

A HYDROKÉNESSAV, ILLETŐLEG A ZINKHYDRO-SULFIT NÉHÁNY ALKALMAZÁSA.

MOLYBDÉNKÉK, KÉKSZÍNŰ WOLFRAMTARTALMÚ TERMÉK,
URANOHYDROSULFIT.

ILOSVAY LAJOS r. tagtól.

(Székfoglaló értekezés.)

I. Bevezetés.

A natriumhydrosulfittal mint kémszerrel BRUNCK O.¹ foglalkozott tüzetesebben. Ő az elberfeldi gyárból kapott termékkel kísérletezett és összesen valami 28 elemi test vegyületével végzett reakzióról számolt be, melyek között több van olyan, a melyeknek viselkedését már SCHÖNBEIN,² SCHÜTZENBERGER,³ BERNTHSEN,⁴ MOISSAN⁵ is megfigyelte. Ugyanabból az időből ismerjük JULIUS MEYER⁶ dolgozatát is, a ki a nátriumhydrosulfit összetételére vonatkozó adatok mellett azzal is foglalkozott, hogy ez a só miként hat a rézvegyületekre.

Én a hydrosulfitok hatása iránt akkor kezdtem érdeklődni, mikor pár évvel ezelőtt tapasztaltam, hogy a molybdén-kék-reakcióra és némely organikus festék gyors elszíntelenítésére, vagy más színű termék előidézésére czélszerűen hasz-

¹ Liebig's Annalen 327. k. 240—250 l. 336. k. 281—298. l.

² Journal f. pr. Chemie 61, 193. Jahresbericht 1852.

³ Compt. rend. 69, 196.

⁴ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13. 2277. 1880.

⁵ Compt. rend. 134, 18 (1902).

⁶ Zeitschrift f. anorg. Chem. 34, 43 (1903).

nálhatók. Kísérleteimhez nem nátriumhydrosulfitot, hanem hidegen, töményebb vagy higabb kénessavhydrátot elegyítettem zinkkel, és így tulajdonképpen zinkhydrosulfittal dolgoztam. A zinket csak czélszerűségi okok miatt választottam; használhattam volna vasat is.

Még nem tudjuk, hogy a kénessav-oldat, melylyel hydro-sulfit-oldatot állítunk elő, miféle sóoldatokat tartalmaz. Lehetséges, hogy a kénessavnak, mint redukáló testnek, szintén van valami szerepe a reakcióban; az azonban bizonyos, hogy mellette a hydrosulfit olyan szerepet visz, a minőt a kénessavnak, vagy a zinknek külön-külön nem tulajdoníthatunk. Az is bizonyos, hogy a zinknek közreműködése nem mindig katalytes, mert vannak reakciók, a melyekben ő maga is részt vesz, miként ezt a kékszínű wolfram-tartalmú termék összetétele bizonyítja.

Már SCHÜTZENBERGER¹ megállapította, hogy a levegőtől elzárt kénessavhydrát oxigénfogyasztása zink jelenlétében fokozódik. Én levegő jelenlétében is megvizsgáltam a változást és úgy találtam, hogy az oxigénfogyasztás növekedése, perczek leforgása közben, káliumpermanganattal mérve kevés ingadozással 13·6%, míg jóddal mérve 6—7%.

A hydrosulfitos oldat állásközben megzavarodik, fehér csapadék válik ki. A zavarodás gyorsabban bekövetkezik, ha a zinkhydrosulfitos oldatot levegőtől mentesen, Lindtner-féle palaczkban hevítjük, midőn a csapadékkiválás 70°-on megkezdődik. Megzavarodás után az oldat kevesebb jódöt fogyaszt. A fogyasztás értéke a kénessavhydrát töménysége szerint változik. Ha a vizes oldatban 1·5% kéndioxid volt, a jódfogyasztás 13·1%-kal csökkent; ha töménysége 2·4%, akkor a jódfogyasztás már kb. 36%-kal volt kevesebb a melegítés után.

A kivárott csapadékban kén található; ebből érthető, hogy ha zinkhydrosulfitos oldattal redukálunk, a redukációs terméket kén szennyezheti, még pedig akkor több, ha a kéndioxidos oldat töményebb. Lehetséges, hogy a NABL² szerint egy atom

¹ Bulletin d. Soc. chim. d. Paris, 12, 122. 1869.

² Monatshefte f. Chemie 20, 679 (1899).



zinkből és két molekula kéndioxidból keletkező zinkhydrosulfit (ZnS_2O_4) az állandóbb összetételű zinksulfáttá alakul és az S_2O_4 savmaradékból egy atom kén felszabadul.

A kénkiválás kéndioxid jelenlétében alkalmul szolgálhat thiokénsav, illetőleg thiosulfát, vagy pyrokénéssav, illetőleg pyrosulfit keletkezésére is; de ezek a föltevések még bizonyításra várnak, mert azok a tapasztalatok, a melyeket idáig szereztem, az úgy mibenállásának eldöntésére elégtelenek.

A kéndioxid vizes oldatában aránylag sok zink alakul át különféle sókká. 200 cm³ olyan oldatban, a melyben 0·0612 g kénsvahydrát mellett 6·0492 g kénéssavhydráttal egyenértékű kéndioxid volt, 10 g zinkből 3·9577 g oldódott fel.

Az is figyelemre méltó, hogy ha a zink 0·5%-osnál nem töményebb kéndioxidos oldatban van, mikor redukziós termékeket létesítünk, néhány másodperc múlva az oldaton már hidrogensulfid-szag érzik.

II. Zinkhydrosulfitos oldat hatása organikus festékek oldatára.

A zinkhydrosulfit organikus vegyületeket is erőlyesen redukál. Ezt a sajátságát SCHÜTZENBERGER és LALANDE¹ az indigóval festés terén alkalmazta; BERNTHSEN² pedig arra figyelmeztet, hogy érdemes volna tanulmányozni a hydrosulfit hatását különböző anilinfestékekre. Az organikus vegyületekkel szemben tanúsított hatását csak annyiban érintem, a mennyiben fel akarom hívni a figyelmet, hogy több organikus festékből leuko- vagy más, de színes termék, előadás közben aránylag gyorsan létesíthető.

A festékoldat töménysége szerint több vagy kevesebb kéndioxidos oldatot néhány gramm vékony zinkforgácssal jól összerázunk és a zinkről leöntött oldatot az organikus festék oldatába öntjük. A hatást összerázással segítjük elő. Melegítés ritkán szükséges.

¹ Bulletin de la Soc. chimique 20, 7.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 2885.

Rosanilin, pararosanilin, mauwein, chrysoidin, alizarin, congoveres, methylénkék, aethylénkék azonnal elszíntelenednek.

A vízben oldható kék oldata sötétebb kékévé változik; az *aurin* káliumhydroxidos oldatát elszínteleníti, miként a kénessav is, de a kénessavas oldat ammoniumhydroxidtól visszakapja eredeti színét, míg a zinkhydrozsulfitos oldat ammoniumhydroxidtól halvány rózsaszínt ölt.

A *gentiánakék* zinkhydrozsulfittól rögtön elszíntelenedik és fehér csapadék ($Zn(OH)_2$?) válik ki, míg kénessavtól csak a kék szín intenzitása gyengül. Ez ammoniumhydroxidtól még világosabb lesz, míg amaz semmit sem változik.

Nagyon jellemző a *magdalaveres* viselkedése; ez kénessavtól ibolyás árnyalatú veres színt ölt, melyen a magdalaveres jellemző fluoreszkálása is látszik; zinkhydrozsulfittal az oldat rózsaszínű lesz, a meniszkuszon piros árnyalattal, ha pedig az oldatot felfőzzük, sötét rózsaszínű csapadék válik ki és fluoreszkáló tulajdonsága egészen eltűnik. Felfőzés előtt az ammoniumhydroxid halvány rózsaszínt idéz elő; felfőzés után a rózsaszínű csapadék csak felhigul, de nem oldódik.

III. Zinkhydrozsulfitos oldat hatása különféle anorganikus ionokra.

Tekintve, hogy BRUNCK O.¹ több kationnak és anionnak nátriumhydrozsulfit okozta változását részletesen leírta, én csak azokra szorítok, a melyek zinkhydrozsulfittal kéndioxidos oldatban más eredményt adnak, mint a minőt BRUNCK megfigyelt.

1. Ólom.

a) Ha kb. 13·3% ólomnitrátoldatból 300 cm³-t 100 cm³ olyan kéndioxid-oldattal elegyítünk, a melyben 6·2% kéndioxid van és ezt az oldatot mintegy 6 percig 10 g zinkforgácsal hagytuk érintkezni: világos, majd sötétebb testszínű csapadék keletkezik, melynek színe átcsap szürkébe. Ez a szín állandó.

¹ loc. cit.

A 24 óra múlva leszűrt csapadék megsűrve, előbb vízzel, azután alkohollal, benzollal s végre alkoholos ætherrel kimosva, 100 C°-on két óra alatt állandó súlyig száradt. Mennyiségi elemzés szerint van benne 71·25% ólom, 10·99% kén. Ez átszámítva kénessav-ionra, 27·48%-ot eredményez, azaz a két alkotó rész összege 98·73%.

Ha az előbbi csapadékról leszűrt oldatot fölös mennyiségű zinkhydrosulfitot tartalmazó oldattal elegyítjük, ismét csapadék származik, mely sötét rózsaszínű. Ez az előbb leírt módon tisztítva és szárítva, 68·91% ólmot meg 10·51% ként tartalmazott. A ként kénessav-ionra számítva 26·31% oldódik ki, melyet az ólom százalékához adva, 95·22%-ot kapunk.

b) Egy másik kísérletben 500 cm³ 8% ólomnitrát-oldatot 1000 cm³ olyan kéndioxid-oldattal elegyíttem, a melyben 50·2 g kéndioxid volt és 10 percig 20 g zinkforgácsal érintkezett. Ebben az esetben 1 molekula ólomnitrátra 7·7 molekula kéndioxid jutott. A csapadék sárgás színű, mely rázás közben sötétedik. Néhány perc múlva kezd a színe világosodni és végre megsárgult elefántontra emlékeztet. Ez a szín állandó. A csapadékot épen úgy tisztítottuk és szárítottuk, mint az előbbieneket. Összetétele: 70·53% ólom, 11·09% kén. A ként kénessav-ionra számítva 27·69%-ot kapunk, mely összeg az ólom százalékával együtt 98·22%-ot ad.

Ezek szerint a csapadék színe a kéndioxid, illetőleg a hydrosulfit mennyisége szerint változik. Kevesebb hydrosulfitől szürke, többitől sárgás csapadék keletkezik. A csapadék főtömege ólomsulfit, de nyomokban mindig van benne hydrosulfit is. Ezt úgy ismerhetjük fel, hogy *kevés csapadékot ammonium-molybdenát-oldattal elegyítünk, néhány csepp híg sósavval megsavanyítjuk és összerázzuk; azonnal sötétkék színeződést látunk, melyet a hydrosulfit, esetleg thiosulfat hatására keletkező molybdénkék idéz elő.*¹

Ha a kéndioxidos oldat töménysége csekélyebb, a szürke

¹ Thiosulfat is molibdénkéket létesít; de ebben az esetben a hatást inkább hydrosulfitnak tulajdonítom; ezt azzal igazolom, hogy az ólomthiosulfat nem sárga, hanem fehér színű.

szín valószínűleg kevés ólomsulfidtól származik; ha azonban az oldat töményebb, a sulfid elmarad, ellenben a hydrosulfittól sárga szín mutatkozik.

2. *Bismuth.*

Bismuthnitrátoldatból porszerű, fekete csapadék keletkezik; ha ezt forró vízzel addig mossuk, míg a lecsepegő víz nyomokban sem tartalmaz kénsavat, azután híg salétromsavban oldjuk, kén válik ki és a megszárt oldatban erős kénsavreakciót észlelünk.

Ezt a csapadékot mennyiségileg nem elemeztem meg, ellenben megvizsgáltam egy másikat, mely következőleg készült:

20 g kristályos bismuthnitrátot 200 cm³ vízzel jól össze-rázva, 300 cm³ kb. 0.5%-os kéndioxidoldattal elegyítettünk. A kéndioxidos oldatot előzőleg 20 g zinkforgácssal 6 percig rázogattuk. Azonnal sötétszürkésbarna csapadék származott, telve apró, fémes pikkelyekkel, miből arra következtethettünk, hogy a bismuthnak nagy része fémes állapotban vált ki. A csapadék egy napi állás után leszűrve, előbb vízzel, majd alkohollal és benzollal kimosva, rövid ideig 100 C°-on szárítva, teljesen szagtalan, finom pornak látszott. Ez a por híg sósavval kéndioxidot fejlesztett és részben feloldódott; ha a kéndioxidot az oldatból főzéssel kiűztük és néhány csepp töménysósavval tovább melegítettük, hidrogensulfid fejlődött. A csapadékban tehát kellett lenni sulfidnak is.

A kéndioxid azonban nemcsak sulfidból, hanem hydrosulfidból, sőt thiosulfatból is fejlődhetett. Hydrosulfit vagy thiosulfat volt is benne, mert ha belőle néhány deczigramnyit pár cm³ ammonium-molybdenatoldattal összeráztunk és kevés híg sósavval elegyítettünk, kék színeződés állott elő, a mi csak hydrosulfittól vagy thiosulfattól származhatik.¹

¹ Bismuthnitrátoldat natriumthiosulfattól megsárgul; majd sárga csapadék válik ki, mely néhány perc múlva barnulni kezd s végre feketésbarna csapadék keletkezik. A felforralás után leszűrt, jól kimosott, megszártított csapadék ammoniummolybdenáttal és néhány csepp híg

A porban volt 87·58% bismuth, 3·88% kén. Belőle híg sósavval hevítve 4·55% kéndioxid desztillált át. Ebben a kén 2·27 s. r., következőleg 1·61% kén mint valamelyik oxysav vagy sulfid alkotórésze lehetett jelen.

Adataimból kiderül, hogy a csapadék főtömege fémes bismuth, néhány % bismuthsulfiddal, sulfittal és hydrosulfattal, illetőleg thiosulfattal elegyítve. Brunck¹ nátriumhydrosulfittal csak fémes bismuthot talált.

3. Arsen.

a) Arsenessav sósavas oldatából, sok sárga csapadék mellett, főleg főzéskor, kevés narancsszínű pehely válik ki. Ez a csapadék ammoniumhydroxidban nehezen oldható; a sötétebb színű részlet sok kénnel marad a szűrőn.

Egy másik esetben 20 g nátriumarsenitet oldottunk 500 cm³ vízben, sósavval megsavanyítottuk, azután 1000 cm³ olyan kéndioxid-oldattal elegyítettük, a melyben 50·5% kéndioxid volt és a melyet 6 perczig 30 g zinkforgácsal rázogattunk. Ekkor legjobban csokoládébarnára emlékeztető színű csapadék vált ki. Ez a sulfidok mosására használatos módszer szerint tisztítva, megszáritva és megelemezve tartalmazott 75·50% arsenit és 10·01% ként. Ha feltesszük, hogy a hiányzó 11·49% oxigén: akkor vagy egy oxisulfiddal (As_2SO_3), vagy két molekula arsen-trioxidból, egy molekula arsen-trisulfidból és három atóm arsenből, esetleg négy molekula arsen-trioxidból és három molekula arsen-disulfidból álló elegygyel lehetett dolgom.

A BRUNCK-tól² leírt alaktalan barna arsenit nem észlelhettem.

b) *Arsensavas nátriumoldatból* zinkhydrosulfitos kéndioxid-oldat hatására előbb sok kén válik ki, mely ismét feloldódik; később világossárga csapadék keletkezik, mely sötétebb színűvé

sósavval összerázva, kék terméket létesített. Feltehető, hogy a csapadékban kevés bismuththiosulfat volt.

¹ Liebig's Annalen 336, 288.

² Liebig's Annalen 336, 286.

válík és ammoniumhydroxidban aránylag szintén nehezebben oldható, mint a hydrogénsulfiddal előállítható csapadék. E csapadék összetétele 58·28% arsen, 28·61% kén. Hiányzik 13·11% ; ha ezt oxigénnek tekintem: akkor ismét vagy egy arsenoxisulfid ($AsSO_x$), vagy oxidból meg sulfidból álló elegyet tehetek fel a csapadékban.

A barnaszínű arsenmódosulat ebben az esetben is hiányzott.

4. Kéneső.

Akár mercurio-, akár mercuri-vegyületektől a kémszer fő-
lőslegétől fekete csapadék származik, mely fémes higanyt és
mercurisulfidot tartalmaz. Közbeeső termékül fehér csapadék
keletkezik.

5. Nikkel.

Nikkelsó-oldatot zinkhydro-sulfitos oldattal elegyítve, felfor-
ralva és a kiválotl kéntől tisztára szűrve, az oldatban ammo-
niumhydroxiddal vagy káliumhydroxiddal nikkelo-reakció nem
keletkezik. Első esetben úgy látszik nikkelo-ammonium vegyület
áll elő; a másodikban a csapadék színe sokkal világosabb és
csak huzamosabb állás után közelíti meg a nikkelo-hydroxid
világos-zöld színét.

Ha a kísérletet úgy végezzük, hogy a nikkelsó oldatát annyi
kémszerrel elegyítjük, hogy színe sárgásbarna legyen, azután az
oldatot ammoniumhydroxiddal lúgossá téve, kezdjük melegíteni,
legtöbbször szép tükör rakódik a kémcső falára és fekete csa-
padék is válík ki. A tükör és a csapadék fémes nikkelt, nikkelo-
sulfidot meg zinksulfidot tartalmaz.

6. Kobalt.

Kobaltsó-oldat zinkhydro-sulfitos-oldattal felfőzve, a kén-
től megszűrve, ammoniumhydroxiddal csak kékes, tiszta oldatot
eredményez; káliumhydroxiddal sem kapjuk a jellemző, gyen-
gén rózsaszínű csapadékot, hanem olyant, a mely leginkább
a világos testszint közelíti meg.

Ha a zinkhydrosulfitos oldattal elegyített kobálnitrát-oldatot ammoniumhydroxiddal túltelítjük és forrásig hevítjük: akkor az oldat előbb szürkésibolya, majd sötétibolya színt ölt és tükör meg fekete csapadék jelentkezik. A kihült oldat színe a luteokobáltéra emlékeztet. Friss zinkhydrosulfitos oldattal többször megismételhetjük a csapadék kiválasztását. A csapadékban fémes kobáltot, kobaltsulfidot, meg zinksulfidot mutathatunk ki.

7. Ón.

a) *Stannichlorid* oldatából első pillanatra úgy látszik, mintha a zinkhydrosulfit stannisulfidot választana ki. Ha az oldatot addig főzzük, míg a kénkiválás megszűnik, halvány sárgásfehér csapadékot kapunk, mely ammoniumsulfhydrátban nem oldódik. Ez leszűrve, jól kimosva, sósavval leöntve, hydrogensulfidot fejleszt, tehát stannisulfid van benne; azonban legnagyobb része, 84%-a stannioxid, a többi pedig kén.

b) Sósavtól savanyú *stannochloriddal* sajátos reakciót észlelhetünk.

A zinkhydrosulfitos oldattal létesített csapadék színe sokkal világosabb, mint a stannosulfidé. Néhány másodperc múlva már kezd világosodni s hirtelen egy élénksárga és egy mussiv-arany színű csapadék különül el. Az utóbbi sűrűbb. E két csapadékot selyem szitaszövetből való szűrővel elválaszthatjuk egymástól. A világos-sárga csapadék színe az arsentrisulfid színére emlékeztet. Ez a szitaszöveten átfolyik, a sötétebb rész rajta marad. Szűrőpapiroson a világos sárga csapadék is összegyűjthető. Forró vízzel mindkét csapadék mosható; sósavval mindegyik hydrogensulfidot fejleszt, óntartalmú és az ónsulfid mellett sok kén van.

Ha a zinkhydrosulfitos oldat nem elegendő az ón teljes kiválasztására, a leszűrt és kifőzött oldat hydrogensulfiddal csapadékot ad, melynek színe valamivel sötétebb, mint a stannisulfidé. Ebben is ónsulfid és sok kén van.

E reakció arra a feltevésre készlet, hogy ebben a rendszerben a stanno-vegyület vette át a redukálás szerepét és az oldatban levő sulfit vagy hydrosulfit, esetleg thiosulfat rovására stannivegyületté változott.

Se a stanno-, se a stannivegyülettel létesített csapadék nem adott hydrosulfit-reakciót.

8. Platina.

Hydrochloroplatinát-oldatban e kémszertől platinovegyület keletkezik, mely barnapiros színnel jelenik meg. Ez megegyezik BRUNCK¹ tapasztalatával. Ha az oldatot felfőzzük vagy kalium-hydroxiddal elegyítjük, vörösbarna csapadék keletkezik, mely rosszul mosható, nagy része a mosóvízbe kerül.

Ha azonban a hydrochloroplatinátot zinkhydrosulfittal elegyítjük, míg színe elhalványodik, azután ammoniumhydroxiddal túltelítjük, szintelen oldatot kapunk, melyből főzéskor kevés szürkésfehér csapadék ülepedik le. Az oldat és csapadék platina-tartalmú. Nyilvánvaló, hogy utóbbi esetben platinoammoniumsó keletkezik s ennek megvizsgálása lett volna feladatomban.

9. Arany.

Említésre méltó, hogy ha zinkhydrosulfitos, vagy csak tömény kéndioxidos oldatba a kémsó falán aurichlorid-oldatot folytatunk, sokszor elég nagy felületen tiszta és tartós aranytükör ülepedik le.

A selenessav és a tellurossav kiválóan alkalmas annak bemutatására, hogy a zinkhydrosulfitos oldat redukáló hatása mennyivel gyorsabb, mint a kénessavé.

Ezek a reakciók mind annyira meglepők és jellemzők, hogy érdemesnek ítélem őket tüzetesebb tanulmányozásra is.

*

Különös, hogy BRUNCK² molybdénsavval, wolfrámsavval és uránylvegyületekkel szintén kísérletezett, de azt nem vizsgálta meg, hogy vajjon hydrosulfittal nem lehetne-e belőlük valami-féle redukációs vegyületet előállítani.

¹ Liebig's Annalen 336, 295.

² Liebig's Annalen 336, 290, 291.

A molybdénsav redukálása következtében kék, zöld, barna, a wolfrámsavból kék, az uranysavból sárgás-zöld termék keletkezik. Én megkísérlettem e termékeket elkülöníteni. Az eredményeket a következőkben foglalom össze.

IV. Molybdénkék.

A molybdénkéket, mióta BUNCHOLZ leírta, sokan tanulmányozták. Foglalkozott vele többek között BERZELIUS,¹ RAMMELSBURG,² MUTHMAN,³ GUICHARD,⁴ MARCHETTI.⁵ Képlete BERZELIUS szerint Mo_5O_{14} , RAMMELSBURG szerint Mo_2O_3 , $3H_2O$; míg MUTHMAN, GUICHARD, MARCHETTI a Mo_3O_8 képletet találta helyesnek.

GUICHARD és MARCHETTI a különböző úton előállított molybdénkék összetételét egyenlőnek találta. MARCHETTI, elektrolitikus úton, kristályokban kapta e vegyületet. Kryoskopos eljárással úgy találta, hogy képlete $Mo_3O_8, 5H_2O$.

A molybdénkék oldatát így állítom elő:

Üveg dugós elegyítőhengerben 18·402 g. ammoniummolybdénátot oldok egy liter desztillált vízben; hozzá öntök 400 cm³ olyan kéndioxidoldatot, a melyben körülbelül 6·7 g. kéndioxid van s belebocsátván 40 gm lehetőleg tiszta zinkforgácsot, a henger tartalmát 10'—12'-ig rázogatom. Egy molekula MoO_3 -ra körülbelül egy molekula SO_2 jut. Az oldat kezdetben zöld, csakhamar megkékül és folytonosan sötétebb kék lesz. 10—12' múlva az oldatot egy más, nagyobb hengerbe öntöm át, ügyelve, hogy zinkforgács át ne csúszszék és minthogy a redukálás még nem elegendő, az oldatot 4—5 óráig állani hagyom. Ekkor körülbelül másfélszer normális ammoniumhidroxidból hozzáöntök 400 cm³-t és ezzel jól összerázva, a kiválatott csapadékot a jól bedugott hengerben leüleptem.⁶ Rendkívül terjedelmes

¹ Pogg. Annalen d. Phys. u. Chemie 6. 380 (1826).

² Pogg. Annalen 127, 281 (1866).

³ Liebig's Annalen 238, 180 (1887).

⁴ Compt. rend. 131, 389 és 419 (1900).

⁵ Zeitschrift f. anorg. Chemie 19, 391 (1898).

⁶ A kék csapadék pyridintől is kiválik; az így kiválasztott csapadéknak kimosása éppen oly nehézkes és tökéletlen, mint azé, a mely am-

csapadék válik ki, melynek sűrűsége, a sok víztartalom miatt, alig különbözik az oldat sűrűségétől. Leülepedése 6—8 órát is igényel. Most a csapadékról az oldatot szívócsővel lefejtem és vagy a hengerben, vagy oldalcsapos hengerben, mely alul kúposan összeeresztett, csapos csőben végződik és köszörült üveg dugóval elzárható, sok mosó folyadékkal elegyítem, hogy a csapadékot kétszer, háromszor leöntéssel moshassam. Mosásra olyan oldat alkalmas, mely literenként 30 g. ammoniumhydroxidot és 5—6 g. ammoniumchloridot tartalmaz.

A leöntéssel nagyjában kimosott csapadékot szűrőre gyűjtjük és nyomáscsökkentéssel addig mossuk ammoniás-ammoniumchloridos oldattal, míg a mosófolyadék híg zinkhydrosulfitos oldattal nem kékül, vagy nem barnul meg. A szűrőpapiros falára tapadt csapadékot, a mennyire lehet, a szűrő alja felé tereljük, különben nagyon tökéletlen a kimosás. A mosást másfélszer normális ammoniumhydroxiddal fejezzük be, de nem folytatjuk addig, a míg a szűrőpapiros falára tapadt csapadék már kezd elszintelenedni.

A csapadékot óraüvegre téve, kénsav felett, levegőtől mentes térben szárítjuk. Két nap múlva rendszerint annyira megszárad, hogy finom porrá zúzható s így porcelláncsónakban, nitrogénáramban, 100 C°-on állandó súlyig szárítható.

Az oldat készítésekor ügyelni kell, hogy a kék oldat ne érintkezzék sokáig zinkkel, mert ekkor megzöldül, midőn belőle ammoniumhydroxidtól zöld csapadék válik ki.

Ha a csapadék színe kék volt is, de elválasztása az oldattól nem elég gyorsan történt, színe megzöldül.

Ha a redukáláshoz sok kéndioxidot és zinket használunk, vagy a redukáló anyagokat több napig hagyjuk érintkezni az ammoniummolybdénáttal, barna, később barnássárga termék keletkezik.

Mindig zöld terméket kapunk, ha 18·4 g. ammoniummolybdénátot egy liter vízben oldva, egy liter 1·7%-os kéndioxidos oldattal elegyítünk és bele 40 g. zinkforgácsot teszünk,

moniumhydroxidtól vált le. A csapadékot centrifugálókészülékben sem lehet valami könnyen elkülöníteni és kimosni.

egyébként pedig úgy járunk el, miként a kék csapadék előállításánál leírtam. És barnássárga csapadék keletkezik akkor is, ha a kék termék előállításához használt elegyben 8—10 napig hagyjuk benn a zinket, vagy ha az oldatot, kéndioxidos oldat nélkül is, több napon át zinkkel rázogattjuk össze.

A nedves, barna csapadék levegőn ismét kék terméké oxidálódik, de a barnássárga termék közvetlenül sohasem kékül meg.

A kék csapadék vízben, alkoholban, ammoniumhydroxid, ammoniumchlorid vizes oldatában, nemkülönben híg ásvány-savakban, eczetsavban kék színnel oldódik; tömény ásvány-savaktól az oldat kék színe barnapirossá változik.

A zöld csapadékból a kék színű vegyületet vízzel kimoshatjuk, mert ez könnyebben oldódik benne, mint a barnássárga. E szerint ez a kék és a sárga oxid elegye.

A barna csapadékban is van még kevés kék termék, mert belőle vízzel, vagy híg ásvány-savakkal többé-kevésbé kék oldatot kaphatunk.

Ha a barna vagy a zöld anyag sósavas oldatát többször bepárolgatjuk, végre oxidálás következtében a kék terméké változik.

Ha pedig akár a kék, akár a zöld színű oldat főleg ammoniumhydroxidös közegben sokáig áll, elszintelenedik, mert a színes oxid szintelen molybdénsavvá oxidálódik.

A molybdénkék keletkezését reakcióegyenletben kifejezni nem lehet. Az bizonyos, hogy ilyen híg oldatban kén nem válik ki. A reakció honyolult voltát bizonyítja: 1. hogy a zink felületén molybdén- és zinksulfid rakódik le; 2. hogy a jól kimosott csapadékban a molybdénkéknél alacsonyabb oxid is lehet, és mindig kimutatható benne ammonium, chlór, csekély sulfát és több sulfít; 3. hogy a leszűrt oldatban a változatlan ammoniummolybdénaton és oldható zinksókon kívül van valami anyag, talán molybdénvegyület vagy hydrosulfít, mely ammoniás ezüstnitrátból fémtükröt, sőt kevés ezüstsulfidot is választ ki.

A szűrőn szikkasztott csapadék, levegőhijas térben, közönséges hőmérsékleten, kénsav felett, körülbelül 70% vizet veszít;

a kénsav felett szárított csapadék, 100 C°-on állandó súlyig szárítva, megint elveszít 4—5% vizet; de még 200 C°-on is veszít vizet, mikor még ammoniumchloridgőz is távozik el belőle. Ezen a hőmérsékleten már csak a chemiailag kötött víz távozhatik el.

Mint hogy a kék, a zöld és a barna termék elegy, mennyiségi elemzések sok nehézséggel járt és adataimat véglegeseknek nem tekinthetem.

*Von der Pfordten*¹ szerint a molybdénesquioxid kaliumpermanganátoldattal titrálható; *MUTHMAN*² szerint titrálható a molybdénkék is.

A víztartalmat, az ammoniumsók elpárolgása és a sulfít miatt, ólomchromáttal való elégetés által igyekeztem megállapítani.

A különböző kék készítmények összetétele között nagy eltérések voltak. Ha a molybdénkék összetételét trimolybdén-octooxidnak fogadom el: akkor ennek mennyisége 25·60 és 41·58% között változott.

A feldolgozott anyagnak körülbelül 10—11%-a a 100°-on szárított nyers termék; ennek pedig legjobb esetben 40%-a molybdénkék, miből következik, hogy a termelékhányad felette gyenge.

Egyik legszebb kék készítmény elemzésének adatai ezek:

	Az elemzés száma		Középérték:
	I.	II.	
Mo_3O_8 — — — — —	39·36%	39·98%	39·67%
Összes molybdén —	47·83%	48·10%	47·97%
(H_4N) — — — — —	7·57%	7·61%	7·59%
SO_3 — — — — —	1·35%	1·37%	1·36%
H_2O — — — — —	17·57%	—	—
SO_4 — — — — —	nem mérhető.		

*

Meghatároztam, hogy *egy zöldszerű* termék közvetlenül mennyi kaliumpermanganát-oldatot fogyaszt és azt találtam, hogy

¹ Liebig's Annalen 222, 137 (1883).

² Liebig's Annalen 238, (1887).

az elhasznált köbczentiméterek száma nagyobb volt, mint az előbbeni esetben. Minthogy azonban a molybdénkéket egyéb közvetlenül titrálható oxid mellett nem titrálhatjuk, nincs módomban a zöld termékben levő molybdénké mennyiségét kiszámítani. A zöld termékben az összes molybdén 48·72%, az ammonium-ion 8·03%, a SO_3 ion 1·51% volt, tehát a két anyagban a fontos alkotórészek százaléka alig különbözött.

*

A 100 C°-on szárított *barnássárga* csapadék %-os összetétele:

$Mo = 62\cdot00\%$, $R_2O = 11\cdot09\%$, a különbség szerint az oxigén $= 26\cdot91\%$.

Ez az összetétel legjobban megközelíti az Mo_2O_3 , H_2O képlettel jelölhető vegyület összetételét, melyben $Mo = 62\cdot34\%$, $H_2O = 11\cdot69$ és $O = 25\cdot97$.

*

A molybdénkékre vonatkozó tanulmányaimat még nem zártam le. Keresnem kell azokat a feltételeket, a melyek szerint az oldatból egynemű kristályokban állíthatom elő. A siker reményével kecsegtet az, hogy MARCHETTI elektrolysis útján kristályos *terméket* kapott.

VI. Csekély mennyiségű molybdénsav kimutatása molybdénké alakban.

A molybdénsavat rendszerint a phosphormolybdénsav- vagy a molybdénké-reakcióval mutatjuk ki. Utóbbi esetben a redukáló szer sósav és stanniol-lemez; de ha a redukáló szer főlegben van, sokszor azonnal a végső redukziós termék keletkezik úgy, hogy a kékszín nem is látható, csekély molybdénsav pedig így fel sem ismerhető.

A kénssavat zinkkel 1:10,000-es hígítású molybdénsav kimutatására még elég jól használhatjuk, ha következőleg járunk el. 5 cm³ molybdénsav-tartalmú oldatot (benne a molybdénsav 0·0005 gr.) 0·4—2 cm³ olyan kéndioxid-oldattal ele-

gyitünk, a melyben 0·4% kéndioxid van és az oldatba nagyon kevés zinkforgácsot ejtve, az elegyet összerázzuk. Az oldat azonnal megkékül, még pedig annál élénkebben, mennél több az említett határok között a kéndioxid-oldat; azonban töményebb oldatban a kék szín csak néhány másodpercig marad meg, azután átesap sárgásba. A molybdénsav kimutatása 1 : 20,000-es hígításban meglehetősen gyenge, de még sikerül.

Töményebb molybdénsav-oldatok vizsgálatakor a kéndioxid-oldat töménysége mellékes; fő, hogy egyszerre ne sok zinkforgácsot tegyünk az elegybe.¹

VII. Kékszínű wolframtartalmú termék.

A wolframkékét, éppen úgy mint a molybdénkékét, először csak magas hőmérsékleten állították elő. Később felismerték, hogy a különféle wolframsavak redukáló szerek hatására kék terméket létesítenek. Így 1861-ben SCHEIBLER² metawolframsavból ammoniumhydroxidos közegben hydrogensulfiddal, 1865-ben BUNSEN³ wolframsavas nátriumból stannochloriddal állított elő kék terméket.

ROSCOE⁴ észlelte, hogy a wolframpentabromid víz hatására

¹ Nátriumthiosulfattal sósav jelenlétében szintén megkapjuk a molybdénkék-reakciót. Azonban a következőket kell megjegyeznünk. Biztosan csak akkor sikerül a reakció, ha 1% molybdénsav-oldatból 5 cm³-t, 0·5—2 cm³ olyan nátriumthiosulfat-oldattal elegyítünk, a mely 0·4% kéndioxid-oldattal egyenlő mennyiségű jóoldatot fogyaszt. A thiokénsavat kevés hígított sósavval szabadítjuk fel. Ha 1 : 1000-es molybdénsav-oldattal kísérletezünk és 5 cm³ oldatot az előbb említett töménységű nátriumthiosulfatból csak 0·4 cm³-rel elegyítünk, néhány csepp sósavval való megsavanyítás után a kékszín néha megjelenik, néha nem. Ha a nátriumthiosulfatból 1—2 cm³-t használunk, megsavanyítás után előbb kén válik le, azután szennyes rózsaszínű oldat keletkezik, de kék sohasem. 1 : 1000-es vagy még hígabb oldatokkal kék színeződést semmiféle változattal sem észlelünk.

² Journ. f. pr. Chemie 83, 313 (1861).

³ Liebig's Annalen 138, 289.

⁴ Liebig's Annalen 162, 363.

létesít kék terméket. A wolframsav savas közegben zinkkel is kék vegyületté redukálható.

DESI¹ wolframot tömény kénsavval meg kéndioxiddal hevített különböző hőmérsékleten és négyféle wolframkéket írt le. SMITH EDGAR F.² eczetsavval főzött wolframatok elektrolylsisekor kapott wolframkéket, melynek képletét W_2O_5 -tel jelöli; de találunk az irodalomban W_3O_8 -at is.

SEIDL OTTÓ³ a natriumwolframot és natriummetawolframot elektrolylsisekor talált kék oxidot, melynek képletéül $W_4O_{11}(OH)$ -t állapította meg.

Én azt tapasztaltam, hogy a wolframsavnak vízben oldható sói közönséges hőmérsékleten a kéndioxid vizes oldatától éppen úgy nem változnak, mint nem változnak a molybdénsav sói; azonban zink jelenlétében, vagy zinkhydrosulfitos kéndioxiddal azonnal pompás ultramarinkék-szinű oldat keletkezik. Úgy véltem, hogy az oldatban valamely wolframkék van és csak kiválasztásának módját kell megtalálnom. Az oldatból kékszinű csapadékot választhattam le következőleg:

66 g. natriumwolframotot feloldottam 200 cm³ vízben, ezt kb. 6·5 g. kéndioxidtartalmú kénessavval elegyítettem és beletettem 15 g. zinkforgácsot, melylyel összerázogatva, mintegy félóráig állani hagytam. Egy molekula WO_3 -ra 5 molekula SO_2 jut. A leöntött, sötétkék oldatot annyi tömény ammoniával elegyítettem, hogy összerázás után az ammoniaszag még jól érezzék, a csapadékot 15–20 percig ülepitettem, tiszta vízzel kétszer, 10%-os ammoniumhydroxiddal egyszer leöntéssel mostam, azután szűrőre gyűjtöttem és előbb 1%-os ammoniumhydroxiddal, azután tiszta vízzel kimostam, megszikkasztottam és nitrogén-áramban 100 C°-on állandó súlyig szárítottam.

E termék előállításakor is a zink felületén wolfram és zinksulfid mutatható ki. A csapadékról leszűrt oldat az ammoniumhydroxidos ezüstoldatból ezüstöt választ ki.

A csapadékban kimutatható a wolframon kívül zink, (H_4N).

¹ Jahresbericht 1897. I. r. 890 (1897).

² Ber. d. d. chem. Gesellschaft 13, 751—753 (1880).

³ Műszaki doktori értekezés 1909.

SO_3 , SO_4 és víz; a termék bár pusztá szemmel egyneműnek látszik, a mikroszkóp megmutatja, hogy különemű. Elemzéséből kiderült, hogy összetétele változik és legjobb esetben a feldolgozott wolframsavnak 27%-a alakítható át e kék terméké.

Ez a wolframtartalmú kék termék vízben nehezen, hígított ásványsavakban, eczetsavban szép kékszinnel oldható. Lúgos közegben az oldat elszíntelenedik.

Elemzett minták száma.

	I.	II.	III.
Wolfram — — —	59·1 %	53·90 %	51·90 %
(H ₄ N) — — —	7·0 "	5·50 "	5·98 "
Összes kén — — —	1·00 "	1·10 "	8·90 "
Zink — — —	20·30 "	9·81 "	14·30 "

További következtetésekre ezek az adatok nem alkalmasok. Különböző töménységű oldatokkal végzett próbálgatás után azonban sikerült kristályos terméket is előállítani, melynek vizsgálata még nincs befejezve.

VIII. Csekély mennyiségű wolframsav kimutatása zinkhidrosulfitos oldattal.

A wolframsavat kéndioxidos oldattal és zinkkel éppen úgy felismerhetjük, mint a molybdénsavat. A reakciója még érzékenyebb. Ha a wolframsavoldat 1 : 20,000-es hígítású, 5 cm³ oldatába 2—3 cm³ olyan kéndioxidot öntünk, a melyben 0·4% kéndioxid van és az elegyet kevés zinkforgácsal összerázzuk, az oldat megkékül. Még 1 : 25,000-es hígítású oldatban is sikerül a kék színeződést előidézni, ha az előbb említett arányt megtartjuk. 1 : 30,000-es hígítású oldattal a reakció már meglehetősen bizonytalan.

Töményebb wolframsavas oldatokat vizsgálhatunk a nélkül, hogy a kéndioxidos oldat töménységére különös gondot fordítanánk, legfőlebb arra ügyelünk, hogy sok zinket ne használjunk.

A kékszinű, wolframtartalmú termék levegőn sokkal gyorsabban oxidálódik szintelen wolframsavvá, mint a molybdénkék. Ha 4—5 cm³ nem nagyon sötétkék oldatot óraüvegre öntünk, 3—4 óra múlva már elszintelenedik.

Thiokénsavval kékszinű redukziós terméket nem állíthatunk elő wolframsavsó oldatából.

IX. Uranohydrosulfit.

Ha uranylsó-oldatot zinkhydrosulfitos oldattal elegyítünk, az egymásra ható anyagok tömege szerint árnyalatban eltérő színű csapadékok keletkeznek. Ha az uranylsó mennyiségére kevesebb kéndioxid jut, akkor világosabb, fehéres zöld vagy szennyes-sárga csapadék válik le; ha a kéndioxid mennyisége több, akkor a csapadék színe sötétebb, néha barnássárga. A különböző színű csapadékok állás, vagy mosás és szárítás közben szürkés-zölddé válnak. A leválás pillanatában világos zöldsínű csapadék egynemű, eléggé állandó s éppen ezért könnyebben tanulmányozható is. Minthogy a sárgaszínű csapadék is megzöldül, lehetséges, hogy ezek egymástól a leválás pillanatában csak a víztartalomban különböznek.

Az állandó terméket nagyobb mennyiségben előállíthatjuk, ha 8 g. kristályos uranylsulfatot (vagy uranylitrátot) vízben oldva, fél liter olyan kéndioxid-oldattal elegyítünk, melyben 25 g. kéndioxid van és a melyet 5—6 perczig 20 g. zinkforgácsal rázogattunk. Egy uranylgyökre kb. 20 molekula kéndioxidot kell használnunk, hogy a reakciótermék legkedvezőbben keletkezzék. A szürkés-zöld csapadékot azonnal szűrjük, kifőzött és lehűtött vízzel addig mossuk, míg a lecsepegő vízben kénsavnak nyomait is alig ismerhetjük fel. A tölcserő befedhetjük olyan óraüveggel, a melynek a tölcserő nyílása felé eső oldalára, kéndioxidos oldattal nedvesített szűrőpapirost borítottunk. A vízzel kimosott csapadékot leöblítjük erős alkohollal, azután oxigéntől mentes térben, tömény kénsav felett, közönséges hőmérsékleten szárítjuk.

Ha a nedves csapadék levegővel érintkezik, szennyes barna színűvé válik.

A csapadékban zinknek nyoma sincs. Mikroszkóp alatt, 1300-szoros nagyítással kristályosnak látszik és hatszöges táblákra emlékeztet.

A csapadék nehezen szárítható; folytonosan kéndioxidot veszít, miért állandó súlyig szárítani a vegyület bomlása nélkül lehetetlen. Egy esetben a szárítást akkor szakítottuk félbe, mikor a súlyvesztés a két utolsó mérés között, 4 órás időközben, már csak 0·2% volt és meghatároztuk az urán-, az összes kén- és a víztartalmat. Az uránt urándioxid, a ként királyvízzel végzett óvatos oxidálás után baryumsulfát alakjában mérlegettük. Minthogy a termék hevítésekor kéndioxid is távozik, a víztartalmat ólomchromatos csőben való hevítés által sikerült meghatározni.

Az elemzés adatai.

	I.	II.
Urán.....	59·37 %	59·35 %
Összes kén.....	14·09 "	13·96 "
Víz.....	7·81 "	7·78 "

A százalékos összetételből uranohydrosulfitra következtethetem s ezt támogatta a vegyület hydrokénessav-reakciója is. Ha azonban a két elemzés középértékeit a számított értékekkel összehasonlítjuk, látjuk, hogy az uran százaléka csaknem annyi-
val több, mint a mennyivel a hydrokénessav-maradék és a víztartalom %-a kevesebb, tehát a vegyület a szárítás közben részben elbomlott.

	Talált	Számított	Különbség
U	59·36 %	57·00 %	+2·36
S_2O_4	28·10 "	30·58 "	-2·48
H_2O	7·80 "	8·60 "	-0·80
O	4·74 "	3·82 "	—

Tekintettel erre, a következő készítményt már rövidebb ideig szárítottuk és akkor kezdtük az összes alkotórészek mennyiségének meghatározását, mikor a tájékoztató meghatározás szerint az urán mennyisége 57·17% volt.

Ennek az anyagnak elemzésekor talált adatok :

	Elemzések száma		Középtérték	Számított	Különbség
	I.	II.			
Urán	57·17 %	57·36 %	57·27 %	57·00 %	+0·27
Összes kén	14·63 "	14·67 "	14·65 "	15·28 "	-0·63
Víz	9·07 "	9·14 "	9·11 "	8·60 "	+0·51

A ként átszámítva hydrokénéssav-maradékra és a különbségből az oxigén %-át is tekintetbe véve, az alkotórészek %-a ez :

	Talált	Számolt	Különbség
U	57·27 %	57·00 %	+0·27
S_2O_4	29·28 "	30·58 "	-1·30
H_2O	9·11 "	8·60 "	+0·51
O	4·31 "	3·82 "	+0·52
	100·00 %	100·00 %	

A vegyület tehát uranohydrosulfit és molekulaképlete $UOS_2O_4, 2H_2O$.

Az uranohydrosulfit még forró vízben sem oldódik; nem oldódik lúgokban sem; hígított ásványsavakban kéndioxid fejlődése közben oldódik és az oldat főzésekor kén válik ki.

A friss, híg savas oldat kaliumferrocyanid oldatával sárga csapadékot létesít; savas oldatban, állás közben az urano-ion urani-ionná oxidálódik, miért az állott oldat már az uranyl-ion reakcióját adja.

Természetes, hogy az uranyl-vegyület először urano-vegyületté redukálódik és most cserebomlás útján, vagy az által, hogy az urano-ion két molekula kéndioxiddal közvetlenül egyesül, keletkezik az uranohydrosulfit.

Későbbi tanulmány tárgya lesz, hogy vajjon uranylhydro-sulfit létesíthető-e, vagy nem.

X. A hydrosulfitok hatására végbemenő anorganikus reakciók összefoglalása.

Azokat a hatásokat, a melyeket a zinkhydrosulfit kéndioxidos közegben, vagy más, vízben oldható hydrosulfitok gyak-

rabban előforduló és sóféle elektrolytekre gyakorolnak, a következő típusok szerint csoportosíthatjuk:

1. Vannak kationok, melyek nem változnak se savanyú, se lúgos közegben. Ilyenek a ferro- és mangano-kationok.

2. Némely kation, sőt anion is színelemként válik le; ezt tapasztaljuk az ezüst-, arany-, réz-vegyületeknél, továbbá a tellurossavnál és a selenessavnál.

3. Egyes kation csak sulfidalakban válik le, miként ezt a cadmiumnál találjuk.

4. Fém és sulfid válik ki ammoniától lúgos közegben a nikkell- és kobalt-vegyületekből, savas közegben a különféle higany-vegyületekből. A nikkell- és kobaltsó-oldatokból a csapadékban zinksulfid is van, ha zinkhydrosulfitos oldattal végeztük a reakciót. A kobalt sóinál luteo-kobalttermékekkel is találkozunk.

5. Oxid és sulfid, de lehet, hogy oxisulfid válik ki az antimonchloridból, a stannichloridból; utóbbi esetben a stannisulfid nagyon csekély; az arsénessavból és az arsénsavból. Lehet, hogy arsenessavból BRUNCK tapasztalatai szerint natriumhydrosulfittal barna, alakatlan arsen is válik ki, de zinkhydrosulfittal nem.

6. A ferri-kation ferro-ionná redukálódik, közbeeső termékül, miként már SCHÖNBEIN leírta, meglepően szép vérvörös termék keletkezik.

7. Hydroxid válik le az aluminium- és chromi-vegyületekből.

8. Redukálódnak a molybdénsav, wolframsav és kékszínű termékek keletkeznek.

A chromsav végső redukeziós terméke chromi-vegyület, de van közbeeső termék is, melylyel később foglalkozom.

9. Az uranyl-vegyületek nemcsak redukálódnak, hanem uranohydrosulfit is keletkezik.

Csekély hydrosulfit keletkezik ólomsókkal is, ha rájuk zinkhydrosulfit hat kéndioxidos közegben. Az ólom nagy része ilyenkor sulfittá alakul.

10. A platini-vegyület platino-vegyületté változik és ammoniumhydroxidus közegben platinobázis is keletkezik, ha a hatást zinkhydrosulfit végzi, míg más hydrosulfittal fémes platinát választottak ki.

XI. Saját tanulmányaim összefoglalása.

1. Megállapítottam, hogy némely ion zinkhydrosulfit hatására kéndioxidos közegben másként viselkedik, mint mikor natriumhydrosulfit vizes oldata hat rá.

2. Ez idő szerint még nem tisztán, előállítottam a molybdénkéket zinkhydrosulfittal való redukálás útján.

3. Előállítottam egy kékszínű wolframsavas terméket.

4. Megállapítottam, hogy mennyi az a legkisebb mennyiségű molybdénsav, illetőleg wolframsav, a melyet zinkhydrosulfit segítségével még felismerhetünk.

5. Előállítottam az uranohydrosulfitot.

Különben beismerem, hogy egyes feladatokat inkább csak kijelöltem, mint véglegesen megoldottam.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1909 június 14.-én tartott üléséből.)