

## AZ ÉGÉS MELLÉKTERMÉKEIRŐL.

(Befejezés.)

## 5. Van-e a levegőben ozon és hidrogén-peroxid?

Mióta Schönbein az ozonról írott első tanulmányában azt közli, hogy a levegőnek viharok alkalmával tapasztalható szaga az ozontól származik,\* bár néha megingatva, de azért meg nem döntve szállott reánk az a nézet, hogy a levegőnek az ozon állandó alkotórésze és a hol hiányzik, a hiány okát helyi viszonyokban kell keresni; és mióta 1863-ban Meissner\*\* viharral járó esőben hidrogén-peroxidot talált, Schönbein és még számtalan más buvára a hidrogénperoxidot a legkülönbözőbb levegőbeli csapadéknak kimutatta.

A levegő ozon-tartalmáról különösen A. H o u z e a u-nak\*\*\* vannak nagybecsű tanulmányai, a levegőben levő hidrogénperoxidról pedig nincs behatóbb tanulmány mint a Schöneé.†

Ha azok a kísérletek, a melyekre a levegő ozon és hidrogénperoxid tartalmát alapítják, mind kifogástalannak volnának, akkor azt a kérdést, vajjon van-e a levegőben ozon és hidrogénperoxid? eldöntöttnek kellene tekintenünk; azonban addig, a míg e testek, képződésének feltételeire, — felismerési módjukra vonatkozó ismereteink bizonytalanok, e kérdést is megfajtatlanul kell tartanunk.

Tudjuk, hogy a levegőben levő ozon forrásul a gyors, illetőleg lassú égést, a víz elpárolgását, — továbbá a levegőben végbemenő elektromos kísérleteket tartották. A vélemény az, hogy gyors égéskor hidrogén-peroxid is képződhetik, de még inkább,

hogy a levegőben foglalt vízgőzből és ammoniából ozon rovására képződik.

Saját kísérleteim szerint gyors égéskor egyetlen egy esetben sem találtam ozont; nem sikerült az a kísérletem sem, hogy permeteg esőt mesterségesen előidézve, a víz elpárolgása folytán keletkező ozont kimutassam; már a priori lehetetlen, hogy a természetben végbemenő lassú oxidálás ozon-fejtéssel legyen összekötve, hiszen akkor a talaj felett kellene legtöbb ozont találni, mi Hartley és Scouetten\* kísérleteivel ellenkezik; ha pedig levegőn elektromos szikrát ütöttünk át, tehát kicsinyben a villám-lást utánozzuk, nem ozont, hanem a nitrogénnek magasabb oxidját találjuk, miként ezt Cavendish már közel egy százada, Böttger\*\* pedig 1858-ban leírta.

Ha üvegcsövön tiszta levegőt hajtunk át s e-közben a csőbe forrasztott platinasarkok között lehetőleg hosszú elektromos szikrát ütöttünk keresztül s a csőből a levegő tiszta híg nátriumhidroxid-oldaton megy át, az oldatban 3 percz mulva jelentékeny salétromossavat s 15 percz mulva már salétromsavat is mutathatunk ki. Ig hogy ha a kísérletet sokáig folytatjuk s az eltávozó levegő nedves thallohidroxidos papirossal érintkezik, 45—50 percz mulva e papir is kezd barnulni, mi ozont jelenthetne; azonban az a körülmény, hogy ez a barnulás rövid időn eltűnik, az ozon jelenlétét teljesen kizárja. Megegyezik ez a hatás azzal, midőn a thallohidroxidos papirost füstölő salétromsav gőze fölé tartjuk. A nitrogén magasabb oxidja létesít ugyan thalioxidot, de ez azután szintelen hallitrattá alakul.

\* Poggendorff, Ann. d. Phys. u. Chem. 1848. XXII. 631. l.

\*\* Jahreshb. 1868. 180—181. l.

\*\*\* Annal. de Chim. et de Phys. 4. S. XXVII. k. 5. l.

† Bericht. 1874. 7. k. 1693. l.

\* Fehling, Handwörterb. IV. k. 1087. l.

\*\* Jahresber. 1858. évf. 102. l.

A működésben levő Holtz-féle gép körül a nitrogén magasabb oxidjának képződését szintén kimutathatjuk; de a Holtz-féle gép közelében ozon is képződik, mit nemcsak erős szaga, hanem az állandóan barnán maradó thallohidroxidos papiros, s az amido-azo-festék megváltozása is bizonyít. Ha a működő Holtz-féle gép közeléből eltávolított levegőt amidoazofestéken szivatjuk keresztül, a festék színe pillanatra sötétebbé válik, azután megsárgul, de naphtylaminnal piros színt előidézni többé nem lehet.

Ha a levegőben van olyan természetű sugárzó kisülés, a milyen a Holtz-féle gépe, elképzelhető, hogy viszonylag sokkal több ozon képződik mint salétromossav — illetőleg a nitrogénnek magasabb oxidja, s az a csekély részleges nyomás, a mely alatt e testek vannak, megengedi, hogy egymás mellett meg is maradjanak. Ennél fogva a legnagyobb valószínűséggel állíthatjuk, hogy ha a levegőben ozon képződik, ennek analógia útján csak egy feltétele lehet, t. i. az elektromosság sugárzó kisülése. Most már az a kérdés, hogy a sugárzó kisülés állandó-e? Ha nem az, akkor az ozon sem lehet a levegő állandó alkotórésze és a mennyiben a levegőben levő hidrogénperoxid keletkezésének feltétele az ozon, a levegőnek a hidrogénperoxid sem lehet állandó alkotórésze.

A gyors égés, miként a megelőző fejezetben kifejtettem\*, hidrogénperoxidot csak bizonyos körülmények között eredményezhet, minek következtében a gyors égés a levegő hidrogénperoxid tartalmának sem lehet forrása. Elfogadható feltevés volna, hogy a napfény mint segítő erély mozdítja elő a levegőben foglalt vízgőz oxidálódását. Ha azonban ez a feltevés igaz volna, akkor valamely hűtőkeverékkel töltött s a napfényre kitett edény oldalán összegyűlő harmatban és zúmarából képződő vízben mindig kel-

lene hidrogénperoxidot találni, a mit én egyetlen egy esetben sem állapíthattam meg. *De annál szebben mutathattam ki a salétromossavat, salétromsavat és az ammoniát.*

2. A levegő ozon és hidrogénperoxid tartalmáról határozottsággal beszélni nem csak azért lehetetlen, mert e testek keletkezését biztosan nem magyarázhatjuk meg, hanem azért is, mert felismerésök módjához is sok kétség fér. Mind az ozon, mind a hidrogénperoxid felismerésére egyik vagy másik módon ugyanazt a kémszert, a káliumjodidot használták, olyan vegyületet, a mely elég érzékeny ugyan, de sem az ozonnak, sem a hidrogénperoxidnak nem jellemző kémszere.

E testek különféle kémszereiről a megelőző fejezetben szintén kimerítően szóltam; szükséges azonban, hogy a hidrogénperoxid még egy kémszeréről megemlékezzem. Schöne felemlíti, hogy ő a hidrogénperoxid felismerésére Schönbein\* nagyon érzékenynek mondott kémszerét, a guajak-tinkturát és maláta-vonadékot is felhasználta. E kísérleteket én is ismételttem és úgy találtam, hogy, ha hidrogénperoxidoldatot kevés guajak-tinkturával, azután maláta-vonadékkal elegyítünk, a fehér szín kétségtelenül kékbe megy át; azonban ez a változás tiszta vízzel is bekövetkezik, ha az elegyet levegővel néhány perczig rázzuk s még szebben sikerül, ha híg káliumnitrit-oldattal végezzük a kísérletet, és pedig  $\frac{1}{100000}$ -es oldattal sokkal szebb az eredmény, mint ha az oldat töményebb.  $\frac{1}{1000}$ -es oldat már nem felel meg a várakozásnak. Az oldatnak közömbösnek kell lenni; ha egy csepp kénsavval megsavanyítottam, az elegy halványvörös színt öltött fel.

A levegőben foglalt ozon és hidrogénperoxid iránt támadt kétségeimet nem oszlathatta el Wurster-nek\*\* 1886-ban megjelent dolgozata sem, mert az ő ozon felismerésére használt kémszere,

\* Journ. f. pract. Chemie 1868. 105—219. l.

\*\* Bericht, 1886, 3208—3217.

\* L. Pótfüzet 1889. 127. lap.

t. i. a tetramethylphenilendiamin-papíros, minden oxidáló test hatására egyformán változik, hacsak olyan módon nem kell használni, melyet én értekezésemből nem érthettem meg.

3. Minthogy az ozonmér a levegőben több-kevesebb ozontartalmat jelzett, tehát valamely oxidáló testnek jelen kellett lenni, vizsgálataim közben rá kellett jönnöm arra, hogy a szobán kívüli levegőben is, épen úgy miként bent, a legkülönbélebb körülmények között salétromossavat is keressek.

1889 ápril 7-ikétől kezdve 17-ikig naponként háromszor, még pedig napal 6—6, éjjel 12 órai időközben 50—50 kc. 2%-es tiszta nátriumhidroxid-oldatot tettem ki. 1. a laboratoriumnak az utcára eső ablakába, 2. az udvaron levő kert talajára, és 3. az udvar alatt vezető csatornába. Az elpárolgott folyadékot tiszta vízzel pótolván és az oldatot módosítottam Griess-féle kémszerrel megvizsgálván, úgy találtam, hogy 1. az oldat salétromossav tartalmú lett és a salétromossav mennyisége az idővel növekedett; 2. hogy a kémhatás erősebb volt a laboratorium ablakában mint a kertben, s itt erősebb mint a csatornában elhelyezett oldatban. Minthogy színösszehasonlítás szerint láttam, hogy az ammonia a csatornában több, azt kellett következtetnem, hogy a talajon meg a csatornában a salétromossav azért kevesebb, mert részben vagy oxidál, vagy ammoniával egyesülve, vagy magában, a talajon, a fán, a csatorna falán megsűrűdik, vagy hogy azok a nitrogénoxidok, a melyek a füsttela levegőbe jutnak fel- és lefelé nem egyenletesen terjednek el. E feltevések közül kettőnek van helye, t. i. annak, hogy az égéskor képződő magasabb nitrogénoxid (esetleg oxidok) nem egyenletesen terjed el, és annak, hogy a talajhoz közel levő szilárd testek felületén kötött vagy szabad állapotban megsűrűdik; ezt bizonyítja az a tapasztalat, hogy egyenlő mennyiségű oldatokban egyenlő időközben a magasabb rétegben mindig több salétromossav gyűl

meg mint alant, továbbá, hogy a talajon vagy magasabb helyen levő szilárd testek felületén végig csepegtetett vízben a salétromossavat mindig kimutathatjuk, miként ezt A. Baumann\* kísérletei is igazolják.

Kísérletileg nem bizonyíthatom azonban azt, hogy a salétromossav a talajon vagy a csatornában oxidálna is.

4. Tekintve, hogy a levegőre kitett elnyelő oldatban salétromossavon kívül még salétromsavat és ammoniát is kimutathatunk, s hogy a levegőben foglalt széndioxidnak mint savnak közreműködésével az ammoniumnitrit is, tehát a kötött salétromossav is választ-hatna le az ozonmér-papírosra jódot, a nélkül hogy a levegőben a nitrogén valamely magasabb oxidja szabad állapotban volna: szükségesnek tartottam néhány kísérletet végezni annak megállapítása végett, hogy vajjon a levegőben van-e tényleg szabad állapotban levő magasabb nitrogénoxid, mely a salétromossav-kémhatást előidézi?

E kérdésre választ abból a tényből kiindulva kerestem, hogy mind az ammoniumnitrát, mind az ammoniumnitrit hevítve úgy bomlik, hogy a bomlási termékek között nincs egy sem olyan, a mely lúgos közegben nitritképződést idézhetne elő; csak arra kell ügyelni, hogy a hőmérséklet vörösizzásig ne emelkedjék, mert ez esetben a bomlási termékek között nemcsak nitrogénmonoxid ( $N_2O$ ), hanem nitrogéndioxid is ( $N_2O_2$ ) előfordulhatna. A kísérletet úgy vittem véghez, hogy 60 cm. hosszú üvegcsővön, melyet 380 fokra hevítettem, nagyon lassú áramban 32 óra alatt mintegy 24 liter levegőt szivattam át olyképen, hogy a levegő a hevítő cső után ferroszulfát-oldattal telt mosón, azután 3 Winkler-féle csőben 20—20 kc. 2%-os tiszta nátriumhidroxid-oldaton s végre egy csepp tiszta phosphorsavval megsványított 1%-os káliumjodid-oldaton hatolt át. A kísérlet befejezése

\* Die landwirthsch. Versuchs-Stationen. XXXV. 244. 1.

után a ferroszulfát változatlan volt, a hozzá legközelebb álló csőben erősebb, a többiben gyengébb salétromossav-kémhatás mutatkozott, a káliumjodidos oldat friss keményítővel felette gyenge ibolyás színbe ment át.

Az első csőben még salétromsav is volt, de ammoniának nyoma sem. Nem lehetetlen, hogy a leírt módon véghezvitt kísérletek alatt rendkívül kevés nitrát és nitrit hozta létre a kémhatást, s az ammoniát azért nem lehetett kimutatni, mert kémhatásának érzékenysége csekélyebb mint a salétromossavé és salétromsavé; mindazáltal elfogadhatóbb, hogy a levegőben a nitrogén valamely magasabb oxidja szabad állapotban vans mint ilyen hat az ozonométerre, s mint ilyen létesít alkali-hidroxidokkal nitríteteket és nitrátokat.\* Míg e kísérleteket végeztem, a levegő ozontartalma 4—5 fok között ingadozott.

5. A városban végzett kísérleteim kiegészítésül többször kimentem a hártárba is a Pozsonyi- vagy János-hegyre, mely az Adriai tenger felett 530 m. magasságra emelkedik. E hegynek a város felőli, déli és délkeleti oldalán villák vannak, nyugoti tövében pedig Budakesz községe terül el. Első kirándulásom alkalmával, f. é. április 12-ikén viharos idő volt délnyugoti széllel; a szél reggeli  $\frac{1}{4}$  10 órától délután  $\frac{3}{4}$  1-ig nem szűnt meg;  $\frac{1}{2}$  11 órakor elkezdett esni is. A szél és eső miatt levegővizsgálattal foglalkozni nem lehetett; meg kellett elégedni az összegyűjtött esővízzel. Az első félórán gyűjtött esőben több volt a salétromossav mint a második és harmadik félórán gyűjtöttben; a negyedik félórán gyűjtött esővíz salétromossavtól, mondhatni, még a nyomoktól is mentes volt.

\* Roscoe-Schorlemmer, »Ausführliches Lehrbuch der Chemie« című munkájában is azt találjuk, hogy a nitrogénperoxid ( $N_2O_4$ ) vízzel oxigén közbejöttével közönséges hőmérsékleten végre salétromsavvá alakul. Főtömegében tényleg ez a test képződik, de mellette még sok salétromossav is marad, mi még, a kísérletet 200—300 kc. gázzal végezve is, annyi, hogy teljesen csak 8—10 nap múlva alakul át.

Szerencsésebbek voltunk az április 14-iki kirándulásakor. Az idő derült volt, gyenge, de folytonos nyugoti széllel. 50 kc. híg nátriumhidroxid lapos csészében a talajon, 50 kc. a talajtól 5·7 m. magasságban a messzelátóban volt elhelyezve. Az oldatok a levegővel 6—6 órát érintkeztek. Az elpárolgott vizet helyreépítve azt találtam, hogy a magasabban elhelyezett csészében több salétromossav gyűlt meg mint abban, a mely a talajon állott. Az eredmény ugyanilyen volt június 21-ikén is; ellenben június 26-ikén és 27-ikén a talajra helyezett oldatban volt több salétromossav.

Ugyancsak ezekben volt mindig több az ammonia is. E kémhatásokról meg kell jegyeznem, hogy nyári időben a kísérlet befejezése után azonnal meg kell tenni a kémlelést is, mert már egy nap is elégséges arra, hogy a képződött nitrit tovább oxidálódjék s kéthárom nap múlva az oldatban a nitritnek nyoma sincs.

Június havában az esőt mindig megvizsgáltam hidrogénperoxidra is, de az eredmény mindig tagadó volt, úgy hogy az esővízzel talált adataim sem szolgálhatnak Schöne észleleteinek bizonyítására.

6. Úgy de ha a levegőben az ozon és hidrogénperoxid jelenlétét csak azért tagadnám, mert a levegőben levő salétromossav, ammoniumnitrit hasonló hatásokat idéznek elő, az úgy tisztázásához közvetlen adattal nem járulnék; ennél fogva törekedtem kísérletileg igazolni, hogy a levegőben ozon és hidrogénperoxid van.

Kísérleteimet úgy kellett berendeznem, hogy a salétromossav, a mennyire lehet, ki legyen küszöbölve, s egyidejűleg mind az ozon, mind a hidrogénperoxid jelenlétét igazoljam.

Czélom elérése végett a következő tényekre alapítottam eljárásomat:

1. Ha hidrogénperoxid alkalinitrítre hat, azt nitrittá, oxidálja és ha fölölegben van jelen, akkor alkali-hidroxid és alkalinitrít mellett is kénsavban oldott titandioxiddal kimutatható.

2. Ozonos levegő 80 kc. 20% kén-savon és 140 kc. 4%-os nátrium-hidroxidon már 10—12 perc alatt áthatol és a híg amido-azo-festéket 8—10 perc múlva megsárgítja, s thallohidroxidos vagy keményítő-s-káliumjodidos oldatra az áthatolás után rögtön úgy hat, mintha kén-sav- és nátriumhidroxid útjában sem lenne. Ha a nátriumhidroxidoldat töményebb, az ozon lassabban hatol át s hatása is valamivel lassúbb, azonban az eltérés alig vehető számba, ha nitrítől mentes nátriumhidroxiddal dolgozunk, tehát olyannal, a mely az ozonnak munkát nem ad.

Most pedig úgy vélekedtem, hogy ha a levegőt a salétromsavtól megtisztítva az ozon kémszereire hagyom hatni, az ozont legalább nyomokban megtalálhatom; továbbá, ha a levegőben, miként Schöne találta, figyelemre méltó mennyiségű hidrogénperoxid van, ezt kevés alkali-hidroxid-oldatban visszatartatom s jelenlétét vagy közvetett úton állapíthatom meg úgy, hogy a lúgos oldatban salétromossav nem, csak salétromsav lesz, vagy közvetlenül valamely kémszerével mutathatom ki.

Készülékem részei voltak :

1. Winkler-féle cső 20 kc. tiszta nátriumhidroxid-oldattal ;
2. 55 cm. hosszú Pettenkofer-féle cső 80 kc. 20%-os tiszta kén-savval ;
3. 1 m. hosszú Pettenkofer-féle cső, 140 kc. 4%-os nátriumhidroxid-oldattal ;
4. kis Peligot-féle cső 5 kc. 4%-os nátriumhidroxiddal, mi csak ellenőrzésre szolgált ;
5. Winkler-féle elnyelető-cső 20 kc. híg amido-azo-festékkel ;
6. egészen kis, üres Peligot-féle cső ;
7. Winkler-féle elnyelető-cső, 20 kc. 1%-os káliumjodid-oldattal, mely egy csepp hígított tiszta phosphorsavval volt megsavanyítva ;
8. egyenes cső egyik felében thallohidroxidos papírossal, másikban Wurster-féle tetrametil-papírossal ;
9. kis Peligot-féle cső 5 kc. tiszta nátriumhidroxid-oldattal ;

10. egyenes cső száraz Dr. Lender-féle ozonométerrel ;

11. mosó üveg nátriumhidroxiddal ; ez utóbbi edény arra szolgált, hogy az utánna következő gázóra levegője a készülék utolsó részeivel ne érintkezhessek.

A gázóra és a vízszivattyú között biztosító edényképen 3 literes Deville-palaczk állott. A levegőt az ablakon át az utca felől szivattam. Első kísérletemben egyetlen egy kaucuk-összekötés volt, a többi üveg vagy parafa volt, második kísérletemből azonban kiküszöböltem minden olyan összeköttetést, a mely az ozont vagy hidrogénperoxidot megváltoztathatja ; egész készülékemet Dr. Kiss Károly készítette üvegből ; pontos köszörlésekkel s minden kenés nélkül képes volt az 534 mm. kén-sav-oszlopot több órán át megtartani. A kémszereket tartalmazó részek mind a két kísérlet alatt fekete szövettel voltak letakarva, hogy a kémszerek a fény ellen védve legyenek.

Az első kísérlet április 25-ikétől május 10-ikéig tartott s a készüléken átment 174·244 liter levegő, a második május 15-ikétől június 20-ikáig, s az átment levegő térfogata 500 liter volt.

A kísérlet befejezésekor minden egyes készülékrész tartalmát megvizsgáltam s összehasonlítottam az ellenőrzés végett félretett ugyanolyan minőségű kémszerrel.

Az eredmény mindkét esetben a következő volt :

Az első Winkler-féle csőben gyenge salétromossav, erősebb salétromsav és gyenge ammonia\* kémhatás ;

2. a Pettenkofer-féle csőben levő kén-savban sem salétromossav, sem salétromsav, de kevés ammonia volt ;

3. a Pettenkofer-féle csőben levő 4%-os nátriumhidroxidban kevés salétromossav és salétromsav, nagyon kevés ammonia mutatkozott.

\* Ammóniát frissen készített Nessler-oldattal kémleltem.

4. az ellenőrző Peligot-féle csőben mindhárom testből nyomok voltak;

5. az amido-azo festék színe, főleg a második kísérlet alatt, valamivel halványabb lett, de naphiámmal színe vörösebb lett, mint a milyen az egészen sötét helyen megőrzött eredeti oldaté volt;

6. a gyengén savanyított kálium-jodidos oldat sárgás árnyalatot öltött, friss keményítővel halvány ibolyaszínű lett; salétromossav nem volt benne;

7. a thallohidroxidos papíros színe sárgás-barnába ment át; közelebbi vizsgálat kiderítette, hogy ez a szín az elpárolgott hidrogénjodid hatására képződött thallojodidnak tulajdonítható; a Wurster-féle papíros is ibolyaszínű lett;

8. a Peligot-féle csőben mind a salétromossavat, mind a salétromsavat gyenge nyomokban fel lehetett ismerni;

9. az ozonométer színe semmit sem változott;

10. a biztosító mosó-üvegben is volt salétromossav, de ez a kémhatás figyelembe nem vehető.

Ámbár hidrogénperoxidot csak az első Winkler-féle csőben tételezhettem fel, mégis az 1-ső, 2-ik és 3-ik számú oldatokat mind megvizsgáltam, de az eredmény minden esetben tagadó volt.

#### *Következtetések.*

Ha már most a talált eredményekből a levegő ozon- vagy hidrogénperoxid-tartalmára akarunk következtetni, e két kísérlet alapján csak egy véleményünk lehet, t. i. az, hogy a levegőben ozon és hidrogénperoxid nincs; vagy, a megismeréshez képest a legjobb esetet véve, ha van is, ez idő szerint nincs módunkban kifogástalan bizonyossággal azokat kimutatni, mert az a test, amely hozzájuk hasonló módon oxidál, t. i. a salétromossav, és amely a levegőben kétségtelenül állandóan előfordul, felette nehezen vagy éppen nem távolítható el úgy, hogy az eljárás folytán az ozon és hidrogénperoxid mennyisége érintetlenül maradjon.

Kísérleteim ellen felhozható, hogy kevés levegővel dolgoztam. Igaz, hogy a kik a levegő ozontartalmának mennyiségi meghatározásával foglalkoztak, kísérleteikre több levegőt használtak fel, pl. Pless és Pierre\* kémszerőkön 1131, 1254, 1914 és 255 liter levegőt szivattak át. Ha azonban megfontoljuk hogy a nevezett búvárok 1254 liter levegőt 4 nap alatt, 1914 litert 9 nap alatt szivattak át, tisztában lehetünk az iránt, hogy e kísérleteknek mint mennyiségi meghatározásoknak csekély értéköke lehet, mivel az átiszívás gyorsasága a keresett testek elnyeletését, még ha több elnyelető készülék volt is összekapcsolva, hátráltatta. A levegőáramnak, éppen azért, mert a nehezen elnyelehető magasabb nitrogénoxidnak, esetleg ammoniumnitritnek visszatartásáról volt szó, nagyon lassúnak kellett lenni és miután 2 illetőleg 5 hét múlva nem volt olyan kémhatás, a mely az ozon jelenlétét igazolta volna és mert attól kellett tartanom, hogy kémszereim már a napfény hatása alatt úgy módosulhatnak, hogy ítéletem bizonytalaná válik, meg kellett szüntetnem a kísérletet.

Fel kell említenem, hogy e kísérleteim közben az időjáráshoz különös szerencsém volt; május második és június első felében esőink rendszeren villámlással jártak, sőt június 14-ikén reggel a villám éppen az én laboratóriumom felett álló villámhárítóba csapott be, hanem azért e kedvező viszonyok abban a törekvésemben, hogy a levegő ozon- és hidrogénperoxid-tartalmát bizonyító adatokat gyűjtsek, nem segítettek.

Nem állott módomban magas hegyek tetején vagy tenger mellett végezni megfigyeléseket s nagyon óvakodom az általános véleménynyilvánítástól; azonban mindig erősebb a meggyőződés, hogy ha a levegőben az elektromosság sugárzó kislülése folytán, esetleg villámlás közben időszakonként mind ozon, mind

\* Sitzungsbericht der kais. Akad. der Wissensch. Wien, 1856. I—III. 217—219. l.

hidrogénperoxid képződhetik is: állandó jelenlétök ama megmérhetetlen mennyiségű és feltétlenül bebizonyítható mikro-organismus, oxidálásra alkalmas szerves test, sőt maga a salétromossav miatt is, ha nem lehetetlen, de nagyon kétséges. Hiszenha valamelyhelyiségben ozonnal dolgozunk s egyik pillanatban még erős ozonszag bántja orrunkat és torkunkat, nemsokára — már perczek múltán — semmit sem érezünk s az ozont kémszerrel kimutatni nem tudjuk! Ha ez így van kicsinyben, ellenmondás volna, ha másként volna a természetben.

Épen olyan kétséges, hogy erdőkben, befásított fürdőkhöz, hol a levegő elég sok oxidálható testtel érintkezik, ozonban dúskálkodó levegőt találjunk. Érdekesnek tartom feljegyezni, hogy midőn 1884. nyarán a torjai barlang megvizsgálása miatt a Székelyföldön jártam, Borszéken is időztem, s mivel kirándulásra alkalmatlan időjárás volt, otthon ültemben ozonmeghatározással szórakoztam. Feltűnt, hogy délben és este mindig magasabb, 9—10 fokot, reggel kisebbet, 4—6 fokot találtam, ámbár éjjel 4—5 órával tovább állottak künn papírossaim. Most már az eltérés okát nem kereshetem egyéb körülményben, mint abban, hogy, mivel a fürdőközségben a tüzelés délelőtt és este volt nagyobb, a levegő ozontartalmának délben és este szabályosan bekövetkező növekedését a tűz égésekor képződő salétromossav idézte elő.

Tudjuk jól, hivatkoznak arra, hogy lakatlan erdős vidékek levegője szaglás szervünkre szokatlan módon hat, s hogy a levegőt nagy eső után egészen más — hogy úgy mondjam — üdítő szagúnak találjuk; továbbá, hogy ugyanazon a napon a városban az ozonnak nyoma sincs, ellenben az erdők, mezők levegője ozonnal van tele. Kétségtelen, hogy a rothadás termékeitől, portól, különféle bűzös gőzöktől mentes erdei, mezei levegő másként hat szerveinkre, mint a városok, falvak szennyes levegője; de ez a hatás nem annyira az ozon jelenlétét, mint inkább a levegő fertőzeten

voltát bizonyítja. És az a tapasztalat, hogy ugyanazon napon a városban nem, a határban pedig találunk ozont, az ozon jelenlétének szintén nem megingathatatlán bizonyítéka; mert ha a városban a füsttel, iparvállalatok gőzeivel redukáló hatású gáz, pl. kéndioxid távozik el, világos, hogy oxidáló hatású testre, legyen az ozon, hidrogénperoxid avagy salétromossav, épen nem — vagy nagyon gyenge — kémhatást fogunk találni.

Meg van állapítva az is, hogy a légnyomás növekedésével a levegő ozontartalma fogy, valamint, hogy derült napon kevesebb, mint mikor esik, havaz. Valóban, ha meggondoljuk, hogy a légnyomás csökkenése a nedvességtartalom növekedésével jár s hogy az égéstermkeknek a levegő alsóbb rétegeiben való szétoszlása s ott maradása, ha erős levegőáramlások a füstöt tova nem ragadják, alacsony légnyomás mellett következik be, és a füstnek lefelé szállása a nép meteorológiája szerint esőt jelent: egészen természetesnek kell tartanunk, ha alacsony levegőnyomás mellett az a tényező, a melynek a levegőben oxidáló hatást tulajdonítanak és a melyben én megint csak a salétromossavat ismerem fel, nagyobb mennyiségben van jelen, s ennél fogva esős, havas napon erősebb hatásokat is hoz létre, mint derült időben.

És vajjon az a körülmény, hogy a füst a hegyeket épen olyan szívesen keresi fel, mint a felleg, nem nyújt-e egy okkal többet arra, hogy a hegyek levegőjének dús ozontartalmát a füsttel felszállott salétromossavra vezessük vissza?

Minthogy eddigi színösszehasonlításra alapuló tapasztalataim szerint, a levegőben a salétromossav mennyisége nagyobb a tavaszi mint a nyári hónapokban és nagyobb nappal, mint éjjel, valamint a levegőréteg magasságának növekedésével szaporodhatik, tehát ugyanazon viszonyok szerint változik, mint a milyenek eddig az ozonról vannak feljegyezve: csak megerősödött az a véleményem, hogy az eddigi meteorológiai megfigyelések sokkal inkább vonatkoz-

nak salétromossavra, mint ozonra, esetleg hidrogénperoxidra. És feltéve, hogy a tudomány haladásával az ozonra és hidrogénperoxidra épen olyan érzékeny kémszert sikerülne felfedezni, mint a milyen érzékeny a salétromossavnak kémszere: az összes eddig végzett ozon- és hidrogénperoxid-meghatározások értéke még akkor is meginog, mert azok a lehetséges ozon és hidrogénperoxid mellett a minden esetben jelen levő salétromsavat is magokban foglalják.

Dolgozatom még nem befejezett egész, de már eddigi eredményeim is elég nyomós okot szolgáltatnak arra, hogy a befejezésnek messze jövőbe nyúló határát be nem várva, az eddig elért eredményeket nyilvánosság elébe bocsássam.

#### 6. Salétromossav a nyálban és a kilélekzett levegőben.

Schönbein\* mutatja ki először, hogy a nyálban ammoniumnitrit alakban salétromossav van, és H. Struve\*\* közli először, hogy ammoniumnitrit a kilélekzett levegőben is előfordul. Schönbein tapasztalatát Böttger,\*\*\* Griess,† R. N. Musgrave†† megerősítik, H. Struve észrevételét igazoló vagy tagadó adatra az irodalomban nem találtam.

A nyálban levő salétromossav kimutatására a Griess-féle kémhatás felette alkalmas, noha Wurster††† e kém-szer érzékenységében kételkedik. Igaz, hogy ha a szulfanilsavat és naphtilamint kénsavban vagy sósavban oldva használjuk, az eredmény nagyon lassan következik be, de ha eczetsavas oldatokat használunk, a kémhatás nyilvánulása egy percnyi időbe sem kerül.

A kémlelést következőleg végezem: a nyálat kémcsőben 2—3 kc. eczetsavban oldott szulfanilsavval felforralom,

\* Jahresbericht. 1862. évf. 98. l.

\*\* U. o. 1870. évf. 209. l.

\*\*\* U. o. 1873. évf. 917. l.

† Bericht. 1879. évf. 428. l.

†† Jahresbericht. 1882. évf. 1232. l.

††† Bericht. 1886. évf. 3206. l.

az összetömörült részről a tiszta folyadékot leöntöm s most naphtilamin-oldattal elegyítem: egy pár másodpercre gyengébb vagy erősebb rózsaszín jelzi a salétromossavat. Saját magamon és másokon tett tapasztalásom szerint, miként már mások is észlelték, általában étkezés előtt kevesebb a salétromossav mint étkezés után, valamint a nap különböző óráiban is változik. Nagyon lényeges, hogy a kémlelést ne szivarozás közben vett nyállal végezzük, mert ekkor a szulfanilsavval elegyített nyál átlátszó része megsárgul és naphtilaminnal a folyadék rózsaszíne csak 20—30, néha több perc múlva áll elő.

A kilélekzett levegő salétromossav-tartalmát a Struve ajánlotta módon nem állapíthattam meg. Szerinte elégséges néhány pillanatig nedves hengerüvegbe lehelni, hogy a nedvességben a salétromossav nyomait feltaláljuk. Ammoniót már 10—15 kilélekzelés után bőven találtam, de salétromossavat nem. Ekkor így jártam el: Üres mosóüvegen át Winkler-féle elnyelető csőbe tett 25 kc. 2%-os nátriumhidroxid-oldaton fújtam át levegőt. A mosóüveg rendeltése csak az volt, hogy a Winkler-csőben foglalt nátriumhidroxidhoz nyál ne elegyedjék. 40 percnyi átfúvásra volt szükség, hogy az elnyelető csőben a salétromsavat kimutathassam.

Ugyanilyen módon még háromszor különböző egyénnel ismételtetem a kísérletet, mindig állandó eredménnyel. Mivel a kémhatás előidézésére bizonyos térfogatú levegőre volt szükség, meghatároztam körülbelül a levegő térfogatát s ezt 48·23 liternek találtam.

Ugyanazon napon a levegő salétromossav-tartalma annyi volt, hogy 4900 kc. levegő ugyancsak 25 kc. tiszta nátriumhidroxidban a nitritnek felismerhető nyomát idézte elő, míg 48·23 liter közönséges levegőből a nátriumhidroxiddal csaknem olyan éles kémhatást kaptam, mint ugyanannyi kilélekzett levegővel. A kísérleteket olyan helyiségben végeztem, melyben már hetekkel az előtt lámpa sohasem égett.

Most már érdekes kérdés volt, hogy vajjon a kilélekzett levegő salétromossav-tartalma több-e, vagy kevesebb mint a belélekzetté? E kérdést szabatosan nem oldhattam meg, mert eddig nem volt módomban a tanulmányozásra alkalmas berendezést létesíteni; azonban, ha kísérleteim a mennyiségi meghatározás híjjával vannak is, mégis kinyilváníthatom, hogy a tüdővel lélekző állatok kilélekzett levegőjében rendes körülmények között több salétromossav van mint a közönséges levegőben.

Véleményemet a következő kísérletekre alapítom. Folyó év április 15-ikén, 16-ikán és 17-ikén egyrészt a »Nemzeti lovarda« két istállójában, másrészt az istállótól mintegy 220 méterre fekvő laboratórium első emeleti utcára eső ablakában, lapos porcelláncsészében 50—50 kc. 2%-os tiszta nátriumhidroxidot hagytam a levegővel érintkezni. Egy-egy kintlétel 12 óráig tartott; este 8 órától reggel 8-ig, s reggel 8-tól este 8-ig. Az istállók egyikében, mely kettős osztályú és csatornázza van, 13 ló, — másikában, mely nincs csatornázza, 7 ló volt. Mindenik istállóban két-két csészét helyeztem el: egyiket a hídlásra, másikat a mennyezethez közel egy polczra. Az 50 kc. nátriumhidroxidból elpárolgott vizet tiszta vízzel helyreépítettem. Az eredmény az volt, hogy az istállókban álló oldatokban mind éjjel, mind nappal több salétromossavat találtam mint abban az oldatban, a mely az utca levegőjével érintkezett. Az istállókban a mennyezethez közel álló csészében több salétromossav gyűlt meg, mint abban, a mely a hídláson volt.

E kísérletekből következik, hogy az istállóban elhelyezett oldatok salétromossav-tartalmának tetemes növekedését csak az idézhette elő, hogy az istálló levegőjében a lovak kilélekzett levegőjének hozzájárulása folytán sokkal több volt a salétromossav, mint az utca levegőjében. E mellett bizonyít az is, hogy a két osztályú istállóban elhelyezett oldatok erősebb kémhatást mutattak,

mint azok, a melyek a másik helyiségben voltak, amint, a 13 és 7 ló számát véve figyelembe, várni is lehetett. Arra gondolni nem lehet, hogy az istállóban az ammonia oxidálása következtében gyűlt meg a salétromossav, mert mint A. Baumann\* és Neumann\*\* bebizonyították a levegő oxigénje az ammoniát nem oxidálja, hanem az ammonia az égés alkalmával keletkező salétromossavat nyeli el.

Az is érthető, hogy az istálló hídlása felett a salétromossav jóval kevesebb, mint a mennyezet alatt; t. i. a hídláson levő ammonia s talán más nitrogéntartalmú lúgos testek a salétromossavat lekötik. Ezt igazolja az a körülmény is, hogy a csatornázott, tehát sokkal tisztábban tartott istálló hídlásán álló oldatban több volt a salétromossav, mint abban az oldatban, a mely a nem csatornázott s kevésbé tisztítható helyiség hídlásán volt.

Fel kell még említenem, hogy a »Nemzeti lovarda« istállóiból a mennyezeten át a szabadba szellőztető kémények vezetnek ki, melyek alatt víztartók vannak, hogy a kémény falán megsűrűdő párák abban gyűljenek össze. E víztartókban levő vízben egyéb alkatrészekon kívül sok ammoniumnitritet és ammoniumnitrátot találtam.

Kísérlet feladata eldönteni, hogy ez a víz olyan talajban, a mely a növényzet táplálására szükséges nitrogénnek híjjával van, mint trágya, mekkora szolgálatot tehet.

*7. Észrevételek ama kísérletekre, hogy a talaj és növények nitrogéntartalmukat a levegőben foglalt nitrogén közvetlen áthasonlítása folytán szaporítják.*

A növény- és állatéletre annyira fontos kérdéshez, hogy: a talaj és növények nitrogéntartalmukat miként szerzik be? utóbbi időben legnevezetesebb

\* Die landwirthsch. Versuchs-Stationen. XXXV. k. 235. l.

\*\* Pótfüzetek a Term. tud. Közlönyhöz. 1889. \ I. f. 75. l.

adatokkal Berthelot\* és M. Frank\*\* járultak. Berthelot kísérletileg igazolja, hogy a talaj maga, képes a levegő nitrogénjét megkötni; ugyancsak Berthelot ismerte fel azt a tényt, hogy alsóbb rendű növényeknek hatása folytán a talaj nitrogén tartalma szaporodik; M. Franknak főleg ez évben közölt értekezéséből azt érthetjük meg, hogy a talaj maga a levegő nitrogénjét nitrogénvegyületek alakjában nem veheti fel, hanem ha felveszi, a felvétel alsóbb rendű algák eszközlik, melyek a szabad nitrogént növényalkatrészként szereplő nitrogénvegyületekké alakítják át.

A talajban lassan megszorodó nitrogéntartalom kimutatását célzó módszereket figyelmesen átolvasván, kénytelen vagyok kijelenteni, hogy e módszerek elvi szempontból nem épen kifogástalanok, miként a következőkből kitűnik.

Miután ugyanis meggyőződtem arról, hogy a levegőben a nap bármely részében több-kevesebb salétromossavat, salétromsavat és ammoniát találtam, a Berthelot- és Frank-féle kísérletek hatása következtében, két irányban végeztem kísérleteket. Kerestem először azt, hogy a füven, fák levelein, a nap különböző szakában lehet-e salétromossavat, salétromsavat és ammoniát találni? Másodszor, hogy ha különböző talajnevek levegőn állanak, felületökön az említett testeket megsűrítik-e és viszonylagos mennyiségek függ-e a levegőn állás idejétől?

Az első kérdés eldöntése végett a műgyetem udvarán levő kis kertből 10—10 gr. gondosan levágott fűvet (hogy talaj hozzá ne keveredjék), továbbá különféle fák leveleit leöntöttem 20 kc. tiszta vízzel s üvegbottal jól összekeverve, a leszűrt vizet megvizsgáltam. Reggel a harmatos fűről leöntött vízben a salétromossavat könnyen felismerhettem, délben és este nem. Nap közben salétromossavat csak akkor találtam, ha borus, nedves idő volt, de nagy eső nem mosta le a növényzetet. Napos időben csak salétromsavat és ammoniát találtam, melyek különben

soha sem hiányoztak. Midőn bokrok és fák korán reggel szedett leveleiről leöntött vízben salétromossavat mutathattam ki, a kémhatás gyengébb volt mint a fűről leöntött vízben. A különbség okát abban lehetne keresni, hogy a fűvel egyenlő súlyú levél felülete kisebb; ezt igazolná az is, hogy nap közben a salétromsav kémhatása is a falevelekről leöntött vízben gyengébb volt; ez a magyarázat azonban nem kielégítő, mert az ammonia kémhatásáról meg épen ellenkezőt tapasztaltam.

E vizsgálatokat többször ismételve és mindig ugyanazon eredményeket találva, arra a következtetésre jutottam, hogy a füven, fák levelein, ágán stb. nitrogéntartalmú vegyületek állandóan vannak, de száraz derült időben akár a levélnyílásokon eltávozó oxigén, akár a levegő oxigénje a napfény segítségével a nitrítet nitráttá oxidálja.

A második kérdés megoldása érdekében következőleg jártam el. Először homokot (a Rákosról), másodszor fele részben homokos sovány talajt, harmadszor sok húmusztartalmú kövér talajt Perrot-féle kemenczében több órán át izzítottam s azután addig mostam, míg a mosóvízben salétromossavra, salétromsavra és ammoniára kémhatást nem kaptam. Az így kimosott és tisztított levegőben 100%-on megsűrított talajnevekből 300—300 grammot lemért porcelláncsészébe tettem, megnedvesítettem és alkalmas helyen, hol esőtől védve voltak, a levegőn állani hagytam. Tizenkét órai időközben, minden csészébe 300 kc. tiszta vizet öntvén, a leszűrt tiszta oldatból egyenlő mennyiségeket (25. kc.-t) salétromossavra megvizsgáltam. Már az első 12 óra múlva mindenik talajból leszűrt vízben sok salétromossavat találtam, még pedig viszonylag legtöbbet a kövér és az izzítás folytán meglehetősen sok szénnel kevert talajról leszűrt vízben. Kimutatható volt a salétromossav szétroncsolása után a salétromsav is, de az ammoniából csak gyenge nyomok voltak jelen. A kémhatás 10 napig tartó észlelés alatt mindig fokozódott.

\* Compt. rend. 1885. 775. l.

\*\* Bericht der deutsch. botan. Gesellsch. IV. k. 293. l. és VII. k. 34. l.

Ha azonban e talajnekem a salétromossavat, salétromsavat és ammoniát a levegőből veszik fel, akkor ha ugyane talajokból bizonyos mennyiséget üvegcsőbe teszünk és rajtok tisztított levegőt hajtunk át: a rajtok átöntött vízben salétromossavat, salétromsavat és ammoniát nem kellene találni. Meggyőződést szerzendő üvegcsővekbe 100—100 gr. nedves talajt tettem, s mindeniken hat napon és éjjel át tisztított nedves levegőt szivattam át; ekkor csak 25 kc. vizet öntve a csőven keresztül s a vizet salétromossavra megvizsgálva, ennek nyomát sem találtam. Ugyane csöveken közönséges levegőt 26 órán átszivattva, a salétromossavra már elég erős kémhatást találtam.

Figyelembe véve most már azt, hogy a növények felületén különböző nitrogénvegyületeket mindig találunk, továbbá, hogy a talaj képes a levegőben foglalt nitrogénvegyületeket felvenni, következtethetjük, hogy mind a Berthelot- mind a Frank-féle kísérletek a nitrogén közvetlen vagy közvetett megkötését addig nem bizonyíthatják, míg kivitelök közben a levegőben nitrtek és nitrátok vannak. De következtethetjük azt is, hogy a levegőben levő nitrátoknak és nitrteknek, legyen azok forrása akár a gyors égés, akár a levegőbeli elektromosság kisülése, — miként már eddig is vélték — a növények nitrogéntartalmának szolgáltatásában rendkívül nagy, sőt ismereteink mai állása szerint elsőrendű szerepök van.

### FÜGGELEK.

1. *A káliumpermanganatból és káliumbichromátból tömény kénsavval fejlesztett oxigénben nincs ozon.*

Böttger\* ismertette meg először, hogy a káliumpermanganatból tömény kénsavval ozontartalmú oxigén fejlődik; Leeds\*\* ellenben arra a következtetésre jutott, hogy ebben az esetben ozon nem képződhetik, hanem az ozonnak tulaj-

donított kémhatása káliumpermanganatban foglalt chlortól származik.

Midőn a benzolszulfosav-azo- $\alpha$ -naphthylaminnak ozon okozta változásait tanulmányoztam, mellékesen a káliumpermanganatból fejleszthető oxigénnel is végeztem kísérleteket. A káliumpermanganátot gömbölyű fenekű lombikba tettem, melynek három furatú parafinnal itatott parafadugója volt. Egyik furatban csapos tölcser állott töménykénsavval, a másikon át gázvezető-cső nyúlt le közel a lombik aljáig, melyen a lombikba tisztított és szárított levegőt lehetett szorítani, a fejlődő oxigénnek a harmadik nyíláson való eltávolíthatása végett. A levegővel kevert oxigént először üres U alakú csőben, másodszer 20 kc. vizen, harmadszer 20 kc. amido-azo-festéken, negyedszer 20 kc. keményítős káliumjodid oldaton hajtottam át; a folyadékok mind Winkler-féle elnyelető csőben voltak. Az oxigénfejlesztésre 5 gramm száraz káliumpermanganatot s 10 grm. kénsavat használtam fel. A hatás nagyon egyenletes volt. A kénsav hatására képződött ibolya-szinű gőz átszállott az üres U alakú csőbe és a vizet is rózsaszínűre festette; 25—30 percz mulva az amido-azo-festék megsárgult s a keményítős jódkálium-oldat is kezdett kékülni.

E kísérlet több ízben robbanás bekövetkezése nélkül sikerült. Miután 4 gramm káliumpermanganatban több chlort nem találtam, mint a mennyi a felhasznált kémszerben fertőzvényként volt, azt következtethettem volna, hogy a leirt kémhatásokat valóban ozon idézte elő. Most megvizsgáltam, hogy vajjon híg káliumpermanganát-oldat a benzolszulfosav-azo- $\alpha$ -naphthylamin oldatra hat-e? s azt találtam, hogy épen úgy megsárgítja, mint az ozon, és hogy híg káliumpermanganát-oldat akár gyengén savanyú, akár teljesen közömbös káliumjodid-oldatból úgy választ le jodot, akár csak a chlór vagy ozon: következőleg feltehető, hogy a káliumpermanganatból fejlesztett oxigénnek közönséges hőmérsékleten közvetellen oxidáló hatása épen úgy származhat per-

\* Jahresbericht. 1862. 44. l.

\*\* Chem. news. 39. 18. l.

*mangansavanhidridtől, mint chlórtól esetleg ozontól.*

A feltevés eldöntése végett az U alakú cső és az amido-azo-festék közé még két mosó üveget igtattam be s így végeztem újabb kísérleteket; most már az amido-azo-festék, keményítő-s káliumjodid-oldat, thallohidroxidos papíros, ozont nem jeleztek. Meggyőződtem továbbá arról, hogy ha a permangansav anhidrid visszatartásáról nincs kellő módon gondoskodva, mindazokat a kémhatásokat, melyeket mint az ozon jellemző hatásait ismerjük, nevezetesen: hogy

1. az indigó-oldatot elszínteleníti; 2. tiszta ezüst felületén ezüst peroxidot támaszt; 3. ólomhidroxidot ólomperoxidá válogtat; 4. ólom-szulfidot ólom-szulfáttá oxidál, előidézhetjük.

A hatás fokozása miatt nehányszor megkísérlettem 20 gr. káliumpermanganáttól megfelelő mennyiségű kénsavval (40 gr.) több oxigént fejleszteni. A kénsavat sohasem öntöttem fel egyszerre. Kezdetben mindig csendesen ment végbe a hatás, de bizonyos idő múlva heves robbanás következett be. Állandóan ugyanazon káliumpermanganáttal és kénsavval leűtés nélkül dolgozván, a robbanás okául nem tekinthetek más körülményt mint azt, hogy e nagyobb mennyiségű anyaggal dolgozva annyi hő felett, mennyi elég volt a permangánsavanhidridet bomlási fokáig hevíteni, midőn a sok gázfejléssel járó bomlás egyidejűleg sok hőfelszabadulással is volt egybekötve s épen ezért voltak a robbanások annyira hevesek. E felfogást támogatja Thénardnak\* az a tapasztalata, hogy a permangánsavanhidrid 30—40° között és A s c h o f f\*\* szerint 65° felett már heves robbanással bomlik.

A robbanások alkalmával rendkívül finom, pókhálószerű test származik, mely addig mosva, míg a mosóvíz egészen színtelen, mangánperoxidból álló testnek bízonyult.

\* Compt. rend. XLII. 382. 1.

\*\* Jahresbericht. 1860. 167. 1.

E vizsgálatokból kiderül, hogy az a hatás, a melyet a káliumpermanganáttól fejlesztett oxigénben foglalt ozonnak tulajdonítottak, ha a káliumpermanganátban chlór van, chlórtól is származhatik, de legűbb esetben az elpárolgott permangánsavanhidridra vezethető vissza.

A káliumbichromáttól tömény kénsav hatására fejlődő oxigént ozontartalmára ugyanazon eljárások szerint vizsgáltam meg, mint a milyeneket fennebb írtam le. Eleinte a káliumbichromáttól fejlesztett oxigénnel is ozonra jellemző kémhatásokat találtam. A dolgot közelebbről megvizsgálván, kiderült, hogy az ozon kémhatásait a káliumbichromátban levő chlór idézte elő. Ha kellő módon gondoskodtam a chlór visszatartásáról, az oxigén az ozon egyetlen kémszerére még másfél órai gázfejlesztés után sem hatott.

E kísérletekre az oxigént egyfuratú dugóval elzárta lombikban 75 gr. durva porrá tört káliumbichromát és 100 gr. tömény kénsav-elegyből fejlesztettem.

2. *Salétromossav képződése a gyorságés néhány különleges esetében és cyan-képződés megfordított lángban.*

Tapasztalván, hogy gyorságéskor a nitrogén magasabb oxidja mindig képződik, melyet tiszta nátriumhidroxid-oldatban nitrit és nitrát kémhatással mutathatok ki, úgy vélekedtem, hogy ha a gázláng hőmérsékletét csökkentem, vagy ha arról gondoskodom, hogy sok világító gáz legyen jelen, mely az oxigént teljesen igénybe veszi, a nitrogénnek oxigénnel való egyesülése kimarad.

Az első feltételt kétképen valószínűsítettem meg: először úgy, hogy a Bunsen-lámpába a lángot visszacsapattam, s e kis lángot sok levegővel kevertem; másodsor úgy, hogy a Bunsen-lámpa világító lángjába széndioxidot vezettem, hogy színtelen láng álljon elő. A másodikk feltételnek pedig olyképen tettem eleget, hogy megfordított lángot állítottam elő, még pedig oly módon, hogy

levegőt világító gázlángban égettem el. A termékeket mindhárom esetben híg, tiszta nátriumhidroxid-oldaton vezetvén át, azt tapasztaltam, hogy első esetben 4—5 perc, a másodikban ugyanannyi idő múlva, a harmadikban 25—30 perc múlva a salétromossav jelenlétét kimutathattam. Leggyengébb volt a kémhatás a harmadik kísérletben.

Ekkor ama tapasztalataim alapján, hogy magasabb hőmérsékletű lánggal a nátriumhidroxidban több salétromossavat kaptam, megkísérlettem a megfordított láng hőmérsékletét az oxigén mennyiségének növelésével fokozni.

Az oxigénnek mennyiségét részint tiszta oxigénnek, részint nitrogénoxidnak ( $N_2O$ ) a levegőhöz való keverése révén szaporítottam. Ha a levegő e gázokkal van keverve, a világító gázban sokkal erősebb fényel ég; mindkét gáz az égési hőmérséklet emelése miatt felette előmozdítja a levegőben foglalt nitrogénnek oxidálódását, de aránylag rövidebb idő alatt és erősebb kémhatást lehet a nitrogénoxiddal elérni. Ha a levegő nitrogénoxidral elegyítve ég el, 15 perc múlva a nátriumhidroxid-oldatban salétromossavra és salétromsavra is erős kémhatást találunk. E kedvezőbb eredményhez azonban hozzájárulhat az is, hogy a nitrogénoxid maga a levegő oxigénjével peroxidra (esetleg trioxidra) változik s mint ilyen a lágban csak részben bomlik el, részben pedig az égéstermékekkel változatlanul eltávozik s hozzájárul a nitrít és nitrát szaporításhoz.

Utóbbi kísérleteket végezvén, eszembe ötlött, hogy a nátriumhidroxid-oldatot cyántartalomra is megvizsgáljam. Ha a levegő nitrogénoxidral keverve égett el a világító gázban, már 15—20 perc múlva az oldatban jelentékeny mennyiségű cyán volt; ellenben ha tiszta levegő, vagy oxigénnel kevert levegő égett el, a cyánnak még nyomát sem lehetett találni.

Mellesleg meg kell jegyezнем az is, hogy a különféle testek égési termékeit ozonra, hidrogénperoxidra, salétro-

mossavra vizsgálván, figyelemmel kísérem az ammonia-tartalmat is és különösen a faszén, az alkohol, a stearin-gyertya és a petróleum, valamint a megfordított égés termékei között jelentékeny mennyiségű ammoniát találtam.

Ezek a tények eléggé bizonyítják, hogy a nitrogénnek magas hőmérsékleten a hidrogénnel, s oxigénnel és szénnel szemben figyelemre méltó rokonsága van.

### 3. Szabad nitrogén és oxigén egyesülése platina közreműködésével.

A platinának az a sajátja, hogy alkalmas körülmények között különféle oxidálható test oxidálását előmozdítja, nagyon meglepő módon nyilvánul abban a tölem észlelt tényben is, hogy a platina, eloszaltsága szerint más és más hőmérsékleten, a szabad nitrogénnek oxigénnel való egyesülését is elősegíti. E tények megállapítása előtt eredeti czélom volt azt megvizsgálni, hogy vajjon a platina felületén megsűrűsödő oxigénnek fokozott hatása, nem azon fordult-e meg, hogy a platina az oxigént ozonosítja?

A kérdés eldöntése először 25 grm. platinaszövet tekercset, másodszor 15 grm. platina-kormot és harmadszor 15 grm. platina-taplót üvegcsőbe tettem, s mindeniket különböző hőmérsékletre hevítvén, rajtok gondosan tisztított oxigént hajtottam át s megvizsgáltam, hogy ez keményítőskáliumjodidra miként hat. A keményítő megkékült, tehát valami oxidáló hatású test távozott el. Még kedvezőbb eredményeket értem el tisztított levegővel. Eleinte e kísérletekből azt következtettem, hogy a platina felületén az oxigén, legyen az bár kevés vagy sok nitrogénnel keverve, valóban ozontartalmú lesz; midőn azonban az égési termékek között található salétromossav arról győzött meg, hogy a szabad nitrogén oxigénnel a hő hatása folytán is egyesülhet, szükségesnek tartottam jobban utána járni, hogy a hevített platinán áthajtott oxigén, illetőleg levegő, ozont vagy a nitrogénnek magasabb oxidját tartalmazza-e?

A kísérleteket platinaszövettel, platinakorommal és taplóval ismételttem, még pedig úgy, hogy rajtok mind az oxigént, mind a tisztított levegőt száritva és nedvesen hajtottam át. Kémszereskül használtam 1. thallohidroxidos papirost, 2. keményítős káliumjodidot, 3. híg benzolszulfosav-azo- $\alpha$ -naphtylamin-oldatot, 4. tiszta nátriumhidroxidot és megfigyeltem, hogy a hatás mily hőmérséken következik be, s a hőmérséklettel és az idővel változik-e. Az eredmény minden esetben az volt, hogy 1. a thallohidroxidos-papíros semmit sem változott; 2. a keményítős káliumjodid-oldat néha erősebben, néha gyengébben megkékült; 3. a híg amido-azo-festék színe általában sötétebb-vörös lett, de néha meg is sárgult, 4. a nátriumhidroxidban nitrítet és néha már bepárologatás nélkül is nitrátot lehetett kimutatni. A 3. és 4. kémhatásból világosan következik, hogy a keményítős káliumjodid-oldat megkékülése sem ozontól, hanem salétromosavtól származott.

Platinaszövettel a hatás mintegy  $280^{\circ}$  körül következik be,  $350^{\circ}$ -ig észrevehetően nem változik, de másfél órai hevítés után a platina elveszíti a hatást elősegítő képességét.

Platinakorommal már  $180^{\circ}$ -on megkezdődik a hatás, legerősebb  $250^{\circ}$  körül  $300^{\circ}$  felett mindegyre gyöngébb; a platina korommal 3—4-szer 5—10 perc alatt szép eredményt lehet elérni, de végre teljesen meggyengül esajátsága. A platinatapló mintegy  $250^{\circ}$ -nál kezd meg az egyesítést;  $300^{\circ}$  körül legerősebben végzi közbenjáró feladatát, de képessége  $350^{\circ}$  felett már gyengül és 3—4 órai használatra ez is megtagadja a szolgálatot. A keményítős káliumjodidos oldat már 1<sup>2</sup>—2 óra múlva már nem eléggé érzékeny az eltávozó nitrogén- és oxigénből álló vegyület kimutatására. Ekkor csak a Gries-féle kémszerrel lehet a még mindig végbemenő egyesülésről meggyőződni.

Nagyon érdekes jelenség az, hogy állás közben több idő múlva, mindenik platinaféleség visszakapja az épen leírt sajátságát; eltérés csak annyiban nyil-

vánul, a mennyiben a platinakorom is nem  $180^{\circ}$ , hanem mint a tapló,  $250^{\circ}$  körül működik jobban. Eddigi próbáimat öt hétig, három hónapig, fél évig s két évig pihent platinaféleségekkel végeztem. E tényből az a gondolatom támadt, hogy a platina valószínűleg a levegőben foglalt ammoniumnitrítet és ammoniát sűríti meg s épen az ammonia oxidálása következtében képződik a nitrogén magasabb oxidja. E feltevésemben támogatott az a tény, hogy a tisztított felületű platinaféleségekről, levegőn tartva s vízzel lemosva, a mosóvízbe könnyen kimutatható mennyiségű ammonia és salétromosav megy át. Ezt a fel fogásomat azonban a következő kísérletek alapján teljesen el kellett ejtenem.

Ha bármelyik sokáig állott platinaféleséget mielőtt még  $250^{\circ}$  fölébe volt hevítve  $180$ — $200^{\circ}$  között tiszta hidrogénáramban addig hevítettem, a míg az eltávozó hidrogén 5 k. vízben ammoniát nem hagyott vissza, azután a hőmérsékletet  $250$ — $280^{\circ}$ -ra emelve, rajta tiszta levegőt hajtottam át, az eltávozó levegőben nagyon sok olyan termék volt, a melyet a salétromosav kémhatásával mutathattam ki; ha ellenben akár platinaszövetet, akár platinataplót oxidáló sajátságának meggyengülése után az előbb említett hőmérsékleti határok között azonnal hevítettem hidrogénáramban, elveszített sajátságát nem kapta vissza. Ki lehetett mutatni, hogy a hidrogén a platina felületén levő nitrogént és oxigént minden valószínűség szerint azonban inkább nitrogén- és oxigéntartalmú vegyületet ammoniává és vízzé változtatja s bizonyos idő múlva a hidrogén ammonia és vízgőz nélkül távozt el; azonban a platina e tisztítás után rögtön  $250^{\circ}$  fölébe hevítve rajta tiszta levegőt át hajtva, a nitrogénnek oxigénnel való egyesülését nem mozdította elő, s elvesztett sajátságát erősen izzítva sem kapta vissza.

E tapasztalatokból azt kell következtetnem, hogy a platina nem a felületén megsűrűsödő nitrogén és oxigén illetőleg nitrogénből és oxigénből álló vegyületek, hanem molekuláris szerkeze-

*tének megváltozása miatt vesztette el az oxidálást elősegítő sajátságát.*

Alkalmam volt arról is meggyőződni, hogy ha a finomul elosztott platinát hidrogénáramban előre nem tisztítottam meg, a rajta már 120°-on áthajtott levegő a mosó-vízben ammoniakot és salétromossavat hagyott hátra. Ekkor a levegőt nem vizen, hanem 10 kc. tiszta nátriumhidroxid-oldaton hajtottam át, s ezt a hőmérséklet fokozása közben 15—15 percnyi időközben ujjal cseréltem ki és salétromossavra megvizsgáltam. A salétromossav a hőmérséklet növekedésével csökkent, 234°-on már gyenge nyomokrólis alig lehetett szó; mihelyest azonban a 250°-ot elértem s a levegőt 5—6 perczig hagytam a platinán átmenni, a nátriumhidroxid összehasonlíthatatlanul erősebb salétromossav-kémhatást mutatott.

Elképzeltető, hogy magasabb hőmérsékleten a platina felületén levő salétromossav vagy bomlástermékül salétromossavat szolgáltató bármiféle vegyület a dissociatio jelenségeknek megfelelő módon távozik el és a platina valamint e vegyület mennyisége között változatlan nyomás mellett a hőmérséklettől függő viszony áll fenn. Azonban e feltevés ellen az a tapasztalat szól, hogy 234°-ig a salétromossav kémhatását előidéző termék eltávózása folytonos, továbbá, hogy a platinán áthajtott levegő 250° felett nagy hőmérsékleti határok között (250—400°) salétromossav kémhatással felismerhető terméket tartalmaz.

A leírtakból következik, hogy további tapasztalatok szerzéseig fenn kell tartanom azt a véleményemet, a mely a platinának már eddig ismert az oxidálást előmozdító sajátságaival megegyezik, hogy t. i. magasabb hőmérsékleten a nitrogént az oxigénnel egyesíti, de ezt a képességét, miként a hidrogén oxidálására vonatkozólag is ismeretes, elveszti s csak huzamos ideig tartó állás után kapja vissza; következik az is, hogy ha e sajátság a platina csekély fertőzőmennyétől teljesen független, akkor a platina is azon elemekhez tartozik, melyek allotrop módosulatba mehetnek át.

*4. A redukált vas lassú oxidálásakor is egyesül a nitrogén oxigénnel.*

Miután tapasztaltam, hogy a finomul elosztott platina bizonyos hőmérsékleten a szabad nitrogén oxidálódását előmozdítja, megkísérlettem finomul elosztott vassal is hasonló hatást előidézni. Vasoxidot, óvatosan, hogy a hőmérséklet 350°-ot meg ne haladjon, hidrogénben redukáltam s hidrogénáramban lehűtve, ugyanazon üvegcsőben Carius-féle kemenczében tiszta száraz levegőáramban hevíteni kezdettem. Midőn a hőmérséklet 190° lett erős gázelnyelés következett be, mi 250°-ig tartott. A vason áthajtott levegő kevés tiszta nátriumhidroxid-oldaton ment keresztül. Egy óráig tartó hevítés után a nátriumhidroxidban a salétromossavat csak csekély nyomokban mutathattam ki, ellenben ha a sárgás-barna vasoxidot kevés vízzel összeráztam, a leszűrt vízben élénkebb kémhatást észlelhettem. E szerint a vas nemcsak gyors égéskor — miként ezt már leírtam, — hanem alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő oxidálódásakor is elősegíti a nitrogén egyesülését oxigénnel. Érdekes, hogy a hidrogénnel redukált vas tiszta száraz levegőben, 400°-nyi hőmérsékleten sem lett izzó, valamint akkor sem, ha 100° fölébe hevítve száraz levegővel telt lombikba szórtam, mihelyest azonban nedves levegővel érintkezett, azonnal fel-felvillantak a vassziporkák. Ennélfogva a redukált vasnak levegőben izzással történő oxidálódása nemcsak a vas eloszaltságától, a redukálás alkalmával uralkodott hőmérséklettől, hanem attól is függ, hogy a levegőnek megvan-e bizonyos nedvességtartalma. Hogy az alacsony hőmérséken képződő vasoxid szintén nitrittel vagy a nitrogénnel magasabb oxidjával van elegyedve, abból is kitűnik, hogy újból hidrogénnel redukálva, a hidrogénnel vízgőz és ammonia távozik el.

DR. ILÓSVAY LAJOS.