltevés szerint

$$W_4 W_2 = W_3 W_1,$$

ennélfogva a nevezők is egyenlők. Tehát a mondott feltevés mellett $J=J'$, és ez fordítva is áll, vagyis, ha $J = J'$, akkor

$$W_4 W_2 = W_3 W_1$$

F. Gy.

VI.

Újabb vizsgálatok a fény vegyi hatásáról.

A fény igen gyakran chemiai változásokat idéz elő a testekben, egyesüléseket, felbomlásokat eszközöl.

Az általa létre hozott vegyfolyamatokat photochemiai folyamatoknak nevezük és velők a chemia nevezetes ága, a Photochemia foglalkozik.

Általában véve a fehér fény idéz elő photochemiai változásokat; a fehérnek alkotórészei, azaz a színes sugarak kisebb-nagyobb mértékben hatásosak és nem bírnak mind egyenlő photochemiai aktivitással. A legtöbb megvizsgált anyagra nézve a napszínkép kék és ibolya színű sugarai gyakorolnak legnagyobb hatást. Ezeket vegyi-hatású sugaraknak nevezük.

Azonban nincs oly szín a spektrumban, mely chemiailag abszolút hatástalan volna; még a legszélsőbb vörös szín is idézhet elé bizonyos vegyi változásokat.

Draper mondta ki először azt a szabályt, hogy csak azok a fény-sugarak idéznek elé a testekben chemiai változásokat, a melyek azon test által elnyeletnek, és hogy ilyen absortio nélkül általában nem is mehet végbe photochemiai változás.

A fénynek vegyi hatását már rég észrevették volt a figyelmesebb vizsgálók. Így a légenysavas ezüst megfeketedését a világosságon, már Albertus Magnus és Glauber észlelte. Az ezüstsók fény iránti érzékenységét különösen a német J. H. Schulze tanulmányozta behatóan 1727-ben, a chlorezüsttel pedig főleg a turini Beccarius foglalkozott 1757-ben.

Először Wedgwood használta fel a légenysavas ezüstöt 1802-ben képek levevésére. Ezen kísérleteket Davy folytatta.

Állandó képeket először Niépce és Daguerre-nek sikerült nyernie, míg Talbot a photografia jelen alapját vetette meg, — a mely azután sok változáson és módosításon át a mai modern photographiává fejlődött ki.

A fény egyéb photochemiai hatásai közül csak egy néhányat óhajtók még fölemlíteni. — Így a chlór víz felbomlását Berthollet észlelte 1785-ben. A hydrogén és chlór-gázok keverékének egyesülését pedig Gay-Lussac és Thenárd 1809-ben.

Ezekhez hasonló fényhatásoknak igen nagy számát fedezték fel idővel és ezáltal a photochemia igen nevezetes részévé fejlődött ki a tudományos chemiának.

Azonban nemcsak elméleti tekintetben fontosak ezen vizsgálatok, hanem gyakorlati tekintetben is. Hiszen a photographia, a modern műveltség, haladás és tudomány ezen hatalmas segítő eszköze, tisztán a fénynek vegyi hatásán alapszik. Épen ezért igen sok kutató fog-

lalkozik a chemia ezen ágával, különösen pedig az ezüstsók fény iránti viselkedésének tanulmányozásával, mint a mely vegyületek e tekintetben a legnevezetesebbek.

A következőkben megkísértem röviden összefoglalni a legutóbbi években (1884—1887.) e téren tett kiválóbb nevezetességű vizsgálatokat és eredményeket. Legelőbb az ezüstvegyületekre vonatkozó kutatásokat fogom leírni s azután a többi szerves és végre a szerves testekre vonatkozókat.

A photographiában mindig arra törekedtek, hogy minél érzékenyebbé tegyék a fény iránt, a kép felvételére szolgáló ezüst sókat. E cél elérése végett tett sok kísérletnek kitűnő eredménye lett, jelenleg képesek vagyunk a másodpercz századrészei alatt, szép tiszta és élethű képeket nyerni. Az idők folyamában az ezüst-sóknak majd kezelése, előállítás módosított s a legalkalmasabb ezüst-vegyek kerestettek föl, majd pedig a fény iránt érzékeny hártya tökélyesbitésére törekedtek.

Így 1851-ben Archer az azelőtt használatban levő eljárás helyett a collodium methodust hozta be, azaz collodiummal bevont üveglemezen állította elő az érzékeny réteget. Ez által sokkal magasabbra emelte az ezüst haloídjainak fény iránti érzékenységet. Később jód-, bróm- és chlórezüst-collodium emulsiókat készítettek, s 1864-től a bróm ezüst collodium-emulsió jött általánosabb használatba.

Még később a gelatin alkalmaztatott a collodium helyett és ezáltal a photographia jelenlegi, legmagasabb tökélyére emeltetett. Az ezüst haloídjai közül különösen a bróm-ezüstöt használták; ezt gelatinnal hosszabb ideig főzték és ilyenképen a fény iránt nagy mértékben érzékeny emulsiót voltak képesek előállítani. A bróm-ezüstgelatin-emulsió a jelenleg használt és dr. Maddox által fedezett fel 1871-ben.

Valamivel később H. W. Vogel azt találta, hogy nemcsak a fény iránt érzékeny testnek magának, hanem a vele kevert egyéb anyagoknak fényabsorptiója is fontos szerepet játszik a fény vegyi hatásában. A J. Br. és Cl.-ezüsthöz kevert sok festőanyag, a spektrum azon színei iránt teszik azt felette érzékennyé, melyeket ezen festőanyagok maguk is elnyelnek. Ilyeténképen tehát az ezüstsókat, melyek különben csak a kék és ibolya színű sugarak iránt érzékenyek, alkalmas festőanyagokkal mindennemű színnek iránt érzékenyekké tehetjük. Ezen festőanyagokat optikai sensibilisatoroknak nevezik. A sensibilisálást Vogel fedezte fel 1873-ban.

Újabb időben sokan foglalkoztak e kérdéssel és a legkülönbözőbb festőanyagokkal keverve vizsgálták az ezüstsók érzékenységet. Így a bróm-ezüst-collodiumra nézve különösen Vogel, Waterhouse, Becquerel. Vogel Azalinnal festett lemezeket készített és ajánlott használatra. Későbbi vizsgálataiból (Ber. XVII. 11962.) kitűnő, hogy a methylibolya festőanyag a lemezt (Brómezüst) a narancsszínű fény iránt teszi érzékenyebbé. Az Eosin és derivátjai a sárga és zöldessárga szín iránt teszik nagy mértékben érzékenyvé a Brómezüstöt, különben az összes színek iránti érzékenységet is nagyon emelik. Ez onnan van, hogy az Eosin-óldat egyesül az ezüstsóval és Tetrabrómfluoresceinezüstöt képez, mely vegyület maga is érzékeny a fény iránt.

Még sokkal érzékenyebb lesz azonban, ha collodiumos Brómezüsttel van keverve. Eszerint tehát az Eosin kétszeresen hat a AgBr-re; egyszer mint közönséges optikai — és másodsor mint chemiai sensibilisator. E kettős hatásnak eredménye azután az, hogy az ily festékekkel sensibilisált lemezek 8—10-szer érzékenyebbek, mint a közönségesek.

Vogel ezután az Eosinezüst vegületnek viselkedéseit és tulajdonságait tanulmányozta; így pl. spektrumát. Azt találta, hogy ez közel megegyezik az Eosin spektrumával, csak hogy a sötét elnyelési csíkok benne kissé a vörös felé el vannak tolva. Az Eosinezüst a sötét csíkok helyén levő színes sugarakat nyeli el és ezáltal optikai sensibilisatorként hat ezen színekre (sárga, zöldessárga) nézve. Ezenkívül azonban az Eosinezüst maga is fényérzékeny és mint ilyen, chemiailag sensibilisál.

Vogel szerint, ha ilyen Eosinbrómezüst lemezekkel photographálni akarunk, akkor a tárgy és a lemez közé sárga üveglemezt kell beigatni, hogy a kék színű sugarak túlnyomóan erős hatását mérsékeljük. A sárga üveg t. i. elnyeli a kék sugarakat és csak a sárgákat bocsátja át.

Az Eosinezüsttel a leírt úton, színes tárgyaknak kék, zöld és zöldessárga színű részletei a természetnek megfelelő színárnyalati intenzitással vehetők le. Csak a narancs, vörös, barna és rozsdabarna színű sugarak nem gyakorolnak hatást az Eosin által festett AgBr-ra.

Ezen kívül Vogel még több más fluoresceinderiváttal is tett kísérleteket és azt találta, hogy mindnyájan meglehetősen egyenlően viselkednek. A Jód-derivátokat általában hatásosabbnak találta, mint a Brómderivátokat. Nedves lemezekre pedig sokkal nagyobb a hatásuk, mint a szárazakra; és ez természetes is, mert nedves állapotban több eosinezüst képződhetik.

Vogelen kívül a photochemia ezen ágában különösen Eder tett fontosabb vizsgálatokat. Dr. I. M. Eder az ezüst-halogen vegyeinek viselkedését a spektrum színei irányában és festőanyagok által történő érzékenyítéseket tanulmányozta (Monatshefte f. Chemie VI; 1 l.). A nap spektrumának hatását előtte már többen vizsgálták. Így a Chlorezüstre nézve először Scheele 1777-ben; azután Senebier 1782-ben. Az ultraibolya sugarak hatását Wollaston és Ritter észlelték egy időben. A Jód- és Brómezüstre nézve Crookes vizsgálta a spektrum hatását. Ujabbban Rutherford, Mascart, H. Vogel, Cornu, Abney, Schumann és még többen. Mindezen vizsgálatok közt sok ellenmondás volt és ezért fogott hozzá Eder e tárgy újabb megvizsgálásához.

Steinheil-féle nagy spektrograffal tette kísérleteit Brómezüstgelatin emulsió különböző módosúlatával. A spektrumot lephotografálta és azt találta, hogy a Brómezüst a spektrum színei iránt a moleculár-szerkezet szerint különbözőleg viselkedik. A Jódezüst sokkal érzéketlenebb, legfeljebb az ultraibolyában mutat szép spektrumot. Épen így a Chlorezüst is, különösen csak a szélső ibolyaszín iránt érzékeny.

Ezek után a festőanyagok sensibilisáló hatását vizsgálta. 140 festőanyagnál többen tett kísérleteket a Brómezüstgelatin-emulsió érzékenyítésére nézve. Szerinte az emulsió vagy még folyadék alakjában festhető vagy pedig a száraz lemezek fűrésztése által a festőanyag igen híg oldatában érhető el a cél. A sok megvizsgált anyag közül csak kevés mutatkozik a AgBr-ra nézve optikai sensibilisátornak. Általuk csak egyes színek iránt növekedik az érzékenység.

Eder ezek alapján azon photographiai lemezeket, melyek a tárgyakat eredeti színeiknek megfelelő relativ árnyalatokban mutatják: orthochromás lemezeknek nevezi.

A megvizsgált festőanyagok közül a sárga, narancs és zöld iránt érzékenyítőleg hatnak a Hoffmann-féle ibolya, a Methyl-ibolya, Gentiana-ibolya; a vörös fény iránt a keserűmandolaolajzöld, Aethylzöld, Jódzöld. A Cyanin igen jó sensibilisátora a narancs és vörös színeknek; az Eosin és az eosinfestékek pedig a zöld, sárga és sárgazöld színeknek. Épen így a Fluorescein és Ammoniak a zöld színeknek.

Nagyjában véve hasonlóképen viselkednek e festőanyagok a AgJ és AgCl-gelatin-emulsiók irányában is.

Az Ammoniak minden esetben érzékenyítő hatással van és valószínűleg változást idéz elé a Brómezüst szerkezetében; t. i. kristályos módosulatba viszi azt át.

Arra nézve is tett megfigyeléseket Eder, hogy vajjon egyesül-e a AgBr a festőanyagokkal, vagy pedig nem?

A AgBr-ot e végett centrifugális gép segítségével kiválasztotta a gelatin-emulsióból; és azt találta, hogy az előzőleg festőanyagokkal praeparált emulsióknál kiválasztott AgBr, semmiképen sem volt teljesen megszaadható a festőanyagtól. Ebből, valamint spektroskopos vizsgálatokból is azt következteti, hogy a Brómezüst tömece maga festetik meg és hogy a festőanyaggal molecular-attractio útján egyesül.

A festőanyagok sensibilisáló hatása és vegyi összetétele között nem fedezhetett fel összefüggést. Azonban a fényabsorptio és sensibilisatio között már igen. Mert a festőanyagok azon színek iránt teszik érzékenynyé a Brómezüstöt, melyet maguk is elnyelnek. Két feltétel van arra nézve, hogy valamely test sensibilisator lehessen. Először, hogy a AgBr tömeccset magát fesse és másodsor, hogy még nagy hígításnál is absorptio-spectrumot masson, vagyis hogy bizonyos színű sugarakat elnyeljen.

Eder az érzékenyítő hatást a következő elmélkedéssel magyarázza meg. A festőanyag maga bizonyos színű ény sugarat elnyel és ezeket részint meleggé, részint pedig vegyi munkává (oxydatio) változtatja át. Az előbbi folyamatot „photothermes extinctionnak“, az utóbbit „photochemiai extinctionnak“ lehet nevezni. Ha már most a Cl-, Br- és J-üzüst alkalmas festőanyagokkal bensőleg keverve és egyesülve van, akkor a festőanyag által elnyelt fény nagy része chemiai munkává lesz átváltoztatva és csak igen kis része meleggé ilyenképen tehát a photothermes extinctio nagyrészen photochemiai extinctióba változik át.

A vegyi hatás pedig az, hogy a festőanyagnak fényen történő oxydatiója következtében a Brómezüst Br-ját igen könnyen elbocsátja tehát szintén részt vesz a folyamathban s így a photographiai lemez bomlékonysága, azaz fény iránti érzékenysége rendkívüli mértékben növeve van.

Ezután a következő szabályt állítja fel a photochemiai bomlásokra vonatkozólag: egy keverék photochemiai extinctiója sok esetben függ az egyik alkotórész photothermes extinctiójától.

Végre még az orthochromás photographiára nézve tesz Eder megjegyzéseket és kiemeli, hogy festőanyagokkal praeparált photographiai lemezekkel első sorban a spektrum maga photographálható igen jól; ezen kívül pedig mindennemű színes (kék, ibolya, sárga, narancs és vörös

színű) tárgy, a színeknek megfelelő relativ színárnyalatokban élethűen vehető le.

E d e r későbbben folytatván vizsgálatait még egyéb festőanyagok sensibilizáló hatását is tanulmányozta. (Monatshefte f. Chem. VI. 927 l.)

Nagyon híg oldatokat használt a festőanyagokból; így $1/20000$ — $1/40000$ -ig menőket. Ezen kísérletei által elérte azt, hogy az ezüsthaloïdok alkalmas festőanyagok segítségével minden színű fény iránt érzékenyekké tehetők, még a vörös iránt is. Így tehát jelenleg a spektrumnak már minden színe lephotographálható. Közönséges Brómezüst lemezzel a kék, viola és violán túli sugarak; festőanyagokkal preparált Brómezüsttel pedig a zöld, sárga, narancs és vörös színű sugarak.

Különösen két festőanyagot talált, melyekkel a Brómezüst-gelatin-emulsió fény iránti érzékenysége nagy mértékben növelhető. Ezek a Neutralkék és különösen a Naphtolkék. Segítségükkel a legszélsőbb vöröstől kezdve szakadatlanul az egész spektrum lephotographálható az ibolyán túlig.

Egy más értekezésében (Monatshefte f. Chem. VII. 1) a festőanyagok által érzékenynyé tett Bróm- és Chlórezüstre nézve photometricus vizsgálatokat közöl. A tiszta Chlórezüstgelatin különösen csak a kék és ibolyaszínű fény iránt érzékeny; festőanyagok sem gyakorolnak rá nagy hatást. Ellenben a Brómezüstgelatin minden esetben nagyobb fényérzékenységet mutatott.

Felemlíti itt Eder, hogy az orthochromás photographiánál, úgy, a mint azt Vogel is tette, sárga üveglemezeket kell alkalmazni a kék és ibolyaszínű sugarak tompítására.

Ezután (Monatshefte f. Chem. VII; 331) ismét több újabb festőanyagnak a Brómezüstre befolyását vizsgálta meg. Így első sorban Coeruleint, mely különösen a Franenhofer féle A vonal mentén levő sugarakra igen jó sensibilizátor és e tekintetben felülmúlja még a Naphtolkéket is. — A sárga és zöld színekre nézve jó sensibilizátoroknak találta a többek között a Congot, Benzopurpurint, α -Naphtolvöröst (Oxyazonaphthalin); az Indulin nevű festőanyagokat, a Galleint, Diazoeresorufint és még több mást.

Az ilyenképen érzékenyített Brómezüstre a Brómkálinak hatása igen kedvezőtlen, mert ép úgy, a mint a festetlen AgBr-emulsió érzékenységet csökkenti, úgy a festettét is nagy mértékben leszállítja. Nagy mennyiségű festőanyag szintén károsan hat.

Még későbbben (Monatshefte f. Chem. VII; 429) ilyen festőanyagokkal sensibilizált Brómezüstgelatin-lemezekkel felvett igen szép spektrum-photographiákat mutat be. Erythrosin, Cyanin, Chrysoïdin, Sensitizöld és különösen a Coeruleinnal ért el kitünő eredményeket e tekintetben. Kiemeli azt is, hogy az ilyenképen preparált Brómezüsttel nem csak napfényen, hanem petroleum, vagy gázvilágításnál is igen jól lehet photographálni mindennemű földi tárgyat. Továbbá felhők, a holdat, csillagokat és sok egyéb sárga színű testet is, melyeket eddigél híven nem lehetett levenni. E tekintetben tehát ezen vizsgálatoknak nem csak elméleti, hanem igen nagy gyakorlati fontosságuk is van.

A mint elébb említve volt, már Eder is azt állította, hogy a festőanyagok a Brómezüsttel tömecegyületekké egyesülnek. 1885 ben M. Carey Lea (Amer. Journ of Science 29; 53 l.) mutatta ki, hogy a frissen

lecsapost ezüsthaloïdok a festőanyagokkal valódi mázakká (lakká) egyesülnek, épen úgy, mint a pácznak használt Aluminiumsók a festőanyagokkal oldhatlan és a rostokra erősen tapadó vegyületekké egyesülnek. Az ezüstsókkal képezett ezen mázak színe nem felel meg mindig a festőanyag színének. Óldószerekkel a festőanyagok nem moshatók ki belőlük és így valóságos vegyületeknek tarthatók.

Ugy a chemiára, mint a photographiára nézve is igen fontosak azon újabb vizsgálatok, melyek kideríteni igyekeznek az ezüst halogen vegyületeinek fényen történő felbomlásának lefolyását, a keletkező termények összetételét és a photographiai kép mibenlétét. Előbb azt vélték, hogy a AgCl alkotó részeire felbomlik és a kiváló fém ezüst képezné a photographiai képet. Azután kimutattatott, hogy a felbomlásnál az ezüstnek egy alacsonyabb halogen vegyülete keletkezik, az ezüstchlorür: Ag_2Cl . Ismét mások csak physikai változásnak tekintik az egész folyamatot. Így azután sok mindennemű theoria állítottatott fel e photochemiai folyamatról. Jelenleg még két nézet áll fönn. Az első szerint a fény hatására az ezüsthaloïdokban egyszerű physikai változás történik, azaz tömeicsbeli lazulás, úgy, hogy a reducáló agenttiák iránt más lesz a viselkedés. A második theoria szerint ellenben valóságos chemiai változás megy végbe és az ezüst egy alacsonyabb halogen vegyülete keletkezik (Ag_2Cl). Ez utóbbi nézet azonban sok oldalról megtámadtatott, mert kimutatták azt, hogy a Légenysavval kezelt photographiai rejő-kép mégis előidézhető, noha az Ag_2Cl ily esetben teljesen kioldódott volna. Eszerint tehát nem az ezüstchlorür képezheti a rejő képet.

1885 ben Spencer B. Newbury (Americ. Chem. Journ. 6; 407; Berichte is) vizsgálta az ezüstchlorid felbomlását. Több napon át víz alatt tartva tette ki az AgCl -t a napfény hatásának. Ezalatt pedig levegő áramlatot hajtott át a vízen, hogy a szabaddá levő Chlorot elvezesse. A kísérlet végeztekor körülbelől 1% ot vesztett súlyából a AgCl . Az ilykép megfeketedett Chloridot Natriumthiosulfattal kezelte. Az óldás után mindig maradt finoman eloszlott fém ezüst csapadék; de Chlorürt nem tudott találni. Ebből azt következteti Newbury, hogy ezen photochemiai folyamathnál, nem keletkezik az ezüstnek chlorürje, hanem teljes reductio megy végbe.

Fontosabbak ennél M. Carey Lea-nek e tárgyról legújában (1887) közzétett vizsgálatai (Amer. Journ. of Science 33; 349. — Photogr. Rundschau 6, 7, 8, 9 füzete) a vörös és bíborszínű Cl-, Br- és Jódezüstről; és a photographiai rejő képről. Ő volt az, a ki constatálta, hogy az ezüsthaloïdok festőanyagokkal mázakká egyesülnek; most azt mutatja ki, hogy az ezüsthaloïd hasonló módon egyesülhet halogenben szegényebb ezüstvegygyel. Az így keletkezett vegyület sokkal állandóbb, mint mindkét componentse az AgCl és Ag_2Cl .

Ha a J-, Br- és Cl-ezüst csak igen kis mennyiségben (pl. $\frac{1}{2}\%$ -ban) tartalmaz is subhaloidot mindjárt más tulajdonságokat nyer; színes lesz és a fény iránt másképen viselkedik,

Carey Lea vizsgálatainak főeredményeit a következőkben öszszegezi:

1. A Chlor, Bróm és Jódezüst vegyek különböző színben állíthatók elé. Így öszibarackvirág-, rózsza-, bíbor- és fekete színnel. Ezen öszszekötetések a világosság hatását kivéve, nagyon állandóak és tisztán chemiai

úton, a fény teljes kizárása mellett, állíthatók elé. 2. Ezen vegyületek közt a vörös chlorezüst a természetes színek visszaadására is alkalmas. 3. A nevezett, tisztán chemiai úton előállított vegyületek a photographiai rejlőkép tulajdonképeni anyagát képezik.

Az ezüst vegyületének ezen modificatioi közül legnevezetesebb a vörös chlorezüst, mert ez a legállandóbb. E chlorvegyület a színek minden fokozatát fölveheti, így a fehéret, hússzint, rózsaszint, rézszint, bíbor, csokoládébarna és fekete színt. Ezen színváltozatok a legkülönbözőbb módokon állíthatók elé. Itt csak egy néhányat említhetünk fel közülök: Fémazüst chlorozása által; a normál AgCl részleges reducálása által; Ag_2O vagy Ag_2CO_3 -ból Sósavval való elbontás által; Ezüstoxydul és Chlorürből Sósavval; oldható Ezüstsók szerves anyagokkal való kezelése és Sósavvali túltelítése által és még több más módon. Fehér Chlorezüstöt Ammoniakban oldunk és ehhez Vasgálicz oldatot adunk. A kiváltott fekete csapadékot Kénsavval jól kimossuk. Azután híg Légenysavval főzzük és végre híg Sósavat adunk hozzá. Ekkor fém rézhez tökéletesen hasonlító, gyönyörű színben kapjuk a Chlorezüstöt.

Ezt az új vegyület vörös Chlorezüstnek nevezi Carey Lea. Ezüstchlorid chlorürnek is lehetne nevezni, ha stöchiometriai viszonyban léteznék a vegyület. Ez azonban nem áll, mert változó mennyiségben tartalmazza a chlorürt; így $\frac{1}{2}$ —9%-ig menő határok között. 9% Ag_2Cl -nál többet soha sem talált benne.

Ezen photochloridnak valamennyi színváltozata a világosságon lassanként megváltozik és a közönséges bíbor- és bíborfekete színű módosulát jön létre.

A közönséges, valamely ezüstsóból Sósavval lecsapott AgCl -nak fényen történő felbomlása, megsötétedése, abban áll, hogy reductio utján kis mennyiségű ezüstchlorür keletkezik benne, mely a fehér, még fel nem bontott Ezüstchloriddal egyesül és ilyen állapotban a photochloridot képezi. E mellett úgy látszik szabad ezüst vagy szabad Ag_2Cl nyomai is keletkeznek. A photochlorid még erős Légenysav hatásának is jól ellenáll és a lakkokhoz hasonló összeköttetés tulajdonságait mutatja.

Carey Lea az általa felfedezett photochloridban alapanyagát látja a heliochromiának, azaz a természetes színekben való photographálásnak. Mert a photochlorid különböző fénysugarak iránt igen különbözően viselkedik. Különösen a rózsaszín és a vörös színű photochlorid könnyen változtatja színeit és többé-kevésbé felveszi az illető beható fénynek színét.

Értekezésének második részében (II. rész; Photogr. Rundsch. 8 füzet) ezen vegyületeknek a photographiai rejlőképhez való viszonyával foglalkozik. Ismeretes tünemény, hogy a Chlorezüst világosságon sötét bíborfekete színt vesz fel, az így előállított terményt Carey Lea tökéletesen azonosnak találja a már elébb leírt sötétebb színű ezüstphotosókkal, mert reactioiban is egészen megegyezik azokkal. A Chlorezüstnek a fényen történő bomlása alkalmával nemcsak sötét photosók képződnek. Bizonyos kezelésekkal kimutatható a világosabb ezüstphotosók jelenléte is. Ha t. i. a sötét Ezüstchloridot Sósavval és Légenysavval kezeljük, azután jól kimossuk, akkor igen változatos színű terményeket nyerhetünk, melyek mindenben hasonlítanak a mesterségesen előállított photosókhöz. Tehát az élén-

kebb színű sók már megvannak a felbomlott Chlórezüstben csak más sötétebb színű termények által elnyomva.

Épen így a fénynek kitett egyéb Ezüstvegyületekből is kiválaszthatók ilyen photochloridok. Így pl. az Oxálsavas ezüst feketebarna színű terményéből Légenysavval és utóbb Sósavval való mosás által vörös photochlorid állítható elé. — Hasonlóképen a phosphorsavas-ezüstből halvány-piros photoezüstsót nyerhetünk Ezekhez többé kevésbé hasonló színváltozatú photosókat lehet nyerni a Borkósavas ezüst, Szénsavas, Phosphorsavas- és Ecetsavas ezüst fénybomlási terményeinek kezelése által.

Mindezen kísérletek által bebizonyította Carey Lea, hogy a chemiai úton előállított photochloridokhoz teljesen hasonlóak keletkeznek a fény hatására is.

Még egy igen érdekes tényt is constatált Carey Lea, ugyanis azt (Photogr. Rundsch. 9 füzet) hogy a fény hozzájárulta nélkül, tisztán vegyi úton is állíthatunk elő photographiai képeket. Erre a következő észlelés vezette. Frissen lecsapott Chlórezüstöt Alphosphorossavas-natronnal főzvé, az sötétedni kezdett és végre csokoládé-barna színt vett fel. Ha a terményt Légenysavval főzte és jól kimosta, húsvörös, a barnásveresbe menő photochloridot nyert, melyben egy alkalommal 1.77%, más alkalommal 3.53% Ag_2Cl -t talált. Carey Lea erre preparált, érzékeny Chlórezüstpapírosra sötét szobában képeket festett Alphosphorossavasnatron oldattal; a bevont helyeken az érzékeny réteg, épen úgy, mint a fény behatására, megváltozott és előidézővel a jelek képét előállíthatta. Még jobban sikerült ez, ha a papírost melegben vagy pedig gőzben tartotta rövid ideig; ilyenkor néha igen erős, majdnem fekete színű képeket is nyerhetett, a fény teljes kizárása mellett.

Hogy az Alphosphorossavasnatron hatása ugyanaz, mint a napfényé, azt még másképp is bebizonyította. Ha t. i. érzékeny Brómezüstpapírra tömény (25-30%) Alphosphorossavasnatron oldattal sötétben képeket rajzolt, azokat mindig rendszeren előidézhetette. Ha a Phosphorsó oldatát azonban fokozatosan hígította és így rajzolt a Brómezüstrétegre, akkor végre elért oly hígítási határt, melynél a rajzolt és előidézett kép nem volt a környezettől megkülönböztethető. Ha még tovább ment a hígítással (2% sótartalomig), akkor megfordított, azaz nem sötét, hanem világos képeket nyert. Ez a megfordított hatás már régóta ismeretes a fényről is és itt solidarisatióznak nevezik e tüneményt. Mindezekből látható, hogy a fény és az Alphosphorsavasnatrium tökéletesen egyenlő hatást gyakorolnak az Ezüsthaloídokra.

Az Ezüstphotobromid előállítása a Chloridéhoz többé-kevésbé hasonló módon történik; ép olyan színárnyalatokban nyerhető, mint az. A benne levő Bromür mennyisége szintén nem állandó; így egy esetben 7.25%-ot, más esetben csak 1% Bromürt talált. A fény hatása alatt vörösses színét sötétebbe változtatja és általában sokkal érzékenyebb, mint a közönséges Brómezüst.

Az ezüstphotojodid nem igen állandó vegyület. Szép bíbor színben előállítható; a különböző módosulatokban 0.64—4.63% Ezüstjodür találtatott. Fényérzékenységre közép helyet foglal el a photochlorid és a Bromid között. Alphosphorossavasnatronnal való főzésnél barnul és meg sötétedik. Szabad Jód e bomlásnál nem mutatható ki. Ennek okát Carey Lea a Jódezüstnek Jódot megkötő tulajdonságában találta. Ha t. i. tiszta

Jódezüsthez híg, alkoholos Jódoldatot adott, akkor ez csakhamar elszíntelenedett és a Jód a Jódezüsttel egyesült, úgy, hogy többé nem volt kimutatható közönséges reagenseivel. A Jódezüst ezen tulajdonsága igen fontos bizonyíték a photographiai rejlkép physikai módosulatáról szóló theoria ellen. Ugyanis ismeretes tény az, hogy az egészen tiszta Jódezüst üvegre vitt rétege, a fény behatására rejlképet ad. Ha azonban az ily rejlképpel ellátott lemezeket hosszabb ideig sötétben tartjuk, akkor egy idő múlva nem lesz többé előidézhető a kép és a Jódezüst közönséges, változatlan állapotát ismét visszanyeri.

Ez a tűnemény a rejlkép physikai természetét a legpregnansabban látszik bizonyítani; úgy, hogy semmi kifogás nem volt e nézet ellen előbb emelhető. Azon tény fölismerésével azonban, hogy a Jódezüst Jódot felvehet és megköthet, e tűnemény egészen más oldalról fogható fel. A fény behatásánál t. i. Ezüstjodür keletkezik, mely a normál Jódezüsttel egyesülve photojodidot képez. A reductionnál szabaddá váltott Jód azonban nem távozik el, mert a szomszéd Ezüstjodid részecskék által megkötetik. Sötétben azután a Jodür ismét felveheti az elbocsátott Jódot és így visszaalakulhat a normál Jódezüstté; a mivel aztán a rejlkép is eltűnik.

Igy tehát a rejlkép physikai állapotáról szóló theoria utolsó hatalmas támasza is megdöntetett és a tisztán chemiai magyarázat jelentős bizonyítékokkal megerősítettett.

Mindezen érdekes vizsgálatoknak végeredménye pedig az, hogy a photographiai rejlkép nem áll egyébből, mint a Carey Lea által legújában felfedezett és előállított photoezüstsókból, azaz a norm. ezüsthaloïd és a subhaloïd változó mennyiségű vegyületeiből.

*

A többi testekre vonatkozó általánosabb nevezetességű photochemiai újabb vizsgálatok közül először is Domenico Amato kísérletei említendők, (Gazz. Chim. XIV; 58, Berichte XVI; R. 558), ki azt állítja, hogy a fény csak bizonyos hőmérséknél hat a testekre. Szerinte oly hőhatárok léteznek, melyeken túl a fény egészen hatástalan.

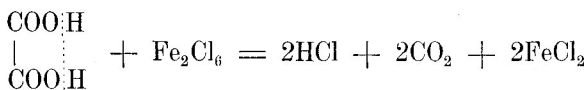
Ismeretes tény az is, hogy az egészen tiszta Phosphorhydrogen gáz a levegőn nem gyúl meg. Gyúladását csak a hozzákevert cseppfolyó Phosphorhydrogen (P_2H_4) okozza. Ez utóbbi azonban a fény hatására elveszti gyúlékonyságát, mert szilárd és légnemű terménynyé változik át:



Amato kísérletei által bebizonyítja azt, hogy a cseppfolyó P_2H_4 -et tartalmazó, tökéletesen száraz és Hígany alatt felfogott Phosphorhydrogen, $+ 10^\circ C$ -on felüli hőnél a közvetlen napfénynek is kitehető, a nélkül, hogy átváltoznék. Igy tehát ezen hőmérséken felül a napfénynek nincs hatása a P_2H_4 re.

Hasonló viselkedést mutatott ki a Chlor és Hydrogen gázok keverékére és az Ezüstchloridra nézve is. A Cl és H keveréke -12° -on alól még a közvetlen napfényen sem egyesült; a fény kizárása mellett csak a nap melegítő hatásának kitéve pedig még 39° -nál sem. Hasonlóképen a hóvíz által lehűtött Chlorezüst is, a direct napfényen legcsekélyebb mértékben sem reducáltatott.

Lemoine (Compt. rend. 97; 1208) a Vaschlorid és Oxálsav különböző töménységű oldatai keverékének napfényen történő bomlását vizsgálta. A vegyfolyamat következőkép folyik le:



Az ódatokat mindig egyenlő ideig világította meg és a bomlás mekoraságát a keletkezett Szénsav mennyiségéből mérte. Ilykép azt találta, hogy a bomlás sebessége eleinte állandó, míg az ódat fele elbontatott; ezután lassúdik. Sebesebb a bomlás, ha az ódatok elébb külön-külön megvilágítottak, vagy ha hígabb az ódat, vagy végre, ha felesleges Oxálsav van jelen. Ellenben ha több a Vaschlorid, akkor lassúdik a bomlás, mert ez elnyeli a fényugarakat.

Sok fémsóra és egyéb vegyületre nézve J. M. Eder tett photochemiai vizsgálatokat (Monatshefte f. Chem. VI; 495). Igy a Vörös-vér-lúgsó fényen történő bomlására nézve mennyileges meghatározásokat. Azt találta, hogy a felbomlásnál Berlinikék, sárga vér-lúgsó és Kéksav keletkeznek. 1 súlyrész Berlini kékre 7.25 sr. sárga Vér-lúgsó csik és e mellett még kevés Kéksav. Ha a vörös vér-lúgsóhoz czukor vagy Oxálsavas sók vannak keverve, akkor az ilyen ódatok ugyanazon idő alatt sokkal gyorsabban elbomlanak. Ugyszintén híg (1%-os) vörös vér-lúgsó ódat is gyorsabban bomlik, mint a töményebb. A vörös vér-lúgsónál jóval érzékenyebb a Ferridcyanhidrogensav. Enn-k ódata a napfényen gyorsan megkékül.

A vörös vér-lúgsó és Vaschloridódatok k verékeiből a világosságon elébb Berlinikék, azután Berlinizöld csapadékai vállanak ki. A Nitroprussidnatrium igen érzékeny a fény iránt és e tekintetben húszszorta felülmúlja a vörös vér-lúgsót. Még ennél is érzékenyebb a Nitroprussidnatrium és Vaschlorid keveréke, mely az Oxálsavas vasoxyd érzékenységét majdnem eléri.

A rézvegyületek közül az Oxálsavasrézoxyd natrium csak lassan bomlik a fény hatása alatt. Ellenben a Fehling-féle ódat gyorsan bomlást szenved; különösen pedig, ha nem volt a kellő arányok szerint elkészítve. Míg a sötétben csak igen keveset változik, addig a napfényen 35-ször nagyobb a bomlási termények mennyisége. Ugy a Fehling-féle ódatnál, mint a többi rézvegynél is, Rézoxydul keletkezik. Az Indigokénsavas natrium magára a fényen nem változik. Szóda és Oxálsavas ammoniummal hosszabb idő alatt bomlást szenved. Szőlőczukorral kevert ódata azonban már rövid idő alatt is felbomlik.

Czukorral, vagy más szerves anyagokkal kevert Molybdänsav ódat a fény hatása alatt változást szenved, megkékül.

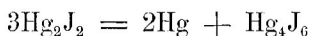
Ezután a Chlor, Bróm és Jód acquivaleus mennyiségű oldatainak relativ fénybomlási gyorsaságát határozta meg. Közülök a Jód alkoholos ódata a legállandóbb; ennél 1000 szer gyorsabban megváltozik a Chlorvíz. A Brómvíz 6—12 szer nehezebben, mint a Chlorvíz. Általában az átalakulás annál lassabban történik, minél nagyobb az atomsúly.

A Chromsavas ammonium alkoholos ódata a jelenlevő víz mennyisége szerint különböző módon és fokban szenved bomlást a fény

hatása alatt. Így 50%-os alkoholos oldatban sárgásbarna Chromsavaschrom oxyd csapadék váltott ki; 25%-os oldatban csak nagyon kevés volt a változás. Ellenben az abszolút alkoholos oldatban zöld iszapos Chromoxyd csapadék keletkezett.

A Higanyjódür photochemiai tekintetben igen érdekes test. — Eder szerint fényérzékenységre nézve a Chlórezüsttel egy fokon áll. Bomlásáról mindaddig semmi bizonyosat nem tudtunk. Némelyek azt hitték, hogy csak a nedv: s Hg_2J_2 bomlik fel, Jódhydrogensavat képezve, mások szerint Higanyra és szabad Jódra.

Eder különböző körülmények között tett vele kísérleteket. Jódhydrogensavat, vagy Jódot a megfeketedett terményben nem tudott kimutatni, ellenben szabad Higanyt igen s azt tartja, hogy a Hg_2J_2 bomlása a napfényen, a következő egyenlet értelmében folyik le:



így tehát finom eloszlású Higanymellett, Higanyjódürjodid képződne.

A Sósavoxydatioját a napfényen újabban Backlandt tanulmányozta. (Beibl. z. Ann. d. Phys. u. Ch. m. 1886), ki azon eredményhez jut, hogy a Sósavgáz, valamint conc. oldata is, a napfényen, levegővel érintkezve, oxydálódik. Sötétben ilyen változást nem észlelt.

Utána a halogensavak Oxygen által történő élenyülését, A. Richardson vizsgálta meg (Journ. Chem. Soc. 51, 801; Ber. XX. R. 762 l.) ki azt találta, hogy ezen élenyülés az Oxygen mennyiségétől függ és annál gyorsabb, minél több Oxygen van jelen. Így $\text{O}_2:4\text{HCl}$ arányában a fénynek kitett keverék lassan bomlott; míg $2\text{O}_2:\text{HCl}$ keveréke már 21 nap alatt 73.8%-ban elbomlott. Épen így viselkedett a Brómhydrogensav is. A Jódhydrogensav már sokkal kevesebb Oxygen (1 aequiv. O) által rövid idő alatt elbontatott.

Minden esetben azonban, a mint már Armstrong is kimutatta, az oxydatio csakis vizet tartalmazó gázokkal ment végbe. A tökéletesen száraz gázkeverék bármeddig változatlanul eltartható a napfényen. (Csakis a Jódhydrogengáz mutat ez alól kivételt, mert úgy látszik, már szárazon is bomlást szenved.)

A Hydrogen és Chlogázak keverékére (a Chlordurranólégre) nézve újabban E Pringsheim (Ann. d. Phys. u. Chem. XXXII; 384) tett megfigyeléseket. Már Bunsen és Roscoe régebbi vizsgálataiból tudjuk azt, hogy a chlordurranológ a fény behatása alatt, a photochemiai inductio folytán csak egy idő múlva éri el egyesülésének maximumát a mikor az idő egységében képezett Sósav mennyisége arányos az elnyelt fényenergiával.

A fény inductio hatása rövid ideig a megvilágítás után is megmarad még a gázkeverékben, úgy, hogy újbóli megvilágításnál már most annál gyorsabban történik az egyesülés.

Ezen jelenség k behatóbb megismerése végett tett Pringsheim érdekes vizsgálatokat, Először is különböző színű üvegeken és folyadékokon átbocsátott fény hatását vizsgálta meg Bunsen és Roscoe készülékében. És azt találta, hogy a photochemiai inductio hatása, csakis a fény intenzitásától függ és nem annak színétől.

Ezekután erős, de rövid ideig tartó megvilágításoknak (elektromos szikrával) tette ki az elegyet. Ilyképen kimutatta azt, hogy a fény első hatása a gáz térfogatának nagyobbításában áll. A térfogat ezen nagyobbodása a fény erősségétől függ és a megvilágítás után gyorsan ismét elvész.

Egyszeri, rövid megvilágításnál nem képződik Sósav. Ha ellenben gyors egymásutánban következnek az elektromos szikrák, akkor növekedő sebességgel kezd a Sósav képződni. E mellett azonban minden egyes szikránál észlelhető a térfogat hirtelen növekedése és kisebbedése. Külön e célból végrehajtott kísérletek azt mutatták, hogy a térfogat ezen növekedése nem a meglegedéstől, vagy a fényenergia meleggé való átváltásától ered, hanem hogy azt a chemiai változás okozza, mely a fény inductioval van összefüggésben. Pringsheim azt hiszi, hogy a fény hatására valamiféle ismeretlen közbülső termény keletkezik a Clór és a jelenlevő vízgőzből. Ez a termény azután a fény további hatásánál a Hydrogennel Sósavat és e mellett még vizet képez. Szerinte ez az ismeretlen anyag idézné elé a photochemiai inductio jelenségeit.

Ismét más kísérletekből a vízgőz közreműködését állapította meg. A Bunsen és Roscoe által megvizsgált Sósavképződés csak nedves Chloridurranaléggel vihető véghez. Ha a rendszeren használt víz helyett lehetőleg conc. Sósavval zárjuk el a Chloridurranaléget, akkor különben egyenlő körülmények között 50 szer lassúbb lesz a Sósavképzés. A lehetőleg száraz gázelegy gyenge fény irányában teljesen érzéketlen. Nagyon erős fényforrásokból nyert fénnyel azonban még a száraz gázkeverék is explosióval egyesíthető.

A Szerves testek photochemiai viselkedéséről aránylag kevés vizsgálat áll rendelkezésünkre. Közülök kiemelendő Hugo de Vries (Rec. trav. chim. 3, 395; Ber. XVIII. R. 50 l.) tanulmánya a szerves savak felbomlásáról a fény behatásánál. Az Oxálsav, Almasav, Czitromsav és Borkósav a levegő élenyével a napfényen lassanként változást szenved. Lghamarább az Oxálsav bomlik fel közülök. Mindnégynek Szénsav képezi bomlási terményét. Közönyös sóik a napfényen alkalikus hatást nyernek, tehát szintén változást szenvednek. Csekély mennyiségű Vaschlorid vagy Vasoxydhydrát nagyon gyorsítja e savak oxydatioját.

Az aromás vegyületek közül a Nitrobenzol alkoholos oldatáról észlelték Ciamician és Silber (Ber. XIX; 1899), hogy hosszabb ideig tartó megvilágításnál megbarnul és kis mennyiségű Aldehyd, meg Chinolin képződik belőle. Azt is tapasztalták, hogy a Chinon, hasonló körülmények között Hydrochinonná változik át.

Klinger napfényen történő reductiót a Benzil-nél észlelt (Ber. XIX. 1862). A Benzil felbomlásakor egy új, kristályos test képződik, melyet Benzinbenzoinnak nevezett el. Ugyanilyen bomlást észlelt a Phenanthrenchinon oldatánál is, mely Phenanthrenhydrochinonná reducáltatott a napfényen.

Érdekes vizsgálatokat tett J. Schramm a halogének behatásáról némi aromás vegyületekről, a napfény közvetítése mellett.

Igy azt találta, (Ber. XVIII; 350), hogy a Toluol Brómmal összehozva, a világosságon egyesül és az oldat barna-vörös színe rögtön eltűnik. Sötétben semminemű egyesülés sem észlelhető a két test között; a világosságon pedig annál gyorsabb a folyamat, minél erősebb a fény. A

reactionál Brómhydrogénsav és a Toluol Bróm-derivákelettjai keznek. Megvizsgálta a Brómnak Benzolra gyakorolt hatását is (Ber. XVIII; 606) és azt találta, hogy a Br még a napfényen is csak igen gyengén és lassan hat be a Benzolra. A Toluolra nézve kimutatja, hogy e reactionál Ortho- és parabromtoluol keletkeznek.

Ezekután (Ber. XVIII. 1272) az Aethylbenzol, Propylbenzol, Butylbenzol, a Paraxylol, Metaxylol és Orthoxylool viselkedését is tanulmányozta.

Mindezen vegyületekre már a sötétben is behat a Bróm és pedig ekkor mindig magába a gyűrűbe lép be. A világosságon vagy napfényen azonban sokkal gyorsabb a hatás és ilyenkor mindig az oldalláncz lesz brómozva. Később még több más szerves vegyülettel tett kísérleteket és e tételt minden es tben igazolva találta.

A Chlor egészen hasonlóan viselkedik az említett szerves vegyületek irányában (Monatshefte f. Chem. VIII; 101) A világosságon épen úgy mint a Bróm, a vegyület oldallánczába lép be, míg a sötétben magába a magba. Ugyanezt észlelte újabban Gauthier is az aromás Szénhydrogénekéről.

Legújában a fény spektruma egyes részeinek az említett vegyületekre gyakorolt hatását vizsgálták J. Schramm és J. Zakrewsky (Monatshefte VIII; 299). Kimutatják, hogy a halogenek behatása az aromás Szénhydrogenekre nem a kék vagy ibolyaszínű, hanem ellenkezőleg a sárga és zöld sugarak hatására legerősebb. Ez vagy a spektrum színeire felbontott napfényvel vagy egyszerűbb nem csak színes üveglemezekkel is, igen könnyen kimutatható.

RUZITSKA BÉLA.

VII.

Elektrochemiai tanulmányok.

Az elektromosságnak a vegyületekre gyakorolt hatását már régóta vizsgálat tárgyává tették. A jelen száz elején Berzelius a vegyi és az elektromos tünemények közti hasonlóság alapján, egy elektrochemiai elméletet állított fel, a vegyi tünemények megmagyarázására. A chemiában már régóta szükségét érzik oly biztos iránymutatónak és mértéknek, mely minden esetben útastítást adjon arról, hogy miképen, mely irányban és milyen erélylyel fog végbe menni két vagy több test között az egyesülés. Berzelius elektrochemiai elméletével e szükségnek gondolt megfelelni, azonban elmélete csakis qualitativ irányban ölelte fel az erély viszonyokat a vegyi tüneményeknél, a quantitativ viszonyok megítéléséről szó alig lehetett, s miután kiderült, hogy az egyesüléseket előidézö vegyi erély, nem azonos az elektromos erövel, az elektrochemiai elmélet általánosságában gyökeresen meg is ingattatott. Mindazonáltal az elektrochemiai téren tett más irányú későbbi vizsgálatok nem egy új, fontos igazsággal gazdagították az elméleti vegytant és az elektromosság hatásaiból a vegyi testekre, nevezetes következtetéseket vonhattak le a chemiai eröre, a vegyrokonságra nézve. A legújabb időben több, nagyobb horderövel bíró tanulmányokkal találkozunk. Ezek közül ismertetni fogom a következőkben a vegyületek elektromos vezetöképességére vonatkozó legújabb vizsgálato-

kat és azon következtetéseket, a melyek ez alapon a vegyrokonságra nézve tétettek.

Az Elektrolytek elektromos vezetőképességével már régebb idő óta foglalkozik Svante Arrhenius. (Beiblätter d. Physik. u. Chemie IX. 437. l.) Eredményeit a következőkben foglalja össze:

1. Valamely sóoldat vezetőképessége mindig arányos a feloldott só mennyiségével.

2. Két együttesen feloldott só közt a vezetőképesség arányában oszlik meg az áram.

3. Valamely oldat vezetőképessége egyenlő az oldószer és a só együttes vezetőképességével.

Arrhenius szerint valamely oldat ellenállása annál nagyobb, minél nagyobb a benső surlódás, minél összetettebbek az Ionok és minél nagyobb az oldószer molecula súlya.

Nagyon híg sóoldatok elektromos vezetőképességére nézve E. Bouty tett vizsgálásokat. (Beiblätt. d. Physik u. Chem. X. 174 l.) Kísérleteiből kiténik az, hogy a tömecs-súly arányaiban feloldott közönyös sók igen hígított (egész $\frac{1}{4000}$ -ig) oldatainak molecula-vezetőképessége minden esetben egyenlő. Ellenben a savak, az aljak hidratjai és a savanyúsók viselkedése egészen más.

Szerinte igen sok só nagy hígításnál felbomlik és ennél fogva az eredetitől eltérő vezetőképességet mutat. A savak és aljak közül pedig azok nem vezetnek, melyek vízzel nem vegyülnek.

Ezután a hő befolyását tanulmányozta és azt találta, hogy a vezetőképesség a hőemelkedéssel egyenlő arányban növekedik és a következő képlet által van kifejezve:

$$c_t = c (1 + \alpha t) \text{ melyben } c = \text{vezetőképesség.}$$

A képletben levő α kísérleti úton meghatározva = 0.0333.

A közönyös sók keverékének elektromos vezetőképességét is megvizsgálta. (Compt. rend. 103. 39. Beiblätter 1886). Azt találta, hogy oly oldatok vezetőképessége, melyekben több közönyös só van feloldva, közel egyenlő ezen sók vezetőképességének összegével. Természetesen vegyi hatásnak ilyen sók között nem szabad végbe mennie, mert ez megváltoztatná a vezetőképességet. KNO_3 , Pb_2NO_3 , Zn SO_4 és Cu SO_4 -zel tette kísérleteit. A tömecs-súly arányában oldotta f-l ezeket vízben. Töményebb oldatokban könnyen kettős sók képződnek; míg híg oldatokban átalakulás — cserebomlás — megy végbe az egyes sók között. Ezen átalakulás nagysága a vezetőképességből könnyen meghatározható.

Renard (Compt. rend. 101. 747 l.) igen híg sóoldatokat elektrolysisnek vetett alá és a kiválótt fém súlyát megmérte. Ilyenmű kísérletekből azt találta, hogy a kiváló fém mennyisége arányos az oldat töménységével és a só molecula súlyával. Ezek szerint aequivalens mennyiségű sókat tartalmazó oldatoknak egyenlő vezetőképességgel kell bírni. Ilykép tehát indirect úton igazolják ezen kísérletek Bouty levezetéseit.

Vincenti a Bouty-éitől kevésé eltérő eredményeket nyert. (Beibl. 1885. 132 l.) Szerinte nagyon híg sóoldatoknak vezetőképessége lassab-

ban nő, mint a concentratio. Továbbá pedig a különböző sók oldatainak molecula-vezetőképessége a hígítással nem egyenlőn emelkedik. Szerinte a hőmérsék befolyása minden igen híg sóoldatra majdnem egyenlő. Azonban Bouty képlete nem bír teljes érvényvel.

F. Kohlrausch a sók egész hosszú sorának elektromos vezetőképességét vizsgálta meg (Ann. Phys. u. Chem. N. F. XXVI. 161 l.), rendkívül hígított oldatokban. Ezekon kívül egynehány sav és aljnak vezetőképességét is. Az Elektrolyt aequivalens mennyiségének vezetőképességét specificus molecula-vezetőképességnek nevezi. A közönyös sók ezen specificus molecula vezetőképessége igen nagy hígításnál egy határérték felé közeledik, mely minden esetben egyenlő „nagy-ság-rendű“, de nem egyenlő nagy.

Az oldat hígításával eleinte lassan változik a vezetőképesség; további hígításnál gyorsabban. A sók egyes alkotó részei különbözőképen vezetnek. A megvizsgáltak következőképen rendezhetők: Positívek közül legjobban vezetnek: a K_2NH_4 azután a $Ba; Ag; Na; Cu; Mg; Zn; Li$. A negatívok közül: $SO_4; J; Cl; NO_3; ClO_3; C_2H_3O_2$.

Növekedő concentratioval kivétel nélkül apad a specificus vezetőképesség, azonban a különböző sóknál nem egyenlően. A savak és aljak oldatának vezetőképessége lényegesen eltér a közönyös sókétól. Hígításnál előbb kis értékkel kezdődik, azután növekedik, maximumát eléri és még további hígításnál megint apad. A koncentrált oldatban rosszul vezető Ecetsav és Ammoniak növekedő hígítással mind jobban vezet és végre a többi jó vezetővel egyenlő értékeket ér el.

A víznek valószínűleg nagy befolyása van ezen kísérleteknél, mert a legcsekélyebb tiszta alanság is felette nagy hibákat okozhat.

Végül még a hőmérsék befolyását tanulmányozta és azt találta, hogy ez körülbelül valamennyi hígított oldat vezetőképességére közel egyenlő hatást gyakorol.

E. Klein egyes sók és sókeverékek elektromos vezetőképességét vizsgálta meg, közepes concentratióval. A Vas, Nickel, Mangán sói majdnem egyenlő, meglehetősen kis vezetőképességgel bírnak és e tekintetben hasonlítanak a rokon $Mg; Cu$ és Zn sókhoz.

Sókeverékek közül a $NaCl$ és Na_2SO_4 vagy K_2SO_4 -mal tett kísérletekből az tűnt ki, hogy a vezetőképesség csak kevésbé tér el a két só vezetőképességének középértékétől. Ha a két só csere útján átalakulást szenved, akkor ez észrevehető a vezetőképességen is. Oly sókeverékek, melyek kettős sókat képezhetnek, mindig kisebb vezetőképességgel bírnak, mint a keverékek vezetőképességének közepes.

Növekedő töménységgel mind jobban csökken a vezetőképesség értéke: ez onnan van, hogy nagyobb töménységű oldatokban mind több kettős só képződhetik.

Később Svante Arrhenius vizes savoldatok keverékének elektromos vezetőképességét vizsgálta meg. (Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXX. 51 l.) Két sav hígított vízbeli oldatának vezetőképességbeli változásait annak tulajdonítja, hogy az oldó anyag nem hat egyenlőképen mind a két savra. Így pl. a vizes oldatban az egyik sav több vízzel van elegyedve, mint a másik. Tetszés szerinti töménységű oldatok keverésénél, az egyik sav a másiktól vizet von el. Azon savoldatokat, melyek épen

úgy vannak összetéve, hogy kölcsönösen nem vonnak el vizet egymástól: egyenlő vízmennyiséget tartalmazó (Is o h y d r i c u s) oldatoknak nevezi.

Ily oldatok keverésénél nem változik meg a vezetőképesség és a különböző is o h y d r i c u s-sav oldatoknak igen közel egyenlő vezetőképességük is van.

Más értekezésében Arrhenius kísérletileg kimutatja azt, hogy akár vezető, akár nem vezető testek, a víznek b-első surlódását növelik, még akkor is, ha saját b-első surlódásuk kisebb, mint a vízé. Elektrolysis útján vezető sók pedig gyakran csökkentik a víz b-első surlódását.

Szilárd testek vezető képességét F e r d. B r a u n vizsgálta meg (Ann. Phys. u. Chem. XXXI. 855. l.) A szabályos rendszerben kristályodó kő-sóra nézve azt találta, hogy ez a különböző irányokban különbözőkép vezet. A kocka lapok irányával függőlegesen legnagyobb a vezetőképesség. Legkisebb az oktaeder lapokra függőleges irányban.

L. G r ä t z (Ann. d. Phys. u. Chem. XXIX. 314. l.) szerint a szilárd sók (AgCl , PbCl_2 , NaNO_3 stb.) vezetőképessége tetemesen növelhető, ha nagy nyomásnak tétetnek ki. Szerinte a nyomás épén úgy bat, mint a hő.

H. E. A r m s t r o n g, az elektromos vezetőképességből a vegyületek molecula-összetételére nézve von le következtetéseket. (Proc. Roy. Soc. Beiblatt 1886. 506. l.) A vezetőképesség szerint különböző csoportokra osztja a testeket; u. m. 1) fémekre, 2) egyszerű elektrolytekre, mint az AgCl , 3) Pseudodielektrolytekre, mint Víz, Sósav stb. 4) Dielektrolytekre.

Egyszerű elektrolyteknek a sókat nevezi. Ezeknek felbonthatósága az összetevő elemektől és a vegyület tömecszerkezetétől függ. Szerinte a fémvegyületek csak akkor Elektrolytek, ha egynél több fém atom van tömecsükben. Az Elektrolytekben, miután fémvegyületek, fémes vezetést vesz fel.

A híg oldatok molecula vezetőképességéből a HCl , HBr és HJ -ra vonatkozólag azon következtetést vonja le, hogy e testek egyszerű tömecskekkel bírnak, míg a HF moleculjai valószínűleg összetettek. A különböző Phosphorsavaknak is összetett tömecsei vannak. A kénessav-gyök oldatokban valószínűleg többszörös tömecset képez. A sók oldataiban, különösen ha töményebbek, könnyen összetett moleculék képződnek.

A szén-vegyületek elektromos vezetőképességének meghatározására újabban A. B a r t o l i tett legtöbb vizsgálatot. Így számos Amid- és Nitroderivatot vont vizsgálatai körébe, (Acc. d. Lincei, Berichte XVIII. R. 691. l.) és azt találta, hogy mindezek vezetnek, vagy legalább a vezetés világos jelét mutatják. Az Amidok, Anilidek és a savgyökökben helyettesített Amidok, (mint a Formamid, Acetamid, Propionamid, Formanilid, Acetanilid stb.) meglehetősen jól vezetnek. A megfelelő aromaticus vegyületek szintén így viselkednek. Jó vezetőknek bizonyultak a Pyridin és derivátjai; a Picolin Lutidin, Collidin. A Nitrovegyületek valamennyien vezetnek és a nitro csoportnak valamely vegyületbe történő belépése vagy előidézi vagy nagyobbítja a vezetőképességet.

Továbbá még azt is észlelte, hogy a hőmérsék emelkedése növeli a vezetőképességet, míg a hő leszállásával az is apad. Némely vegyületek a fagypon közelében egészen elvesztik a vezetőképességet, míg mások

(pl. Benzamid, Phenol, Paratoluidin) azt még sokáig megtartják és csak jóval a megszilárdulási ponton alól veszítik el.

Szerves testek keverékei azt a sajátságot mutatják, hogy a megszilárdulás után hirtelen növekedő vezetőképességet vesznek föl. Ezek után számos gyantának (u. m. Ambra, Guayakgyanta, Asphalt, Colophonium, Benzoëgyanta, Perubalzsam) vezetőképességét határozta meg. Szilárd állapotban valamennyi nem vezet és jó izolálók. Meglágyított, vagy megolvasztott állapotban mindannyian vezetnek. A savakat vagy Oxygent tartalmazó gyanták jobban vezetnek, mint a szén-hidrogénekből és Oxygénben szegény vegyületekből összetettek. Később kimutatja Bartoli (Ber. XX. R. 160.), hogy míg a legtöbb szerves vegyület a hőmérsék emelkedésével vezetőképességbeli növekedést mutat, addig a Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- és Allylalkoholok vezetőképessége vagy csökken vagy legalább változatlan marad. A szerves vegyületek tehát nem követik a sóoldatokra felállított törvényeket.

Az Aethylalkohol és a Benzol igen rosszul vezetik az elektromosságot; ellenben a Methylalkohol már jobban vezet. Kritikus pontjukig felhevítve mindhárom teljesen elveszti vezetőképességét.

További vizsgálatok alapján azon eredményhez jut Bartoli, (Acc. d. Lincei; Ber. XX. R. 161. l.), hogy a szerves vegyületek Cl, Br. és J derivátjai, továbbá az alkoholok Rhodánvegyei: $N\equiv C-S-X$; a mustárolajok: $C=S=N-X$ és a Nitrilek $X.C\equiv N$ jól vezetik az elektromosságot. Az alkylek sulfidjai: X_2S ellenben igen gyenge vezetők.

Vége azt következteti, hogy a szerves vegyületek elektromos vezetőképessége, és a chemiai összetétel, meg a tömeccszerkezet között szoros viszonynak kell lennie.

Az Elektrochemia és az elméleti vegytan terén a fellemlített búvárok mellett különösen W. Ostwald tűnik ki, a testek elektromos vezetőképességéből kifolyólag, a vegyrokonságra vonatkozó nevezetes vizsgálatai által. (Journ-f. prakt. Chem. XXX. 93. l.) Ostwald régóta foglalkozik a chemiai dynamikával, s többek közt a savak vegyülési gyorsaságának megállapítására nézve tett beható tanulmányokat. Ezen tanulmányok elvezették az elektrochemia terére is és combinált búvárlátainak eredménye a következő törvény fölismerése:

A savak vegyülési gyorsasága és elektromos vezetőképessége egymással arányos.

Ostwald meghatározásait a Wheatstone-Kirchhoff-féle elrendezés szerint a Kohlrausch methodusa szerint végezte, a galvanometer helyett t. i. telephont használt (Journ-f. prakt. Chem. XXX. 225 l.) A megmérendő folyadék elfogadására szolgáló ellentámasz edény az Arrhenius berendezése szerint volt felszerelve. Ebben az óldatok hőmérsékét mindig $+25^{\circ}$ -on tartotta. Ilyen berendezésnél igen sok különböző sav elektromos vezetőképességét meghatározta. Az eredményeket nem a szokásos módon fejezte ki, hanem a normál Sósav (36.46 grm. HCl. 1 literben.) vezetőképességét 100 nak véve fel, ehhez vonatkoztatta az eredményeket. A 33 megvizsgált sav közül a következőkben egy néhány fontosabbnak értékét találjuk:

Hígítás.

	1 liter.	10 l.	100 l.	1000 l.
Sósav: HCl	100.0	118.0	123.8	112.2
Bromhydrogén sav: HBr	101.4	119.8	125.9	112.5
Légenysav: HNO ₃	99.4	116.7	122.5	107.4
Hangyasav: HOCOH	1.718	5.31	15.75	42.7
Eczetsav: HOCO.CH ₃	0.436	1.557	4.96	14.48
Monochloreczetsav HOCO.CH ₂ Cl	5.06	15.26	38.9	78.2
Tejsav: HOCO.CHOH.CH ₃	1.085	4.25	13.07	35.4
Kénsav: (HO) ₂ SO ₂	65.0	77.2	102.7	113.4
Oxálsav: (HO) ₂ C ₂ O ₂	19.50	38.7	53.0	52.8
Phosphorsav: (HO) ₃ PO	7.16	15.39	28.40	31.4

E táblázatból látható, hogy a Sósavnak és a vele rokonsavaknak vezetőképessége kisebbmértvű felhígításnál csak keveset változik. Nagyobb hígításnál ellenben növekedik a vezetőképesség. Igen nagy hígításnál (1000-ig) ismét csökkenést mutat. Ez alól csak a kénsav képez kivételt, mely mindvégig vezetőképességében növekedést tüntet fel.

A gyenge savak vezetőképességében igen gyors emelkedés tapasztalható a felhígítással. Azt találta, hogy minél gyengébb az illető sav, annál gyorsabban is nő vezetőképessége, és pedig közelítőleg a víz mennyisége négyzetgyökével arányosan.

Az eredmények összehasonlításából az látható, hogy az egy-, két-, és három-vegyértékű savak vezetőképességének határértékei úgy viszonylanak egymáshoz, mint 1 : 1/2 : 1/3-hoz, vagyis egyenlőek lesznek a határértékek tehát a vezetőképesség, ha nem aequivalens, hanem moleculamennyiségeket hasonlítunk össze egymással. — Ezen törvény alól csakis a kénsav képez kivételt, mely eltérés okát még nem tudni.

Ostwald (Journ-f. prakt. Chem. XXXI. 433. l.), továbbá azt találta, hogy 2—3%-nál nem töményebb egy-vegyértékű Sav-óldatoknál, a hígítás befolyása a vezetőképességre egy és ugyanazon függvény által fejezhető ki, mely kísérletileg meghatározható, és segítségével minden hígítási fokra kiszámítható az elektromos vezetőképesség.

Töményebb savak viselkedését ez irányban még nem tanulmányozta.

Ostwald az eredményeket mindenütt a molecula-vezetőképességre vonatkoztatja, és egymással összehasonlítható számadatokhoz jut.

Szerinte a molecula-vezetőképesség nem egyéb, mint azon gyorsaság, melylyel az elektrolysisnél fellépő rész-moleculék az elektromosságot továbbvezetik. Ennek kifejezésére egy képletet is állít fel, melyben *k* a fajbéli vezetőképességet, *v* az óldat molecula térfogatát fejezi ki. E szerint az Ostwald-féle molecula vezetőképesség:

$$m = kv.$$

Ennek igazolására sok kísérletet tesz legelőbb a következő savakkal: HCl, HBr, HJ, HNO₃, HClO₃, HClO⁺-val. Mindezek molecula-vezetőképessége nagy hígításnál növekedik, míg állandó maximum értéket el nem ér. Ez az érték valamennyi savra nézve közel egyenlő, és egyenként a következőnek találtatott:

	Maximum
Sósav	89.6
Bromhydrogénsav	89.7
Jodhydrogénsav	89.7
Légensav	88.9
Chlorsav	88.7
Telchlorsav	89.9
Középérték =	89.4

A középértéktől való csekély eltérések a destillált víz tisztátalanságain alapszanak, melyek ilyen rendkívül hígított oldatoknál igen érezhető zavarokat okoznak.

Ezen eredményekből az összes savakra vonatkozó azon általános tételhez jut, hogy növekedő hígításnál a savak molekula vezető képessége folytonosan növekedik és assymtotice állandó határértékhez közeledik, mely határérték a sav természetétől független. Ezen határértéknek, az általa használt kifejezésben a 90-et találja.

Hogy ezen úgynevezett hígítási törvényét valamennyi savra kiterjessze, több mással is tett hasonló kísérleteket. Így több gyenge szerves savval. Ezek vezető képességi értékei a hígítással rohamosan emelkedtek és néha a kezdeti értéknek majdnem százszorosát is elérték.

Az egyvegyértékű savakra nézve azt találta, hogy azon hígítási fokok, melyeknél e savak ugyanazon molecula vezető képességgel bírnak, állandó viszonyban állanak egymással. Ezen alapvető tételből levezethető a felhígítás és a vezető képesség közt létező viszony.

A többvegyértékű savak másképp viselkednek, mint az egyvegyértékűek. Ezeknél előbb csak 1 Hidrogen lesz lehasítva a tömeceből és ez szolgál az elektromosság továbbvezetésére. (Két vegyértékűeknél: H/HR'' és háromvegyértékűeknél: H/H_3R''')

Nagy hígításnál, midőn a maximum érték közelítőleg el lett érve, a második és esetleg a harmadik H atom is részt kezd venni az elektromosság vezetésében (H_2/R'' és H_3/R''').

A 2-ik és 3-ik H atom működésbe jövése az erősebb, több vegyértékű savaknál, aránylag már hamar megkezdődik. Ellenben a gyenge többvegyértékű savaknál még nagy hígításnál is csak 1 H működik és így ezek az egyvegyértékű savakhoz nagyon hasonlítanak.

Ekből magyarázható még a Kénsav magatartása is. Ezen erős kétaljú savnak, már koncentráltabb oldatában is, mind a két H atom vezeti az áramot és ennél fogva majdnem kétszer akkora határértéket ér el, mint a többi gyenge kétaljú sav.

Ostwald később mintegy 120 savra kiterjesztette vizsgálatait (Journ. f. pr. Chem. XXXII. 300 l.). hogy a felállított törvényeket minél alaposabban bebizonyítsa.

A halogensavakat az elektromos vezető képességéből ítélve a leg-erősebb savaknak tartja. Eszerint a HCl, HBr és HI igen közel állanak egymáshoz. Mintegy 12-szer gyengébb a FIH-sav.

A Cyanhydrogénsav igen gyengének bizonyult be, úgy, hogy szerinte nem is érdemli meg a sav elnevezést. Ellenben a rhodansav (HSCN) igen nagy vezető képességet mutatott. A H_2S et nagyon gyenge savnak találta.

A Ferrocyanhydrogensav nem egy vegyértékű sav gyanánt viselkedett, különben meglehetősen erősnek mutatkozott. A Silicofluorhydrogensav H_2SiF_6 fokozatos bomlás következtében nem adott állandó értékeket.

Ezekon kívül még számos Oxysav, telített Monocarbonsav, helyettesített Zsirsav, aromaticus sav, telítetlen Alkohol és Amidosav elektromos vezetőképességét is megvizsgálta. Ilyen és hasonló meghatározások által a savak relatív erősségének számértékeit meg lehet állapítani és még e vegyületek összetételére, constitutiójára nézve is fontos következtetéseket vonni.

Az aljak vegyrokonsági nagyságáról keveset tudunk. Csak legújabbban állított fel Reicher, az aljak elszappanosítási gyorsaságából, azok vegyrokonságára levezetett számértékeket.

(Folytatjuk.)

Közegészségügyi vegytan.

IV. Tej.

Zsirtartalom meghatározása.

A tejnek közegészségügyi szempontból való megítélésére elégséges, ha annak fajsúlyát, zsír- és szárazanyag tartalmát meghatározzuk. A többi meghatározások, így a Casein-, hamu-, cukor-nak a meghatározása, inkább csak physiologiai jelentőséggel bírnak. A fentebbi három elemzés közül a zsirtartalom meghatározása mindaddig, míg az extraháló apparatusok alkalmazásban nem voltak, egyike volt a legkellemetlenebb és legpontatlanabb elemzési eljárásoknak. Az utóbbi években több extraháló készülék lett ismeretessé, így, hogy csak neveket említsek, a Drechsel, Gerber, Medicus, Schultze, Tollens, Soxhlet-től származó készülékek. Mindezen készülékek azonban teljesen háttérbe szorították Soxhlet-nak egy egészen új zsír meghatározási módszere által, melynek pontos eredményekre vezető voltát a legutóbbi szakirodalom oly sok oldalról bebizonyította, hogy bátran kimondhatjuk, hogy a Soxhlet-féle eljárást a tej zsirtartalmának meghatározására normal eljárásnak kell tekintenünk, mi alatt különösen az értendő, hogy egyáltalán fölösleges az új eljárást a régiekkel ellenőriznünk, hanem ellenkezőleg minden új vagy régi eljárásnak a Soxhlet-féle kell képezze criteriumát. Soxhlet módszere a következő tényeken alapszik, Ha tejet Kálihydrattal és Aetherrel kirázzunk, a zsír teljesen feloldódik az Aetherben, és rövid idő múlva a tiszta, átlátszó, aetheres zsíróldat a felszínre kerül. Ez alkalommal egy kis mennyiség az Aetherből az alant levő folyadékban marad, a nélkül azonban, hogy zsírt oldva tartalmazna. Az oldatban maradt Aether mennyisége bizonyos szabályok megtartása mellett állandó. Az Aether többi része a tej zsírjával oldatot képez, mely annál koncentráltabb, minél több zsír volt a tejben. Ez aetheres oldat sűrűsége, illetőleg zsirtartalma a fajsúly meghatározása által eruálható és pedig éppen akkora pontossággal, mint a mekkorával meg lehet határozni a szesz alkoholtartalmát, mert az Aether és zsír fajsúlya között levő különbség éppen oly nagy, mint a víz és Alkohol között.

Az eljárás keresztútvitelére a következő dolgok szükségesek: 1. Kalihydrát, melynek fajsúlya 1.26—1.27. Ily fajsúlyú oldatot nyerünk, ha 400 gr. Kalihydrátot $\frac{1}{2}$ Liter vízben oldunk és lehülés után egy literre föltöltjük, vagy ha 870. kc. vízben 400 gr. Kalihydrátot oldunk föl. 2. Víztartalmú Aether: Aethert $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$. térfogatú vízzel szabadhőmérséknél többször kirázunk és azután az Aethert a vízről leöntjük, vagy leszivornyázzuk. 3. Közöséges Aether. 4. Egy legalább is 4 literes vízzel telt edény, melynek tartalma 17—18C°-on tartandó. 5. Végül a meghatározásra szolgáló készülék, mely abban az alakjában, melyben Greiner müncheni mechanicustól megszerezhető, a következő alkatrészekből áll: Egy vasállvány, melyen egy 200, egy 60 és egy 10 cc-es pipettán kívül a fajsúlymérésre használandó készülék van elhelyezve. E készülék egy kisebb Liebig-féle hűtőhöz hasonlít és ettől csak abban különbözik, hogy a belső, 12—15 mm. széles cső alsó végén befelé három kis kicsucorodással van ellátva, melyeknek hivatásuk az, hogy a csőbe szolgáló kis areometereket a fenékre való esésükben föltartsák és ezáltal elejét vegyék annak, hogy használatkor az areometerek a cső aljára esve szét ne zúzódjanak. A készülékkel jár továbbá egy néhány 300 cc-res elnyúlt alakú kirázó üveg, egy kis gumi ballonból készült fúvó-készülék, mely egy a kirázó üvegekre alkalmas dugóba helyezett üvegsővel van összekötve. Az említett dugó két fúrású és a másik fúrásában egy másik cső van elhelyezve, melynek egyik vége használatkor az aetheres oldatba sülyesztendő és a másik pedig a fajsúlymérésnél használandó, hűtővel ellátott cső alsó végével hozandó összeköttetésbe. Végül a készülék legfontosabb részét két kis areometer képezi. Az areometerek közül az egyiknek szárá 66—43 fokig van beosztva, mi 17 $\frac{1}{2}$ C°-nál 0.766—0.743 fajsúlynak felel meg. Az egész fokok finomabb vonással 0.5 fokokra vannak osztva. Az areometer úszótestére egy $\frac{1}{5}$ °-ra osztott Celsius hőmérő van alkalmazva, melyen meg az $\frac{1}{10}$ °-k is leolvashatók. A másik areometer az előbbitől csak abban különbözik, hogy ez utóbbinak beosztása 44—22 fokig terjed, mi 0.743—0.721 fajsúlynak felel meg.

Az elemzési eljárás a következő: A jól összekevert és 17—18C° ra lehűtött, illetőleg fölmélegített tejből az egyik pipetta segítségével lemárunk 200 cc-t és erre 10. cc. Kalihydrátot az egyik kirázó üvegbe, s miután az üveg tartalmát jól összeráztuk. 60 cc. vizes Aethert adunk hozzá. Az Aethernek a leméréskor 16.5—18.5C°-únak kell lennie. (17 $\frac{1}{2}$ C° normal.) Erre az üveget egy dugóval lezárjuk, s miután tartalmát egy fél perczig erősen összeráztuk, egy 17—18C° ú vízzel telt edénybe állítjuk és egy negyedóráig minden fél perczben háromszor-négyszer függőleges irányban könnyedén felrázzuk. A további negyedórai állás után az üveg felső, szűkebb részében átlátszó réteg gyűl össze. E rétegnek megjelenését gyorsítani lehet az által, ha az üvegnek a negyed óra vége felé csendes forgó mozgást kölcsönözünk. Az elemzés eredményére nézve teljesen mindegy, hogy az összes aetheres oldat a fölszínre kerül-e, vagy annak csak egy része. A fődolog az, hogy a mennyi összegyűlt, az elégséges legyen arra, hogy az areometert úszásba hozza. Az oldatnak teljesen tisztának kell lennie. Nagyon zsíros tejnél a réteg elválása tovább tart, mint egy negyed óra. Ily esetekben tanácsos az üveget vízszintes fekvésben elhelyezni a vizes edényben. Ezáltal jelentékenyen megrovidíti az ember a fölszálló cseppek útját. Ha eléggé vastag

réteg vált ki, kinyitjuk az üveget és gyorsan a gummi fúvó-készülékkel és az üveg csővel ellátott két fúrású dugót tesszük reá. A két fúrású dugóban levő egyik, a gummi ballonnal összeköttetésben levő cső végének nem szabad az aetheres rétegbe érnie, a másiknak egyik végét azonban az aetheres óldatba süllyesztjük, — a másik végét pedig gummicső segélyével a fajsúlymérésre szánt cső alsó végével hozzuk összeköttetésbe. Mindenek előtt azonban a hűtővel ellátott csövet 17—18C^o-ú vízzel vesszük körül és az egyik areometert előre e csőbe helyezzük. Ezek megtörténte után a gummi-ballon segélyével lassan levegőt nyomunk az üvegbe, minek következtében az aetheres óldat egy része a mérő csőbe emelkedik. Ha e mennyiség elégséges arra, hogy az areometert úszásba hozza, szorító segélyével a folyadéknek az üvegbe való visszaömlését meggátoljuk. A mérő cső felső részét dugóval elzárjuk és egy-két percnyi állás után, mialatt a hőmérsék kiegyenlítődik, az areometer állását leolvassuk, természetesen ügyelve arra, hogy az areometer a folyadékban szabadon ússzék, a cső falát ne érintse. Egyidejűleg leolvassuk a hőmérséketet is. Ha a hőmérsék 17.5, akkor correctiora nincs szükség. Más esetben azonban minden hőfok helyett, mely 17.5C^o-on felül van egy fokkal többet számítunk az areometer fokaihoz és minden hőfok helyett, mely 17.5C^o-on alól van, egy fokot levonunk az areometer fokainak számaiból. Az így corrigált fajsúlyból az alábbi táblázat segélyével a tej zsírtartalma meghatározható.

Egy ily vizsgálat befejezése után a készülék a következő móddal készitendő elő egy másik vizsgálat megtételére. Az aetheres óldatot visszaeresszük a kirázó üvegbe, az areometeres csőbe közönséges Aethert öntünk és rövid idő múlva ezt is lefolyasztjuk, végül pedig a mérőcsövet a fúvókészülékkel összekötjük és erős légáramot hajtva rajta keresztül, kiszárítjuk.

Lefölözött, sovány tejeknek a vizsgálatánál az aetheres-óldat kiválása nagyon nehezen megy végbe; e bajon segíteni lehet azonban az által, hogy ha a tejhez egy kevés szappan-óldatot adunk. E szappan-óldat a következőleg készitendő: 15 grammot közönséges Stearin-gyertyából 25 cc. Alkoholal és 10 cc. 1.27 fajsúlyú Kalihydrattal egy néhány perczig vízfürdön fölmelegítünk, s miután az egész tiszta óldattá alakult át, föltöltjük 100 cc.-re. Ez óldatból hosszabb állás után szappan válik ki, ez azonban 30C^o-ra melegítve újra óldatba megy, s 2—3 óráig közönséges hőmérséknel óldatban is marad. Ebből az óldatból 0.4—0.5 cc t. (20—25 cseppet.) kell a 200 cc. tejhez adnunk, továbbiakban az eljárás ugyanaz marad.

Az egész vizsgálat, eltekintve a tejnek Aetherrel való kirázásától alig veszen 5 perczet igénybe és kiválóan pontos eredményeket szolgáltat. Ily elemzések a vegytani intézetben is hajtattak végre és ugyanazon próbánál alig mutattak föl valami különbséget a százalék második tizedesében. Bivalytej azonban ez eljárás szerint csak abban az esetben vizsgálható meg, ha kellőleg fölhighítjuk, különben az aetheres réteg még több napi állás után sem válik ki.

Dr. Gáspár János egy esetben 25 cc. bival-tejet, egy másik esetben pedig ugyanezen tejből 50 cc-t highított föl 200 cc.-ra. Az első esetben a zsírtartalom 9.20%, a másodikban pedig 9.08%-nak találtatott. Egy kisebb zsírtartalommal bíró piaci bival-tejből 100 cc. 200 cc-re fölhighítva 7.74% zsírtartalmat mutatott. Ugyanezen tejből 75 cc. 200 cc-re fölhighítva 7.73%-t

adott. Bepárlás és későbbi extractio által az elemzés 7.581%-ra vezetett. A Soxhlet-féle eljárással nagy valószínűséggel mindenik régebbi eljárással szemben nagyobb értéket fogunk találni, mi nagyon természetes is, mert egyáltalán nem képzelhető olyan alkalmas extrahálási módszer, mely a feloldásra annyira kedvező alakban hozza össze a zsírt az Aetherrel, mint ez a Soxhlet-féle eljárásnál történik, hol úgyszólván az Aether a tej mindenik zsírtestecét külön-külön támadhatja meg.

I. Táblázat.

Teljes, vagy gyengén lefőzött tej zsírtartalmának a meghatározására.

(17.5 C°)

Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %
43	2.07	46	2.40	49	2.76	52	3.12	55	3.49	58	3.90	61	4.32	64	4.79
43.1	2.08	46.1	2.42	49.1	2.77	52.1	3.14	55.1	3.51	58.1	3.91	61.1	4.33	64.1	4.80
43.2	2.09	46.2	2.43	49.2	2.78	52.2	3.15	55.2	3.52	58.2	3.92	61.2	4.35	64.2	4.82
43.3	2.10	46.3	2.44	49.3	2.79	52.3	3.16	55.3	3.53	58.3	3.93	61.3	4.36	64.3	4.84
43.4	2.11	46.4	2.45	49.4	2.80	52.4	3.17	55.4	3.55	58.4	3.95	61.4	4.37	64.4	4.85
43.5	2.12	46.5	2.46	49.5	2.81	52.5	3.18	55.5	3.56	58.5	3.96	61.5	4.39	64.5	4.87
43.6	2.13	46.6	2.47	49.6	2.83	52.6	3.20	55.6	3.57	58.6	3.98	61.6	4.40	64.6	4.88
43.7	2.14	46.7	2.49	49.7	2.84	52.7	3.21	55.7	3.59	58.7	3.99	61.7	4.42	64.7	4.90
43.8	2.16	46.8	2.50	49.8	2.86	52.8	3.22	55.8	3.60	58.8	4.01	61.8	4.44	64.8	4.92
43.9	2.17	46.9	2.51	49.9	2.87	52.9	3.23	55.9	3.61	58.9	4.02	61.9	4.46	64.9	4.93
44	2.18	47	2.52	50	2.88	53	3.25	56	3.63	59	4.03	62	4.47	65	4.95
44.1	2.19	47.1	2.54	50.1	2.90	53.1	3.26	56.1	3.64	59.1	4.04	62.1	4.48	65.1	4.97
44.2	2.20	47.2	2.55	50.2	2.91	53.2	3.27	56.2	3.65	59.2	4.06	62.2	4.50	65.2	4.98
44.3	2.22	47.3	2.56	50.3	2.92	53.3	3.28	56.3	3.67	59.3	4.07	62.3	4.52	65.3	5.00
44.4	2.23	47.4	2.57	50.4	2.93	53.4	3.29	56.4	3.68	59.4	4.09	62.4	4.53	65.4	5.02
44.5	2.24	47.5	2.58	50.5	2.94	53.5	3.30	56.5	3.69	59.5	4.11	62.5	4.55	65.5	5.04
44.6	2.25	47.6	2.60	50.6	2.96	53.6	3.31	56.6	3.71	59.6	4.12	62.6	4.56	65.6	5.05
44.7	2.26	47.7	2.61	50.7	2.97	53.7	3.33	56.7	3.72	59.7	4.14	62.7	4.58	65.7	5.07
44.8	2.27	47.8	2.62	50.8	2.98	53.8	3.34	56.8	3.73	59.8	4.15	62.8	4.59	65.8	5.09
44.9	2.28	47.9	2.63	50.9	2.99	53.9	3.35	56.9	3.74	59.9	4.16	62.9	4.61	65.9	5.11
45	2.30	48	2.64	51	3.00	54	3.37	57	3.75	60	4.18	63	4.63	66	5.12
45.1	2.31	48.1	2.66	51.1	3.01	54.1	3.38	57.1	3.76	60.1	4.19	63.1	4.64		
45.2	2.32	48.2	2.67	51.2	3.03	54.2	3.39	57.2	3.78	60.2	4.20	63.2	4.66		
45.3	2.33	48.3	2.68	51.3	3.04	54.3	3.40	57.3	3.80	60.3	4.21	63.3	4.67		
45.4	2.34	48.4	2.70	51.4	3.05	54.4	3.41	57.4	3.81	60.4	4.23	63.4	4.69		
45.5	2.35	48.5	2.71	51.5	3.06	54.5	3.43	57.5	3.82	60.5	4.24	63.5	4.70		
45.6	2.36	48.6	2.72	51.6	3.08	54.6	3.45	57.6	3.84	60.6	4.26	63.6	4.71		
45.7	2.37	48.7	2.73	51.7	3.09	54.7	3.46	57.7	3.85	60.7	4.27	63.7	4.73		
45.8	2.38	48.8	2.74	51.8	3.10	54.8	3.47	57.8	3.87	60.8	4.29	63.8	4.75		
45.9	2.39	48.9	2.75	51.9	3.11	54.9	3.48	57.9	3.88	60.9	4.30	63.9	4.77		

II. Táblázat.

Lefölözött, vagy jöhllyigitott tej zsírtartalmának a meghatározására.

(17.5 C°)

Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %	Fajsúly	Zsír %
21.1	0.00	24	0.28	26.9	0.54	29.7	0.80	32.5	1.05	35.3	1.31	38	1.57	40.9	1.86
21.2	0.01	24.1	0.29			29.8	0.81	32.6	1.06	35.4	1.32	38.1	1.58		
21.3	0.02	24.2	0.30	27	0.55	29.9	0.82	32.7	1.07	35.5	1.33	38.2	1.59	41	1.87
21.4	0.03	24.3	0.30	27.1	0.56			32.8	1.08	35.6	1.33	38.3	1.60	41.1	1.88
21.5	0.04	24.4	0.31	27.2	0.57	30	0.83	32.9	1.09	35.7	1.34	38.4	1.61	41.2	1.89
21.6	0.05	24.5	0.32	27.3	0.58	30.1	0.84			35.8	1.35	38.5	1.62	41.3	1.90
21.7	0.06	24.6	0.33	27.4	0.59	30.2	0.85	33	1.10	35.9	1.36	38.6	1.63	41.4	1.91
21.8	0.07	24.7	0.34	27.5	0.60	30.3	0.86	33.1	1.11			38.7	1.64	41.5	1.92
21.9	0.08	24.8	0.35	27.6	0.60	30.4	0.87	33.2	1.12	36	1.37	38.8	1.65	41.6	1.94
		24.9	0.36	27.7	0.61	30.5	0.88	33.3	1.13	36.1	1.38	38.9	1.66	41.7	1.95
22	0.09			27.8	0.62	30.6	0.88	33.4	1.14	36.2	1.39			41.8	1.96
22.1	0.10	25	0.37	27.9	0.63	30.7	0.89	33.5	1.15	36.3	1.40	39	1.67	41.9	1.97
22.2	0.11	25.1	0.38			30.8	0.90	33.6	1.15	36.4	1.41	39.1	1.68		
22.3	0.12	25.2	0.39	28	0.64	30.9	0.91	33.7	1.16	36.5	1.42	39.2	1.69	42	1.97
22.4	0.13	25.3	0.40	28.1	0.65			33.8	1.17	36.6	1.43	39.3	1.70	42.1	1.98
22.5	0.14	25.4	0.40	28.2	0.66	31	0.92	33.9	1.18	36.7	1.44	39.4	1.71	42.2	1.99
22.6	0.15	25.5	0.41	28.3	0.67	31.1	0.93			36.8	1.45	39.5	1.72	42.3	2.00
22.7	0.16	25.6	0.42	28.4	0.68	31.2	0.94	34	1.19	36.9	1.46	39.6	1.73	42.4	2.01
22.8	0.17	25.7	0.43	28.5	0.69	31.3	0.95	34.1	1.20			39.7	1.74	42.5	2.02
22.9	0.18	25.8	0.44	28.6	0.70	31.4	0.95	34.2	1.21	37	1.47	39.8	1.75	42.6	2.03
		25.9	0.45	28.7	0.71	31.5	0.96	34.3	1.22	37.1	1.48	39.9	1.76	42.7	2.04
23	0.19			28.8	0.72	31.6	0.97	34.4	1.23	37.2	1.49			42.8	2.05
23.1	0.20	26	0.46	28.9	0.73	31.7	0.98	34.5	1.24	37.3	1.50	40	1.77	42.9	2.06
23.2	0.21	26.1	0.47			31.8	0.99	34.6	1.24	37.4	1.51	40.1	1.78		
23.3	0.22	26.2	0.48	29	0.74	31.9	1.00	34.7	1.25	37.5	1.52	40.2	1.79	43	2.07
23.4	0.23	26.3	0.49	29.1	0.75			34.8	1.26	37.6	1.53	40.3	1.80		
23.5	0.24	26.4	0.50	29.2	0.76	32	1.01	34.9	1.27	37.7	1.54	40.4	1.81		
23.6	0.25	26.5	0.50	29.3	0.77	32.1	1.02			37.8	1.55	40.5	1.82		
23.7	0.25	26.6	0.51	29.4	0.78	32.2	1.03	35	1.28	37.9	1.56	40.6	1.83		
23.8	0.26	26.7	0.52	29.5	0.79	32.3	1.04	35.1	1.29			40.7	1.84		
23.9	0.27	26.8	0.53	29.6	0.80	32.4	1.05	35.2	1.30			40.8	1.85		

Vegyipar.

A Bakui petroleum.

Engler. Über das Erdöl von Baku.

Kiakkótól délkeletre, a Kárpátok irányában s főleg ezen hatalmas hegyvonalon északi részén jelentékeny petroleum előfordulási helyek találhatók, melyek közül a jelesebb források: Kleczáni, Neu-Sandec mellett, Kryg Gorlice mellett, Bobrea Krosno mellett, Zagorecz Sanok mellett, Truskowice, Mrasnica és Schodnica Drohobycz mellett, Drzwinacz Solotowina mellett és Sloboda rungorska Kolomea mellett. Ezen olaj előfordulási vonal az egyenes iránytól kissé eltérve folytatódik Bukovinán, Erdély egy részén, Moldován és Oláhországon keresztül a Fekete-tengerig. Fellép a Krim-félszigeten Kertsch mellett s az egész Kaukázusban még 2750 méternyi magasságban is s látszólag határát az Apscheron félszigeten Bakuban éri el. De e határ csak látszólagos, mert a Kaspi-tengerből sok helyt buzog fel a petroleum, gáz és olaj s Tscheleken szigetén gazdag Naphta és földszurok helyek vannak, valamint a Balkanon igen jelentékeny Petroleum föltárásokat tettek. A leggazdagabb források azonban az Apscheron-félszigeten levők Baku mellett.

Ezen vonalokban a petroleum a tertiär formációkban jön elő, elentétben az észak-amerikaival, hol a Devoni és Siluri képletekben fordul elő. A Kaukázus környékén levő petroleummezők összes kiterjedése K. Manko becslései szerint 31,000—32,000 quadratkilométernyire tehető, melyből Apscheron félszigetére Baku mellett esik 3,000 qkm. s ebből használatban van vagy kimerítettetted összesen 12 qkm., a mi igen kis felület, úgy, hogy a kimerítlen nagy felületek az ottani ipart csak nem kiszámíthatatlan ideig biztosítják. Evvel szemben újabban azon okból, hogy Bakuban a Petroleum egyes üregekben elzárva jön elő, az itteni petroleumforrások életének sokan csak néhány évet jósolnak, de tekintve, hogy a mostani petroleumforrások aránylag csekély mélységben találhatók a földszín alatt s nagyobb mélységekben mindég még található petroleum — mint ez az észak-amerikai új forrásoknál is, melyeknek kimerültét már elmúlt időkre jósoltatták, igazolva lett, — talán korán lesz még a félelem.

Ezen tartományokban, de főleg Bakuban igen kiterjedt petroleum-industria van, mely jölehet a mostani fejlett technikájában egészen az újabb kor szüleménye, mégis azt historiatilag a legrégebb iparnak kell tartanunk, tán még régebb eredetűnek, mint Baku szent tüzének imadását. Krisztus előtt a 6-ik században Bakuban már dívott a tű-imadás, s nem valószínűtlen az sem, hogy Zoroaster ezen sajátóságos cultus meg alapítója, kinek hazája a Kaukázus északkeleti részében volt éppen ezen tartományokban a földből előtörő égő gázok és olajok által indított e cultus megállapítására. Historiatilag bizonyított tény, hogy jelen időszámításunk előtt zarándokok ezre költözött az Apscheroni templomokhoz hogy az ottani szent s örök tüzekeket ápolják s kialudni ne hagyják s itt nagyban üzetted a tűzimadás egész a 7 századig, a mikor Heraclius császár a templomokat leromboltatta. Erre kis szünet után újra felépítettek az oltárok s a tűzimadás újból virágzásnak indult, mígnem az arabok Persiát elfoglalták s a régi hithez hű maradt lakosokat Bakutól távoli tartományokba kivándorolni kényszerítették. Végkép kiirtani nem lehetted s még újabb időben is feltalálható volt s csak ezelőtt 5 évvel til-

totta be az orosz kormány a Surakhani templomban a cultus gyakorlását a mivel valószínűleg a szent tüzek örökre kioltattak. Utóbbi időben ugyanis a hívők cultusuknál divó fogások mutogatásával s koldulással az idegen utazóknak csak terhére voltak.

Egy ilyen templom most is látható Surakhaniban közvetlen a „Bakui Naphta-társaság“ petroleumtisztítója mellett, mely massiv quadraticus építmény, közepén nagy udvarral, — s építési stíljét tekintve, egy régi erőd benyomását teszi. A quadraticus udvar közepén áll egy aránylag kicsi, négy oldalán nyitott építmény, mely a templom oltárának felel meg. A földből előtörő gázok az oltáron, az oltár körül s a négyszögű építményen kéményszerű csövekbe vezetve meggyújtattak s a hívők az isteni tisztelet alatt magokat lángokkal lobogtatták körül.

A tartományokban, hol a földből gáz ömlik ki, sok helyen a Naphta szabadon jön a földszíne; felhasználásáról először Marco Polo tesz említést, ki a 13. században Ázsia belsejében utazván, meglátogatta Bakut is. Leírja miként szállítják a Naphtát tevéken a szomszédos tartományokba le egészen Bagdádig s primitív lámpákban, — milyenek e czélra Oroszország némely helyein ma is láthatók — világításra használják. Különösen érdekes egy természetes ugróforrásnak a leírása, mely Marco Polo szerint oly hatalmas mennyiségben löki a Naphtát, hogy a 24 óra alatt kiböbött mennyiségből 100 hajó megrakódhatott.

Apscheron félszigetén a Naphta-források majd Perzsia, majd Armenia, későbbben Oroszország birtokát képezték. 1801-ben Oroszország kezébe jutottak. A termelés ekkor még igen csekély volt, így pl. Marvín szerint 1836—1860-ig évenként csak 3500 tonna termeltetett, mely időtől fogva még alább szállott, noha az amerikai nagy haladás után épen ellenkezőt kellett volna várni, minek oka az orosz kormány által létesített monopoliumban keresendő.

Ezen időre esnek az első kísérletek raffinált petroleum előállítására, Báró Thornau a „Transkaspische Gesellschaft“ által angol és német minták szerint, az itt előforduló földszurokszerű Asphalt anyagból a „Kirr“-ből száraz destillatio útján.

Surakhaniban Baku mellett az első gyár raffinált petroleum előállítására Liebig tervei szerint készítettetett el.

Az előállítás céljából a „Kirr“-t előbb kiolvasztották s aztán fekvő vasretortákban száraz destillationak vetették alá. Moldenhauer Liebig egyik assistense 1859-ben a Surakhani gyár vezetésére Bakuba lett küldve, kinek mindjárt feltűnt, hogy a 15—20% nehéz olajat szolgáltató Kirr-nél sokkal alkalmasabb a Naphta, mely nyitott kutakban is nagy mennyiségben jön elő. Ő 1860-ban visszaútazott s utódja lett Eichler a még most is Bakuban élő mestora az ottani industriának — ki a Naphtának párlása és chemiai tisztítása által, tartható tiszta Kerosin előállítására szolgáló új eljárását bevezette az ottani iparba. Először a gyár Surakhaniban azért állítottatott fel, mert itt legtöbb gáz ömlik ki a földből, melylyel a párlást végezni lehetett. 1861-ben Witte et Comp. Apscheron csücsán levő szent szigetre szintén gyárt állított fel, Tscheleken szigetén levő Ozokerit száraz destillatiojára paraffintermelés céljából. A gyár vezetője az öreg Rossmäslér volt s az üzemben nyeretett 60% Paraffin, 8% olaj; de csak pár évig működhetett s már a 60-as évek végén be lett szüntetve. 1863-ban Bakuban Melikoff is rendezett be egy kisebb lepárlót, de pénz

hiánya miatt a nagyobbítást nem eszközölhetvén a lepárló egy társaság által 2000 Rubelért vétetett meg.

A fennemlített monopólium miatt a petroleum-ipar fejlődni nem tudott 1872-ig, a mikor is ez megadóztatással helyettesítettett, de nagy emelkedés mutatkozik 1871-től kezdve, midőn a megadóztatás is eltöröltetett a mint az alábbi adatokból kitűnik.

Nyers olaj-termelés méter-mázsánként:

1863.	55.000	mmázsa	1875.	940.000	mmázsa
1864.	87.000	„	1876.	1.940.000	„
1865.	89.000	„	1877.	2.420.000	„
1866.	111.000	„	1878.	200.000	„
1867.	161.000	„	1879.	3.700.000	„
2868.	119.000	„	1880.	4.200.000	„
1869.	271.360	„	1881.	4.900.000	„
1870.	275.000	„	1882.	6.800.000	„
1871.	222.000	„	1883.	8.000.000	„
1872.	248.000	„	1884.	11.000.000	„
1873.	640.000	„	1885.	16.000.000	„
1874.	780.000	„			

A nyers Petroleum (Naphtha) értéke 1872-ben 7 márka volt 100 kilonként 1877-ben pedig 1.20 márkára esett, míg jelenben 0.4—0.6 márka. Ezen ársökkenésnek egyik oka azon termelési emelkedésben keresendő, melyet az amerikai systema szerint fúrt ugrókutak nyújtottak.

Nyers olajat adó kutak.

Az olajforrások közt megkülönböztethetünk olyanokat, melyek természetes úton jöttek létre, melyekből a sűrű fekete olaj szabadon nyomul a felszínre, melynek Bakuban és környékén számtalan mennyiségben fordulnak elő, míg az olajforrások másik nemét a fúrás által előállítottak képezik. Ez utóbbiak egészen az újabb kor szüleményei. Az első fúrás által megnyitott forrás 1873-ban a „Khalif Compagnie“ által létesített, melyből az olaj 12 méter magasra ugorva ömlött ki, minek igen sok része veszendőbe ment. Később mindinkább felszaporodott ezen kutak száma, melyek közül azok mutattak a legjobb eredményeket, a melyek a Balakhani mellett levő fennsíkon a Sabumtschi-in fúrattak. Ezen ugró kutaknál nem egyszer történt meg, hogy egyik ugrókút a közelében fúrt újabb kút miatt alább hagyott, vagy ugrása teljesen meg is szűnt. Így az 1880-ban fúrt Ararat-forrás, mely hatalmasan lökte ki a Naphtát, egy közelében fúrt kút által megszűnt működni. E két forrás által kilökött Naphtha-mennyiség 2.500.000 métermázsa volt. Igen érdekes volt a Lianozoff-féle, továbbá egy amerikai társaság által készített Drujba forrás, valamint a Nobel-testvérek által furatott Nro 9-es ugró-kút megnyitása. A Lianozoff-féle a megnyitásnál $\frac{3}{4}$ óráig száraz homokot dobott fel 120 méternyi magasra, mire következett a sűrű fekete Naphtha, de egyelőre csak kis mennyiségben, miközben a gáz óriási mennyiségben. erős zúgással tödült ki, mérföldekre csaknem lélegzelhetlenné téve a levegőt. A gáz után kitóduló Naphtha 60 méternyire ugrott fel. Egy hónappal később furatott a Drujba-forrás, mely még magasabbra dobott követ és homokot, s a Naphtát 90—100 méternyire lökte fel. E hatalmas kitörésnél előkészületek hiányában nem csak gépeket tett tönkre, hanem az egész kilökött

Naphta óriási területeket előntvén, a nevezett társaságnak olyan károkat okozott, hogy vállalatuk megbukott. Nem messze ezen forrástól létesítettek a Nobel-testvérek a Nro. 9-es ugróforrást, mely 4 hó alatt 1.120.000 métermázsát dobott ki, melynek csak $\frac{1}{30}$ -da ment veszendőbe. A Balakhani-Sabuntschin 11 tényleg működő ugróforrás volt 1885-ben, melyből 5 a Nobel testvéreké s melyek működésben vannak s naponta mintegy 27.000 métermázsza Naphtát adnak.

Ezen fűrt kutak különböző ideig tartanak. Némelyik hónapokig ugrik, mások néhány napig csak, mire a Naphta szivattyúkkal emeltetik fel. A fűrés gépekkel, amerikai minták szerint történik, s pedig 38 cm. átmérő nyílással kezdve, mely minél mélyebbre megy, annál inkább szűkül egész le 15 cmnyire. Egy kútnak a fűrésa 30.000 márkába kerül.

A források mélysége, melynél t. i. fűrés alkalmazásával a petroleum előtört, igen különböző. Így például a Balakhani-Sabuntschin fűrt kutak közt:

14 kút mélysége	50-től	84 métert tesz		
20 " "	84-től	205	"	"
30 " "	105-től	125	"	"
23 " "	126-tól	247	"	"
8 " "	147-től	168	"	"
22 " "	168-tól	189	"	"
6 " "	189-től	210	"	"
6 " "	210-től	252	"	"

Engel Bakuban létekor a Nobel testvérek éppen fűrattak egy kutat, melyből még 210 mtr mélységből sem jött Naphta.

Azon nagy eruptióknál, milyen pl. a Drujba forrásé volt, hogy a Naphtakilökés megakadályoztassék. újabban a Nobel testvérek Nro. 9. kútjánál a fűrés nyílására alkalmazott erős vas építmény, a Kolpack jött alkalmazásba, melynek oly szilárdnak kell lennie, hogy a belső nagy nyomáson diadalmaskodhassék. E kolpack egy ventillel van ellátva, melynek nyitása által a nagy nyomás alatt levő Naphta tetszés szerinti mennyiségben folyasztható ki.

A kútakból kinyomuló Naphta mielőtt a lepárláshoz használni lehetne, előbb vaspléhből összeszegecselt cylindrikus tartóba jön, mely fedővel látható el s melynek beltartalma oly nagy, hogy benne 250,000 métermázsza Naphta fér el, hol állni hagyatik mindaddig, míg az iszap, homok és víz az olajtól teljesen külön válik. A lepárlók Balakhanitól messze vannak Bakuban a fekete városban, hova a megtisztult Naphta szállítása a Nobel testvérek által 1875-ben kezdeményezett amerikai rendszer szerint a földbe helyezett vascsöveken történik. Jelenleg 11 csővonal van lerakva, melyek a Nobel testvérek, Mirzoeff, Lianozoff és a Bakui Naphta-társaság tulajdonát képezik. A csövek szélessége 125—150 mm. között váltakozik s a Naphta bennök 30 lóerejű gőzszivattyú által továbbítatik, s így 24 óra alatt Balakhaniból Bakuba 26.000 métermázsza szállítható. Olyan forrástulajdonosok, kiknek nincsen ilyen szállító csőrendszerük, igénybe vehetik e czélra a társulatokét métermázsánkénti 12—18 Pfennig szállítási díj fizetése mellett. A csőrendszer alkalmazása előtt a Naphtát vállalkozók szállították tevéken, vagy kétkerekű persa szekereken az „Arba“-n a fekete városig, a miből a benne lakó tatároknak jelentékeny mellékeresetük volt.

(Folytatjuk.)

Physikai vegytan.

A gázok összenyomhatóságáról.

(Comptes rendus, 1888. szeptember 17.) E. H. A m a g a t.)

Amagat újabb kísérletek folyamán 3000 atmosphaera nyomásiglan kutatta a Levegő, Légeny, Oxygen és Hydrogen összenyomhatóságát. Ha a térfogat 0,76 m. nyomás mellett 15°C-nál 1, akkor

Atmospheránál	Levegőé	Légenyé	Oxygené	Hydrogené
750	0.002200	0.002262	"	"
1000	0.001974	0.002032	0.001735	0.001688
1500	0.001709	0.001763	0.001492	0.001344
2000	0.001566	0.001613	0.001373	0.001161
2500	0.001469	0.001515	0.001294	0.001047
3000	0.001401	0.001446	0.001235	0.000964

Ezután kiszámítja a cseppel folyós testekre nézve definiált compressio coëfficienseknek ezen gázokra vonatkoztatott értékét 500 atmospheránként. Az eredmény az, hogy igen magas nyomásnál az Oxygen, Azotum és Levegő compressio coëfficiensei majdnem egyenlők és olyan nagyságúak, mint a csepegős testeké szokott lenni, még pedig 3000 atm. nyomásnál igen közel áll az Alkoholéhoz, mikor ez a normalis nyomás alatt áll. A Hydrogen compressibilitatioja sokkal nagyobb, majdnem még egyszer akkora, mint ezeké és 3000 atmospheránál igen megközelíté az éterét, mikor ez normalis nyomás alatt van.

3000 atmospheránál a vízre vonatkoztatva az

Oxygen sűrűsége	1.1054
Levegőé	0.8817
Azotumé	0.8293
Hydrogené	0.0887

Ha a nyomásszámok abszissákul és a $p \cdot v$ szorzatok ordinátácul vitetnek rá coordináta rendszerre, akkor a nyert görbék majdnem csak egyes vonalak és az abszissák tengelye felé forduló gyenge concávosságot mutatnak.

F. Gy.

A gázok kifolyási sebességéről.

(Zeitschr. f. ph. Ch. II. 81—82. W. Ostwald, 340—341. O. E. Meyer. 342. W. Ostwald 338—339. F. Richarz.)

Ostwald egészen elemi úton állapítja meg Graham törvényét. Legyen p az a nyomáskülömbőség, melynél a gáz vékony fal nyílásán kiáramlik és v az időegységben kiömlött gáz térfogata. Akkor p az a munka, mely ezen kiömléshez tartozik. Feltéve, miként ezen munkából sem az edényben, sem a nyílásnál semmi sem válik melegséggé, a mozgó gőztömeg eleven erőbeli gyarapodása ezen munkával egyenlődni tartozik, tehát ha m a tömeg és c a létrejövő sebesség, $p v = \frac{1}{2} m c^2$. Egy másik gáznál ugyanazon p és v mellett m' és c' lévén a tömeg, illetőleg sebesség $p v = \frac{1}{2} m' c'^2$, tehát $c : c' = \sqrt{m'} : \sqrt{m} = \sqrt{s'} : \sqrt{s}$ (s a sűrűséget jelentvén). Egyszerűsítve Ostwald utal arra, hogy némely szerzők azon tévedésben élnek, mintha a Graham-féle törvénynek a kinetikai gőzelmélettől való deductioja, ezen gőzelmélet előnyére szolgálna és hivatkozik O. E. Meyer Theorie d. Gase című munkájára.

O. E. Meyer védekezik ez ellen, s felemlíti, hogy mások jóval Ostwald előtt deducálták a kifolyási törvényt, még pedig szigorubb matematikai eljárással deducálták a kinetikai gőzelmélet nélkül.

Ostwald aztán megjegyzi hogy ő csak az említett tévedésre akart rámutatni meg egy egyszerű, a chemikusok köreinek szánt deductiót fel- említeni.

F. Richarz pedig G. Kirchhoffnak 1880-ban tartott előadás- saiból idéz egy rés letet, melyben az adiabatos kifolyás a hydrodynamika Euler-féle egyenleteinek alapján tárgyalatik.

Ezt meg alájegyzert referens nem hagyhatja itt szó nélkül.

A mit F. Richarz a Kirchhoff előadásából kiválasztva kö- zöl, ez azokban az előadásokban sem volt új. Kirchhoff a mechani- kai hőelméletről tartott előadásában (melyeket egy volt hallgatójának ná- lam levő kéziratból ismernek) a hydrodynamika számára az Euler-félé- vel analog egyenleteket a hőviszonyok tekintetbe vételével szerkesztett meg, melyekről aztán integratiojuk nehézségeinek megemlítése után, bizo- nyos specializálásokkal az Euler-félékhez jutott vissza. Ebben állott azon előadásoknak ezen pont körüli erejük. Ugyanis, legalább formailag, még azon eljárás sem tekinthető elég szigorúnak, a melylyel a kiindulás egész egyszerűen az Euler-féle egyenletekből történik, a melyeknek szokásos meg- szerkesztésekor hőhatások egészen tekinteten kívül maradnak. Annál ke- vésbé fogadható el azonban az Ostwald-féle számítás meggyőző erejű- nek, valamint hogy a $p v = \frac{1}{2} m c^2$ eredmény nem is válik be, mert az igazi kifejezés így hangzik:

$$\frac{1}{2} c^2 = \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{s_0} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

ahol k az állandó nyomásos és állandó térfogatós fajmeleg hányadosa, p_0 és s_0 a nyílástól igen távol lévő pontok nyomása és sűrűsége, p_1 pedig a nyílásnál uralkodó nyomás. E mellett fel van téve, hogy úgy az edény

belsejében, mint a nyílásnál a mozgás rotatio nélkül történik. Miként az általánosabb

$$\int_{p_1}^{p_0} \frac{dp}{s} = \frac{1}{s} c^2$$

formula mutatja, melyben $s = m \cdot v$, az Ostwald-féle kifejezés helyességéhez az volna szükséges, hogy a gőznek fajbéli térfogata az edény minden pontjára vonatkozólag ugyanaz legyen, midőn aztán

$$\int_{p_1}^{p_0} \frac{dp}{s} = \frac{v}{m} (p_0 - p_1) = \frac{v}{m} p$$

volna. Tehát az Ostwald-féle kifejezés nem adiabatós, hanem olyan módon való kifolyást illet meg, a minőnek gyakorlati lehetősége szinte teljességgel ki van zárva.

(Folyt. köv.)

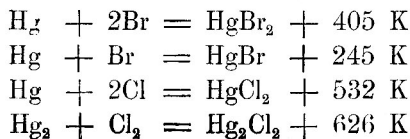
F. Gy.

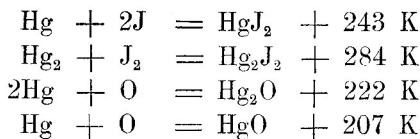
A higanyvegyületek képződési melegéről.

(Zeitschrift für physikalische Chemie. II. kötet 1. füzet. 23—28. oldalon Walther Nernst és 21—22. oldalon J. Thomsen.)

Ostwald tanár Thomsennak a higanyvegyületek képződési melegére vonatkozó meghatározásait több okból kétes eredményűeknek ítélte. Például ezek a Thomsen-féle számok nem igen felelnek meg azon analógiáknak, melyek külfömben a Higanys és az Ezüst meg Réz között fenforognak. Továbbá ezektől a Thomsen-féle számoktól az Andrews-féle számok tetemesen nagyobb mértékben elütnek, mint a többi Thomsen-féle számoktól. Ezek ellen a Thomsen-féle számok ellen szól Olaus Borrichius azon régebbi észlelete is, hogy Antimon a Higanyschloridot határozottan hőfejlődéssel redukálja, a mi a Thomsen-féle ide tartozó számokkal nem egyeztethető meg. Végül feltűnő, hogy a Helmholtz által állandó galvanai összetételek számára az enargetika alapelvei szerint nyert hőfoki coefficiens épen azon összetételeknél mutatkozik a tapasztalattal össze nem férőnek, a melyek egyik polusát Higanys képezi.

Ostwald ezen aggodalmait közölte Nernst-tel, aki aztán Ostwald laboratóriumában a Thomsen által követett meghatározó eljárás helyett mást, mégpedig a direct vegyülés útját választva, egészen más számokhoz is jutott. Értekezésében leírja a hatásának módját és közli az elért eredményeket, melyek tényleg nagy mértékben igazolják az említett aggodalmakat és eloszlatják a régi számokhoz fűződő anomáliákat. Ezen meghatározások szerint:





J. Tomsen, kivel Ostwald időközben tudatta a laboratóriumában folyó kísérletek viselkedését, maga is tett új m. thodus szerint való méréseket, a melyek eredményeit, mint egyelőre csak hozzávetőlegeseket, bemutatja. A Nernst-féléktől némileg eltérnek. Másrészt pedig Nernst értekezése alkalmas arra, hogy számai iránt bizalmat keltsen.

F. Gy.

Oldatok gőzfeszélye.

Academie St.-Petersburg Mém. 35, No. 9. G. T a m m a n.

A mérések tárgyát 185 vegyület vizoldata képezte, átlagával öt kü-
lömböző concentrationál. A nyert adatok a Wüllner-féle szabályt meg-
czáfolják. Az a szabály, mely szerint e molekulás gőzfeszélycsökkenés ál-
landó legyen, gyenge megközelítés. Egyáltalában csak a gőzfeszélycsökke-
nés és fagyponcsökkenés (elméletileg G u l d b e r g megállapította) ará-
nyossága bizonyul egészen elfogadhatónak.

[Zeitschr. f. ph. Ch. II. 42—47.]

F. Gy.

Vízben oldott anyagok disszociálásáról.

(Zeitschrift für physikalische Chemie. I. 631—648. Svante Arrhenius. II. 241—
242. Eilhard Wiedemann. II. 243—244. W. Ostwald II. 343. Max Planck.)

Van't Hoff 1885-ben az Avogadro-féle törvényt következőleg ál-
talánosította:

„Az a nyomás, melyet a gőz adott hőfoknál meghatározott térfogat-
ban meghatározott molekula számmal tanusít akkora, mint az az osmosos
nyomás, melylyel a testek legnagyobb része ugyanezen körülmények kö-
zött egészen tetszőleges folyadékban oldva áll.“ (Une propriété générale de
la matière ditee, — Archives Néerlandaises 1885).

A testek legtöbbjé megilleti ez a törvény, de igen sok test kihú-
zódik alóla. Valahányszor egy gőz éféleképen az Avogadro törvényével el-
lenkezik, magyarázatul disszociálást szokás feltételezni. Példa rá magas
hő okú Chlor, Brom, Jód viselkedésének értelmezése. Ugyanehez a ma-
gyarázathoz menekül Arrhenius a szóban forgó kivételesség irányában
és annak a megmutatását célozza, hogy magyarázatát ezen kivételeskedő
testek elektromos tulajdonságaiból kihúzható következtetések támogatják.

Az elektrolyses vezetésnek Clausius-féle értelmezéséhez fordultában
azon megállapodá-hoz jut, hogy a modern kinetikai nézetekkel egyenesen
utalva vagyunk feltevésére, hogy az osmosos nyomás törvényét megszegő
testek kisebb-nagyobb fokig disszociáltan tartalmazzák az oldatban.

A disszociált molekulákat aktívoknak, a nem disszociáltakat inakti-
voknak és az aktívok számának az aktívok és nem aktívok számosz-

szegével (tehát az oldás tárgyához tartozó összes molekulák számával) való osztatát az aktivosság koëfficiensének nevezi el. Utóbbi α betűvel jelöli. Nem igen koncentrált oldatok esetében az egyszersmind az oldat molekulos (elektromosság) vezetési képességének s a hígítás fokozásával közeledő maximalis vezetőképességének hányadosa.

Van't Hoff a kivételesk-dő testekre nézve meghatározta azok valóóságos osmosos nyomásának a törvényszerű osmosos nyomásukkal való osztatát, mely osztatot i betűvel jelölt meg.

Arrhenius megszerkeszti az α és i közti összefüggést. Ugyanis

$$i = \frac{\text{inaktív molekulák száma} + \text{aktívok ionjainak száma}}{\text{inaktív molekulák száma} + \text{aktív molekuláké.}}$$

Ha tehát az inaktív molekulák száma m , az aktívoké n és így aktív molekula ionjainak száma k , úgy

$$i = \frac{m + kn}{m + n} = 1 + (k-1) \frac{n}{m + n}$$

míg másrészt

$$\alpha = \frac{n}{m + n}$$

és következésképen

$$i = 1 + (k-1) \alpha.$$

Ezen formula szerint, melyben α helyébe a vezetési képességek említett hányadosát iratott egész sereg oldatra kiszámította Arrhenius az i értékét. Azután ugyanezen oldatokra vonatkozólag kiszámította i értékét Raoult-nak azon kísérletei alapján, melyek az oldatok fagypontjára vonatkoznak. A kétféle methodus szerint nyert számok nem hasonlatosak és futólagos átpillantás is mutatja, hogy a legtöbb esetben kielégítő meg egyezésben leledzenek. Az értékezés hátralevő tekintélyes része felől az eredetire kell utalnom.

E. Widemann azt hiszi, hogy a kivételesség oka nagyobb jögon kereshető az oldószernek, a víznek a sajátos viselkedésében. Hogy a víz 4°C -on alul fogyó hőfokkal kiterjed, ezt annak tulajdonítja, hogy 4°C -on alól jégmolekulák keletkeznek, melyek fogyó hőfokkal növekedő számban kevervők a vízzel, arra a következtetésre jút, hogy ezen körülménynek számítandó be, egy Planck által (Wied. Ann. XXXII. 499. 1887.) a disszociálás elméletének javára deducált kifejezés találósága. Egyéb ellenvetéseket is tesz, nevezetesen az additiv tulajdonságok elvének alkalmazása, aztán meg az elektromos vezetési képesség számításba vezetése ellen.

W. Ostwald ezeket az ellenvetéseket megingatni törekszik és Plank kimutatja, hogy az oldószer esetleges olyatén megváltozásai, minőre E. Wiedemann hivatkozik, nem lehet változtató hatással a szóban forgó törvényre.

F. Gy.

VII.

Elektrochemiai tanulmányok.

(Folyt. és vége.)

Elektrochemiai méréseket Kohlrausch tett a Kali-, Natron-, Lithion-, Baryt és Ammoniakra nézve.

Ostwald szintén megvizsgálta az aljak elektromos vezetőképességét, (Journ. f. prakt. Ch. XXXII; 352) hogy a savakra felállított törvényeit ezekre is kiterjessze és hogy kimutassa miképen a vezetőképesség és a vegyi összetétel között összefüggés van.

A Kali és Natron szerinte egészen hasonlóan viselkednek, mint az erős savak. Vezetőképességük a hígítással csak kevésbé változik és hamar eléri a maximumot. Hasonlóan viselkednek a Lithion- és Thalliumhydrát (TlOH). Az is tapasztalható, hogy növekedő molecula súllyal a vezetőképesség is növekedik. És eszerint felállítható azon tétel, hogy az egyvegyértékű aljak vezetőképességének határértékei, az atomsúllyal növekednek.

A kétvegyértékű aljak vagyis a Ca-, Sr-, Ba-hydrátjai az elébiekhez hasonló viselkedést mutatnak. Aequivalens mennyiségek vezetőképességei közel egyenlők az alkaliakéval és így molecula mennyiségeik szerint összehasonlítva, kétszer jobban vezetnek, mint az alkáliák.

A határértékek azonban, mint valamennyi aljánál nem egyenlők, hanem a molecula súllyal változnak.

Ezeknél nagyobb változatosságot mutat az Ammoniak és számos derivátja. Maga az Ammoniak úgy viselkedik mint az egyvegyértékű savak. Ha alkylgyökök lépnek be az Ammoniakba, pl. methyl vagy aethylgyökök, akkor a vezetőképesség növekedik és eszerint az alji tulajdonság is.

A propyl-, butyl-, amyl-, és allyl-helyettesítési termények azonban csak gyenge aljakkal találtattak. Eltérnek ezektől a nem illó Tetraethyl-ammoniumhydroxyd és Phenyltriaethylammoniumhydroxyd, melyeknek nagy vezetőképessége van és így erős aljakkal tekintendők.

Általában mindezen aljak 2 csoportba oszthatók: u. m. egyrésztől gyenge Ammoniak aljakra és másrészt erős hydroxydokra. E kettő közt közvetítő szerepük a Guanidin és Neurin, melyek meglehetősen erős alji szerepük.

A két vegyértékű Aethylendiamin: $C_2H_4(NH)_2$ gyenge aljnak találtatott és általános viselkedésében a kétvegyértékű savakhoz mutatott hasonlóságot.

Végre még több aromás-aljnak is meghatározta vezetőképességi értékeit.

Mindezen vizsgálatok összegezéséből, azon eredményhez jut, hogy a savakra felállított általános tételek az aljakra is érvényesek. Az eredményeket következő pontokban foglalja össze;

1. Az aljakra ugyanazon hígítási törvény áll, ugyanazon állandóval, mely a savakra is érvényes.

2. Az aljak hatása külön individualis vegy-rokonsági állandó értelmében nyilvánul, mely közel arányos az elektromos vezetőképességgel.

3. A végtelenig menő felhígításnál mutatkozó vezetőképeségbeli határérték nem egyenlő a különböző aljaknál, hanem 10%-ig menő különbségeket is mutathat.

Ezen állításai megerősítése végett, az aljakat más irányban is vizsgálat tárgyává tette. (Journ. f. prakt. Chem XXXV; 112 l.) T. i. az egyes aljak elszapánosítási gyorsaságát megállapította és ebből a vegyrokonsági állandókat levezette. Az így nyert értékek igen jól egyeznek az elektromos vezetőképeségből levezetettekkel.

A vegyületekben (Elektrolytekben) székelő chemiai erőnek direct mérésére, számokban való határozott kifejezésére nevezetes vizsgálatokat tett újabban H. Jahn. (Monatshefte d. Chem. IV; 679.) Ő a Faraday-féle elektrolitikus törvény okának magyarázását kísérte meg. E törvény, mely az elektrochemia alapját képezi, jelenlegi módosított alakjában így hangzik:

Egyenlő nagyságú elektromos mennyiségek egyenlő számú vegyértéket bontanak fel. Ebből az folyik, hogy bármilyen összetételű vegyület elektromos felbontásánál, az ionokon mindig aequivalens mennyiségek lépnek fel; a felbontott vegyület atomjait és atomcsoportjait pedig a köztük uralkodó vegyrokonság, azaz az ugynevezett chemiai erő tartja össze. Ezen chemiai erőt kell az áramnak, az electrolysis-nél legyőznie.

A tapasztalat szerint azonban két só (pl. $Zn SO_4$ és $Cu SO_4$) felbontásánál különböző mennyiségű elektromos erőre van szükség, mert hiszen ezek nem egyenlő erélylyel bírnak, a mint azt a thermochemiai meghatározások is mutatják. Thomsen mérései szerint:

$$\begin{aligned} & \text{a } Zn SO_4\text{-re} = 106.01 \text{ cal} \\ & \text{és a } Cu SO_4\text{-re} = 55.96 \text{ cal esik.} \end{aligned}$$

Ezen értékekből az következnek, hogy a $Cu SO_4$ felbontására majdnem csak féllakkora mennyiségű elektromosság szükséges, mint a $Zn SO_4$ -re, vagy hogy ugyanazon idő alatt a kénsavas-zinkből kétszer annyinak kellene elbontania. Ez azonban tényleg, mint Faraday-törvénye mondja nem így van. Ilyen esetekben tehát az áramnak a vegyület felbontásán kívül bizonyosan még más munkát is kell végeznie. Az elektrolytekben az elektromos erőnek valóban csak egy része lesz a chemiai munka legyőzésére felhasználva, másrésze pedig physikai munka, mint vezetői ellenállás és egyéb ilyen factorok, legyőzésére kell hogy fordítassék.

Ezen magyarázat helyességének bebizonyítására tett Jahn vizsgálatokat. Calorimeterszerű készülékbe vitte be az ismert töménységű elektrolyt lemért mennyiségét. Ezután elektromos áramot vezetett át az ódaton bizonyos ideig és megszakítása után az elektrodokat a kivállott fémmelemérte. A caloriméter csővéből kifolyt higany mennyiségéből pedig kiszámíthatta a folyamatnál fellépő hőmennyiséget, calóriákban. Legelőször $CuSO_4 + 200H_2O$ és $ZnSO_4 + 200H_2O$ só oldatokkal tett meghatározásokat.

A nyert eredményekből a következő tételt vezethette le: A vezetői ellenállás vagy más secundär-befolyások által, melege átváltoztatott elektromos mennyiségek, fordított

arányban állanak a tekintetbe jövő ionok vegyrokonságával.

Ha tehát az elektromos áramnak meleggé átváltoztatott részét hozzáadjuk a vegyület képződési melegének feléhez, akkor minden sóra nézve közel egyenlő mennyiségeket nyerünk. Pl:

	A hővé átváltozott elektr. erő mennyisége:		Képződési me- leg fele		Állandó
ZnSO ₄ :	31.608	+	53.005	=	84.513 cal
CuSO ₄ :	57.372	+	27.98	=	85.352 cal

Ezek szerint az áramnak ugyanazon erőbeli veszteségei volnának a különböző kémiai munka daczára. Így a Faraday-féle törvény igen egyszerűen meg lenne magyarázható.

Azonban még más kísérletek által is bebizonyította Jahn ezek helyességét. Ugy oszkozott, ha az áram ezen sóoldatokból aequivalens mennyiségű fémét választ ki, akkor az ezáltal képződő meleg mennyiségének is egyenlőnek kell lennie.

A CuSO₄ oldatba réz sarkokat tett és így választotta ki az áram által a fémét. Épen így a ZnSO₄ ból is.

Azt találta, hogy a két fém aequivalens mennyiségeinek leválasztásánál, egyenlő meleg keletkezik. És pedig a

$$\text{CuSO}_4\text{-nél} = 39.497 \text{ cal.}$$

$$\text{ZnSO}_4\text{-nél} = 39.958 \text{ cal.}$$

Ezután még a két só kevert oldatával is tett meghatározásokat. A keverék elektrolysisálásánál csak réz vállott ki, zink nem. Ezt úgy magyarázza, hogy ugyan mind a két só fel lesz bontva az áram által, de a Zn a CuSO₄ oldatban ismét feloldódik és maga helyét Cu-t választ ki.

A keletkezett hőmennyiségekre nézve pedig azt vezethette le, hogy bármilyen arányu ZnSO₄ és CuSO₄ keverék elektrolysisénél mindig ugyanazon mennyiségű meleg képződik.

Az előbbi fejtegetések szerint világos, hogy az elektromos erőnek az Elektrolytekben egyrészt physikai munkát, másrészt pedig kémiai munkát kell végeznie. Ezen munkákra eső elektromos erő mennyiségeket határozza meg következő értekezéseiben. És pedig legelőször a physikai munka legyőzésére szükségelt elektromos erőmennyiséget. (Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXV; 49 l.)

Ezen mérésekhez szintén calorimétert használ és előbb elsőrendű vezetők (pl. Platinsodrony) ellenállását vizsgálja meg. Azután pedig másodrendű vezetők (Elektrolytek: ZnSO₄ és CuSO₄) ellenállását; azaz azon elektromos erőmennyiséget, mely az ionok szállítására szükségeltetik és a calorimeterben hővé átalakítva meghatározható. Ilyenképen a munka egység melegségi aequivalensét (α) számos kísérlet középértéke képen a

$$\text{CuSO}_4\text{-re} = 0.2384$$

$$\text{ZnSO}_4\text{-re} = 0.2374 \text{ nek,}$$

tehát ezen elektrolytekre nézve állandónak találta. Nincs ok annak a föltevésére, hogy a többi elektrolyt eltérést mutasson.

Ezekután a chemiai munkára szükségelt elektromos erő mennyiségeket határozza meg. (Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXV: 525 l.) Számos hasonlóan véghez vitt kísérletben az α -t középértékben 0.2395-nek találta. És ebből azt következteti, hogy az áram munkájának, majdnem azon egész részlete, mely meleggé nem alakíttatik át, (tehát physikai munkára nem fordíttatik) chemiai munka nyilvánulására használódik fel, és így ezen munka nyilvánulás melegségi aequivalense, majdnem egyenlő az illető elektrolyt képződési melegéuek értékével.

A 0.2395-t és a meghatározott egyéb értékeket alapúl véve, könnyen ki lehet számítani ezen vegyületek képződési melegét. Az így kiszámított meleg a következő:

	Jahn számításai szerint.	Thomsen szerint.
CuSO ₄ középben	= 57.431 cal	= 55.960 cal.
ZnSO ₄ „	= 10.602 cal	= 10.609 cal.
H ₂ O „	= 68.416 cal	= 68.357 cal.

Ugyszintén ha a physikai és a chemiai munkára fordított elektromos erő mennyiségeit caloriákban kifejezve összeadta, a termochemiai adatokkal igen közel egyenlő értékeket nyert.

RUZITSKA BÉLA.

Szénvegyületek.

II.

A Terpenek és aetheres olajokról.

(Vége.)

Ezek után O. Wallach (Ann. d. Chem. u. Pharm. 238. k. 78. l.) a Polyterpenek chemiai tulajdonságait kezdte közelebbről tanulmányozni, annál is inkább, mert e tekintetben igen kevés vizsgálat van még eddig téve. Ezen vegyületek jellegeinek, köztük létező hasonlóságoknak kiderítésére volt előtte a főczél. A Polyterpenek a C₅H₈ zsírsorozatbeli szénhydrogén polymerisatiója által létrejött vegyületeknek tekinthetők. Közéjük tartoznak a C₁₀H₁₆ összetételű terpenek egyesei is.

Első sorban a Cubebaolaj szénhydrogéneit vizsgálta meg. Talált benne Dipentent; ezenkívül pedig főrészen egy Sesquiterpen: C₁₅H₂₄ összetétellel, melyet a sósavas vegyből Anilinnal állíthatott elő.

Ilyen Sesquiterpen azonban még számos más olajban is előfordúl. Így kimutathatta Wallach a Patschouly-olaj 270—280° nál forró részletében; továbbá a Galbanumolaj ugyanazon hőnél forró részében.

A Juniperus-fajták destillatiója által nyert Oleum Cadinumban, melyben aránylag a legtöbb találtatott. Azután az Oleum Sabinaeban is előfordúl.

Mindezen olajokból a Sesquiterpen ugyanazon sósavas vegyületét $C_{15}H_{24}2HCl$ állította elő. A szabad Szénhydrogént ezen chloridból anilinnal vagy eczetsavas Natriummal való főzés által nyerhette. — A Sesquiterpenek a levegőn könnyen elgyantásodnak és a halogensavakkal jellemző vegyületeket képeznek. Chromsavval eszközölt élenyítésüknél zsírsavak keletkeznek belőlük.

Igen jellemző színreactiókat is talált Wallach, a melynek segítségével e Terpenek jól felismerhetők és megkülönböztethetők. Tudniillik Chloroformban vagy sok Jégecetben feloldva kevés conc. Kénsavval elébb intensív zöld, azután kék színeződést adnak, mely a melegítésnél vörösbbe megy át.

A Sesquiterpenek mesterséges előállítására eddig nem sikerült, úgy-szintén alsóbb rendű Terpenekből való polymerisálásuk sem.

Később (Ann. d. Chem. u. Pharm. 239. k. 1. l.) új vizsgálatok nyomán az eddigi ismereteket kiegészíti és becses adatokkal gazdagítja. A következő 8 Szénhydrogént behatóan jellemzi, chemiai viselkedésüket tanulmányozza és ez alapon fontos eredményekhez jut a Terpenek viszonyaira vonatkozólag.

Először a Pinenről szól, melynek halogen vegyei szilárdak, kristályosak ($C_{10}H_{16}HCl$). A halogensav elvonása által Camphen nyerhető belőlük. Higitott Kénsav könnyen megváltoztatja a Pinent, míg a Camphen-ra csak lassan hat. Ebből az következik, hogy a Camphen moleculjében az atomok sokkal állndóbban vannak elrendezve, mint a Pinenében.

A Limonen tökéletesen hasonló a Dipentenhez, csak jellemző tetrabromidja által különbözik attól. A polározott fényt erősen jobbra csavarja. Conc. Kénsavval majdnem egészen elgyantásodik.

A Dipenten a Pinen, Limonen, Isopren túlhevítése által, tehát magasabb hőnél nyerhető. Opticailag teljesen hatástalan. Jellemzők reá a halogen vegyületek, köztük a Dipententetrabromid: $C_{10}H_{16}Br_4$. Az a tény, hogy a különböző Terpenek és vegyületeik könnyen átmennek a Dipentenbe, azt bizonyítja, hogy az atomok egyensúlyállapota a Dipentenben állandóbb, mint a Pinen és Limonenben. Mindazonáltal maga a Dipenten is könnyen átváltoztatható Terpinben. A Dipentennel szoros viszonyban állanak a Terpin, Terpeneol és a Cineol.

A Terpinhydrátra nézve most kimutatja azt, hogy savakkal történő víz elvonásnál a többek közt Cineol is keletkezik. Conc. HFl-savval folyékonyvá lesz. Légenysavval rózsaszínt ölt, conc. Kénsavval a melegítésnél explosióval bomlik szét. A mint már említve is volt Glycol-féle természetet mutat.

A Terpeneol $C_{10}H_{17}OH$ telítetlen egy vegyértékű Alkohol. Savak behatása által Terpinhydrat állítható elő belőle. Az atomok helyeserélése által könnyen átmegy a vele isomer Cineolba: $C_{10}H_{18}O$, mely a Terpeneknek gyakori kísérője aetherikus olajokban. Halogensavak által Dipenten derivátokká alakítható át.

A Terpinolen nevű Szénhydrogen a Terpinhydrátból állítható elő víz lehasítás által. Jellemző tetrabromidja van.

A Sylvestrennek szép kristályos halogen vegyei vannak, melyekből jól előállítható a szabad Szénhydrogén. Igen jellemző színreactiókat mutat, jégecetben vagy Eczetsavanhydridban oldva Kénsavval intensív kék színt ad. A többi Szénhydrogének ezt nem mutatják. A poláro-

zott fény jobbra csavarása, és az egyhajlású rendszerben kristályodó tetra-bromidja által van jellemezve.

A Terpinenre jellemző a szépen kristályosodó salétromos-savas vegyület: $C_{10}H_{16}N_2O_3$, mely légenyessavas Natriummal állítható elő belőle. Ez a Terpinennitrit igen jellemző és érzékeny reactio a Terpinenre nézve, hófehér, szép kristályokat képez. Meglehetősen állandó vegyület; conc. savakban is bomlás nélkül ódódik. Vizsgálataiból kítűt, hogy a Terpinen nagyon állandó modificatio.

A Phellandren nevű szénhidrogént újabban Pesci állította elő a Phellandrium aquaticumból. Hosszabb főzésnél Diphellandrenba megy át: $C_{20}H_{32}$. Különböző légenysavas vegyületeket nyerhetett belőle, melyek mindnyájan jól kristályodnak. Wallach a salétromossavassó $C_{10}H_{16}N_2O_2$ alapján több más Phoenicu'um fajban is kimutatja a Phellandrent. — A Phellandrennitrit lényegesen eltér tulajdonságaira nézve a Terpinennitrit-től főképpen pedig abban, hogy nem oly állandó, mint az.

A halogének hidrogénsavaival nem képez vegyületeket a Phellandren, hanem mélyre ható változást szenved általuk. Így HBr-mal sok Dipenten keletkezik belőle. Kénsavval nagy részben elgyantásodik és a maradék Terpentinenből áll.

Ezek alapján a Phellandren a legkönnyebben változó Terpenekhez számítható.

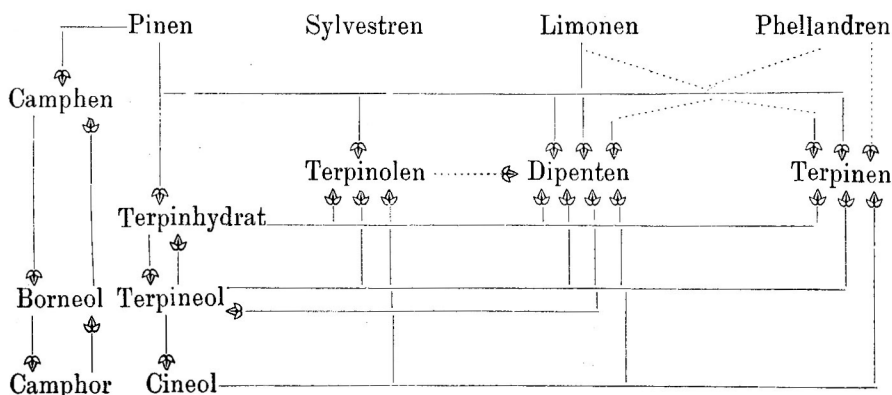
Az ezen vizsgálatok által részletesebben megismert, egymással ismer $C_{10}H_{16}$ összetételű Terpeneknek nevezetesebb vegyeit, azok tulajdonságát, viselkedését, külömbégeit és reactioit a következő átnézetes táblázatban állítja össze Wallach:

	Pinen	Camphen	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Terpinolen	Terpinen	Phellandren
$C_{10}H_{16}$ Olv. p. Forrp.	159–161° —	160–161° 48–49°	175° —	180–182° —	175–178° —	185–190° —	180° —	170° körül —
$C_{10}H_{16}$ O. p. HCl F. p.	207–208° circa 125°	bomlik —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
$C_{10}H_{16}$ O. p. HBr F. p.	— 90°	bomlik —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
$C_{10}H_{16}$ F. p. 2HCl	—	—	(50°)*	50°	72°	†	—	—
$C_{10}H_{16}$ F. p. 2HBr	—	—	(64°)*	64°	72°	†	—	—
$C_{10}H_{16}$ F. p. 2HJ	—	—	(77 v. 79°)*	77–79°	65–67°	†	—	—
$C_{10}H_{16}$ F. p. Br ₄	—	—	104–105°	125°	135°	116°	—	—
$C_{10}H_{16}$ F. p. N ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	155°	94°
Reactio ecet-savanhydrid s conc. H ₂ SO ₄ -val	rózsasz. vagy sárga	sárgás	vörös	vörös	k é k	(vörös)	(vörös)	(vörös)

* Azonos az ismert Dipentenvegyekkel.

† Valószínűleg azonos a megfelelő Dipenten vegyületekkel.

A következő táblázat a Terpenek egymásba való átmenetét mutatja. A felső sorban a természetes Terpenek vannak, a másodikban a mesterségesen előállítottak.



A Terpenek constitútiójáról Wallach így vélekedik:

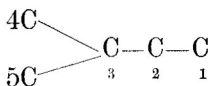
A mostanig ismert Terpen modificatiók, constitútiójuk tekintetében 3 különböző Typusha sorozhatók.

A Terpenek egy része t. i. egy tömecs halogensavval egyesül, míg más részük két ilyen savtömecs csel. Ezt a tulajdonságot a legmost létező theoria szerint úgy magyarázzuk, hogy az egyik csoportban csak egy kettős kötés van a szénatomok között, míg a másikban két ilyen kötés van. E kötések felszakadása által történhetik azután additio által az egyesülés, részint csak 2 atom (1 tömecs), részint pedig 4 atommal (2 tömecs).

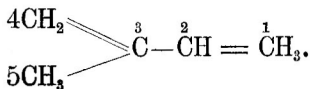
Ezelőtt csak a Terpentinolaj (Pinen) constitútiójáról beszéltek és a többi Terpenet ennek physikai isomerjeként tekintették vagy legalább chemiaialag nagyon kevésbé különböző vegyületnek.

Már Armstrong és Tilden azt állították, hogy a Pinen nem egyéb, mint Dihydrocymol (Benzol homologjának derivátja), mert könnyen átvihető Cymolba. Ma meglehetősen határozottsággal állitható, hogy a Pinen nem közönséges Hydrocymol.

Constitútiójuk megállapítása végett legfontosabb az a tény, hogy a Penten C_5H_8 polimerizálása által keletkeznek nemcsak a közönséges Terpenek: $C_{10}H_{16}$, hanem a Polyterpenek $C_{15}H_{24}$; $C_{20}H_{32}$ is. Legismertebb Penten az Isopren, melyről legújában Gadziatzy (Bull. soc. chim. 1887. 168.) kimutatta, hogy zsírsorozatbeli Isoamyl vegyületnek tekintendő. E szerint a szénlánczatol ilyen:

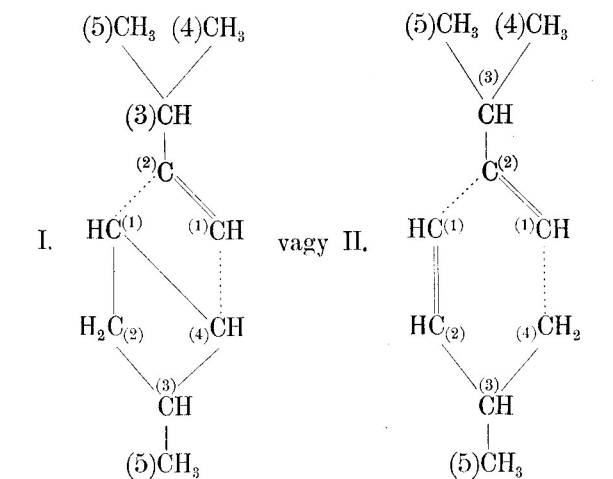


Az Isopren képlete pedig:

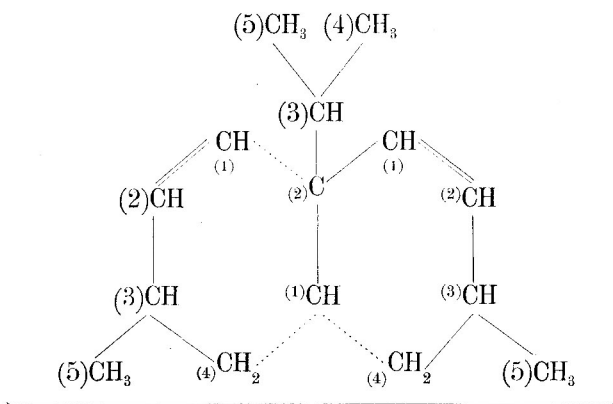


Az Isoprennek, mint mának ilyen szerkezete mellett, a belőle létrejövő Terpenek és Sesquiterpenek polymerizálás által történő képződése igen jól kimagyarázható. Csak 2 vagy több Isopren tömeceknak kell összefűződie és ez által létrejönnek a többi Terpenek.

A következő schemákban az összelépésnél létrejövő kötések pontozott vonalakkal vannak jelölve:



Terpen: $C_{10}H_{16}$.

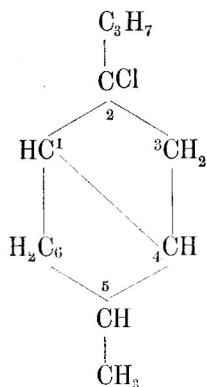


Sesquiterpen: $C_{15}H_{24}$.

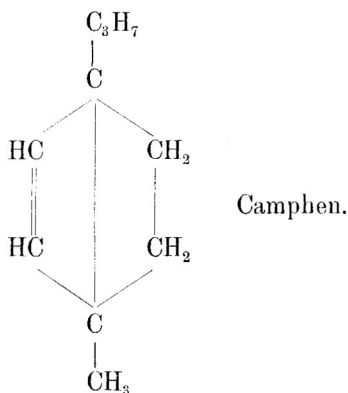
A közönséges Terpenekre felállított fenti két képlet közül az első a Pinennek jól megfelel, mert ebben csak 1 kettős kötés van, a mivel a Pinen vegyi viselkedése megagyezik. Továbbá e képlet meglehetősen labilis atomelhelyezést ábrázol; mert a para helyzetben (1:4) létező kötés megszakadása által igen könnyen létre jöhet a második képlet által áb-

rázolt szerkezet, melyben a kettős kötések egymással szomszédos szénatomok közt vannak. Ilyenképen egyszerűen magyarázható az a tapasztalati tény, hogy a Pinen Dipentenné alakul át. Ezenkívül azonban még a Camphenbe való átmenete is jól megmagyarázható e structur képlet segítségével.

E szerint a Pinenchlorhydrát szerkezete a következő:



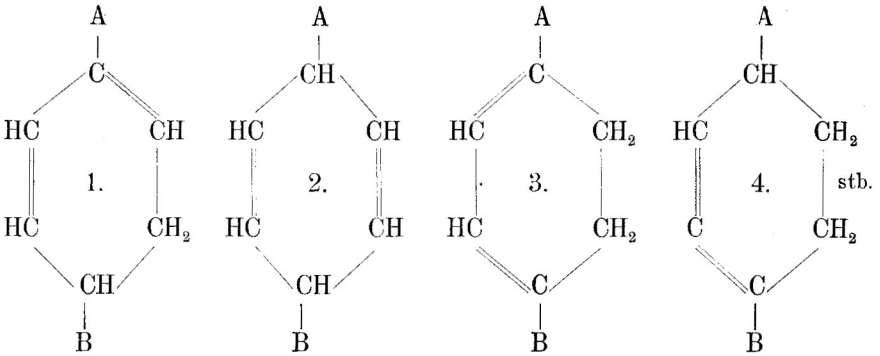
Ha a C_1 és C_4 közti kötés megszakad és a C_1 meg C_6 -hoz megy át és e közben egy tömeccs HCl lehasad, létre jön a Camphen, melynek szerkezeti képlete már előbb is fel volt említve:



A Pinen és Camphen tehát a Terpenek ugyanazon csoportjába (első) tartoznak.

A Terpenek második csoportját képezik a Dipenten, Limonen, Terpinolen, Sylvestren. Ezekben már 2 kettős kötés van és így pl. 4 atom Br-mal egyesülhetnek. Ezen kristályos tetraomidok jellemzőek rájuk.

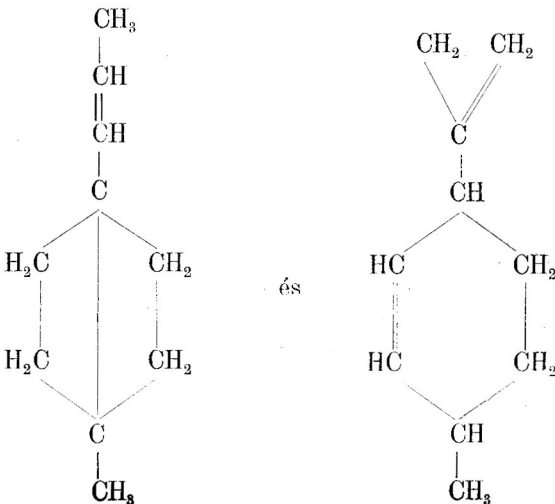
E Terpeneket már valódi Hydrocymoloknak tekinthetjük. Hydrocymol-képlet pedig igen sok alkotható és így sok isomer létezhetik.— A következő képletben az A = Propyl-csoportot jelentsen, a B pedig Methylt;



Ezen képletek közül a Terpenek optikai aktivitására való tekintettel a Le Bel Van't Hoff-féle hypothesis segítségével választhatunk. A Dipenten és minden derivátja inactív a polárizott fényre nézve. A Limonen ellenben actív; azonban halogen derivátjai azonosak a Dipentenéivel és inactívek is. Mindez könnyen megmagyarázható, ha a Limonen alkatának kifejezésére az első képletet fogadjuk el és a Dipentennek a másodikát. A fent említett hypothesis szerint az első képletű Szénhydrogénnek actívnak kell lennie, a másodiknak inactívnak. Továbbá a halogensavakkal képezett additív terményeknek azonosaknak kell lenniök, ellenben a tetrabromidoknak nem és ez a valóságban is mind épen így van.

A Terpeneknek ezeken kívül még egy harmadik csoportját is meg lehet különböztetni, melynek képviselői egyelőre a Terpinen és Phellandren. Ezek az N_2O_3 -mal képezett characteristicus vegyületek által vannak jellemezve. Vizsgálatokból az derült ki, hogy ilyen vegyületek ott keletkeznek, a hol aromaticus vegyületek telítetlen zsírtestet maradókkal vannak egyesülve és így az oldalláncban kettős kötésük van.

E szerint valószínűleg a következő szerkezettel bírhatnak a Phellandren és Terpinen:



Más alkalommal kimutatta (Ugyanott 241. k. 288. l.), hogy maga az Amylen is képez ilyen vegyületeket, melyeket közelebből megvizsgálta. Az N_2O_4 -el képzett additív terményeket Nitrosonitrátoknak $[NO + O(NO_2)]$ vagy röviden Nitrosátoknak nevezte. Az N_2O_3 -mal képzetteket Nitrosnitrátoknak $[NO + O(NO)]$ vagy Nitrositátoknak. E vegyületek közelebbi ismerete igen fontos a Terpenek struktur viszonyainak megállapításánál. A már előbb leírt Terpinennitrit most Terpinennitrositnak bizonyult be és így szerkezete vagy:



A külön részletesen megvizsgált Amylnitrosat vegyület alapján inkább az utóbbi képlet vehető fel. Wallach egész sorozatát állította elé ezen Terpinennitrosit vegyület derivátjainak. Ezek mellett a Nitrosatokat is előállította és mindezen alapon most már biztosan kimondhatta, e mit már az előtt is gyanított, hogy a Terpenek egy része az oldal-lánczaa kettős kötéssel bír.

A többi e téren tett vizsgálat közül csak néhány érdemel még említést.

Igy W. Tilden a Terpenek hő általi felbomlását vizsgálta (Chem. Soc. 1884; Ber. 17. k. R. 613. l.). Amerikai terpentinolajat vörös izzó csövön vezetett át és azt találta, hogy opticaileg inact v Terpen keletkezik belőle, továbbá polymer Colophen, Cymol, Hydrogen és Penten C_5H_8 . A Penten magasabb hőfoknál a polymer Terpilenné alakult át.

Ha világos veres izzásig hevítette a Terpentin gőzeit, akkor sok Benzolt is kimutathatott a termények közt.

E szerint a Terpenek az aromatikussá vegyületekhez tartoznának Tilden vizsgálatai szerint, míg Berthelot az Amylen C_6H_6 polymerisált terményeinek tekinti.

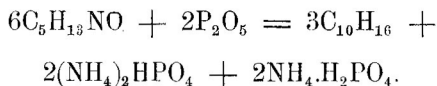
Ev. Weber (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1886.) szintén több aetheres olajt vizsgált meg. Így a Rosmarin-olajat, melyben Cineolt, Borneolt és Kámfort mutathatott ki, mint alkotó Terpeneket. Ezután a ceyloni Cardamomolajat vizsgálta; több fractiot készített belőle. Az elsőben Ecetsavat és Hangyasavat talált. Azután egy Terpent, mely a Dipenten vagy Limonenhez igen közel áll. Nitritje alapján kimutathatta a Terpinent. Élenyt tartalmazók közül a Terpeneolt.

Levy és Engländer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 242. k. 189. l.) a Copaiva balsam olajból nyert 252—256°-nál forró $C_{20}H_{32}$ összetétellel bíró Terpént vizsgálták. Oxydationak vetették alá és egy kristályos $C_6H_{10}O_4$ összetételű savat nyertek, mely asymmetricus dymethylborostyánkősavnak bizonyult be. Sóit és egyéb derivátjait előállították, melyekkel kétségtelenül kimutatták e sav identitását a borostyánkősavval. E mellett azonban még egy más $C_{12}H_{18}O_6$ összetételű savat is kaptak, melyet részletesebben még nem vizsgáltak meg.

Radziewsky és Schramm (Ber. XVII. 838.) a Terpenek mesterséges előállításával foglalkoztak. Az Amylenből indultak ki; ezt előbb Amylenchlorhydrinné alakították át. Azután vizes Alkoholal be-

forrasztott csövekben 110—120°-ra hevítették és ez által 2 aljat nyertek. U. m. az Oxyisoamylamint és a Dioxyisoamylamint. Az így előállított Oxyisoamylaminból vizment Phosphorsavval 1 tömecs vizet igyekeztek lehasítani és ez által egy Terpent előállítani. A két test között nagyon erőyes a hatás.

A nyert terményből 200°-nál átmenő, csekély mennyiségű Terpentinolaj szagú folyadékot nyertek, mely a C₁₀H₁₆ képletnek jól megfelelő elemzési eredményeket adott. A levegőn élenyt vett fel és elgyantásodott. Csekély mennyisége miatt közelebről nem vizsgálhatták. Ha azonban a következő egyenlet értelmében ment végbe a vegyfolyamat, akkor valóban Terpen keletkezett a reactionál:



RUZITSKA BÉLA.

Néhány Alkaloid synthesiséről.

Néhány növényben alkalikus tulajdonságú, az állati szervezetre erőiesen ható, mérges tulajdonságú anyagok foglaltatnak. Ezeket a növényi aljaknak (alkaloidák) nevezzük. Nevezetes physiologiai hatásuk folytán már régóta szerepelnek a gyógyászatban; kis mennyiségben ugyan is hathatós gyógyszerek, nagyobb mértékben azonban ölő mérgek.

Chemiai szempontból az utóbbi évekig csak nagyon keveset tudtunk ezen vegyületekről, vegyi szerkezetükről meg jóformán semmit. Csak az imént lett kimutatva, hogy az alkaloidák alapját a Chinolin és Piridin aljak képezik és hogy ezek deriváltjainak tekintendők. Legújabb időben pedig a szerves vegytan hatalmas fejlődésével és a kutatók kitarató, fáradhatlan munkája által a vegytannak ép ez a része rendkívüli mértékben haladott. Kiváló tudósok, jeles kísérletezők munkálkodtak e téren; számos új vegyület állítottak elé, a derivatok egész seregét behatóbban tanulmányozták, vegyi viselkedéseiket, összetételüket, tömecsbeli szerkezetüket megállapították és ez által mind mélyebbre hatoltak a bonyolódottabb összetételű vegyek közé, hova a növényi aljak is tartoznak, úgy, hogy most már ezeknek tüzetesebb tanulmányozásához is hozzá lehetett fogni, sőt az alkaloidák egy néhányának szerkezetét is sikerült már kipuhatolni.

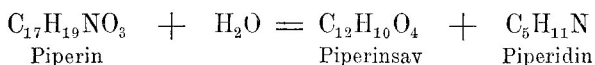
A tömecs szerkezet ismerete pedig főfelétel arra, hogy a vegyületet mesterségesen, synthesis útján előállíthassuk, melynek sikere az ismeretes tények combinálása alapján a helyes reactionok megválasztásától és a kísérletező gyakorlati ügyességétől függ.

Már több alkaloid tényleg előállítottat vagy legalább a hozzá közel fekvő vagy vele isomer vegyületek. Így synthesis útján előállítottat a Piperidin, a Coniin és a Nicotinnak isomerje. A vizsgálatok e téren nagy kitarással folynak, úgy hogy jogosan remélhető, hogy talán már a nem messze jövőben a természet ezen nevezetes, általánosan elterjedt, annyira

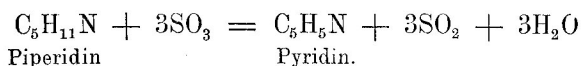
hasznos, sőt nélkülözhetlen anyagai műton, a labororiumban lesznek előállíthatók. Az alábbiakban a Piperidín, Coniín és a Nicotinra vonatkozó tanulmányokat fogom legelőbb ismertetni.

Piperidín.

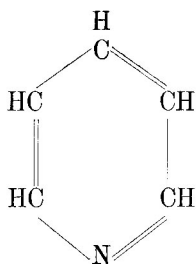
A fekete borsnak (*Piper nigrum*) alkaloidját a Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$ képezi, melyet először 1819 ben Oerstedt választott ki belőle. A Piperin színtelen, kristályos anyagot képez. Ha alkoholos Kalival főzetik, vizet vesz fel s két testre hasad meg: Piperinsavra és Piperidínre



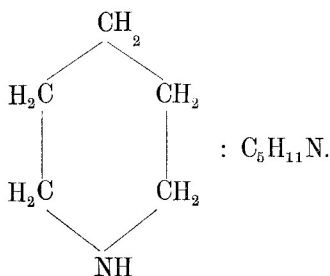
A Piperidín folyékony, igen erős alj, melyről leújabbban kimutattatott, hogy a Pyridín derivátja. Mert ha a Piperidínt conc. Kén-savval 300°-ig hevítjük, oxydatio által Pyridín keletkezik belőle:



A Piperidínnek Pyridínből való származását Hofman, Königs és Schotten mutatták ki.



A Pyridínből hat Hydrogenatom felvétele folytán képződik a Piperidín vagy Hexahydropyridín:



Ladenburg, a ki a Pyridín homologjainak synthetikus úton való előállításával magának érdemeket szerzett, vizsgálatai közben magának a Piperidínnek synthesisét is megkísérlette.

Elsőbben (Ber. XVII. 159) a Pyridinnek közvetlen hydrogenezését próbálta meg. Őn és Sósavval fejlesztett hydrogennel ez nem sikerült, azonban Alkohol és Natriummal fejlesztett Hydrogennel nyert kis mennyiségben Piperidint.

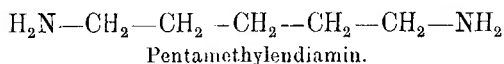
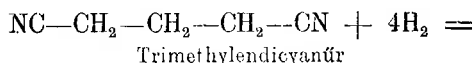
Később (Ber. XVII. 188) ezen eljárás bizonyos módosításával, majdnem quantitativ mennyiségben sikerült neki a Pyridint Piperidinné átalakítani.

Ő és Roth (Ber. XVII. 513) a²synthesisel nyert Piperidinnek valamint a Piperinből készítettnek számos sóját és egyéb származékát előállították tüzetesen megvizsgálták, s a kettőnek identitását bebizonyították. Később azután végrehajtotta a Piperidinnek közvetlen synthesisét is.

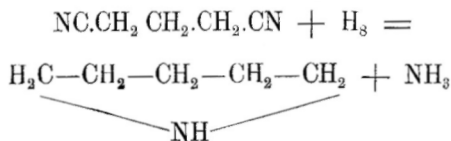
Már 1883-ban utalt (Ber. XVI. 1149) az Iminekre, azon alkalos tulajdonságú vegyületekre, melyekben NH csoport van, kiemelve azt, hogy ezek közé több alkaloïd is tartozik, mint a Piperidin és Coniin, s hogy ezeknek synthesis-e az imidcsoportnak a megfelelő szénlánczban való létesítésével lesz elérhető.

E czélból a Trimethylenbromidból $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, indult ki s ezt legelőször — a szokásos eljárással, a Bromatomok helyére Cyankalival Cyan (CN) csoportokat vivén be — Trimethylen dicyanürre: $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ alakította át. Ebből, a Cyancsoportok átalakítása által, a Pentamethylen diamint kísérlette meg előállítani. Zink és Sósavval fejlesztett Hydrogennel a reductio nem sikerült; igen sok Ammoniak képződött s a Diaminból csak nyomok.

Később (Ber. XVIII. 2956) a már előbb említett Natrium és Alkohol methodusát használta fel itt is és pedig igen jó eredménnyel. A Trimethylen cyanürt e végett abszolút Alkoholban feloldotta, melegítette s fém Natriumot adott hozzá. Ezen körülmények között a Hydrogen a Cyanürt reducálta Aminná:



Az Amin majdnem quantitativ mennyiségben képződött. Átpárlás után Sósavval Chlorhydráttá alakította át s ebből — a savnak Kálihydráttal való elvonása által — a tiszta Pentamethylen diaminná, mely szintelen szörpnemű folyadékot képez. Ezen alj mellett azonban kis mennyiségben még egy más aljat is nyert, melyet külön választott és sóit s egyéb vegyületeit előállította. Ezen második alj reactioiban a Piperidinhez mutatott nagy hasonlóságot. Később (Ber. XIX. 780) ki is tűnt, hogy a Trimethylen cyanür reductiojánál, a Pentamethylen diamin mellett Ammoniak lép fel és hogy már ekkor keletkezik kevés Piperidin, a következő egyenlet értelmében:



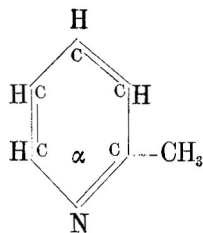
Hofmann a Conyrint Orthopropyl pyridinnek tartja; a Coniint pedig Orthopropylpiperidinek vagyis Orthopropylhexahydropyridinnek.

Ladenburg a Pyridin magasabb homologjait Hofmann eljárása szerint a Pyridinből a megfelelő Alkyljodidokkal állította elé vagy pedig a Chlorhydratokból Alkoholokkal, magasabb hőmérsék alkalmazása mellett. Ilyenkép a Pyridinnek több homolog vegyületét sikerült nyernie, és a Propylpyridinekhez, tehát a Conyrinhez és magához a Coniinhez is igen közel álló vegyületekhez is eljutott.

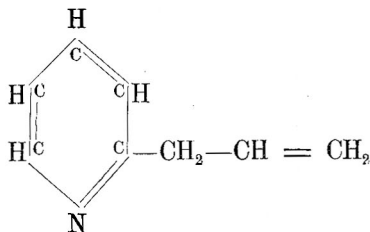
A pyridint propyljodürrel zárt üvegesóban 290^o-ra hevítette (Ber. XVII. 772) miáltal két Propylpyridint (C₅H₄N.C₃H₇) kapott, melyekről ki-mutatta, hogy az Isopropyl vegyületek sorozatába tartoznak. Alkoholból Natriummal fejleszteti Hydrogénnel Isopropylpiperidinekké alakítá át, melyek a Coniinhez nagy hasonlatosságot mutattak, vele azonban nem azonosak.

Ezért tehát más irányban kísértette meg a Coniin synthesisét (Ber. 1836. XIX. 439.), olykép, hogy az Orthopropyl vegyületekhez jusson el.

Néhány évvel ezelőtt észlelte Jacobsen és Reimer, hogy a Benzaldehydből, Chinaldin és Chlórzinkkel való hevítésnél Benzylidenchinaldin keletkezik. Ezt a reactiót használta most fel Ladenburg a maga céljaira. A α -Methylpyridinből vagyis az α -Picolinból (C₆H₄N.CH₃)

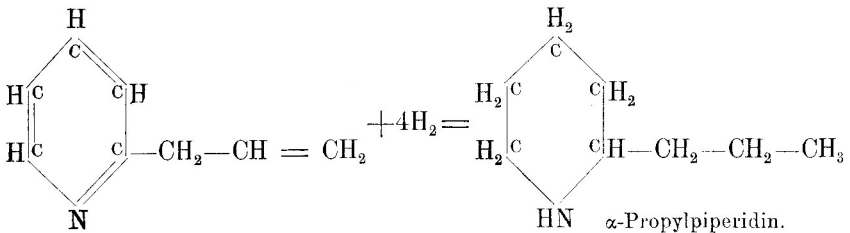


indult ki, melyet nem régen Lange synthesis útján állított volt elé. — A jól megtisztított α -Picolint Paraldehyddel 250—260^o-nyi hőnek tette ki hosszabb időn keresztül beforrasztott csövekben. Ilyenképen α -Allylpyridin keletkezett (C₆H₄N.C₃H₅)



Külön vizsgálat útján meggyőződött arról, hogy ez valóban az ortho-derivát. Ezután reducálás által a megfelelő Piperidin vegyületté kellett át-

alakítania. E végett az α Allylpyridint absolut alkoholos forró oldatban fém Natriummal kezelte, a midőn az erélyes Hydrogen fejlődés az Allylpyridint majdnem quantitativ mennyiségben α -Propylpiperidinné alakította át a következő egyenlet értelmében:



Chlorhydrát alakjában választotta le és aztán előállította belőle a szabad aljat, mely a Coniinnal tökéletesen egyező olvadó és forrponnttal bírt. Előállította sóit és különböző származékait, melyek a Coniinnal megegyező magatartást mutattak.

A synthesis által előállított Coniin egy részét átalakította Hofmann leírása szerint Conyriinná és valóban szép fluorescentiát mutató Conyrint nyert.

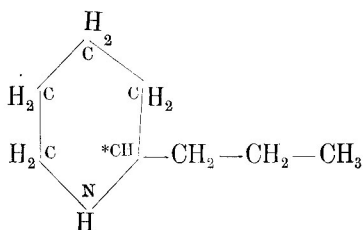
(Csak a nyers Conyria fluorescenciával, a tökéletesen tiszta Coniinnal előállított Conyria nyomát sem mutatja ezen fénytüneménynek. Épp így nem a nitrovegyéből előállított. Ha a syntheticus Coniinnal Nitrovegyet készítünk és aztán ebből állítjuk elő a Conyrint, akkor ezen sem lehet fluorescenciát észlelni.)

A syntheticus aljnak élettani hatását is megvizsgálta és a Coniinnal egészen egyezőnek találta.

Mindezekből tehát bizony állítható Ladenburg, hogy az α -Propylpiperidin chemiailag azonos a természetes Coniinnal. Azonban még egy nehézséggel meg kellett küzdenie, mely abból állott, hogy a synthesis útján nyert α -Propylpiperidin a polarizált fény iránt hatástalannak mutatkozott, míg a természetes Coniin jobbra hajlító.

Ezen körülmény, mint a vizsgálatokból kitűnt, abban leli magyarázatát, hogy a mesterséges Coniin két physikailag isomér, egy jobbra és egy balra csavaró Coniinnal áll, melyek egymás hatását lerontják, míg a természetes Coniin csak a jobbra hajlító vegyület képezi. Ladenburg ezt kimutatta felbontván a mesterséges Coniint activ alkotó részeire. A tömény borkősavas oldatba a természetes jobbra csavaró Coniin borkősavas sójának egy kristályát tette, e körül jegezes tömeg vállott ki, mely teljesen a jobbra hajlító α -Propylpiperidinből állott. A Jódcadmiumsó alakjában aztán a balra hajlító α -Propylpiperidint is kiválasztotta, és így kimutatta azt, hogy a syntheticus α -Propylpiperidin a két activ vegyület keverékéből áll.

A Le Bel Van't Hoff-féle hypothesis alapján oly vegyületekben, melyek physikai isomeriát mutatnak, assymetrikus szénatomok fordulnak elő, a Coniin moleculájában egy ilyen szénatom szintén található; az a'ábbi képletben a csillaggal jelölt szén-atom az assymetrikus és evvel függ össze a Propyl (C_3H_7) csoport:



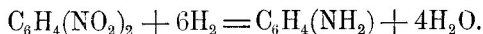
α -Propylpiperidin vagy Coniin.

Nicotin: $C_{10}H_{14}N_2$.

A Johánnyafajok levelében és magvában fordul elé a Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ és ebből először Posselt és Reimann által választatott ki 1828-ban. Szintelen, erős dohányszaggal bíró, égető ízű és rendkívül mérges olajos folyadékot képez, mely a poláros fény síkját erősen balra csavarja. A levegőn előbb megsárgul, azután barnul és végre elgyantásodik.

Újabb vizsgálatok szerint a Nicotin szintén közel rokonságban áll a Pyridinnel. Elenyítő anyagokkal kezelve ugyanis a Nicotin Nicotinsavvá lesz: $C_5H_4N.COOH$, mely nem egyéb, mint egy Pyridin monocarbonsav. Vagy ha vörösvérlúgsóval kezeljük, Dipyridin ($C_{10}H_{10}N_2$) keletkezik belőle, azaz: két pyridintömecc egyesüléséből álló vegyület.

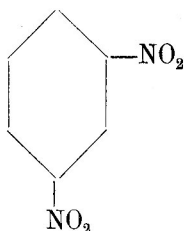
Ez alapon újabb időben a Nicotin synthesisét is megkísértették. — Skraup már az előtt foglalkozott a Chinolin és derivátjainak synthetikus úton való előállításával és e téren sok nevezetes eredményt mutatott fel. Ujabban Skraup és Vortmann együttesen a Dipyridil vegyületeket és származékaikat állítottak elő (Monatshefte L. Ehent. III. 570.) a dinitrobenzolokból. Ezeket Hydrogénnel reducálva a szokásos úton átváltoztatják Diamidobenzolokká vagy más néven Phenylendiaminek ké:



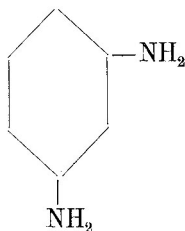
Azután a Phenylendiaminból — hasonló módon mint a hogy azelőtt a Chinolint előállította Skraup, a Phenantren szerkezetével bíró vegyületeket: a Phenanthrolinokat nyerték. A Phenylediamin, a Nitrobenzol, Glycerin és conc. Kénsav keverékét, hosszabb ideig főzik. A reactio befejeztével Phenanthrolin: $C_{12}H_9N_2$ keletkezik; melyből természetesen szintén ortho-meta — és para származék létezik.

A Phenanthrolin oxydálása által savakat nyertek és a savak száraz lepárlása által előállíthatták a Dipyridyleket: $C_{10}H_8N_2$.

Így a m-Dinitrobenzoból



kiindulva nyertek a m-Phenylendiamint:

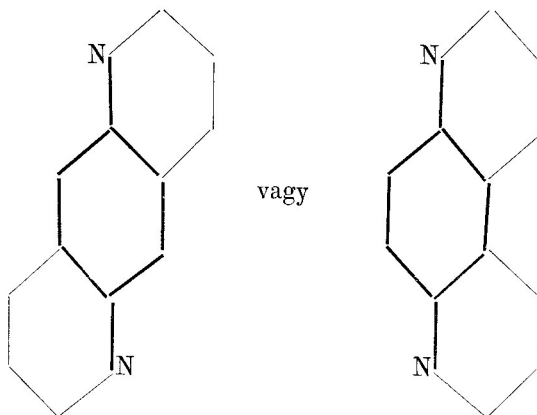


Ebből Nitrobenzol, Glycerin és conc. Kénsavval egy Phenanthrolint $C_{12}H_8N_2$.

A p-Phenylendiaminból



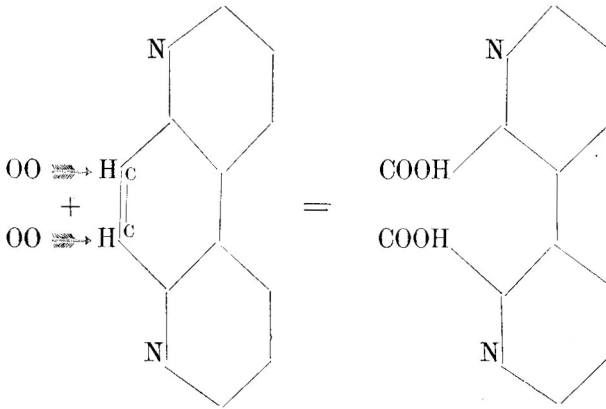
a p-Phenanthrolint, a melyet Pseudo-phenanthrolinnak neveztek el. Sóit és származékait behatóbban tanulmányozták és ebből azon eredményhez jutottak, hogy az említett synthesisnél a p-Phenylendiamin tömecséhez 2 Nitrogenje kapcsán két szén láncz fűződött és így létre jött a 3 láncczal bíró p-Phenanthrolin, melynek a következő két képlet közül egyik felel meg:



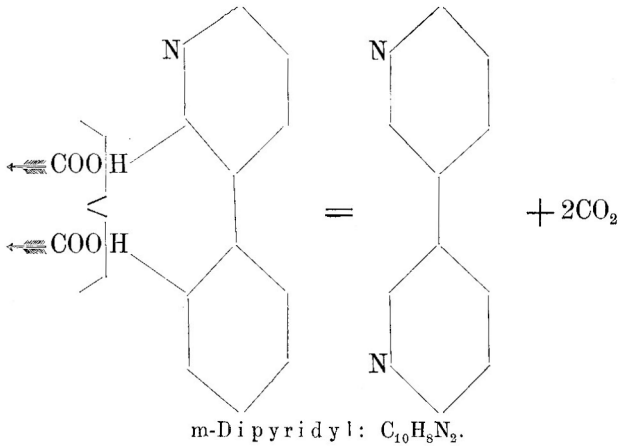
Pseudophenanthrolin: $C_{12}H_8N_2$.

Vizsgálataik után az utóbbi szerkezet látszik legvalószínűbbnek — Ezután oxydationak vetik alá a p-Phenanthrolint. Legjobban felmangansa-

va Kalival vihető ez végbe, mi által egy dicarbonsavat nyernek: $C_{12}H_8N_2O_4$, melyről később kimutatták azt, hogy az Metadipyridyldicarbonsav. E szerint képződése és structur képlete a következő:



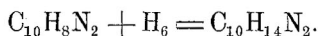
Ezen savnak hevítése vagyis száraz lepárlásánál Szénsav lesz szabaddá és egy Dipyridil keletkezik. Így a Pseudophenanthrolinból a meta helyzettel bíró Metadipyridyl áll elé a következő módon:



A Metadipyridylnak a p-Phenylendiaminból eléállása azt bizonyítja, hogy e vegyületnek symmetricus constitutiója van; hogy tehát a p-Phenylendiamin 2 Nitrogen atomja azon szén atomokhoz van kapcsolva, melyek a két Pyridin csoport összefüzdésénél szerepelnek s a m-dipyridylben 1:3 állással bírnak, azaz: a használatos kifejezés szerint metaállásban. Ezért is nevezték el e Dipyridylt: Metadipyridylnak.

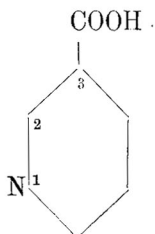
Anderson már azelőtt előállított volt egy Dipyridint: $C_{10}H_{10}N_2$, melyről most Weidel és Russo (Monatshefte d. Chem. III. 850.) kimutatták azt, hogy nem Dipyridin, hanem $C_{10}H_8N_2$ képlettel bírván, egy Dipyridyl. Ők Skraup-Vortman nyomán elnevezték p-Dipyridilnek. Reductio

ját is megkísértették. Őn és Sósavval fejlesztett Hydrogénnel a hatszorosan hidrogénezett veggyé alakították át, melyet a Nicotinnal találtak isomernek, s Isonicotinnak neveztek el. Továbbá az Isonicotin és Nicotin közötti hasonlóságok nyomán azt következtették, hogy a természetben előjövő Nicotin szintén egy Dipyridyltől származik, melynek hatszor hidrogénezett vegyületét képezi:



Ezen vizsgálatok nyomán Skraup és Vortmann is megkísértették metadipyridyljüket reducálni.— Előbb azonban oxydálásnak vették alá, hogy savat nyerjenek belőle, melyből a constitutiót biztosan megállapítsák.

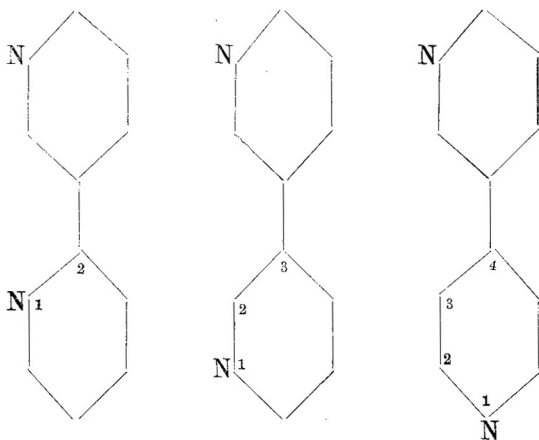
Felmangansavas Kaliummal történő oxydálásnál a m-dipyridyl tömecske megszakad és az elválás helyén carboxylcsoport lép be. Egy Pyridin monocarbonsav keletkezik. A jelen esetben a következő szerkezettel bíró:



melyben a carboxylcsoport a N-hez 1:3 helyze ben van.

Már azelőtt kimutatták volt Skraup és Cobenzl (Monatsheft. d. Chem. IV. 455.), hogy ugyanezen összetétele (1. 3.) van a Nicotinból nyert Nicotinsavnak. A m-Dipyridylből nyert sav, tekát a Nicotinsavval azonos és így lehető, hogy a m-Dipyridylből előállítható a Nicotin.

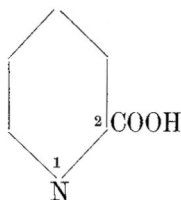
Az addigi vizsgálatok szerint a Nicotinban csak a következő három Dipyridyl egyike lehet jelen:



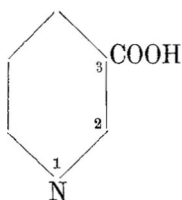
Mind a három az oxydationál meghasad kétfelé és így mindegyikből két monocarbonsav lesz.

Az utóbbi képlet által jelölt Dipyridylből Nicotinsav és γ Pyridin carbonsav vagy Parapyridinsav 1. 4 állással keletkeznek. Azonban a Nicotin oxydationjánál ez utóbbi sav soha sem észleltetett a keletkező termények között. Azért a Nicotinban nem is lehet jelen ez a Dipyridyl.

Ennél fontosabb a két előbbi képlet által jelölt Dipyridyl. Az elsőből az oxydationál Nicotinsav és könnyen változó Picolinsav (1. 2 állással)



a másodikból pedig csak Nicotinsav (1. 3 helyzettel) képződhetik.



Skraup és Vortmann a második képlettel jelölt m Dipyridylt állították volt elő és az oxydationál csupán csak Nicotinsavat nyertek, a mi teljesen megfelel ezen vegy előrelátható magaviseletének.

A Nicotin előállítása végett tehát ezt a m-Dipyridylt volt szükséges reducálni. Ön és conc. Sósavval fejlesztették e végből a Hydrogent. Tisztítás és elválasztás után egy sűrű olajat nyertek; Platinsójának megelemzése által a Hexahydro-m-Dipyridylnek megfelelő összetételt mutatta: $C_{10}H_{14}N_2$. Egyébb tulajdonságaiban, sóinak viselkedésében is megegyezett a természetes Nicotinnal. Élettani hatásaiban is igen erős méregnek találták. Mindazonáltal még sem teljesen azonos ez az alj a Nicotinnal, hanem eunek csak egy isomérije. Épen ezért Nicotidin nevet adtak neki, hogy ezáltal a Nicotinhoz való közel rokonságát jelezzék. A Nicotinnak ugyanis igen sok isomérije lehet, mert különböző Dipyridylek reducálásánál a Hydrogenek különböző helyeket foglalhatnak el a tömeccsen belül, különbözőkép lehetnek elrendezve és így megannyi isomer vegyület keletkezhetik. Ezek egyikét sikerült Skraup és Vortmannak előállítani a Nicotidin képében.

Várható, hogy a miképen ez a Nicotinhoz oly közel álló vegyület syntheticus úton előállított, ép úgy a valódi Nicotin is hasonló módon a megfelelő Dipyridylből nemsokára nyerhető lesz.

RUZITSKA BÉLA.

Vegyí ipar.

A Bakui petroleum.

Engler. Über das Erdöhl von Baku.

(Folyt. és vége.)

Destillatio.

A lepárlók a fekete városban vannak, mely a Káspi tenger mellett levő Baku külvárosát képezi. E párlók ide elhelyezése azon egyszerű okból történt, hogy itt vannak a legnagyobb gázforrások, melyeket a destillationál nagy előnnyel használnak fel. E gázok kék lánggal égnak s Bunsen és Schmidt elemzése szerint:

100 térfogatrészben tartalmaznak:

Methant	92.49	93.09	92.24	95.39	97.57	95.56
Olefineket	4.11	3.26	4.26	—	—	—
Szénoxydot	0.93	2.18	3.50	—	2.49	4.44
Hydrogént	0.94	0.98	—	—	—	—
Nitrogént	2.13	0.49	—	—	—	—

E gázok használatnak e vidéken mészégetésre és carburálva világításra is.

1885 végén Baku környékén nem kevesebb, mint 136 finomítógyár volt, melyek közül állandóan 100 működött. A nagyobb párlók közül be van rendezve:

Nobel testvéreké	2.500,000	métermázsa évi Kerosin termelésre
Kaspi-társaságé	420,000	" " " "
Batumi Naphta-társaságé	420,000	" " " "
Tagieff és Jarkisoff-é	330 000	" " " "
Bakui Naphta-társaságé	250,000	" " " "
Schibajeffé ,	170,000	" " " "

Jelentékeny lepárlókkal bírnak még Mirzoeff, Oelrich & Comp. Adamoff, Nagieff, Manafoff stb.

A lepárló üstök vaslapokból vannak készítve s alakjuk cylindricus, álló vagy fekvő helyzettel, vagy pedig ládaszerű, sisakkal és hűtőkkel bírnak. A hűtő csövek szintén vasból készültek s alakjuk igen különböző lehet. Hosszuságuk 50—60 méter, mert a hűtéshez használt viz a Kaspitengerből vétetik melynek hőmérséke 28°, különben teljes condensatioja a párlatnak nem következik be.

A lepárlókat $\frac{4}{5}$ -éig töltik meg Naphtával, mire a gázzal és sajátos égetőkkel a Forsunkákkal aláfűtenek. A forsunkák a Naphta párlási maradékának elégetésére construált készülékek, melyekben a Naphta maradék nagy nyomású vízgőzzel keverten löketik az égés szinterére s igen nagy hőmérséketet ad.

A párlásnál a következő fractiókat fogják fel:

Benzin	forrpontja 150 ^o -ig	nyeremény	5— 7%
Kerosin I. (égető-világító olaj) „	150—270 ^o -ig	„	27—33%
Kerosin II. (Solarolaj) „	270—300 ^o -ig	„	5— 8%
Párlási maradék			50—60%

Megkülönböztetik még a Gasolint, mely a Benzinből pároiható át 100^o-on felül. Az 50—60% párlási maradék némely gyárakban tovább dolgoztatik fel kenőcsöknek s továbbá a gőzgépek fűtésére vasutaknál és hajóknál. A következő táblázatban van összeállítva a Bakuban finomított Kerosin métermázsákban kifejezve.

	Bakui összes nyeremény	Ebből Nobel-testv. gyártottak	Kivittett külföldre
1872 év	164.000	méterm. —	—
1873 „	245.000	„ —	—
1874 „	236.000	„ —	—
1875 „	426.000	„ —	—
1876 „	571.000	„ 1.000 méterm.	—
1877 „	776.000	„ 25.000 „	—
1878 „	955.000	„ 45.000 „	—
1879 „	1.100.000	„ 90.000 „	—
1880 „	1.500.000	„ 240.000 „	—
1881 „	1.830.000	„ 500.000 „	—
1882 „	2.020.000	„ 720.000 „	—
1883 „	2.060.000	„ 1.060.000 „	66.000
1884 „	3.570.000	„ 1.591.500 „	860.000
1885 „	4.500.000	„ 1.750.000 „	1.170.000

E táblázatból látszik, hogy a petroleum kivitel relative igen csekély, minek oka az, hogy kivitel csak Oroszországba történik, hol átlag legkevesebb Petroleumot fogyasztanak. Álljanak itt Starzew adatai arra vonatkozólag, hogy mennyi petroleumot fogyasztanak fejenként a különböző államokban.

Belgiumban	36.5	kilogramm
Hollandiában	29.5	„
Dániában	27.1	„
Németországban	9.6	„
Északamerikában	6.4	„
Angliában	5.5	„
Görögországban	5.5	„
Franciaországban	3.3	„
Törökországban	3.1	„
Itáliában	3.1	„
Portugaliában	2.8	„
Oroszországban	2.5	„
Ausztriában	2.5	„
Svéd- és Norvégiában	0.8	„
Spanyolországban	0.2	„

Összehasonlítás kedvéért felsorolom a „Petroleum-Reporter“ adatait, az északamerikában az 1880—1885-ig termelt Petroleumról:

	Napi termelés	Évi termelés
1880.	71.107 Barrel*)	36,335.337 métermázsa
1881.	74.954 „	38,301.494 „
1882.	82.303 „	42,056.833 „
1883.	63.336 „	32,364.696 „
1884.	67.684 „	34,586.524 „
1885.	56.921 „	29,086.631 „

melyből 1884-ben Európai kikötőkbe kivetett 15.6 millió, 1885-ben 16 millió métermázsa.

A Kerosin chemiai tisztítása.

A fennebb leírt módon destillatio útján nyert Kerosin még vegyi tisztításnak lesz alávetve, mely annak Kénsav (a Nobel testvérek Bakui Kénsavgyárából) Víz és Natronhydráttal való folytatólagos kezeléséből áll. E végből Ólommal bélelt tartókban, melyeknek ürtartalma 1000 -2000 métermázsa felvételére elégséges, elegyítettik tömör Kénsavval, melynek Hydrát tartalma legkevesebb 92%. A Kénsav mennyisége változó, s annál nagyobb, minél gyorsabban történt az olaj lepárlása; minimumban az alkalmazásba vett Kerosin 0.6%-a, maximumban 1%-a. Az elegyet jól összeszekerik, mire 1½—2 órai állásban megmelegszik és erős Kénssav fejlődés következik be, azután teljes leülepedésig állni hagyják s az alól öszszegyűlt Kénsavat különválasztva, újból az előbbi mennyiségű Kénsavval eldolgazzák. Erre következik a hidegvízzel való kimosás, mi ha megtörtént, 1 órai állás után a vizet leeresztik s a visszamaradt Kerosint folytatólagosan előbb tömörebb (fs = 1.28--1.35) s később hígabb Natronlúggal mossák s állás után különválasztják. A NaOH mennyiségét az olaj savtartalma határozza meg. Az olaj a lúggali kezelés után többet nem mosatik. Jól vezetett munkában a Kerosin hamutartalma literenkint 3 milligrammot tesz, s égésénél szénkiválasztás s a bél eldugaszolása nem következik be.

A kerosin kémiséje.

A legtöbb Bakui finomítóban igen jól berendezett vegyi laboratoriu-mok vannak, melyek a német vegyi-iparnak is példányképül szolgálhatnak. E laboratoriu-mokban egész sora a fiatal ügyes chemikusoknak található, kik leginkább Beilsten, és Markownikoff tanítványai, s az eredeti és a végterményeket pontos vizsgálat alá veszik.

A vizsgálat kiterjed a Naphtából eredő szerves savakra is, melyeknek kimutatása czéljából a kerosin 2%-nyi 1.2 fajsúlyú Natronhydráttal lesz öszszerázva, állni hagyva, s a leülepedő Natronlúg megsavíttatván, az előálló zavarodás képezi a még jelenlevő savak mértékét.

* 1 Barrel = 140 kilogramm.

Hogy a kerosin elegendően volt kezelve Kénsavval, e célból néhány csepp Natronlúggal rázzák össze míg emulsió képződik, melynek tiszta fehérnek kell lennie, — menten minden sárgás színtől.

A photometricus mérésekre a Bunsen-féle photométert használják, s normál gyertyául a német szakférfiak által ajánlott $52^m/m$ lángmagossággal bíró gyertyát alkalmazzák.

Lepárlási kísérletekre a G l i n s k y-féle Dephlegmatorral elátott lepárlók vannak berendezve, míg a gyúlési hőmérsék megállapítására leginkább az A b e l-féle készülék a szokásos. Oroszországra nézve a beviteli kerosin gyúlési hőmérséke 28 - 30^o-ban szabattott meg.

A Petroleum lepárlásánál vissza-maradó tömeg, mely a tatár munkások által „Masud“ nak nevezetik, a lepárló helyeken még tovább lesz feldolgozva kenőcsolaj előállítására, s csak igen kis része használtatik tüzelésre, gépek fűtésére átlag 1 millió métermázsa lesz fordítva.

A Nobel-féle finomítóban 1884-ben 100 000 métermázsa, a mostani újabb berendezéssel pedig több mint 150,000 métermázsa kenőcsolaj termelhető. 1885-ben az évi termelés kenőcsolajban Bakuban összesen 260 ezer métermázsa volt.

G. I.

TÁRCZA.

A vegytan szerepe a középiskolában.

Jelen századunkat főleg a természettudományok nagy haladása jellemzi. Ezen haladás befolyása mutatkozik az emberi művelődés minden ágaiban s így természetes, hogy a középiskola, melynek feladata általános műveltséget nyújtani sem zárhatta el magát hatása alól. Real tudományok tért nyertek a gymnasiumban, sőt az újabb keletű realiskola már csaknem egyenlő fokra helyezi a realtudományok művelő hatását a humanistikus tudományok hatásával.

A természettudományok közt először a természettudomány lett általánosan elfogadva, mint a minket közvetlenül környező testek megismerését közvetítő és a megfigyelő s ítélőtehetséget nagy mérvben fejlesztő disciplina. Csakhamar felvették a természettant is. Ez mint magyarázó — sok könnyen felfogható s igazolható, általános érvényben levő törvény birtokában levő — tudomány kiválóan gyakorolja az ítélőtehetséget következtetések levonásában, és az okozati összefüggés felismerésében.

A magyarázó természettudományok ifjabb ága a Chemia csak nehezen lett behozva és még most is ingadozást mutat elfogadása, teljes polgárjogot még mindig nem nyert. Daczára, hogy a Chemia még oly fiatal tudomány, fejlődése mégis rendkívül nagy befolyást gyakorol az emberi élet viszonyaira és a chemiai tünemények egész sorozatával mindennap és

mindenütt találkozunk. Adatainak ezen fontossága birta rá a tanfériakat a chemiának a közép- és polgári iskolákba való behozatalára; tehát tisztán utilitáris szempont. Mikor a gymnasiumok reformálásánál a tantárgyak számát kisebbiteni kellett, a vegytan lett elhagyva, azon felfogás alapján, hogy hasznos ismereteinek magyarázására elvont, nehezen felfogható, többé-kevésbé hypotetikus tanokból indul ki s így inkább csak főiskolákba való. Ezen balvélemény alapjául szolgált az, hogy a vegyi tünetnyek nem közvetlenül szemlélhetők, s különösen a helytelen módszer, mely szerint tanítva lett s mely az új tények egész halmazával lepté meg a tanulókat, nem tartván szem előtt a pedagogia egyik fő törvényét — az ismertről ismeretlenre való átmenést. A vegytan didaktikai haszna e megítélésnél teljesen mellőztetett.

Az érdem, hogy a vegytant mint ész-, kedély- és jellemet fejlesztő disciplinát kellően méltatta s főleg, hogy jobb módszert megállapított, mely ezen momentumokat kellő érvényre hozza Dr. A r e n d t R. lipcei tanaré. Ő módszerét több rendbeli irataiban s tankönyveiben kifejtette.*) Szerinte a középiskolában, tekintve annak kettős célját, a vegytannak igen fontos szerep jut, mely más tudomány által kellekép nem pótolható. A középiskola feladata a kor művelődési állapotának megfelelőleg kellő alapot nyújtani a tanulók ész-, kedély- s jellemének kiművelésére és megadni a kellő alapismereteket hivatásuk s jövő pályájukhoz. Ezen feladatnak csak úgy felelhet meg, ha a human tudományok mellett a réál tudományokat is felhasználja, úgy a leirókat, mint a magyarázókat, mely utóbbiak elősegítik a természetben uralkodó törvényszerűségek megértését és a hasznos ismeretek egész halmazát nyújtják.

A természet megismerésére leginkább az inductio vezetett s így azon tudomány, mely exact és könnyen felfogható módon megismerteti a növényeket az inductiv kutatás lényegével, elmellőzhetetlen segédeszköz. Wilbrand szerint**) a Chemia feladata a középiskolában: megismertetni a tanulót az inductio módszere, szabályai s segédeszközeivel.

Lássuk mily alapon s mily módszerrel s mily feltételek mellett oldható meg ezen feladat legjobban.

A természettudományok egyik legfőbb előnye, hogy fogalmaikat szemlélet, észleletből nyerik. Látott dolgokból kell itélni s közvetlenül tapasztaltakból kell következtetni. Ezen körülmény teszi lehetővé, hogy a leiró természettudományok már az alsó osztályokban taníthatók, építve a tanuló gazdag ismeretanyagára, melyet magával hoz. A magyarázó természettudományok már kissé magasabb munkálatot igényelnek. Fogalmaik-

*) L. főleg: Arendt. Technik d. Experimentalchemie. 1881. — Einleitang.

**) Ueber Ziel u. Methode des chem. Unterrichts.

nak felismerésére már a puszta szemlélet nem elegendő, itélni s következtetni kell, azaz észlelni. De ezen szempontból is lényeges eltérés van két fő ága, t. i. a physika s chemia közt. Míg a physikai tüneménynél végbemenő változást érzékeinkkel észrevesszük, látjuk, halljuk stb. addig a vegyi tüneményt nem érzékelhetjük, csak következtethetünk annak lételére az észrevett physikai változásokból, tehát ez már magasabb szellemi tevékenységet involvál s ezért legutoljára vezetendő be. De ezekből koránt sem következik, hogy a gyermek felfogó képességét túlhaladnák. A gyermek sok vegyi tünemény külső ismeretét hozza magával, pl. égés, főzés, ételeink s italaink készítése s elromlása, stb. de itt mindenütt csak a külső változásokat ismeri s nem a mit lényegében vegyi tüneménynek nevezünk. Ez a változások okát képezi s erre rá kell vezetni, appellálni kell az ítélő tehetséghez, következtetni kell, magyarázni kell a látott tüneményt, a kísérletet. Tehát az első lépésnél már a kísérletre vagyunk utalva s a kísérlet s a magyarázat mindig karöltve kell járjon. Ezért eminens módon kísérleti tudomány a vegytan s kísérletezés nélkül helyesen nem tanítható. Ezen körülmény paedagogiai szempontból éppen nem tekintendő hátránynak, hanem inkább előnynek. Észlelni tanítja a növendéket, érzékeiket helyesen használni s az észleltekből itélni, testi szemünkkel látni olyant, mit valóban csak észünk lát. Tanít kikerülni az érzéki csalódást, a rossz szokásból eredő helytelen észleletet. De könnyen csak akkor érünk czélt, ha helyes módszert választunk, ha a legegyszerűbb tüneményeken kezdjük s ezen ismertetjük a vegyi tünemény lényegét s ne bonyodalmasokon. pl. Hydrogen előállításán Kénsavból horganyval, hol semmi ismertre nem építhet a tanuló.

Az összes természettudományoknak mint nevelő eszköznek egyik főelőnye a csoportfogalom és törvényszerűség könnyű levonása. Hasonló tulajdonságokat vagy tüneményeket összefoglalni s általánosabb fogalmakat képezni közvetlen tapasztalás alapján könnyű s észfejlesztő munka. Másrészt a természetben uralkodó causalitás törvényének megismerése a kivételt nem tűrő természeti törvényeken, hathatósan emeli a belátást és általános felfogását. A csoportosítás s osztályozás legegyszerűbb a fejlett systematikával bíró állattan és növénytanban.

Könnyen levonható természeti törvényekben bővelkedik a physika. Külön, de fontos állást foglal el itt is a vegytan. A rendszer leggyengébb oldala, csoportjai pl. oxydok, chloridok, fém sók könnyen képezhetők, de nem bevégzett egészek, hanem folytonos átmenetet tanúsítanak egyikből a másikba. Ebből, tökélytelenségnek mondva, érvet kovácsoltak ellene, holott éppen előnynek tekintendő. A többi tudományok haladása is ugyanazon eredményre vezet, tehát nem fontos nevelői eszköz oly tudomány, mely ezt már elemi kezelésnél teszi? Általános érvényességű törvényei nem

számosak, de módszeres kezelésnél könnyen levonhatók s az okozati összefüggést a legkülönbözőbb tünetmények közt gyönyörűen illusztrálja.

Miután jeleztük, mennyire segíti elő a vegytannal való foglalkozás a fogalom-képzést, helyes észlelést, ítélest s következtetést, áttérünk az emberi elme legmagasabb ténykedéseihez, az inductio- és deductiohoz. Míg a deductio nagy mértékben mélyíti az emberi megismerést, addig az okozati viszony felismerésére s új ismeretek szerzésére legbiztosabb út az inductio.

A középiskola feladata tehát mindkét irányt egyformán művelni. A deductio begyakorlására számos jól kiművelt disciplina áll rendelkezésre, az inductio megismertetésére pedig legalkalmasabb az eminens módon inductiv vegytan. Az inductio útja és eljárása a következő: először egy jó és teljes észlelet teendő, erre ennek magyarázására felállítunk egy hypothesis-t, azaz kigondoljuk a legvalószínűbb okot, helyessége fölött pedig dönt a teendő kísérlet. Ha a kísérlet igazolja a felvett hypothesisből folyó következtetést, úgy helyes volt az. Ilyenkor rendszeren feltűnik még számos alárendelt tény, úgy, hogy látókörünk jóval tágabb lesz. Hogy valóban ez úton gyarapodtak leginkább ismeret-ink száma, igazolja a tudományok története.

A vegytannak általános törvénye, melyből azután deductive lehetne levezetni a többi törvényszerűségeket, alig van. Szabályszerűségeit esetről esetre kell igazolni, az elhamarkodott általánosítástól nagyon óvakodni kell és ebben rejlik leghathatósabb formalis nevelői momentuma. Minden tudományban, a közéletben lépten nyomon alkalmazzuk a inductiót, de miután itt rendszeren bonyodalmas tényekkel állunk szembe, elhamarkodott általánosításaink igen gyakran félrevezetnek. A physika is teljesen inductiv tudomány, de törvényei a megfelelő körben oly általános érvényességűek, hogy egy-két helyesen választott kísérletből, teljesen megállapíthatók s most deductioi számos tényre illenek s alig igazolandók többé. A chemiában pedig minden legkisebb előre tett lépés kísérletileg igazolandó s igen gyakran fogjuk találni, hogy helytelenül következtettünk s más útát kell választani. Az életben minden körülmények közt leghelyesebb a vegytan útját s módját követni. Ezért joggal mondhatta Arendt a chemiát a logikai inductio iskolájának. Az inductio fontosságát senki sem tagadja s azért nem szabad az iskolát oly disciplinától megfosztani, mely ezt legközvetlenebbül tanítja s gyakorolja. A chemiának tehát lényeges szerepe jut az emberi gondolkozás teljes kiművelésére.

Még sokszor hallani azon nézetet, hogy a természettudományok káros hatásúak a kedélyre, közönyössé teszik ezt, elvonják az ideal-célok-tól s a materialismus felé hajtják. Tényleg a természettudományok első sorban az észhez szólnak, de a gondolkodás és érzés közös forrásból ered

nek s így az egyik fejlesztője a másikra is kell hogy hasson. Hatása pedig üdvös.

Az első érzetet, melyet a kísérleti tudományok keltenek, a várakozás érzete, hogy vajjon a kísérlet igazolja-e feltevésünket vagy nem, s ezzel kapcsolatban azután a megelégedést jó eredmény- vagy a csalódást rossz eredmény esetében. A sikerült kísérletek azután a hatalom érzetét keltik, mikor a tanuló érzi, hogy képes több tünemény magyarázatát adni, különböző tüneményeket előidézni s a természeti erők fölött uralkodni. Itt ismét jelentkezik a chemia egyik előnyös oldala, mely szűkkörű általánosításával megóvja az érzelem túlkifejlődésétől. Hosszabb összefüggő kísérletsorozatok a feszélyezettség érzetét keltik s a sikeres bevezetés után pedig a megkönnyebbülést s megnyugvást. Egyik fontos érzet, mely helyesen kifejlesztendő a kételkedés érzete, nem a látott dolgokban való kételkedés, hanem az emberi helyes nézetek könnyű megállapításában való kételkedés, helyes megkülönböztetése annak, mi igazolt tény s mi csak feltevés, s megszokása annak, hogy csak teljes megerősítést nyert nézetek után szabad indulni. Ennek kapcsán kifejlődik a magasabb érzetek közt az igazság érzete. Fejlett igazságérzet pedig a nevelés egyik főcélja gyanánt tekintendő. A természettudományok általában fejlesztőleg és rendezőleg hatnak az érzelemlágra, összhangzásba hozzák a kül- s belvilágot s emelik az intelligentiát, kiegészítőleg lépnek fel a human tudományok mellé s így teljes összhangot idéznek elő és hathatós jellemképző tényezők. Az idealismust pedig korántsem bénítják, hanem csak szilárdabb alappal helyezik, sőt a pusztá igazság megismerésére célzó törekvésben a legtisztább, minden egyéni érzetektől ment idealismust képviselik.

Röviden jelezvén így a vegytan szerepét, nézzük, mikép felelhet meg ennek legjobban a gyakorlat. A vegytan tárgyalásánál a középiskolában két célt kell elérni. Először bizonyos, már régóta megszokott gyakorlat által meghatározott mennyiségű ismereteket kell közölni; másodsor formális nevelő hatást kell gyakorolni. Mindkét cél csak a vegytannak önálló, kísérleti alapon való tárgyalása által érhető el. Magánál a tárgyalásnál főfontosságú a módszer. A vegytan eleinte csak mint hasznos ismereteket közlő tudomány szerepelt s ennél fogva oly tanítási módszer fejlődött ki, mely lehetőleg rövid idő alatt átnézetesen összeállítva, sok adatot, ismereteket engedett átvenni, közölni. Ez a rendszeres tárgyalás módszere. Elkezdeni az egyik elemet, pl. az Oxygent ismertetni, felsorolni előfordulását, előállítását, tulajdonságait, alkalmazását stb. azután átmenni a második elemre s most a kettő közti vegyületeket venni stb. E módszer fő előnye, hogy rövid idő alatt sokat adhatunk elő a tanulóknak, rendszeres ismereteik lesznek. Csakhogy ezek nem vegyi ismeretek, a

vegyi tünemény lényegét a tanuló így fel nem fogja, a vegyi erők hatásairól s a felettük uralkodó törvényekről fogalma nem lesz.*) Hanem legfeljebb csak bő, jól emlékelt adathalmaz fölött rendelkezik, melyet hova-tovább elfelejt. Ezen hátrányt érezve, segíteni igyekeztek beszórt elméleti fejezetek által, melyek mint egymásközt összefüggésben nem levő dolgok, szintén csak ké-szen lettek adva s a tanulók által is külön álló általánosabb s tisztán tudományos adatoknak tekintettek. Megértésök nagyon nehéz volt s azért rendszeren felületesen tanítottak. A vegytan ily tárgyalásánál, melynél pae-dagogiai módszerről nem is beszélhetünk, a tanuló, főkép eljén, az új fogalmak özöne által túl lesz terhelve, a vegytan számára, — az esetleges érdekes kísérletektől eltekintve, — unalmas s nehéz, a vegytannak formális nevelő hatása egészen elvész, s még a hasznos ismeretek is a követ-kező években nagyobbreszt elfelejtetnek. A felsőbb iskolákon általános pa-nasz volt, hogy a tanult vegytannak semmi hasznát sem vehetni, csoda-e, hogy ily körülmények közt az első reformnál kidobták a fölösleges bal-lastot.

Említett hátrányokon segítettő s áthatva a vegytannak, mint ne-velő eszköznek fontosságáról, megalapította Arendt a vegytan mód-szeres tanítását. Az inductio módszere vagy analitikai, vagy sytheticai. Ő ez utóbbit választotta. Igen helyesen alap gondolatúl a vegyfolyama-tot választotta, előtérbe állítván a tárgyalandó tüneményeknél a vegyi jel-leget, a felbomlást, egyesülést, anyagváltozást. Kiindúl a legegyszerűbb tüneményekből, a binär vegyek keletkezéséből, ezt ismert anyagokon bemutatva s így halad tovább az összetettebb vegyek képezésére. Mindenütt a kísér-letekből indulván ki, keresvén, hogy ezen adott két vagy több ismert test-ből, hogy lesz s milyen az előálló új test. Ezen módszer előnyei: könny-nyen felfogható s helyes fogalmat nyújt a vegyi tünemények lényegéről, vele a testek vegyi jellegök szerint könnyen csoportosíthatók, az új fogal-makat inductive maga a tanuló képezi, s így kitűnően fejleszti gondol-kodó s abstraháló tehetségét. Nem igen hosszú idő alatt bő s könnyen megtartható ismeretanyagot szolgáltat, tehát mind a hasznossági, mind a nevelői momentumnak eleget tesz.

Hátrányai közül a legfontosabb, hogy nem tünteti fel eléggé az oko-zati összefüggést, az inductio mint búvárlati eszköz, mint a causalitás felismerésére legbiztosabban vezető út háttérbe szorúl. Nem alkalmazkodik eléggé a való élet eseteihez, hol mindig mindjárt bonyolódott tünemény-nyel találkozunk. Kevésbé ovatos tárgyalásnál a kísérlet igen előtérbe lép s próbálgatás színezetét veszi fel.

A most említett kívánalmaknak teljesen megfelel az analyticai eljá-

*) Pl. gyakran hallani ezen feleletet: a Hydrogent előállítjuk Zinkből Kénsavval.

rás, melyet a vegytanban Wilbrand vezetett be legecletansabban. Kiindúl egy tanulmányozandó tünemény vagy testből, pl. a levegő, égés stb. s az inductio eljárásához hiven, megadja a helyzet analysisét, mely helyes s teljes észleletből áll. Most kérdi, mi okozza a látott tüneményt s ennek magyarázatára felállítja a legvalószínűbb okot, mint hypothesis. Ez utóbbi igazolandó, tehát célirányosan, végrehajtja a kísérletet, mely válaszol a felvett kérdésre, s ezen válaszból most következtet a felvett ok helyes ségére. Így folytatja körülményről-körülményre, míg az egész tünemény teljes magyarázatával tisztán előttünk áll. Ezen módszer a vegytan leg-szebb tárgyalását engedi meg, nagyban felkölti az érdekeltséget, hathatós velemunkálkodásra ösztönzi a tanulót s szerfölött fejleszti gondolkodó te-hetségét s igen jól domborítja ki a felvett tünemény vagy csoport fogal-mát. A logikai inductio valóságos iskolája ez. Hátrányai: igen sok időt kíván, az anyagot nagyon összedobja s nem vihető keresztül követke-zetesen az egész tárgyalandó ismeretkörben.

Latba vetve mindkét módszer előnyeit és hátrányait, leghelyesebb lesz összekötni a kettőt, mely eljárás azután leginkább fogja érvényre jut-tatni a chemiát egész szerepében.

Nézzük most mennyiben felel meg a fent jelzett elveknek a nálunk érvényben levő tanterv és jelenleg dívó tanítási praxis. Az új középiskolai tanterv a már említett okok miatt a chemiát, mint önálló tantárgyat, a gym-nasiumokból kiküszöbölte. De nem nélkülözhetvén mégsem teljesen fontos is-mereteit, az ásványtan és természettanhoz csatolta rövid függelékben. Hogy ez épen semmit s-m ér, mutatja legjobban a physika tanárainak nézete, mely szerint fölösleges fejezetnek tartják, sőt maguk a tankönyvirók a könyv érdeméül említik ezen fejezet minél futólagosabb tárgyalását.

Maradnak a realiskolák. J. Hanimann azt mondja: „A vegytan ered-ményes tanításának feltételei: Álljanak rendelkezésre a szükséges eszkö-zök s szemléleti tárgyak, a tanár kedvvel s szeretettel foglalkozzék tár-gyával, a tanításra szánt idő ne legyen igen rövid.“

A mi az első feltételt illeti, úgy az az állami s községi iskolákon, különösen a régebbieken, s a melyek saját épülettel is bírnak, kielégítő módon megvan, s gondoskodva van annak folytonos kiegészítéséről. A ta-nárok kellő képesítéséről az új tanárvizsgálati szabályzat kimerítő módon gondoskodik s azok rendesen lelkesedéssel, kedvvel s szeretettel fognak a tanításhoz, de itt némelykor igen sok elkedvetlenítő körülménnyel talál-koznak. A chemiai előadások folytonos kísérletezéssel járva, mely kísérle-tek legnagyobb részben minden egyes alkalomra újból előkészítendőek, rend-kívül sok időt vesznek igénybe a tanárnak ugynevezett szaba d idejéből. Ezért méltányos, sőt a sikeres tanítás szempontjából elkerülhetetlen szükséges a mennyire lehet, könnyíteni a tanárfeladatán. Első sorban külön, csak chemiai célokra szolgáló, kellően berendezett tanterem szükséges.

Mint nélkülözhetetlen berendezés szerepel egy jól felszerelt előadási asztal s fülke, másodszer a fülke megett fekvő előkészítő szoba s a belé nyíló laboratórium s szertár. Mindegyik legalább oly felszereléssel, hogy az egyes kísérletek bennök a tanterem és előadási fülke nélkül is teljesen előkészíthetők legyenek. Időkiméleléből s azon célból, hogy a tanár a folytonos, éveken át tartó kísérletezésbe bele ne fáradjon s így a szükséges kísérletek számát az érthetőség rovására ne reducálja, kívánatos, a mennyire lehet minden készüléket csak egy bizonyos kísérletre használni s azt előkészítve, évről-évre készen tartani, pl. a Clór-fejlesztő készülék szükséges dugóival s csöveivel elteendő, hogy mindig használatra készen álljon. Ez a chemiai tárgyak olcsóságánál fogva nem emeli nagyon a felszerelés költségeit s rendkívüli könnyűségre szolgál. Mind ez utóbbi követelmények, sajnosan még nem méltányoltatnak kellőkép s elhanyagolásukból származó káros következmények mindenütt tapasztalhatók. Itt még említendő a tanár önképzéséhez szükséges szakirodalom (folyóiratok, stb.), mely a legtöbb iskolánál nagyon szegényesen van képviselve.

Az új tanterv a realiskolákban heti 7 órát fordít a vegytanra. A IV. osztályban 2 óra, V-ben 2 óra és VI-ban 3 óra. Felosztja alsóbb cursusra a IV-ben és felsőbbre az V. és VI-ban. Ez igen helyes, de az időbeosztás nem épen szerencsés. Az új realiskolai utasítás, mely a kor színvonalán áll, igen helyesen a IV. osztály tananyagául tüzi ki a vegytan elemeit, a fontosabb elemek s vegyületek qualitativ megismertetését. Ez jó módszer mellett, heti két órában jól keresztül vihető. Az V. osztály az előbbire építve a tünemények quantitativ oldalát tanulmányozza. Tárgyalandók a chemia alaptörvényei és alapelvei, megismertetendők a chemiai átalakulás törvényei, a legfontosabb csoportok, vegyületek s ipari alkalmazásuk, végre még a minőleges, térfogat s súlyelemzés vázlata. Mindezt, a vegytan legfontosabb része lévén, heti 2 órán lehetetlen elvégezni. A VI-ik osztály tananyaga a szerves vegytan. Ez heti 3 órában kényelmesen tárgyalható. Az alapföltételek a vegytan tárgyalására tehát nagyobb részt megvannak s csak kívánni való, hogy az V. osztályban legyen heti 3 óra és inkább a VI-ban csak 2. Módszer tekintetében az utasítás is az inductiv tárgyalást kívánja.

Lássuk most mennyiben felelnek meg a jelenleg használatban levő tankönyvek a vegytan fenn vázolt szerepének.

A IV. osztály számára az ország csaknem minden realiskolájában Balló M. Elemi Vegytan-át használják. Módszere részben az Arendt-é, de a rendszeres tárgyalástól még nem tud egészen szabadulni s azért sokat anticipál s nem használja ki eléggé azon ismereteket, melyeket a tanuló magával hoz. Az analyticai tárgyalás teljesen mellőzve van, habár annak leginkább itt volna helye, mikor a tanuló első sorban ismerkedik meg a vegyi tüneményekkel.

Tárgybőségre nézve kielégítő. A vegytan tanulásának fő előnyei tehát ezen könyv használata mellett, nem érvényesülhetnek teljesen, továbbá nagyon könnyíteni lehetne az ötödik osztályon, ha a fontosabb vegyületeket, a kvalitatív alapfogalmakat s tulajdonságokat itt tárgyaljuk behatóbban. Ezért szerintem a IV. osztály számára irt tankönyv, következőkép lenne berendezendő:

Viz, levegő. Tulajdonságainak, vegyi jellegének és összetételének analyticai tárgyalása.

Égés. Mint legjobban ismert vegyi folyamat szintén analyticai inductiv tárgyalásban Lavoisier alapkísérleteivel.

Syntheticus úton most leirandók a fontosabb nem fémek s fémek égési termékei. Az előbbieket vizes oldata rávezet a sav fogalmára. Most a Kénsavat választva alapul, analyticailag kifejtendő a sav fogalma. Végre ismét syntheticailag sorba jönnének a fontosabb savak.

A közönséges fémek s érczek bírása után a savak hatása a fémekre tárgyalandó, mi a sókhoz vezet. A sók felbontása rá vezet az aljakra s ezek tárgyalása után analyticailag kidomborítandó a sók praecisebb fogalma. Syntheticailag tárgyalandók most a fentebbiekben még nem tárgyalt fontosabb sók, savak és fémek.

Vége mindezek összefoglalása után a vegyrokonság és vegyi átalakulás tünetényei veendőek keresztül, jellemezendők a fontosabb vegyi csoportok, sőt még a sav és alj közt uralkodó quantitativ viszonyok is tárgyalhatók.

Befejezésül a szerves vegytan legfontosabb tárgjai tárgyalandók összefüggő, syntheticus vázlatban.

Még kevésbé felel meg a helyes tanítás és az utasítás követelményeinek az V. osztályban használt tankönyvek általános része. A régebben kedvelt Roscoe-Lengyel-féle tankönyvvel már gyérebben találkozunk; pótolja a sok helyt használatban levő Balló M. könyve „A vegytan alapelvei“. Ez szintén Arendt módszere után készült s nem egyéb, mint bővebb ismétlése a IV-ik osztályosnak, ehát az ugyis drága időből sok lesz elpazarolva. Az V. osztálynak szánt rész 170 old. (2 óra), a VI-diknak 100 (3 óra) feltűnő az aránytalanság. Az utasítás követelte elmélet (törvények) tárgyalása benne nagyon mostoha elbánásban részesül. Ezen hátrányokat érezve a legtöbb iskolán örömmel fogadták Say-Hankó A kísérleti vegytan alapvonalai című tankönyv megjelenését. Ez rövid bevezetésben ismerteti az elméleti chemiát, azonban korántsem kielégítő s könnyen emészthető módon. Erre következik a rendszeres tárgyalás Roscoe-féle beosztásban. Ez a része sikerült, de alig keresztül vihető. Az V-re szánt rész 215 ol. a VI-ikra 115, szembe szökő a rossz viszony, s még hozzá az általános rész igen rövid s az utasítás követelte elemző vegytan csaknem egészen hiányzik. Ezen csak úgy lehet

segíteni, ha a rendszeres tárgyalás egy részét már a IV-ben elvégezzük és heti 3 órát adunk. Az V-ik osztályban tehát felölelendő: Történelmi vázlat, mint a IV. osztályban tanultak összefoglalása. Quantitativ kísérletek alapján a vegysúlytan törvényeinek levezetése. Atom. Molekula. Molekulaképlet. A vegyi átalakulások törvényei. Vegyérték. Ezen általános rész után, mely inductive lesz tárgyalva, következik röviden az anorganicus vegyek rendszeres leírása, kiegészítve s kibővítve a IV. osztály anyagát s inkább az ipar s közéletre való tekintettel. Befejezésül az újabb kor története az elemző vegytan vázlatos ismertetésével.

A VI-ik osztályban, kezdve a szerves elemzésen kifejthető a képlet meghatározása s a structur képletek bevezetésével már megengedhető a rendszeres tárgyalás, az egyes csoportok gondos jellemzésével. A S a y-H a n k ó-féle vegytan ezen része igen jól használható, csak talán egy pár, csak tudományos fontosságú vegy helyett, inkább a technologiai részlet volna bővebben tárgyalandó.

Ezekből látni, hogy a feltételek a vegytannak sikeres tanítására realiskoláinkon nagyobbára megvannak s csak azon elengedhetlen szükség forog fenn az V-ik osztályban a heti órák számát kettőtől háromra emelni.

Nem hagyhatom említetlenül a növendékek gyakorlati oktatását is. Ez nagyban fokozza a sikert s a tárgyak s tüneményektől csak az adhat helyes s biztos ismereteket. Az utasítás is határozottan követeli. Az erre szükséges berendezés 10—20 növendék számára 200—300 frtból kiállítható, de sajnosan igen sok intézetben hiányzik.

A IV. osztályos tanulók elsajátítanak a vegyi műfogásokat, foglalkoznának egyszerűbb vegyületek előállításával s tanulmányoznák a testek s egyes csoportok tulajdonságait. Az V-ik osztályosak a minőleges elemzéssel, a többiek pedig a mennyilegessel és praeparatumok előállításával foglalkoznának.

Csak ha az említett tényezők s feltételek mind megvannak, csak akkor töltheti be a vegytan teljes szerepét, s tűnnek fel tanulásának összes előnyei, csak akkor fog megszűnni az előítélet s általános lesz didactikai hatásának az elismerése.

Brassó, 1888. deczember hó.

DR. JÁHN KÁROLY,
áll. főrealiskolai tanár.