JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM SZEGED
Szerves Kémiai Intézetének Könyvtára
Leltári napló: VI. b 1. 2879.
csoport:

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951

Felelős szerkesztő: ERDEY-GRÚZ TIBOR

Szerkesztők: Beke Dénes, Bognár Rezső, Erdey László, Lengyel Sándor, Pongor Gábor, Proszt János, Szabó Zoltán és Vándor József

Szerkesztőségi titkár: Kugler Elvira

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1951

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Adenilsav előállítása 146
Adszorpció jelenségére vonatkozó kutatások új eredményei 118
Adszorpció (fajlagos) mérése 153
Akimov, G. V. 179
Alkalimetriás nitrátmeghatározás rézzel katalizált redukció által 84
Almasav molibdátkomplexeinek forgatóképességi diszperziója, mint a p_H függvénye 212
Almássy Gyula 86, 91, 106, 345, 348
Alumínium alkalimetriás meghatározása 143
Alumíniumban és ötvözeteiben előforduló nyomszennyezők mennyiségi színképelemzése 196
p-Aminocsoport újszerű reakciója 262
Ammóniummolibdenát katalitikus működése bromátos reakcióban 345
Arany (kismennyiségű) kolorimetriás meghatározása 267
Arómás szulfidok készítése Friedel-Crafts-reakcióval (Előzetes közlemény) 279
Aszimmetrikus szintézis jobbra- és balraforgató kvarcra felvitt katalizátorok segítségével 116
Aszkorbinsav alkalmazása az analitikai kémiában II. Klorátionok közvetlen meghatározása 78
Aszkorbinsav polarografikus meghatározása 169
Átarilezés 255, 380

Bamdasz, E. M. 351
Barcsay István 342
Bartha Lajos 84
Beck Mihály 143
Bednyagina, N. P. 223, 241
Benedek Pál 372
Benke Gedeon 47
4-Benzal-2-fenil-oxazolon-5 képződése fenil-szerin-etilészterből Schotten-Baumann-acilezéskor 49
B. Pap Ilona 234
Bodor Endre 78, 234, 238
Bognár János 357
Bór kolorimetriás mikromeghatározása kurkumin (turmeric) alkalmazásával 112
Boreszkov, G. K. 16
Boriszova, M. Sz. 16
Brodszkij, A. I. 189
Bróm és klór meghatározása szerves vegyületekben (Előzetes közlemény) 350
Bromidion klóros oxidációjáról 1
Brumberg, E. M. 150
Bulcsu Gyula 68

Cieleszky Vilmos 102
Clauder Ottó 68
Cukormeghatározás (gyorsított) sűrített mustokban 47
Csányi László 1
Cservjacova, L. L. 189

Danilov, Sz. N. 280
Dehidrogénezése a dunántúli kőolaj párlatainak 33
Derjagin, B. V. 153
Diarilalkilének átarilezési reakciója 380
α-Diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon szintézise és tulajdonságai 351
Diuretikus hatású új triazinszármazékok 68
Dreving, V. P. 16
Dubinyin, B. M. 51
Dubinyin, M. M. 118
Dunántúli kőolaj párlatainak dehidrogénezése 53
Dziszko, V. A. 16
Dzsigit, O. N. 16

Erdey László 78, 234, 238, 267
Ergon-üveg katalizáló hatása a gliadin lúgos hidrolízisére 10
Evva Ferenc 43, 129, 229, 336
Ezüstion mérése káliumjodid-oldattal hidrogénelektród alkalmazásával 11
Élelmiszerfestékek (mesterséges) elválasztása és felismerése megoszlásos papírkromatográfiával 140

Fajlagos adszorpció mérése 153
Fajlagos felület mérése 153
Felület (fajlagos) mérése 153
Fenolok csoportjában oxidációs színreakciók 106
Fémarzén oxidációjának kinetikájáról 65
Fizikai érlelés kinetikája fotográfiai emulzióknál 336
Forgatóképességi diszperzió p_H-tól való függése az almasav molibdátkomplexeinél 212
Fotográfiai emulziók fizikai érlelésének kinetikájához 336
Fotozselatinok minősítése nefelometriás úton I. 129, II. 229
Fotozselatin szólok viszkozitásának változása az időben 43
Frejdlina, P. H. 51
Friedland, R. M. 153
Fruktofuranóz-származékok előállítása 193

Gázanalízis, tömegspektrográfiás 311
Gervay Vilma 306
Géczy György 108, 164
Gőzturbinaolajokhoz rozsdavédő adalékanyagok 330
Grafikus kiértékelése az oldószeres kenőolajfinomítás eredményeinek 289
Greguss Pál 257, 310
Gróh Gyula 10
Gonyikberg, M. G. 51
Guanidinvegyületek (természetes) I. 223, II. 241
Gyenes István 4, 165
Gyermek László 349
Gyökök stabilizációja és a stabilizáció reakciókinetikai jelentősége 263

Halogénkinonok reakciója piridinnel (Előzetes közlemény) 378
Hegedűs András 13, 112
Hexaklórciklohexán (HCH) izomerjeinek szétválasztása és kémiai reakcióképességük vizsgálata 353
Hidroxilamin mikromeghatározása fotométerrel 275
Hohlov, A. Sz. 351
Horváth Éva 350

Ibolyántúli sugarak alkalmazása az analitikai kémiában 150
Interkrisztallin korrózió 179
Izmajlov, N. A. 92
Izotop-analízis, tömegspektrográfiás 311

Jámbor László 275
Jaschik Sándor 140
Jodátionok aszkorbinometriás meghatározása 234
Jodidionok aszkorbinometriás meghatározása 234
Jodidion potenciometriás mérése ezüstnitrát-oldattal hidrogénelektród alkalmazásával 11
Jodidmegtakarítás a jodometriában 303
Jódkiválás oka a csizi »Hygiea«-forrásban 13
Jódtriklorid egyszerű előállítása 143
Josepovits Gyula 353

Kabacsnyik, M. I. 51
Kalciumglukonát meghatározása optikai forgatóképességének mérésével 165
Kaverznyeva, Je. D. 51
Kálmán László 65
Kenőolajfinomítás (oldószeres) eredményeinek grafikus kiértékelése 289
Kerényi Ervin 74, 135
Kénhidrogén mikrotitrimetriás meghatározása 91
Kénmeghatározás szénvegyületekben térfogatos úton 342
Kén (szabad) meghatározása gyógyszeres keverékben 377
Kiszeljev, A. V. 16
Klabunovszkii, E. I. 116
Klivényi Ferenc 161, 297
Klorátionok közvetlen meghatározása aszkorbinsavval 78
Klórcián elektromér formáinak létezéséről és elméletéről 173
Klór és bróm meghatározása szerves vegyületekben (Előzetes közlemény) 350
Klóros oxidációja bromidionnak 1
Kobalt mikroanalitikai kimutatása aktivált katalízis segítségével 357
Kolesznyikov, G. Sz. 255, 380
Komar, N. P. 219
Korsak, V. V. 255, 380
Kováts Gábor 74, 135
Kőrösy Ferenc 110, 303
Kőszegi Dénes 342

Krámer Mihályné 140
Krilova, V. I. 153
Króm mennyiségi meghatározása kolorimetriás eljárással 164
Kurkumin (turmeric) alkalmazása a bór kolorimetriás mikromeghatározásához 112
Kurszánov, D. N. 51
Kvarcra (jobbra- és balraforgató) felvitt katalizátorok segítségével aszimmetrikus szintézis 116
Kvaternér tropeinek szintézise (Előzetes közlemény) 349

László Antal 372
Lindner Károly 102
Ljihacseva, O. A. 16

Mann György 143
Metán parciális oxidációja acetilénre és szintézis-gázra 372
Mikluchin, G. P. 189
Millner Tivadar 321
Molekuláris átrendeződése szerves vegyületeknek a Butlerov-féle szerkezetelmélet megvilágításában 280
Molibdátion mikrokimutatása csapadékos reakcióval 348

Nagy Zoltán 91
Nádor Károly 349
Nánási Pál 193
Nátriumnitrit kolorimetriás meghatározása gyógyszeres keverékben 306
Neugebauer Jenő 321
Nitrátmeghatározás alkalimetriásan rézzel katalizált redukció által 84
Novokain bomlásáról II. 262.
Nyilasi János 10
Nyomszennyezők színképelemzése alumíniumban és ötvözeteiben 196

Önszennyezés közvetlen polarográfiás meghatározása élelmiszerekben 102
Oxidációs színreakciók a fenolok csoportjában 106
Ötvözetek interkrisztallin korróziója 179

Pallay István 330
Papírkromatográfia (megoszlásos) alkalmazása a mesterséges élelmiszerfestékek elválasztására és felismerésére 140
Patrikejev, V. V. 116
Pavel, I. A. 150
Péter Zoltán 348
Polikondenzáció (lineáris) újtípusú reakciója — átarilezés 255
Posztovszkij, I. Ja. 223, 241
Pozitív brómionok kimutatása? 110
Prilezsajeva, Je. N. 51
Pungor Ernő 11, 173

Rády György 267
Retezár Árpád 97
Réz kolorimetrikus meghatározása acélban, vasban, stb. 8
Rozsdavédő adalékanyagok gőzturbinaolajokhoz 330

Sajó István 8
Savamid tioéter termikus bomlása 161
Sándi Emil 169
Schulek Elemér 11, 173
Spektrofotometria, mint sok alkatrészből álló keverékek analízisének módszere 219
Svecova, Ju. B. 351

Szabad szénsav korrekciós meghatározása természetes vizekben, különös tekintettel a vizek magnéziumtartalmára 86
Szabó János 297
Szabó Zoltán 84, 143, 148, 263
Szabolcs Lajosné 377
Szalicilsav didepszidjének néhány új nitrogéntartalmú származékáról 108
Szarvas Pál 212
Szeberényi Pál 47
Szekeres László 350
Szerkezetelmélet állásának kérdéséhez 51
Székely György 110
Szénhidrogénminták vizsgálata fizikai-kémiai módszerekkel I. Szénhidrogénminták fagyáspontjának meghatározása dinamikus módszerrel 74
Szénhidrogénminták vizsgálata fizikai-kémiai módszerekkel II. 135
Szilikagél szerkezete, az előállítás körülményeinek befolyása 16
Szinapszisbénító hatású kvaternér tropeinek szintézise (Előzetes közlemény) 349
Szokolov, N. D. 51
Szonometria (Előzetes közlemény) 310
Sztoljarov, K. P. 150
Szulfidok (arómás) készítése Friedel-Crafts-reakcióval (Előzetes közlemény) 279
Szuperhangok fizikai-kémiai hatásai 257

Tankó Béla 146, 193
Tautomeria lehetőségeiről toluolnál 189
Termikus bomlása savamid tioéternek 161
Tibély Sarolta 212
Toluol-tautomeria lehetőségeiről 189
Tömegspektrográfiás izotop- és gázanalízis 311
Török Tibor 196
Tőzegszénelőállítás kis hamutartalmú hazai tőzegbrikettekből 97
Triazinszármazékok, diuretikus hatásúak 68
Trofimov, A. V. 311
Tyerentyev, A. P. 116

Ultra- és szuperhangok fizikai-kémiai hatásai 257
Ultrahangok alkalmazása az analitikai kémiában (Előzetes közlemény) 310

Vámos Endre 289
Vanadátoknak foszfátoktól történő elválasztása hazai timföldgyári vanádiumiszapokban 225
Vanádiumiszapok feldolgozásának néhány kérdése, különös tekintettel a vanadátoknak foszfátoktól történő elválasztására 225
Vanádium gyors-analitikai meghatározása vanádiumiszapban és egyéb timföldgyári termékekben és melléktermékekben 299
Varga József 33
Vastagh Gábor 362
Veres Imre 225, 299
Vinkler Elemér 161, 279
Vinogradova, Je. I. 351
Viszkozitás változása az időben fotozselatin szóloknál 43
Vitkovszkij, D. P. 351
Vízmetes oldószerek alkalmazása az analitikai kémiában 92
Volfram kismennyiségű szennyezéseinek kolorimetriás meghatározása 321

Wein János 49
Winkler-féle oxigénmeghatározás permanganometriás kivitelezése 148

Zakar Pál 289
Zöllner Gyuláné 362
Zsolnai Tibor 378

Akadémiai nyomda, Gerlóczy-u. 2. — 15199 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. január

A bromidion klóros oxidációjáról

CSÁNYI LÁSZLÓ

A bromidnak brómáttá történő klóros oxidációját többen értékesítették a bromidion meghatározására. A kidolgozott módszerek előnye, hogy nagymennyiségű kloridion jelenlétében is elvégezhető az analízis. Azonban ezeket a módszereket nem mindig lehet jól reprodukálni. Közelebbről vizsgálva a kérdést, úgy találtuk, hogy a módszer kivitelénél a nehézségek a miatt lépnek fel, mert az oxidációt nem lehet minden esetben jól kézben tartani. Ezért elhatároztuk, megvizsgáljuk, hogy a bromid oxidációja milyen mechanizmus szerint játszódik le, mert reméltük, hogy annak ismerete lehetőséget nyujt egy alkalmas brómmeghatározás kidolgozására.

A bromid oxidációjának magyarázatára ezideig két nézet volt ismeretes. Az egyik nézet szerint a bromid megfelelő erősségű oxidálószer hatására közvetlenül oxidálódik brómáttá. Ez a formális megállapítás a mechanizmusra vonatkozólag természetesen semmit sem mond. Az oxidációt leíró egyenlet :

$$Br' + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows BrO_3' + 6\,HCl$$

arra enged következtetni, hogy a klóros oxidáció alkalmával kvantitatív bromátképződés csak lúgos közegben lehetséges.

A másik felfogás értelmében a bromidoxidáció első fázisában hipobrómossav keletkezik. Az így nyert HOBr diszproporcionálódása révén keletkezik bromát. Ez a nézet azon a megfigyelésen nyugszik, hogy hipobromit-oldatokban több-kevesebb állás után megjelenik a bromát is. Ezek szerint elegendő a bromidot hipobromit fázisig oxidálni, abból már oxidálószer közrejátszása nélkül is keletkezik bromát. A primer folyamat :

$$2\,Br' + Cl_2 = 2\,Cl' + Br_2 \qquad (1a)$$

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HOBr + HBr \qquad (1b)$$

Az (1a) lépcső pillanatszerűen játszódik le, így sebességmeghatározó folyamat az (1b) reakció, a bróm hidrolízise. A bróm hidrolízise igen lassú, így a bromidion gyors reakcióját, mely szabad bróm kiválása nélkül játszódik le, nem lehet kizárólag az (1a) és (1b) reakcióúton elképzelni. Ezzel szemben az oxidációra felhasznált klórosvízben még frissen készült állapotban is van jelen hipoklórossav (a klór hidrolizises egyensúlyi állandója: $4{,}5 \cdot 10^{-4}$), így a

$$Br' + HOCl = HOBr + Cl' \qquad (1c)$$

folyamat is HOBr forrás lehet. A hipobrómsav továbbalakulása brómáttá ezen felfogás szerint a következő :

$$HOBr + 2\,HOBr = HBrO_3 + 2\,HBr \qquad (2)$$

Förster és *Jorre*[1] megfigyelései alapján a diszproporcionálódás létrejötte szabad állapotú hipobrómossavhoz kötött.

A diszproporcionálódás segítségével történő bromátképződés egyik részről ugyan felvilágosítást nyujt arra nézve, hogy miért kell nagy klórfelesleget alkalmazni. A (2) egyenlet mutatja, hogy a kezdetben teljes mennyiségében hipobrómossav alakban levő bromid egyharmada alakul át brómáttá. Ha teljes bromid-bromát konverziót akarunk elérni, akkor a visszaalakult kétharmad rész bromidot ismét HOBr-vá kell oxidálni és ilyen módon állandóan bekapcsolni a diszproporcionálódás folyamatába. Másrészről azonban nem lehet megmagyarázni, hogy brómáthoz kvantitatív mértékben kizárólag $p_H = 5$—9 közegben juthatunk el. Azonban ezen nem túlságosan tág p_H tartományban is különböző kitermeléssel nyerhető bromát, a bromid klóros oxidációja alkalmával, ha a kísérleti körülmények egyebekben állandók. Ha az oxidálószer mennyiségét, a hőmérsékletet és a reakció idejét alkalmasan megválasztva tartjuk (kb. 100-szoros klórfelesleg, 100 C°, 10—15 perc), és csak a reakcióelegy p_H-ját változtatjuk, akkor a megadott határok között ($p_H = 5$—9) kb. 6,5—7,5 p_H-értéknél a bromát-kitermelésnek kifejezett maximuma található. Természetesen nem szabad olyan mereven kezelni ezt a kérdést, hogy ezen maximumhoz tartozó $p_H = 6{,}5$—$7{,}5$ értéken kívül nem lehet elérni 100% os bromátkitermelést, csak annak eléréséhez a kísérleti körülmények másképeni megválasztása szükséges : magasabb hőmérséklet, hosszabb reakcióidő, nagyobb oxidálószer-felesleg stb. Tekintettel a későbbi analitikai felhasználásra, célszerűnek látszott a $p_H = 6{,}5$—$7{,}5$ közeget előnyben részesíteni, mert ekkor szükséges a legkevesebb oxidálószer, legalacsonyabb hőmérséklet és a legrövidebb idő. Mindhárom szempont döntően befolyásolja a kidolgozandó analitikai eljárás értékét.

Ismeretes *Farkas* és *Lewin*[2] vizsgálataiból, hogy a bromidot hipoklorit segítségével hipobromit fázisba lehet átoxidálni anélkül, hogy praktikusan bromát is képződnék. Ennek eléréséhez csak a

[1] *Förster* és *Jorre* : J. prakt. Chem. (2) *59*, 53 (1899).
[2] *L. Farkas* and *M. Lewin* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *19* (1947) 662, 665.

közeget kell $p_H = 9—10$ lúgosságra beállítani. Bruttóváltozást tekintve

$$HOCl + Br' = HOBr + Cl'$$

folyamat játszódik le. Ezt a jelenséget értékesítették a bromidion indirekt meghatározására. A közölt eljárással *Farkas* és *Lewin* a következő eredményeket nyerték:

1. táblázat

Bemérve Br milmol	Talált Br milmol	Eltérés	p_H
0,7867	0,7785	— 0,0082	9,9
0,7867	0,7805	— 0,0062	9,9
0,7867	0,7760	— 0,0107	9,9
0,7867	0,7835	— 0,0032	9,65
0,7867	0,7822	— 0,0045	9,65
0,7867	0,7853	— 0,0014	9,4
0,7867	0,7875	+ 0,0008	9,4
0,7867	0,7854	— 0,0013	9,0
0,7867	0,7878	— 0,0011	9,0
0,7867	0,7977	+ 0,0110	8,5
0,7867	0,8048	+ 0,0181	8,5

Az 1. táblázat adatainak áttekintéséből érdekes következtetés vonható le. $p_H = 9,9$ közegben, bár az a hipobromit-képződésnek kedvez, a bromidból nem keletkezik kvantitative hipobromit, így negatív-hiba áll elő. Amint csökken a lúgosság, úgy csökken a negatív hiba is. $p_H = 9,0$ körül viszont ellentétes irányú hiba lép fel, éspedig 8,5—9,0 p_H-nál már bizonyos mennyiségű bromát képződése is kimutatható. Hogy a fellépő pozitív hiba nem a fenol-HOBr reakció részleges voltából származik, *Farkas* és *Lewin* idézett dolgozataira utalunk.

Kérdés, hogyan lehet értelmezni a fellépő negatív- és pozitív-hiba eredetét. Továbbá, hogyan értelmezhető a $p_H = 9,0$ értéknek mintegy elválasztó szerepe, hogy a fölött csak hipobromit keletkezik, míg az alatt megjelenik a bromát is. Ezekre a kérdésekre, valamint a bromátképződés igen erős p_H érzékenységére felvilágosítást nyujt az oxidáció mechanizmusára vonatkozó alábbi elképzelésünk.

Megfigyeléseink alapján 6,5—7,5 p_H-jú közeg kedvez leginkább a bromid oxidációjának. Gyengén savanyú, ill. semleges közegben a bromidból a klóros oxidáció hatására a pozitív brómionok keletkeznek;

$$Br' + Cl_2 + H_2O = BrOH_2^+ + 2\,Cl' \qquad (3a)$$

melyekből a jelenlevő kloridionok hatására:

$$BrOH_2^+ + Cl' = BrCl + H_2O \qquad (4)$$

brómklorid képződik. Az oxidálószer feleslegének jelenlétében a bróm tovább oxidálódik $BrCl_5$-dá. Ezen oxidáció közbeeső lépéseit nem ismervén, a reakciót a következő egyenlettel írjuk le:

$$BrCl + 2\,Cl_2 = BrCl_5 \qquad (5)$$

Az így kialakult igen labilis $BrCl_5$ a vizes közegben azonnal elhidrolizál és bromát keletkezik:

$$BrCl_5 + 3\,H_2O = HBrO_3 + 5\,HCl \qquad (5a)$$

A hidrolízisnek, az oxidációval szemben, $p_H = 9—10$ lúgosságú közeg kedvez.

Pozitív brómionokat alkalmasan gyengén savanyú, ill. semleges közegben állíthatunk elő.[3,4] Azonban lehetőség van a Br^+-ionok képződésére $p_H = 9$ körüli közegben is, akkor, ha azok egy gyors reakció kapcsán stabilizálódni képesek. A stabilizálódás lúgos közegben hipobromit keletkezése közben lehetséges:

$$BrOH_2^+ \rightleftarrows HOBr + H^+ \qquad (3b)$$

Az oxidációnak ilyen mechanizmus szerint történő lejátszódásával magyarázni tudjuk az előzőkben említett *Farkas* és *Lewin* módszernél fellépő negatív- és pozitív-hiba eredetét.

$p_H = 9,9$-nél, bár a (3b) egyenlettel jellemzett stabilizáció gyors és teljes, még sincs kvantitatív hipobromitképződés, mert a lúgosság ilyen foka már erősen gátolja a pozitív brómionok keletkezését. Ha a közeg lúgosságát tovább emeljük, a negatív-hiba megnövekszik. Ez a körülmény jó bizonyíték arra, hogy a bromid oxidációja még hipobrómossav fázisig is több lépésből álló folyamat, és annak bevezető lépcsője a $BrOH_2^+$ képződése.

A bromátképződés miatt fellépő pozitív-hiba relative kis mértéke is jól magyarázható. Ha a bromát képződése a HOBr diszproporcionálódása segítségével történnék, akkor a pozitív hibának 4—10%-nak kellene lennie. Ugyanis az 1. táblázat adatai szerint a bromid $p_H = 8,5—9,0$ közegben csaknem teljes mennyiségében szabad állapotú HOBr-alakban van jelen (hiszen a HOBr disszociációs konstansa: $2 \cdot 10^{-11}$). *Förster* és *Jorre* szerint pedig az adott hőmérsékleten már 4—10% bromát keletkezésére lehet számítani. Így a pozitív hibát okozó kb. egy százaléknyi bromát keletkezését a 4—5 egyenletekben vázolt reakcióúton lehet elképzelni. Nagyobb mennyiségű bromát keletkezését az adott közegben erősebben domináló (3b) reakció gátolja.

Ugyancsak jól magyarázható az a tapasztalat is, hogy a bromid-bromát konverziót a kloridionok jelenléte elősegíti. A kloridionok a bromátképződés szempontjából bizonyos irányító hatást fejtenek ki a (4) reakció kapcsán és ezzel gátolják a (3b) reakciót.

Az említett felfogás helytállósága esetén a bromidból brómáthoz akkor juthatunk el, ha a kísérleti körülményeket alkalmasan rendezzük be. A bromátképződés első fázisához — a pozitív brómionok, valamint $BrCl_5$ keletkezéséhez — $p_H = 6,5—7,5$ közeg szükséges, míg a végállapot eléréséhez, a $BrCl_5$ hidrolízisének elősegítéséhez $p_H = 8,5—9,5$ lúgosságú közeg beállítása fontos. A mechanizmusról alkotott felfogás helyességének alátámasztására a következő kísérleteket végeztük el.

A kísérletek leírása:

Minden egyes próbához azonos mennyiségű, 30 ml frissen készült klórosvizet mértünk le. A közeget káliumhidrokarbonát adagolással a megjelölt p_H-ra állítottuk be. A p_H ellenőrzését üvegelektróddal végeztük. Mért mennyiségű káli-

[3] *D. H. Derbyshire* and *W. A. Waters*: Journ. Chem. Soc. 573, 564 (1950 febr.).

[4] *Schulek E.*: Analyt. Chim. Acta. *2* (1948) 74—87.

umbromid hozzáadása után a reakcióelegyet légfürdőn 80—100°-on melegítettük a táblázatban szereplő ideig. A megfelelő idő eltelte után, a klór eltávolítása céljából, a próbához 15 ml 50%-os Na-formiát-oldatot adtunk. (Természetesen a p_H-nak a lemérése még a Na-formiát hozzáadása előtt történt.) A heves széndioxid-fejlődés megszűnése után a melegítést még néhány percig tovább folytattuk. Miután így a feleslegben maradt klórt kvantitatíve eltávolítottuk, a próbát lehűtöttük és 1 g káliumjodidot szórtunk az oldatba. 20 ml 20%-os kénsavval történő savanyítás után a felszabadult jódot 0,1 n tioszulfáttal mértük. A nyert eredményeket a következő táblázatban foglaltuk össze :

2. táblázat

Kísérlet-sorozat	Hőmérséklet C°	Bemért Br mg	Idő perc	A megfelelő idő utáni p_H	Talált Br mg
1.	80	21,783	5	3,0	0,927
				5,40	16,160
				6,03	16,29
				6,53	16,301
2.	80	21,783	5	6,3	17,112
			50	6,3	21,656
3.	80	21,783	5	7,4	18,64
			10	7,4	20,66
			15	7,4	21,19
			20	7,4	21,69
4.	80	21,783	5	6,17	17,83
			10	9,64	21,71

A 2. táblázatból megállapíthatjuk, hogy ha a kezdeti optimális p_H nem áll fenn, csak egészen kevés bromid oxidálódik fel bromáttá. Ha kezdetben az optimális p_H megvan kb. 5 perc alatt még szobahőmérsékleten is 30—60%-os oxidáció található. A bromátképződés 15—20 perc alatt 80 C°-on teljessé válik $p_H = 7{,}4$ közeg esetén is. A kvantitatív bromátképződés ideje lecsökkenthető akkor, ha a kezdeti oxidáció elérése után a közeg lúgosságát emeljük. Ekkor a feltételezett $BrCl_5$ hidrolízis sebessége növekedik meg. Ugyanez a hatás — a bromátképződés sebességének növekedése — figyelhető meg akkor is, ha a reakcióelegy hőmérsékletét tovább emeljük. Azonban a melegítésnek határt szab a keletkezett bromát hőérzékenysége, ezért a lúgosság emelése analitikailag előnyösebb.

A hidrolízis, mint lényeges folyamat mellett bizonyítanak az alábbi kísérletek, melyeknél a következő módon jártunk el. A próbákat az előzőekhez hasonlóan állítottuk össze. Az 1. és 2. próbákat az előzőekkel teljesen hasonló módon kezeltük. A 3. és 4. kísérleteknél a próbákat, összeállításuk után 5 percig 80°-on melegítettük, majd — 6 C°-ra temperált hűtőszekrénybe helyeztük. A próbákhoz — négy és fél óráig — 6 C°-on tartva — ismét 15 ml 50%-os nátriumformiát-oldatot adtunk és így melegítettük fel szobahőmérsékletre. Miután a formiát klórmegkötése szobahőmérsékleten nem teljes, a még lúgos oldathoz káliumjodidot szórtunk és a felszabadult jódot tioszulfáttal elvettük. Ezzel elvégeztük a klór kvantitatív eltávolítását. Ezután az oldatot megsavanyítottuk és most már a bromát által szabaddá tett jódot titráltuk meg 0,1 n tioszulfát segítségével. Eredmények :

3. táblázat

Sorszám	Hőmérséklet C°	Bemért Br mg	Idő perc	Talált Br mg
1.	+ 80	12,26	5	4,16
2.	+ 80	12,26	5	4,32
3.	— 6	12,26	275	3,68
4.	— 6	12,26	275	4,07

Ezek szerint, ha a reakcióelegyet az oxidáció első 5 perces állapotában — 6 C°-ra lehűtjük, a reakció befagy. Ilyenkor a reakcióelegy több óra mulva is változatlan összetételt mutat. Ez a körülmény is megerősíteni látszik a hidrolízisnek, mint a végtermék eléréséhez szükséges folyamatnak a közrejátszását.

Meg kell azonban jegyezni, a bromid-bromát konverzió síma lefutása szükségessé teszi, hogy a kezdeti alacsonyabb és a végső magasabb p_H között fokozatos átmenet legyen, mert ellenkező esetben megtörténhet a reakció leállása, vagy más irányú mellékreakció nagymértékű kifejlődése.

Összefoglalás

A kísérleti adatok és a korábbi tapasztalatok alapján megállapíthatjuk, hogy a bromid klóros oxidációjának első lépése $p_H = 6{,}5$—$7{,}5$ közegben pozitív brómionok képződéséhez vezet :

$$Br' + H_2O + Cl_2 = BrOH_2^+ + 2\,Cl'$$

míg magasabb p_H-érték esetén hipobromithoz jutunk. E két alak egymással egyensúlyban van, mely egyensúly a közegtől függően hol az egyik, hol a másik irányban van eltolva :

$$BrOH_2^+ \rightleftarrows HOBr + H^+$$

A $p_H = 6{,}5$—$7{,}5$ és $p_H = 8{,}5$—$9{,}5$ érték adják a közegnek ezen két határát. Alacsonyabb p_H-nál a pozitív brómionok, a magasabb értéknél a hipobromitionok koncentrációja van túlsúlyban. Igen valószínűnek látszik továbbá, hogy brómathoz pozitív brómionokon keresztül juthatunk el. A pozitív brómionokból, ill. brómkloridból a klóros oxidáció hatására $BrCl_5$ keletkezik, és bromát ezen hipotetikus terméknek hidrolízise kapcsán képződik. Ez utóbbi mellett bizonyít az, hogy a bromátképződés sebessége az oxidáció lejátszódása után a lúgosság emelésével növekszik.

Hálás köszönetet mondok az intézet igazgatójának, *dr. Szabó Zoltán* egyetemi ny. r. tanár úrnak, aki ezen vizsgálatokat kezdeményezte és értékes tanácsaival elősegítette.

On the oxidation of the bromide ion with chlorine. *L. Csányi.*

On the base of previous data and own experience it can be assumed that the first step of the oxidation of bromide with chlorine in a medium

of pH 6,5—7,5 leads to the formation of positive bromine ions:

$$Br' + H_2O + Cl_2 = BrOH_2^+ + 2\ Cl'$$

whereas in the case of higher pH values hypobromite forms. These two forms are in equilibrium which is shifted according to the medium, in one or the other direction:

$$BrOH_2^+ \cdot \rightleftarrows HOBr + H^+$$

The values of the pH 6,5—7,5 and pH 8,5—9,5, respectively, present the two limits of the medium. In the case of lower pH the concentration of the positive bromine ion, and in that of the higher value, that of the hypobromite ion is predominant. Furthermore, it seems very likely that bromate forms through the positive bromine ions. On the action of chlorine $BrCl_5$ forms from the positive bromine ions or bromine chloride respectively, and on the hydrolization of this hypothetical product bromate is evolved. A proof for the correctness of the latter statement is offered by the fact that after the oxidation has taken place the rate of the formation of the bromate increases with the increase of the alkalinity.

Szeged, Egyetemi Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.
Érkezett: 1950. IX. 8.

4,4'-Difenil-6-dimetilamino-heptanon-(3) HCl meghatározása szilicium-(12)-wolframsavval

GYENES ISTVÁN

A sziliciumwolframsavat néhány éve használjuk a B_1-vitamin meghatározásához. A tapasztalatok azt mutatták, hogy minden különösebb nehézség nélkül alkalmazható, pontos és aránylag gyors eredményeket kapunk, és így kézenfekvő volt, hogy más bázisos tulajdonságú anyagnál is felhasználjuk. A következőkben közöljük a *Depridol (= Dolamid, Amidon, Dolophin, Methadone*, 4,4'-difenil-6-dimetilaminohexanon-(3) HCl csapadékos meghatározását sziliciumwolframsavval.[1]

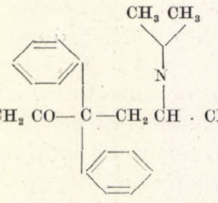
I.

A sziliciumwolframsavat először *Marignac* állította elő 1863-ban,[2] *Godeffroy* alkalmazta először mint alkaloid-kémszert és *Bertrand* állította elő az első alkaloid-sziliciumwolframátot (1899). Azóta mind gyakrabban alkalmazzák alkaloidok[3], aminovegyületek[4], festékek, diazovegyületek és különböző gyógyszerek meghatározására[5].

A sziliciumwolframsav érzékenységére jellemzők az 1. táblázatban közölt adatok. Hátránya

1. táblázat.

Alkaloidok	A higítás határa, melynél még jól észlelhető zavarodás mutatkozik
Kolhicin	1 : 10000
Morfin	1 : 12000
Depridol	1 : 25000
Kodein	1 : 35000
Atropin	1 : 40000
Akonitin	1 : 45000
Narkotin	1 : 125000
Brucin	1 : 160000
Kokain, tebain	1 : 200000
Sztrichnin	1 : 300000
Nikotin, papaverin, szpartein	1 : 500000
Kinin, cinkonin	1 : 1000000



[1] Depridol: $CH_3CH_2\,CO{-}C{-}CH_2\,CH\cdot CH_3\cdot HCl$, molekulasúly = 345,9. Azonosítása színreakcióval: *J. A. Schuldiner*, Anal. Chem. *21*, 298 (1949). Fotometriás meghatározása: *G. Cronheim, P. A. Ware*, Journ. Pharmac. Exper. Therap. *92*, Nr. 1. 98 (1948).

[2] Előállítása:
A. G. Scroggie, Journ. Amer. Chem. Soc. *51*, 1057—62 (1929).
E. O. North, D. G. Beal, Journ. Amer. Pharm. Assoc. *13*, 889 (1924).
H. S. Booth: »Inorganic Syntheses« Vol. I, 129.

[3] Alkaloid-sziliciumwolframátok előállítása:
E. O. North, G. D. Beal, loc. cit.,
A. Heiduschka, L. Wolf, Schweiz. Apoth.-Ztg. *58*, 213.
B. A. Kljatschkina, M. V. Strugatzki, F. D. Silberg, C. *1932 I.* 1376.
B. A. Kljatschkina, M. V. Strugatzki, Arch. d. Pharm. *267*, 177 (1929).
M. Polonowsky, M. Polonowsky, J. Cappelaere, C. A. *26*, 2825 (1932).
Alkaloidok meghatározása:
Atropin: *L. Vallery*, C. *1942 II.* 1042, *R. Hazard*, C. *1928 I.* 2506.
Brucin, sztrichnin: *E. Stuber, B. A. Kljatschkina*, Arch. d. Pharm. *266*, 33 (1928) és *267*, 177 (29).
Kokain: *B. A. Kljatschkina, M. V. Strugatzki, V. Merlis*, C. A. *27*, 5892 (1933).
Morfin és pszeudomorfin: *A. K. Ballis*, Journ. Biol. Chem. *71*, 543 (1926).
Nikotin: *B. Kasansky*, Z. f. analyt. Chem. *83*, 107 (1931)
L. Benvegnin, C. *1933 II.* 1402;
J. R. Spies, Ind. Engg. Chem. Anal. Ed. *9*, 46 (1937);
A. W. Arens, G. W. Pearce, Ind. Engg. Chem. Anal. Ed. *11*, 505 (1939).
Pilokarpin: *A. Guillaume*, Bull. Sciences Pharmacol. *34*, 151 (1926).

[4] Aminovegyületek meghatározása:
E. Kahane, M. Kahane, Bull. Soc. Chim. France, *3*, 621 (1936) C. *1937 I*, 44;
G. Spacu, V. Nicolaescu, C. *1947 II.* 604;
J. Carol, C. *1941 I.* 1619.

[5] Diazovegyületek sziliciumwolframátjainak előállítása: *W. W Koslow, B. N. Archipow*, C. *1947 II.* 2599—2600.
Novokain meghatározása: *G. Valette*, Bull. Scienc. pharm. *40*, 28 (1933), C. *1933 II.* 2300.
Pyramidon meghatározása: *N. S. Gorjainowa, T. I. Gurewits*, C. *1938 II.* 553 és 1486.

— mint igen sok más alkaloid-kémszernek — hogy kevéssé specifikus.[6]

A sziliciumwolframsav szerkezetére vonatkozó adatok igen eltérőek az irodalomban.[7] Szárításkor fellépő vízveszteség alapján a sav képlete: $4H_2O . SiO_2 . 12WO_3 . 4H_2O$. *E. O. North* szerint a sav négybázisos: $H_4(SiW_{12}O_{40})nH_2O$ és *R. Signer, H. Gross* szerint a *Debye-Scherrer* Röntgendiagramm alapján a kristályrács szerkezetéből következő képlet adódik: $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$.

Alkaloid-bázisokkal kétféle komplex sót képez:

I. $SiO_2 . 12WO_3 . 2H_2O$. 2 alkaloid + nH_2O
II. $SiO_2 . 12WO_3 . 2H_2O$. 4 alkaloid + nH_2O

Első esetben az alkaloid kétsavas bázis: pl. anabazin, brucin, cefaelin, cinkonin, emetin, szpartein, sztrichnin. A második képletben egysavas alkaloidok képeznek sziliciumwolframátot: pl. atropin, berberin, ekgonin, hidrasztin, kodein, kokain, kolhicin, morfin, papaverin, pilokarpin, tebain.

A csapadék összetétele egyes alkaloidoknál nem mindig egyforma. Az elektrolit töménységétől, a lecsapás hőfokától és a kémszer feleslegétől függően változik a bázis és a sav aránya. Bizonyos elektrolit koncentráció mellett az első típusú só keletkezik, majd a csapadék mosásakor, mikor az elektrolit töménység csökken, a só részben a második típusú sziliciumwolframáttá alakul át.

Sztrichninnél és brucinnál a bázis és a sav aránya 4,5 : 1 és 1,5 : 1 között változik. Csapadékos meghatározásuknál pontosan betartott savkoncentráció, kémszerfelesleg stb. szükséges, hogy a tapasztalati faktor alapján jó eredményeket kapjunk.

Atropin meghatározásánál kalibrációs görbét kell készíteni. Morfin és kodein meghatározásánál az eredmények nem kielégítőek, mert a csapadék mosáskor oldódik[8]. Végül, a 10^{-11} disszociációs állandójú alkaloidok vízben oldódó sziliciumwolframátokat képeznek.

Csapadékos meghatározásnál a sziliciumwolframátot szárítás (pl. *Depridol*, B_1-vitamin) vagy izzítás után mérjük (pl. sztrichnin). Néha igen körülményes megállapítani, hogy a szárított komplex tartalmaz-e még hidrátvizet és milyen arányban? Pl. a morfin-sziliciumwolframát 120 C°-on szárítva a következő összetételű: $SiO_2 12WO_3 \cdot 2H_2O$. 4 morfin + $3H_2O$. A brucin-komplex képlete, 37°-on állandó súly eléréséig szárítva, $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 3\,½$ brucin $\cdot 2H_2O$[9].

Izzításkor elegendő 450—500 C°, miközben wolframoxid és sziliciumoxid keletkezik. 550 C° felett további súlyveszteség állhat elő.

A sziliciumwolframsav molekulasúlya nagy és így az alkaloid-bázisokkal képezett só átszámítási faktora kedvező.

II.

Az első kísérleteket a *Depridol* meghatározására 1949. novemberében végeztem. Mivel a *Depridol*-bázis egysavas, a várható arány a bázis és a sziliciumwolframsav között 4 : 1. A kérdés eldöntésére változó mennyiségű *Depridol* került lecsapásra úgy, hogy kb. egyezrelékes törzsoldatot készítve, ebből 15—23 ml-es részleteket 30 ml-re kiegészítve vízzel, egy ml 10%-os sósav hozzáadása után, cseppenként, forrón lecsaptam 5 ml 5%-os sziliciumwolframsavval. A keletkezett dús, fehér csapadék gyorsan ülepedett. Tájékoztató kísérleteknél a leülepedett csapadék felett levő oldat néha zavaros volt. Másnapig állni hagytam a csapadékot, majd porcellán szűrőtégelyben leszűrtem, esetleges további izzítás végett. Harminc ml víz kis részleteivel mosva és egy óráig 100 C°-on szárítva, a kapott eredményeket a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat.

Bemérés mg	A szárított csapadék mg	100 mg csapadék, Depridol mg-egyenértéke	Elméleti faktor alapján talált Depridol mg	Eltérés %
15,37	46,3	33,20	15,56	+ 1,3
15,85	47,4	33,46	15,93	+ 0,5
16,91	49,3	34,31	16,57	— 2,0
18,46	55,2	33,45	18,55	+ 0,5
23,09	68,6	33,65	23,05	— 0,15
23,58	69,6	33,88	23,39	— 0,8
		ké.=33,66		

Feltételezve, hogy a szárított csapadék összetétele: $SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 12WO_3 \cdot 4C_{21}H_{27}ON$, molekulasúlya 4116,7, a bázis-tartalma 30,06%, vagyis egy gramm csapadék egyenértékű 0,3361 g 4,4'-difenil-6-dimetilaminoheptanon-(3) HCl-al. Az első, tájékoztató kísérletek szerint, a tapasztalati faktor 0,3366.

Továbbiakban a módszer pontosságát kellett megállapítani. Az eddigi eljárást módosítva, lecsapás után félóráig forróvízfürdőn tartottam és így a csapadék jobban tömörült, majd porszerűvé vált s felette az oldat tiszta lett. Közlöm a meghatározást, ahogy azt a kísérletek összehasonlításánál megfelelőnek találtam.

A meghatározás menete: 15—50 mg *Depridolt* 25—35 ml vízben oldva, megsavanyítjuk egy ml 10%-os sósavval és miután 1—2 csepp 5%-os sziliciumwolframsavat tettünk hozzá, a 100—150 ml-es hengerpohárban levő oldatot azbeszthálón felmelegítjük, majd forróvízfürdőre helyezve, állandó keverés mellett, eleinte lassan, majd gyorsuló ütemben 5 ml kémszerrel lecsapjuk.

A forróvízfürdőn 30 percig állni hagyjuk, miközben a csapadék tömörül. Utána levéve a forróvízfürdőről, még két és fél órát állni hagyjuk. A kihült csapadékot gumivégű üvegbottal szét-

Fenilkinolin karbonsav meghatározása: *A. Castiglioni*, Z. f. analyt. Chem. *109*, 134 (1937).
Rivanol, akridin meghatározása: *N. S. Gorjainowa*, C. *1939 I.* 1203.
Acetilkolin meghatározása: *L. Lematte, G. Boinot, E. Kahane*, Compt. rend. *191*, 1130 (1930).

[6] *H. A. Oelkers, W. Raetz, K. Rintelen*, Arch. d. Pharm. *270*, 520 (1932);
G. Klein: »Handbuch der Pflanzenanalyse« IV, 476, J. Springer 1933.

[7] *A. G. Scroggie, G. L. Clark*, C. *1929 II.* 6;
A. G. Scroggie, Journ. Amer. Chem. Soc. *51*, 1057 (1929);
E. O. North, Journ. Amer. Pharm. Assoc. *13*, 889 (1924);
R. Signer, H. Gross: »Über den Bau einiger Heteropolysäuren«, Helv. Chim. Acta, *17*, 1076 (1934).

[8] *Z. Retorič*, C. *1931 II.* 475.

[9] *B. Kljatschkina, M. Strugatzki*, Arch. d. Pharm. *267*, 177—192 (1929).

nyomkodva, porcellán szűrőtégelyen, vagy 1. G.4. jelzésű üvegszűrőn leszűrjük és háromszor 10—10 ml vízzel mossuk. Másfélórai szárítás után 100—105 C°-on, a tégelyt visszamérjük. Egy g csapadék = 0,3361 g 4,4'-difenil-6-dimetilamino-heptanon-(3)HCl (elméleti faktor).

A 3. táblázat három kísérletsorozat egyesített eredményeit tartalmazza.

3. táblázat

Bemérés mg	A szárított csapadék mg	100 mg csapadék, Depridol mg-egyenértéke	Elméleti faktor alapján talált Depridol mg	Eltérés %
14,97	45,1	33,19	15,16	+ 1,0
16,44	49,1	33,40	16,50	+ 0,6
17,88	52,8	33,87	17,74	— 0,8
19,95	59,4	33,59	19,96	± 0
20,63	61,4	33,59	20,63	± 0
24,65	74,0	34,09	24,86	+ 0,9
24,65	74,1	34,04	24,90	+ 1,0
24,76	73,7	33,59	24,77	± 0
24,95	72,7	34,32	24,43	— 2,1
27,51	81,8	33,62	27,49	— 0,1
29,93	88,9	33,67	29,87	— 0,2
32,86	98,2	33,47	33,00	+ 0,4
32,86	98,1	33,50	32,97	+ 0,3
34,38	101,7	33,81	34,17	— 0,6
39,90	119,6	33,36	40,20	+ 0,7
41,08	122,3	33,59	41,10	+ 0,1
41,08	123,1	33,37	41,36	+ 0,7
41,24	122,0	33,80	41,01	— 0,6
49,89	148,2	33,66	49,80	— 0,2
		ké.=33,66		

A fenti adatok alapján, a kísérleti faktor: 1 g szárított csapadék = 0,3366 g 4,4'-difenil-6-dimetilaminoheptanon-(3) HCl, vagyis 0,2 százalékkal magasabb, mint a számított faktor. Egyes meghatározások valószínű hibahatára ±0,6%.

A csapadék összetételét izzítás útján ellenőriztem. A $SiO_2 . 2H_2O . 12WO_3 . 4C_{21}H_{27}ON$-képletből a következő számított értékek adódnak: $SiO_2 12WO_3$ = 69,05%, bázis = 30,06% és hidrátvíz = 0,88%. Több meghatározásból eredő sziliciumwolframát-csapadékot, 550 C°-ot meg nem haladó hőmérsékleten elhamvasztottam. Az izzítás időtartama 30 perc. A kísérleti adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Bemért Depridol-sziliciumwolframát mg	Izzított maradék mg	$SiO_2.12WO_3$ %	Eltérés a számított értéktől %
23,7	16,5	69,63	+ 0,8
45,1	31,0	68,74	— 0,5
59,4	41,3	69,53	+ 0,7
72,7	49,5	68,10	— 1,4
88,9	61,3	68,96	— 0,15
100,5	69,1	68,77	— 0,4
103,3	70,8	68,55	— 0,7
119,6	82,6	69,05	± 0
148,2	103,1	69,55	+ 0,7
150,1	103,7	69,07	± 0
		ké.=69,00	

A számított 69,05% $SiO_2 12WO_3$ helyett a kísérleti érték 69,00%, vagyis csak 0,07%-kal kevesebb. Az egyező értékek és a tapasztalati faktor alátámasztják azt, hogy a *Depridol*-sziliciumwolframát, mint az alkaloid-komplexek többsége, szintén két molekula hidrátvizet tartalmaz, szárítás után[10].

Magasabb izzítási hőmérsékleten további súlyveszteség van. A következő kísérletben három sziliciumwolframát-csapadékot, 30 percig különböző hőfokon izzítva, a súlyveszteséget az 5. táblázatban tüntetem fel.

5. táblázat

Nr.	Bemérés	400—500 C°-on izzítva		500—700 C°-on izzítva		700—900 C°-on izzítva	
		$SiO_2 12WO_3$	Eltérés	$SiO_2 12WO_3$	Eltérés	$SiO_2 12WO_3$	Eltérés
	mg	%	%	%	%	%	%
1.	100,5	68,77	—0,4	68,17	—1,3	67,56	—1,7
2.	100,3	—	—	68,31	—1,1	67,11	—2,6
3.	99,8	—	—	—	—	67,94	—1,6

A sziliciumwolframát-komplex izzításánál feltétlenül kerülni kell az 550 C° feletti hőmérsékletet. Az 5. táblázatban feltüntetett súlyveszteség onnan származhat, hogy a wolframoxid alacsonyabb oxigéntartalmú oxidokká redukálódik. Emellett szól az is, hogy 700—900 C°-on izzítva színe nem sárga, hanem zöld.

Ha a gravimetriás meghatározás során, izzított csapadék súlyából határozzuk meg a hatóanyagtartalmát, a következő átszámítási faktort használjuk: egy gramm izzított csapadék = 0,4867 g 4,4'-difenil-6-dimetilaminoheptanon-(3) HCl.

Megkíséreltem a bázist, lugosítás után, kloroformmal kirázni komplexéből: 80—100 mg sziliciumwolframátot, rázótölcsérben 10 ml 0,1 n nátronlúgban szuszpendálva, négyszer 10—10 ml kloroformmal kivonatoltam. Az egyesített oldószert, Na_2SO_4 anh.-al szárítva, 50 ml-es n-lombikba szűrtem, s jelig feltöltve, a törzsoldatból 5 ml-es részleteket 0,005 n p-toluolszulfosavval titráltam. A párhuzamos kirázások eredményei: 29,04%, 30,05%, 29,18%, 30,26%, 30,09%, 30,09%, 29,83% és 29,98%; középérték = 29,82% *Depridol*-bázis (számított 30,06%, eltérés: —0,8%).

III.

A módszert injekciók és tabletták vizsgálatára alkalmazzuk. Egy százalék hatóanyagot tartalmazó injekciós készítményből 2—4 ml-t 30 ml-re kiegészítve vízzel, lecsapjuk a már ismertetett módon.

A tabletták tartalmi meghatározása körülményesebb. Gyógyászati szempontból előnyös, ha a tabletta vízben oldódó kísérőanyaggal készül (pl. tejcukor), de így a hatóanyagtartalmat nem lehetett meghatározni nitrogéntartalom alapján, a kereskedelmi tejcukor nitrogéntartalmú szennyezései miatt. A *Depridol* 4,05% nitrogént tartalmaz. A tablettasúly 0,120 g, 5 mg hatóanyag mellett. Ha 0,002 mg nitrogén van a tabletta

[10] Meg kell jegyeznem, hogy a B_1-vitamin sziliciumwolframsavas meghatározásánál nem az irodalmi faktort használjuk (= 0,2039, *L. Bessot*, Pharm. Abstr. XI. Nr. 11, 290, 1945), hanem a tapasztalati faktort: 0,1957, mellyel a bemérésekkel egyező eredményeket kapunk.
A B_1-vitamin-komplex acetonban nem oldódik, ezzel mosható, míg a *Depridol*-komplex acetonban igen jól oldódik.

6. táblázat

Bemérés ml	Csapadék mg	Talált hatóanyag mg/ml	Eltérés %
I. 2,00	60,6	10,19	+ 1,9
3,00	89,9	10,07	+ 0,7
4,00	120,3	10,11	+ 1,1
II. 2,00	60,3	10,13	+ 1,3
2,00	60,4	10,14	+ 1,4
III. 2,00	59,9	10,07	+ 0,7
2,00	59,9	10,07	+ 0,7

vivőanyagban, úgy megtévesztően 10%-kal emeli a nitrogén-% alapján számított *Depridol* értékét.

Sziliciumwolframsavas módszerrel a hatóanyag meghatározásához elegendő négy tabletta. Ugyanakkor szokásos módon, mint alkaloidot kirázva, csak 2,9 ml 0,02 n sósav fogy négy tablettára és 1,15 ml a 0,05 n sósavból.

A tabletta hatóanyagmeghatározásának nehézsége a kivonásban van. Vízben igen jól oldódó *Depridolt* vízzel nem lehet tökéletesen kivonatolni a tabletta vivőanyagok mellől, az igen erős adszorpciós jelenségek miatt. Sokkal célszerűbb a meleg metilalkohol, de ez sem alkalmazható akkor, ha a tabletta *nedvesen volt granulálva* (pl. keményítő csirizzel).

Laboratóriumban készült modell-kísérleteknél az ismert mennyiségű *Depridolnak* csak kb. 97%-át lehetett visszanyerni vizes kivonással. Kész tablettáknál, melyek nedves granulálás útján készültek, a hatásfok rosszabb.

Egyenletesen elkevert 50 mg *Depridolt*, továbbá 0,60 g tejcukrot, 0,50 g burgonyakeményítőt és 0,055 g talkumot vízzel, illetve metilalkohollal kivonatolva, a következő eredményeket kaptam (7. táblázat):

7. táblázat

Bemért Depridol mg	Vizes kivonással talált mg	Eltérés %	Meleg metilalkoholos kivonatolással talált mg	Eltérés %
27,8	26,9	—3,3	—	—
26,65	25,8	—3,2	—	—
25,0	—	—	24,9	—0,4
25,75	—	—	25,7	—0,3

A következő kísérletben az adszorpció megközelítő mértékét állapítottam meg. Egyenként 0,25 g cukorhoz, tejcukorhoz, talkumhoz és keményítőhöz 2,5 ml vízben oldott 31,2 mg *Depridolt* téve és szárítószekrényben 90 C°-on kiszárítva, utána meleg metilalkohollal kivonatolva, a következő eredményeket kaptam (8. táblázat):

8. táblázat

Bemért Depridol 31,2 mg	Talált mg	Eltérés %
Cukor mellett	30,1	—3,6
Tejcukor mellett	30,74	—1,4
Talkum mellett	29,85	—4,3
Keményítő mellett	29,5	—5,6
Keményítő mellett, de 48 óráig vákuumban szárítva.....	27,35	—12,3

Nyilvánvaló, hogy a víz jelenléte elősegíti a hatóanyag adszorpcióját a kísérőanyagokhoz. Fokozottan észlelhető az adszorpció akkor, ha a tabletta sajtolását nedves granulálás előzi meg, s a kötődést csak elősegíti az ezt követő száradás.

Példaképpen közlöm két charge, nedvesen készült kísérleti granula adatait, három, ill. négy különböző rétegből készült meghatározással (meleg metilalkohollal kivonatolva):

9. táblázat

1. Felső réteg	4,54 mg Depridol.*	Eltérés :	— 9,0%
Középső réteg	4,54 mg Depridol.	Eltérés :	— 9,0%
Alsó réteg	4,55 mg Depridol.	Eltérés :	— 8,9%
2. Felső réteg	4,66 mg Depridol.	Eltérés :	— 6,8%
Középső réteg	4,66 mg Depridol.	Eltérés :	— 6,8%
Középső réteg	4,70 mg Depridol.	Eltérés :	— 6,0%
Alsó réteg	4,74 mg Depridol.	Eltérés :	— 5,3%

* 0,120 g tablettasúlyra számolva.

Itt meg kell jegyeznem, hogy granulált anyagnál a rétegeződés miatt a hatóanyageloszlás nem volt mindig egyenletes: néha igen nagy eltérések voltak s annál inkább, minél többet szitálták és öntögették a granulákat. A rétegeződés nem az alkatrészek növekvő fajsúlyának sorrendjében történik, hanem a granulaszemcsék szűrőként működve, az elmállott fínom granulapor köztük leperegve, — képezi a legalsó réteget[11].

Nedves granulálás nélkül, szárazon sajtolt, három különböző charge tablettára, a következő értékeket találtam (10. táblázat):

10. táblázat

1.	4,96 mg Depridol.*	Eltérés :	— 0,7%
	4,91 mg Depridol.	Eltérés :	— 1,9%
2.	5,02 mg Depridol.	Eltérés :	+ 0,4%
	5,04 mg Depridol.	Eltérés :	+ 0,7%
3.	5,00 mg Depridol.	Eltérés :	± 0
	5,02 mg Depridol.	Eltérés :	+ 0,4

* 0,120 g tablettasúlyra számolva.

A fentiekből (7—10. táblázatok) következik, hogy nedves granulálással készült tabletta sem vízzel, sem metilalkohollal nem vonható ki tökéletesen. Szárazon granulált tablettáknál is adszorpció észlelhető, ha vizes kivonást alkalmazunk. Végül, nedves granulálás nélkül sajtolt tablettákból a hatóanyag forró metilalkohollal kivonható.

Depridol-tabletta meghatározása. Szárazon granulált tabletta finom porából bemérünk 0,50—0,60 g mennyiséget 200 ml-es Erlenmeyer-lombikba és visszafolyó hűtővel felszerelve, a forrástól számított három percig kivonatoljuk 20 ml metilalkohollal. Utána 10—15 percig körkörös mozgatással keverjük, miközben az oldat lehül és a tejcukor kiválik. Hat cm átmérőjű redős szűrő-

[11] Analitikusnak és mintavevő számára egyaránt tanulságos közlemény foglalkozik a szállításnak, átöntésnek kitett és tárolt poranyagok rétegeződésével: *A. Dolique:* »Sur la 'déshomogénéisation' progressive des mélanges pulverulentes et ses conséquences«, Chimie Analytique, *32*, Nr. 3, 61 (1950).

papíron átszűrjük egy 200 ml-es szélesszájú lombikba. A kivonatolást megismételjük: a szűrőpapírt tartalmával együtt visszahelyezzük az extrahálólombikba és ismét három percig forraljuk 20 ml metilalkohollal. Forralás után, 10—15 percig keverjük és lehülés után ismét átszűrjük a szélesszájú lombikba. A szűrőpapírt háromszor 5—5 ml metilalkohollal átmossuk.

Az oldószert enyhe nitrogénáramban, forróvízfürdőn lepároljuk úgy, hogy kb. 1 ml oldat maradjon még a lombikban. Most 15 ml vizet téve hozzá, kb. 40 C°-ra felmelegítve, feloldjuk a *Depridolt*. Egy ml 10%-os sósav hozzáadása után, a tabletta csusztatására hozzákevert sztearinról 9 cm átmérőjű, síma szűrőpapíron átszűrjük egy 150—200 ml-es hengerpohárba. Utána átmossuk a szűrőt háromszor-négyszer 5—5 ml 50—60 C°-os vízzel.

A hatóanyag lecsapása a már ismertetett módon történik.

Összefoglalás

1. 4,4'-difenil-6-dimetilaminoheptanon-(3) HCl *(Depridol, Dolamid, Amidon, Methadone)*, sósavas közegben, szilicium-(12)-wolframsavval csapadékot ad, melynek összetétele: $SiO_2 12WO_3 \cdot 2H_2O \cdot 4C_{21}H_{27}ON$.

2. A komplexképződést, 15—50 mg *Depridol* csapadékos meghatározására alkalmaztam. Tapasztalati faktor: 0,3366. Számított faktor: 0,3361. Egyes meghatározások valószínű hibahatára $\pm 0{,}6\%$.

3. Nedves granulálás mellőzésével sajtolt tablettákból a *Depridol* meleg metilalkohollal kivonatolható.

The determination of Depridol »Richter« (Dolamid, Amidone, Methadone, Dolophine). *I. Gyenes.*

15—50 mgs of 4,4'-diphenyl-6-dimethylaminoheptanone-(3) · HCl is dissolved in 25—35 ml containing about 0,3—0,4 per cent hydrochloric acid. After dissolving is heated and in hot form will dropwise precipitate with 5 ml 5 percentage of silico-(12)-tungstic acid as a good filtrable powder. For precipitating is half one hour digesting necessary. After standing 2—3 hours it can be filtered through a glass crucible, washed threefold with 10—10 mls of water, then dried half one hour at 100—105° C and weight. One gramm precipitate is adequate 0,3366 g *Depridol*. This is an empirical factor. The theoretical factor for *Depridol* is 0,3361. The probably possibility of error in a single determination is $\pm 0{,}6$ per cent limit.

The effective material from tablets can be extracted with hot methylalcohol. After cooling, it is filtered from the lactose, the solvent is evaporated. The gravimetric determination is identical with the recently acquainted methode.

Budapest, Richter Gyógyszer- és Vegyészetigyár N. V. analitikai laboratoriuma.

Érkezett 1950. IV. 13.

Egy új gyorsmódszer réz kolorimetrikus meghatározására acélban, vasban, stb.

SAJÓ ISTVÁN

A Reinecke-só eddigi alkalmazása az acélban levő réz meghatározásánál: C. Mahr közli a Zeitschrift f. anal. Chem. 225. számában (386. oldal, 1935.) a réznek acélból és vasból Reinecke-sóval történő gravimetrikus és titrimetrikus meghatározását. A gravimetrikus meghatározás azonban a csapadék G_4-es üvegszűrőn történő lassú szűrődése és lassú száradása miatt kb. 1½ órát vesz igénybe. A szerző a csapadék alkohol-éteres mosását is ajánlja, de tapasztalatom szerint a csapadék elég komoly százaléka (15—20%) alkohol-éteres mosás esetében keresztülmegy a szűrőn. A titrimetrikus meghatározás ideje sem rövidebb. Valószínűleg ez az oka, hogy acélból rendkívül nagy pontossága ellenére a Reinecke-sóval való réz-meghatározás nem terjedt el a gyakorlatban. A többi megbízható eredményeket adó és széria-elemzésekhez alkalmas réz-meghatározás ideje szintén kb. 1—1½ óra. Gyártásirányítás szempontjából azonban szükség van gyorsabb módszerekre is. Ez vezetett az alább leírt módszer kidolgozására. Kísérleteim folyamán a Reinecke-sót találtam az összes reagensek közül a rézre nézve legspecifikusabbnak, úgyhogy bármely ötvözésű acél vagy más fém esetében is vele minden előzetes szétválasztás, vagy egyes elemek maszkírozása nélkül leválasztható a réz a többi alkatrész mellől.

A meghatározás lényege abban áll, hogy kuprová redukált rezet Reinecke-sóval $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ leválasztom, a csapadékot leszűröm, majd híg salétromsavval 50—60 C° között kuprivá oxidálom a rezet, miközben a komplex anion felszabadul és ennek színét fotometrálom. Ezáltal sikerült a réz meghatározásának idejét 20—30 percre lecsökkentenem.

A meghatározás gyakorlati kivitelezése: Acélból és vasból — melyek réztartalma kb. 0,01—0,5% — bemérünk 5 g-ot. A forgácsot lehetőleg csigafúró-

val vékonyra fúrjuk, hogy az oldódás gyors legyen. A forgácsot 400 ml-es pohárban megmelegített 1,12 fs. HCl-val leöntjük. Kellőképpen előkészített és ötvözetlen forgács esetében az oldódás 8—12 perc. Az oldódás gyorsabbá tehető, ha sósav helyett 1,54 fs. perklórsavat használunk ; így 5—6 perc alatt végbemegy az oldódás. Oldódás után adunk hozzá 20 ml 3%-os $SnCl_2$-oldatot. Az oldatot forrásig melegítjük, közben kevés szűrőpapírpépet adunk hozzá és mihelyt forrni kezd, hozzáadjuk a Reinecke-só-oldat 30 ml-ét (a Reinecke-só és ebből a reagens oldat elkészítését jelen cikk végén írom le). Egy percig hagyjuk a főzőlapon, majd levéve egy percnyi állás után leszűrjük a dúsan leválott sárga csapadékot »Delta« feketekeresztes szűrőpapíron, szívótölcséren. A szűrést úgy végezzük, hogy az oldatból kb. 10 ml-t átszivatunk a szívópalackba és ezt visszaöntjük a pohárba ; t. i. az első átszívódott cseppeknél — míg a szűrőpapír pórusai el nem tömődtek — keresztülmehet egy kevés csapadék. Ezt az első szűrletet visszatöltve a pohárba, nyugodtan folytathatjuk a szűrést. A csapadékot egyszer forró sósavas vízzel, majd még kétszer forró vízzel mossuk. A csapadékot a szívótölcsérből csipesszel kiemelve 300 ml-es pohárba tesszük, mely 50 ml vizet és 10 ml 1,20 fs. HNO_3-at tartalmaz, melyet már előre 60 C°-ra melegítettünk fel. Az esetleg a szívótölcsér falára tapadt csapadékot, melyet sárga színe elárul, csipeszbe fogott nedves szűrőpapírral letörölgetjük és ugyancsak a pohárba tesszük. A HNO_3 a rezet kuprivá oxidálja és ezáltal szabaddá teszi a komplex aniont, mely intenzív rózsaszínes-lilás színnel jelentkezik. A főzőpohár tartalmát mindaddig 50—60°-on tartjuk, (magasabb hőfokon bomlik) ameddig a sárga csapadék el nem tűnik (kb. 3—4 perc), ez jól megfigyelhető. Majd pedig tiszta szívópalackba szivatjuk »Delta« feketekeresztes szűrőpapíron. A szűrletet 150 ml-es mérőlombikba töltjük át, jelig feltöltjük és Pulfrich fotométerrel higanygőzlámpa zöld vonalánál, vagy fotométer lámpa alkalmazása esetében S_{50} vagy S_{53} színszűrővel desztillált víz összehasonlító mellett 50 mm-es küvettában fotometráljuk. A fotométer kalibrációs görbéjét ismert $CuSO_4$-tartalmú oldatokkal lehet elkészíteni, figyelembevéve, hogy hány gramm acélforgácsot akarunk oldani, ill. hogy kb. milyen koncentrációjú lesz rézre nézve a meghatározandó oldat. Az itt leírt eljárás a réz abszolút kolorimetriás meghatározására alkalmas.

A meghatározást egyetlen kation sem zavarja, mert bár az Ag, a Tl és a Hg zavar a csapadékos (súlyszerinti) meghatározásnál, mert szintén leválnak a Reinecke-sóval ; a HNO_3 azonban nem szabadítja fel ezen komplexekből a komplex-aniont és így a fotometrálásnál nem zavarnak.

Egy meghatározás időtartama bemméréssel együtt sósavas oldás esetében átlag 25—26 perc, perklórsavas oldás esetében 20—22 perc. Pontossága higanygőz-lámpa használata esetében 1—2% (relatív hibaszázalék), színszűrők használata esetében pedig 1—5%. A réznek ilyen pontosságú és minden ötvözőtől és kationtól annyira független és egyben ilyen gyors meghatározása ezideig nem volt ismeretes. A fenti meghatározás bármely más réztartalmú ötvözet és oldat esetében is — *mutatis mutandis* — alkalmazható.

A »Reinecke-só« $NH_4\,[Cr(SCN)_4\,(NH_3)_2]$ előállítása :

100 g NH_4SCN-ot porceláncsészében megolvasztunk, majd midőn már az egész megolvadt, kis részletekben 24 g $K_2Cr_2O_7$-ot adagolunk hozzá, miközben üvegbottal kevergetjük. A $K_2Cr_2O_7$ adagolása közben a lángot elvesszük alóla, mert a felszabaduló reakcióhő kellő hőmérsékleten tartja az ömledéket. Az utolsó kanál bikromátot hozzáadva, lehűtjük kb. 400 ml hidegvíz hozzáadásával (kezdetben óvatosan, majd bátran), majd az egészet egy kb 3000 ml-es főzőpohárba mossuk bele, úgyhogy az össztérfogat maximum 800 ml legyen. Ezt hidegvízbe állítva mintegy 10 percig kevergetjük, majd szívótölcséren leszűrve, a fennmaradó rózsaszínű csapadékot 1—2-szer kevés hideg vízzel mossuk. (Az anyalúgot félretesszük másnapig, mert abból még kristályosodhat ki »Reinecke-só.«) A csapadékot levegőn, majd vakuum-exszikkátorban légszárazra szárítjuk. Ebből készítjük a meghatározáshoz szükséges reagens-oldatot úgy, hogy a légszáraz sóból egy meghatározáshoz bemérünk 0,5 g-ot, ezt 20 ml vízben és 10 ml 1,12 fs. HCl-ben oldjuk 60 C°-on és szűrőpapíron leszűrjük. A 60°-os reagens-oldatot öntjük a vizsgálandó oldatba. Vigyázzunk, hogy a reagens-oldat hőmérséklete ne emelkedjék 60° fölé, mert ott már bomlik.

Eine neue Schnellmethode für kolorimetrische Bestimmung des Kupfers in Stahl, Eisen u. a.

S. Sajó.

Das Eisen oder der Stahl wird in Salzsäure gelöst (ein schnelleres Lösen wird mit $HClO_4$ anstatt HCl). Die Lösung wird durch Zugabe von $SnCl_2$ Lösung reduzierend gemacht. Dann wird das Kupfer mit Reinecke-Salzlösung $NH_4\,[Cr(SCN)_4\,(NH_3)_2]$ gefällt. Den gelben Niederschlag trägt man in verdünnte HNO_3, womit die komplexe Anion freigemacht wird, und die Lösung in rose-violette Farbe scheint. Dies wird kolorimetrisch bestimmt bei der grünen Linie einer »Hagephot«-Lampe. Eine Bestimmung dauert 25—26 Minuten lang (mit $HClO_4$ gelöst 20—22 Minuten). Relative Fehler 1—2%. Diese kolorimetrische Bestimmung ist für andere kupferhaltige Legierungen oder Lösungen auch anwändbar, und wird von keiner der Kationen gestört, doch nie von jenen (Ag, Tl, Hg_2), die die gravimetrische Bestimmung stören ; nämlich aus deren Komplex-Salzen wird die komplexe Anion durch HNO_3 nicht freigemacht.

Diósgyőr, Mávag Kohászati Üzemek Laboratóriuma.

Érkezett : 1950. IX. 2.

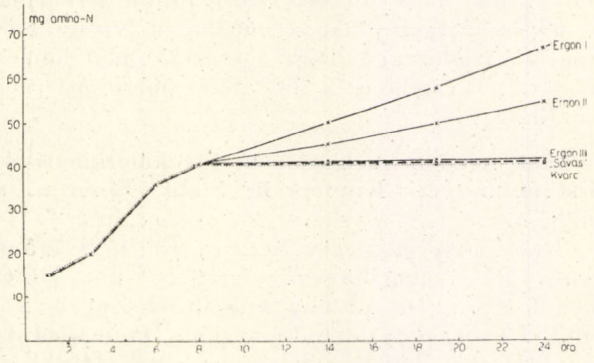
Az Ergon-üveg katalizáló hatása a gliadin lúgos hidrolízisére

GRÓH GYULA és NYILASI JÁNOS

Fehérjék normál lúgos hidrolízis-sebességét 100 C°-on vizsgálva több ízben tapasztaltuk, hogy teljesen azonos körülmények közt dolgozva lényeges eltérések mutatkoztak egyfelől az ammónia- és aminonitrogén felszabadulási sebességében, másfelől a felszabadítható aminonitrogén mennyiségében is.

Bogsch[1] feltételezte, hogy a jelenség okát a lombik falának katalitikus hatásában kell keresni és ezt igazolta azokkal az eltérésekkel, melyeket kvarc- és Ergon-lombikban végzett hidrolízis-sebességi mérések között észlelt. A katalitikus hatást az Ergon-üvegből kioldódó anyagoknak tulajdonította. Külön kísérletekben, melyeket kvarclombikban végzett, csak az arzén és vasvegyületek esetében észlelt viszonylagosan kicsiny katalizáló hatást.

Ezt a kérdést folytatólagosan megvizsgálandó gliadinnal végeztünk hidrolízissebesség méréseket 100 C°-on, normál NaOH-s közegben, egyfelől kvarc-, másfelől Ergon-lombikban. Az ammóniafelszabadulás-sebességében és a felszabadult ammónia mennyiségében a parallel mérések közt nem volt eltérés. Lényeges eltérés volt azonban az aminonitrogénfelszabadulás sebességében, mint azt a mellékelt ábra mutatja. Az ordinátán az 1 g gli-



adinból (= 176,6 mg gliadinnitrogén) felszabadult aminonitrogén mennyiségét mg-okban, az abszcisszán pedig a hidrolízis időtartamát órákban tüntettük fel. (Az aminonitrogén meghatározása az ammónia ledesztillálása utáni maradékban *van Slyke* módszerével történt.) A legfelső, »Ergon I« jelzésű görbe az Ergon-lombikban, a legalsó, »Kvarc« jelzésű pedig a kvarclombikban végzett mérésre vonatkozik. Látnivaló, hogy a két görbe 8 órás hidrolízis időtartamig együtt halad, mely időpontig 40,5 mg aminonitrogén szabadul fel. Kvarclombik esetén ez az érték nem növekszik, Ergon-lombik használatánál azonban lényegesen tovább emelkedik. *(Bölöni Erzsébet*[2] megállapította, hogy kvarclombikban végzett 8 órás hidrolízis esetén normál lúggal szemben stabilis tetrapeptid keletkezik.) Kétségtelen tehát az Ergon-üveg katalizáló hatása.

Minthogy *Bogsch* említett kísérleteivel az üvegből kioldódó alkatrészek katalizáló hatása nem volt igazolható, arra gondoltunk, hogy a hidrolízis menetében mutatkozó eltérések az üvegfajták felületének minőségével kapcsolatosak. Ennek a feltevésnek igazolására a következő kísérleteket végeztük: Új, használatlan Ergon-lombikban tiszta normál NaOH-t tartottunk 100 C°-os vízfürdőben, 40 óra hosszat, majd ebben a lúggal maratott lombikban végeztünk a gliadinon hidrolízissebességi mérést. Ez a vizsgálat avval a meglepő eredménnyel járt, hogy az ilymódon felvett görbe mindenben egyezett a kvarclombik használata esetén felvett görbével. A NaOH-val 40 óra hosszat maratott lombikban 8 órai hidrolízis után 41,3 mg aminonitrogén vált szabaddá és ez az érték további 12 órás hidrolízis folyamán nem emelkedett.

Annak eldöntésére, hogy a 100 C°-os hidrolízist megelőzően történő lúgos maratás időtartama milyen mértékben befolyásolja a hidrolízis menetét, a következő méréssorozatot végeztük: Megmértük a gliadinból történő aminonitrogén felszabadulás sebességét a hidrolízisidő függvényeként új Ergon-lombikban. Majd *ugyanebben* a lombikban megismételtük a hidrolízissebességi mérést kétszer egymás után. Ilymódon követni tudtuk az üveg időszerinti korróziójának hatását a hidrolízis sebességére. Az eredményeket az ábra »Ergon II« és »Ergon III« jelzésű görbéi tüntetik fel.

Látható innen, hogy az egymást követő hidrolízis görbék egyre inkább közelednek a kvarcedény használata esetén felvett hidrolízis görbéhez. Minthogy egy-egy hidrolízis időtartama 20 óra volt, s már a harmadik görbe csaknem azonos lefutású a kvarcos görbével, kimondható, hogy 40 órai előzetes lúgos maratás hatására az Ergon-lombik a kvarclombikkal vizsgált szempontból gyakorlatilag egyezően viselkedik.

Kívánatosnak mutatkozott ezek után megvizsgálni, hogy az Ergon-lombiknak savval történő maratása milyen hatással van a hidrolízis sebességére. Évégből új Ergon-lombikot 20 óra hosszat 100 C°-on konc. H_2SO_4-el marattunk, majd ebben a lombikban vettük fel a szokásos aminonitrogén felszabadulás-sebességi görbét. A 8 órai lúgos hidrolízis után 40,35 mg aminonitrogén szabadult fel és ez az érték további 12 órai hidrolízis folyamán nem növekedett. A tömény kénsavas korrózióval tehát ugyanazt értük el, mint a lúgossal. (Lásd az ábra »savas« jelzésű görbéjét.)

Über die katalytische Wirkung der Glaswand auf die alkalische Hydrolyse des Gliadins. *J. Gróh und J. Nyilasi.*

Aus der schlechten Reproduzierbarkeit von Messungen der Hydrolysengeschwindigkeit an Eiweisslösungen konnte der Schluss gezogen werden, dass solche Reaktionen durch die Glaswand beschleunigt werden. Frl. *Bogsch* wies nach, dass Arsen- und Eisen-Spuren tatsächlich eine katalytische Wirksamkeit ausüben können.

1 *Bogsch Sonja:* Bölcsészdoktori értekezés, 1947.
2 *Bölöni Erzsébet:* Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 297 (1950).

Verfasser studierten die Abspaltungsgeschwindigkeit des Aminostickstoffs aus Gliadin, bei 100° C in Lösungen, welche in Bezug auf NaOH normal waren. Zur Bestimmung des Aminostickstoffs diente — nach Entfernung des Ammoniaks — die Methode von van Slyke. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden teils in Quarzkolben, teils in »Ergon«-Kolben (ein ungarisches Laboratoriumglas) durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse sind in der Fig. dargestellt. Auf die Ordinate sind die Mengen des freigemachten Aminostickstoffs, bezogen auf 1 g Gliadin (= 176,6 mg Gliadinstickstoff) in Milligrammen und auf die Abscisse die Dauer der Hydrolyse in Stunden aufgetragen.

Kurve »Ergon I« zeigt die Abspaltungsgeschwindigkeit, gemessen in fabriksneuen (früher nicht benützten) Ergon-Kolben, und Kurve »Kvarc« dasselbe in Quarzkolben. Man bemerkt, dass die Kurven erst nach 8-stündiger Hydrolyse voneinander abweichen: während die Hydrolyse in Quarzkolben bei einem Aminostickstoffwert von 40,5 mg zur Stillstand kommt, lauft dieselbe in Ergonkolben weiter fort.

Verfasser wiederholten die letzterwähnte Versuchsreihe noch zweimal nacheinander *in einen und demselben* Ergonkolben. Die Ergebnisse sind in der Fig. dargestellt, in welcher die betreffenden Kurven mit »Ergon II« und »III« bezeichnet sind. Die Geschwindigkeitskurven nähern sich — wie sichtbar — zu diejenige, welche in Quarzkolben aufgenommen wurde.

Verfasser behandelten ferner bei 100° C einen Ergonkolben 20 stundenlang mit cc Schwefelsäure und führten die Messung der Hydrolysengeschwindigkeit — wie früher beschrieben — in dem so behandelten Kolben aus. Das Ergebnis stimmte dem Wesen nach mit demselben überein, welches im Quarzkolben erhalten wurde.

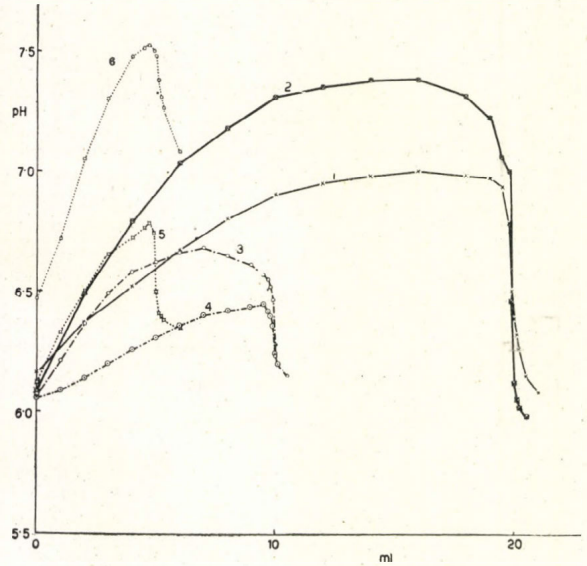
Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. X. 2.

A jodidion potenciometriás mérése ezüstnitrátoldattal, illetve az ezüstion potenciometriás mérése káliumjodidoldattal hidrogénelektród alkalmazásával

SCHULEK ELEMÉR és PUNGOR ERNŐ

A közelmultban megjelent dolgozatunkban[1] megállapítást nyert, hogy elegendő mennyiségű p-etoxikrizoidin mellett a KJ-al titrált ezüstoldatból leváló ezüstjodid a festéket adszorbeálja



1—2 grafikon az 1. tábla.at adatai alapján
3—4 « a 2. « « «
5—6 « a 3. « « «

1. ábra.

s az így keletkezett festékadszorbátum protonokat vehet fel, illetve protonokat adhat le. Ugyanez történik akkor is, ha KJ-t titrálunk ezüstoldattal. A protonfelvétel, illetve protonleadás maximumot ér el az ekvivalenciapont közelében, és ez az adszorbátum színváltozásával jár együtt. Már e dolgozatban rámutattunk annak a lehetőségére, hogy az említett effektus alapján a jodidiont ezüstoldattal, vagy az ezüstiont jodidoldattal potenciometriásan is mérhetjük. E dolgozatunkban azokat a titrálásos kísérleteinket tárgyaljuk, illetve azoknak a kísérleteknek eredményét állítottuk össze az 1—6. táblázatokban, amelyekben kb. 0,001 m KJ-oldatokat titráltunk 0,01 m $AgNO_3$-oldattal, illetve kb. 0,001 m ezüstoldatokat mértünk 0,01 m KJ-oldattal 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin jelenlétében indikátorelektródként üvegelektródot használva. E táblázatok számadatait az 1. és 2. ábrán látható 1—9 grafikonokban tettük szemléletesebbé.

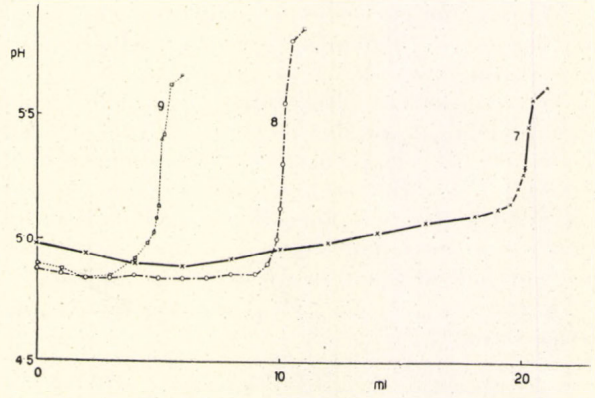
A jodid-titrálás kezdetén keletkező ezüstjodidrészecskék jodidadszorpció következtében negatív felületet nyernek.* A p-etoxikrizoidin már a titrálás kezdetén festékkationok formájában adszorbeálódik a leváló ezüstjodidra. Ez azt jelenti, hogy a

[1] Magyar Kémiai Folyóirat *56*, 11, (1950), illetve Anal. Chim. Acta, *4*., 221. (1950).

* Az ezüstjodidrészecskék aránylag sok p-etoxikrizoidint képesek adszorbeálni. Ha 100 ml 0,001 m ezüstnitrátoldatot 6—8 csepp 0,2%-os p-etoxikrizoidin jelenlétében csupán 50 ekvivalens % KJ-oldattal elegyítünk, már az egész festékmennyiség megkötődik. Az ezüstjodidadszorbátum koaguláltatása után ugyanis a vizes oldat színtelen.

festékadszorbátum protonokat vesz fel, aminek következtében az adszorbátum borvörösre változik.

Az ekvivalenciapontban az ezüstjodidrészecskék áttöltődnek, a felület tehát pozitívvá válik, ami a festékadszorbátum protonleadásával áll összefüggésben. Az adszorbátumban megkötött festékkationok protonjaikat lelökik, miáltal az adszorbátum sárgaszínű lesz. Ez az effektus az ekvivalenciapontban ugrásszerű és éles színváltozással van egybekötve. A festékadszorbátum a protonlelökés következtében sárga, ugyanakkor az oldat hidrogénionkoncentrációja a protonok számának megnövekedése folytán magasabb lesz.



7. grafikon a 4. táblázat adatai alapján
8. « az 5. « « «
9. « a 6. « « «

2. ábra.

Az oldat protonváltozása (hidrogénionkoncentráció-változása) potenciometriásan követhető.

Nyomatékosan hangsúlyozzuk, hogy a leírt effektust a viszonylag kicsiny p_H-változások miatt minden kétséget kizáróan csak akkor észlelhetjük, ha oldataink hidrogénionkoncentrációját már eleve

1. táblázat.

Titrált folyadék: 19,82 ml 0,01 m KJ-oldatot 80 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m $AgNO_3$ ml	p_H I.	p_H II.
0	6,16	6,09
2	6,37	6,49
4	6,52	6,79
6	6,67	7,03
8	6,80	7,18
10	6,90	7,31
12	6,95	7,35
14	6,98	7,38
16	7,00	7,38
18	6,98	7,31
19	6,97	7,22
19,5	6,93	7,06
19,8	6,78	7,00
19,9	6,50	6,46
20,0	6,39	6,12
20,1	6,32	6,05
20,2	6,26	6,02
20,5	6,15	5,98
21,0	6,08	—

A végpontot 19,85 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldat hozzáadásával értük el. A hiba: + 0,15%.

2. táblázat.

Titrált folyadék: 9,91 ml 0,01 m KJ-oldatot 90 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m $AgNO_3$ ml	p_H I.	p_H II.
0	6,07	6,06
1	6,21	6,09
2	6,37	6,14
3	6,49	6,20
4	6,58	6,26
5	6,62	6,31
6	6,66	6,36
7	6,68	6,40
8	6,65	6,42
9	6,61	6,44
9,5	6,57	6,45
9,7	6,55	6,42
9,8	6,52	6,40
9,9	6,47	6,36
10,0	6,23	6,24
10,1	6,20	6,20
10,5	6,15	6,15

A végpontot 9,94 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldat hozzáadásával értük el. A hiba: + 0,3%.

3. táblázat.

Titrált folyadék: 5,00 ml 0,01 m KJ-oldatot 95 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikriozidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m $AgNO_3$ ml	p_H I.	p_H II.
0	6,12	6,48
1	6,33	6,72
2	6,50	7,05
3	6,65	7,30
4	6,72	7,48
4,5	6,76	7,51
4,7	6,78	7,52
4,9	6,74	7,50
5,0	6,50	7,48
5,1	6,41	7,38
5,2	6,40	7,32
5,3	6,38	7,26
6,0	6,35	7,08

A végpontot 5,02 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldat hozzáadásával értük el. A hiba + 0,4%.

4. táblázat.

Titrált folyadék: 20,16 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldatot 80 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m KJ ml	p_H	Fogyott 0,01 m KJ ml	p_H
0	4,98	18	5,10
2	4,94	19	5,13
4	4,90	19,5	5,15
6	4,89	19,8	5,21
8	4,92	20,0	5,27
10	4,96	20,1	5,30
12	4,99	20,2	5,46
14	5,03	20,4	5,57
16	5,07	21,0	5,62

A végpontot 20,17 ml 0,01 m KJ-oldat hozzáadásával értük el. A hiba + 0,05%.

5. táblázat.

Titrált folyadék: 10,09 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldatot 90 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m KJ ml	p_H	Fogyott ml	p_H
0	4,88	9	4,88
1	4,86	9,5	4,90
2	4,84	9,9	5,00
3	4,84	10,0	5,12
4	4,85	10,1	5,30
5	4,84	10,2	5,55
6	4,84	10,5	5,80
7	4,84	11,0	5,85
8	4,86		

A végpontot 10,13 ml 0,01 m KJ-oldat hozzáadásával értük el. A hiba + 0,4%.

úgy állítottuk be, hogy az a neutrális pont közelébe essék. Magától értetődik, hogy az oldatok tompító kapacitásának is jelentéktelenül kicsinek kell lennie. A titrálás folyamán a reakcióelegyet levegő vagy gáz beáramoltatásával nem keverhetjük, mert tapasztalataink szerint ez titrálási hibát okoz. E jelenség okát eddig nem tudtuk felderíteni. Motorral történő mechanikus keveréssel pontos értékeket kapunk.

Megemlítjük azt is, hogy az 1. és 2. ábra grafikonjainak lefutása azonos ekvivalenciapont mellett más. Ennek oka véleményünk szerint az, hogy a nem egyforma keverés folytán különböző fajlagos felületek keletkeznek.

A jelen dolgozatban leírt eljárás egyelőre természetesen csupán elméleti szempontból bír érdekkel.

6. táblázat.

Titrált folyadék: 5,06 ml 0,01 m $AgNO_3$-oldatot 95 ml vízzel és 12 csepp 0,2%-os alkoholos p-etoxikrizoidin-oldattal elegyítettünk.

Indikátorelektród: üvegelektród.

Fogyott 0,01 m KJ ml	p_H	Fogyott 0,01 m KJ ml	p_H
0	4,90	4,9	5,08
1	4,88	5,0	5,13
2	4,84	5,1	5,40
3	4,85	5,2	5,52
4	4,92	5,5	5,62
4,5	4,98	6,0	5,66
4,8	5,02		

A végpontot 5,06 ml 0,01 m KJ-oldat hozzáadásával értük el. A hiba 0,0%.

Potentiometrische Bestimmung des Jodidions mittels Silbernitratlösung und umgekehrt mit Hilfe von Wasserstoffelektrode. *E. Schulek und E. Pungor.*

Es wurde gezeigt, dass verdünnte Lösungen von $Ag^{\cdot}$ bzw. J' mit Hilfe von Wasserstoffelektrode potentiometrisch mittels Jodid- bzw. Silberlösung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, wenn der Lösung p-Äthoxychrysoidin zugesetzt wird.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. X. 23.

Kísérletek a csizi „Hygiea" forrás vizében mutatkozó elemi jódkiválás okának felderítéséhez

HEGEDŰS ANDRÁS

Megfigyelés. Időpont 1942—43. A csizi »Hygiea« forrás vizéből, általában 7—8 nappal a merítés után literenként kb. 0,7 mg elemi jód válik ki és a folyamat megindulása után rövidesen jodoform szaga érezhető. A kloroformmal, vagy széntetrakloriddal kirázható elemi jód mennyisége fokozatosan nő, elér egy maximumot, majd általánosságban 8—10 nap mulva, de előfordul az is, hogy csak egy hónap, vagy hónapok mulva újból zérus lesz és többé nem mutatható ki. A jelenség folyamán a vízben lebegő részecskék lassan sárga csapadék formájában, amely nagyrészt ferrihidroxidból és -oxidból áll, leülepednek.

Ha a víz összetételét nézzük, akkor azt látjuk, hogy az *Emst Károly*nak 1941-ben végzett elemzése alapján a következő:

K	6,8	mg/liter
Na	4905,9	»
Li	0,5	»
NH_4	2,3	»
Ca	141,7	»
Sr	1,0	»
Mg	96,8	mg/liter
Fe	1,1	»
$Al(OH)_3$	0,6	»
Cl	7801,2	»
Br	74,9	»
J	26,9	»
BO_2	13,5	»
HCO_3	443,5	»
SiO_2	9,3	»
Org. anyag	113,5	»
Mn	nyomokban	

Az ásványvíz jódtartalma más szerzők szerint:

Than	31,34	mg J/liter
Ludvig	42,71	» »
Emst	26,90	» »
Bodnár	27,27	» »

Az általunk végzett jódelemzések eredményei időrendben:

1942. IX.	24,40	mg J/liter
1943. I.	31,16	» »
1943. III.	23,65	» »
1943. VII.	21,48	» »
1943. VIII.	26,21	» »
1943. XI.	28,57	» »

Az ásványvíz p -ja = 7,29.

Fémionok katalitikus hatása a folyamatra. Minőségi spektrálanalitikai felvételek alapján kiderült, hogy kiemelkedő katalitikus hatással rendelkező fémionok jelenlétével nem kell számoljunk. A vizsgálat ugyanis, hozzávetőleges mennyiségi sorrendben, a következő fémek jelenlétét bizonyította:

> Na, Ca, Mg, K, Si, B, Sr, Al, Ba, Fe, Cu, Mn >

A felsorolt fémek közül tulajdonképpen csak a vasnál, réznél és mangánnál beszélhetünk katalitikus hatásról. Azt a kérdést kellett tehát eldöntenünk, hogy képesek-e ezek az elemek katalizálni a jódionnak elemi jóddá való átalakulását 7,29-es p_H mellett?

Emst analízise alapján összeállítottunk egy mesterséges ásványvizet oly módon, hogy a megfelelő sókból törzsoldatokat készítettünk, ezekből büretták segítségével a kiszámított mennyiségeket desztillált vízbe adagoltuk, majd az oldatot 1 literre higítottuk és a p_H-t széndioxid bevezetésével beállítottuk. Ha a sókat szilárd állapotban kevertük össze és azután próbáltuk oldani, nem kaptunk tiszta oldatot. Az alábbi kísérleteknél, mindig 4—4 párhuzamos próbát állítottunk be, mesterséges ásványvízzel, illetve olyan mesterséges vízzel, amelyhez még külön, különböző fémsók oldatait adagoltuk. A próbákat becsiszolt üvegdugós, 100 ml-es mérőhengerekben, 3—4 hónapig figyeltük. A mesterséges víznél, illetve annál a próbánál, amelyhez még az *Emst* analízisében szereplő elemeken kívül 0,5 mg/liter kuprirezet is adtunk, kloroformos vagy széntetrakloridos kirázással még 4 hónapi állás után sem tudtunk elemi jódot kimutatni. Ha a p_H-t Cu jelenlétében kb. 3-ra csökkentettük, akkor már 1—3 napon belül megindult a jódkiválás. Nem sikerült az elemi jódot 7,29-es p_H mellett akkor sem kimutatnunk, ha a vas és a réz mennyiségét, külön-külön, majd másik sorozatban együttesen az analízisben szereplő mennyiségek tízszeresére növeltük, egyszer ferrikloridot, két másik próbasorozatnál pedig ferroammóniumszulfátot, illetve ferroszulfátot és kupriszulfátot adva a mesterséges vízhez. Nem volt jódkiválás akkor sem, ha a vas és réz mennyiségét meghagyva 2 mg/liter mangánt adtunk a mesterséges vízhez, ha a mangán mennyiségét fokozatosan 20 mg/literre emeltük és végül, ha mind a mangán, mind a vas és réz mennyiségét tízszeresére növeltük, közben állandóan ügyelve a p_H-ra. Nem sikerült továbbá elemi jódot olyan természetes ásványvízben sem kimutatnunk, amelynél a folyamat már lejátszódott és amelyhez külön-külön, majd külön sorozatban együttesen 1,1 mg/liter ferrivasat, 0,5 mg/liter kuprirezet és 0,3 mg/liter mangánt adtunk. Az egyes kísérleteknél a próbákat általában három hónapig figyeltük.

Mivel a természetes víznél egyes esetekben azt tapasztaltuk, hogy levegőn való rázás sietteti a jódkiválást, azért ezt a műveletet mesterséges vízzel is elvégeztük, de még sokszor megismételt rázás után sem észleltünk jódkiválást.

Ezen kísérletek alapján úgy látszott tehát, hogy az elemi jód kiválását nem a vas, a réz, a mangán, vagy ezek együttes katalitikus hatása, vagy egyáltalában egy szervetlen katalizátor váltja ki, hanem valamilyen más természetű ágens működése.

A fény hatása a folyamatra. Az alábbi kísérleteket mindig mesterséges ásványvízzel párhuzamosan végeztük. 3—3 üvegdugós, jól záró 100 ml-es hengert állítottunk fel, hármat napfénynek kitéve, hármat laboratóriumban árnyékban és hármat a sötétkamrában. A három üveg közül az egyikben 100 ml természetes ásványvíz, a másikban 100 ml természetes ásványvíz és 2 ml kloroform, a harmadikban pedig 100 ml mesterséges ásványvíz és 2 ml kloroform volt.

1. A sötétkamrában indult meg leghamarabb és legintenzívebben a folyamat, mégpedig a két természetes vízzel töltött hengerben egyenlő mértékben. A mesterséges víznél az eredmény teljesen negatív volt.

2. Az árnyékban kevésbbé intenzíven és kissé később indult meg a jódkiválás. A mesterséges víznél ebben az esetben is negatív volt az eredmény.

3. A napfényen volt a folyamat a legkevésbbé intenzív és az elemi jód itt volt legkésőbb kimutatható. A mesterséges víznél ebben az esetben is negatív volt az eredmény.

Ellenőrzés végett még a következő kísérleteket végeztük. Napfényre tettünk 4 hengert, kettőben 100 ml természetes víz és 2 ml kloroform, kettőben pedig 100 ml mesterséges víz és 2 ml kloroform volt. Egy természetes és egy mesterséges vizet tartalmazó hengert fekete papírral teljesen bevontunk.

4. Abban a hengerben, amelyben a természetes víz állott és papírral volt bevonva, igen rövid időn belül megindult a jódkiválás, míg a fénynek kitett, természetes vizet tartalmazó hengerben csak később és kevésbbé intenzíven mutatkozott jódkiválás. A mesterséges víz mindkét esetben passzívan viselkedett.

Fenti kísérletekből következik, hogy sem a kloroform, sem a széntetraklorid nem befolyásolja a folyamatot és, hogy a fény kismértékben gátolja a jódkiválásnak mind a sebességét, mind az intenzitását.

A hőmérséklet hatása a folyamatra. Az idevonatkozó kísérleteket termosztátban és ammóniával hűtött jégszekrényben, azaz mindig sötétbe helyezett hengerekben, 2 ml kloroformos kirázással végeztük.

1. A mesterséges víz mindenegyes esetben passzívan viselkedett, a természetes víznél nem észleltünk különbséget a kísérletek között sem intenzitásban, sem időben, ha a hengereket a 0,21 és 40 C°-on hagytuk állni.

Érdekesebb jelenséget észleltünk azonban akkor, ha a vizet felforraltuk vagy fagyasztottuk. 3—10 percig tartó forralás után

2. a vízben lebegő részecskék leülepedtek, a víz teljesen kitisztult és a jódkiválás még 8 hónap mulva sem indult meg többé. Ha olyan vizet forraltunk, amelyben a jódkiválás már részben megindult, akkor a folyamat megállt és 8 hónappal a forralás után sem tudtunk elemi jódot kimutatni.

Fagyasztás esetében azt tapasztaltuk, hogy

3. a fagyasztás a folyamat intenzitását csökkentette, a tartós fagyasztás pedig teljesen megakadályozta a jódkiválást.

Forralás után még akkor sem sikerült jódot elemi állapotban kimutatnunk, ha a vizet 0_2-vel

telítettük, vagy ha a forralásnál felfogott gőzöket kondenzálás után újból hozzáadtuk a felforralt és lehűtött ásványvízhez. A rendes és felforralt, valamint a fagyasztott víz jódtartalma között nem volt kvantitatíve észrevehető különbség.

Fenti kísérletekből következik, hogy kisebb hőmérsékletkülönbség nincsen észrevehető befolyással a folyamatra, de a forralás és a fagyasztás meggátolja az elemi jód kiválását.

A p_H *hatása a folyamatra.* Egy hengerbe 100 ml természetes vizet, 1 ml n/10 kénsavat és 2 ml kloroformot, a másikba 100 ml mesterséges vizet, 2 ml kloroformot és 1 ml n/10 kénsavat pipettáztunk. Másik két hengernél ugyan így jártunk el, de a savanyítást 1 ml n/10 sósavval végeztük. Párhuzamosan normál p_H-ju ásványvizet is beállítottunk.

1. A savanyított természetes vizeknél hamarabb és intenzívebben indult meg a folyamat ; a mesterséges vizeknél szintén megindult, de később és kevésbbé intenzíven.

Fenti kísérletekkel analóg módon végeztünk kísérleteket 1 ml n/10 nátriumhidroxiddal és 1 ml n/10 nátriumkarbonáttal lúgosítva.

2. Lúgosítás után sem a természetes, sem a mesterséges vizeknél nem észleltünk jódkiválást.

A kísérletekből tehát az következik, hogy minél alacsonyabb a p_H, annál gyorsabb és intenzívebb, minél magasabb annál lassúbb és kevésbbé intenzív a jódkiválás. Fenolftaleinre lúgos p_H-nál már egyáltalán nem tapasztaltunk elemi jódkiválást.

Mindezek a kísérletek arra engedtek következtetni, hogy az elemi jódkiválást az ásványvízben élő specifikus mikroorganizmusok okozzák. Ezt a feltevést nemcsak a fenti kísérletek támasztották alá, hanem a mikroszkópikus vizsgálatok és az alábbi kísérletek is.

Ha az ásványvizet baktériumszűrővel szűrtük és a jód mennyiségi változását figyeltük, akkor a következőket tapasztaltuk :

Rendes vízben.....	30,61,	másik üvegben	31,07	mg	J/l
Baktériumszűrővel szűrt vízben	27,38	«	«	27,92	«	«
$CHCl_3$-al kirázott vízben	29,30	«	«	30,11	«	«
Szűrőpapírral szűrt vízben	30,61	«	«	31,06	«	«

1. A baktériumszűrővel leszűrt víz szűrletében sem a már megindult folyamat, sem a még meg nem indult folyamat esetében, elemi jódot nem tudtunk többé kimutatni még 8 hónapi állás után sem.

2. Baktericid anyagok, mint 0,01% merkurikklorid, valamint 0,5% nátriumfluorid hozzáadása meggátolták a folyamatot, vagy nem engedték megindulni.

Annak ellenőrzésére, hogy a két nevezett baktericid anyag fogyaszt-e elemi jódot avagy nem, a mesterséges ásványvíz egy literéhez 1 mg elemi jódot titráltunk (körülbelül ez a jódmennyiség felel meg a rendes körülmények között kirázható elemi jód mennyiségének) és azután 4×4 100 ml-es párhuzamos kísérletben 0,01%-ban szublimátot és 0,5%-ban nátriumfluoridot adtunk a vízhez. A kloroformos jódkirázás után kapott szín intenzitásában nem állt be egyik esetben sem változás, még akkor sem, ha a baktericid anyagok mennyiségét kismértékben növeltük.

Megpróbáltuk a vizet finoman elporított báriumszulfáttal jól összerázni, azután lecentrifugálni és így megfigyelni mennyivel csökken a jód menynyisége. Ezért 4 párhuzamos próbát állítottunk be és azokban a jódot centrifugálás előtt is és után is meghatároztuk. Centrifugálás előtt találtunk átlag 26,21 mg J/litert, centrifugálás után pedig 25,39 mg J/litert. A különbség tehát 0,82 mg J/liternek adódott.

3. Báriumszulfáttal való összerázás és centrifugálás csökkentette a jód mennyiségét, mégpedig kb. annyival, mint amennyi elemi formában szokott kiválni.

Három üvegben meghatároztuk a víz jódtartalmát pár nappal merítés után és 6 hónapi állás után. Az eredmények a következők :

Pár nappal merítés után

rendes víz	bakt. szűrővel szűrt víz
23,25 mg/l	21,32 mg/l
23,55 «	20,95 «
24,40 «	21,87 «

6 hónapi állás után

rendes víz	bakt. szűrővel szűrt víz
22,03 mg/l	21,40 mg l
21,48 «	20,91 «
20,71 «	20,30 «

A víz jódiontartalma tehát állással kis mértékben csökkent. A csökkenés átlagban 2,41 mg J/liter. Míg a különbség rendes és baktériumszűrővel szűrt víz között pár nappal a merítés után 2,35 mg J/liter, addig 6 hónap mulva 0,54 mg J/liter.

Megpróbáltuk annak igazolására, hogy a folyamatot tényleg mikroorganizmusok váltják ki, a beoltást. Frissen érkezett vízből, vagyis olyanból, amelyben a folyamat még nem indult meg, 10 ml-t adtunk 90 ml desztillált vízhez ; 90 ml olyan vízhez, amelyben a folyamat már lejátszódott ; 90 ml előzőleg felforralt vízhez ; 90 ml mesterséges csizi vízhez ; 90 ml 0,005%-os káliumjodid oldathoz ; végül külön vettünk 90 ml 0,005%-os káliumjodid oldatot és 10 ml desztillált vizet. Mind a 6 hengerbe tettünk 2 ml kloroformot és ezután a laboratóriumban mind a 6-ot félretettük. Ellenőrzésképpen egy hetedik hengerbe az eredeti ásványvízből tettünk 100 ml-t, mégpedig ugyanabból az üvegből, amelyből a beoltáshoz a 10 ml-eket kivettük. Négy nap mulva azt tapasztaltuk, hogy az ásványvizeket tartalmazó hengerekben, a mesterséges vízben és a beoltott káliumjodid oldatban (összesen 5 db) egyenlő intenzitással megindult a folyamat. A 10 ml ásványvizet tartalmazó hengerben a folyamat három nappal később és alig látható intenzitással indult meg, illetve folytatódott. A káliumjodid oldatot tartalmazó hengerben pedig csupán két hét mulva indult meg és akkor is jóval kisebb mértékben mint a fentemlített hengerekben.

5. Az elemi jód kiválásának folyamatát beoltással, mesterséges, felforralt és újból lehült, valamint olyan ásványvízben is meg lehetett indítani, amelyben az már egyszer lejátszódott.

A felsorolt kísérletekből elég világosan kitűnik, hogy a folyamat szorosabb értelemben véve nem kémiai, hanem bakteriológiai. Az elemi jód kiválását nem vegyületek egymásrahatása, elemek

katalitikus hatása, hanem baktériumok biológiai működése okozza. Ez nem egyedülálló új jelenség, mert az irodalomban is találhatunk említést jódkiválasztó baktériumokról, enzimekről, (jódoxidázokról). Az érdekesebb jelen esetben talán az, hogy a jelenség ásványvízben játszódik le és hogy a jódkiválasztásra egyes mikroorganizmusok 7,29-es pH mellett is képesek.

Befejezésül megemlítjük még, hogy a jód növényi vagy tengeri állati eredetű, ezek révén kerül a földbe és innen a vízbe. Az ásványolaj szintén állati (tengeri állati) eredetű és így a jód sokszor, mint az ásványolajképződés melléktermék szerepelhet.

Ezen a helyen is hálás köszönetet mondok *Bodnár* professzor úrnak és *Straub* tanár úrnak fáradhatatlan és jóindulatú irányításaikért.

Összefoglalás

Fenti dolgozatban ismertettük azokat a kísérleteket, amelyeket a csizi »Hygiea« forrás vizében mutatkozó elemi jódkiválás kémiai okainak felderítésére végeztünk. Megállapítottuk, hogy a 7,29-es pH-ju vízből kb. 0,7 mg elemi jód válik ki literenként, majd jodoform keletkezése közben újból átalakul. Forralással, fagyasztással, baktériumszűrön való szűréssel és baktericid anyagok hozzáadásával a folyamat megakadályozható. A vizsgálatok alapján a jódkiválást mikroorganizmusok okozták.

Versuche im Zusammenhang mit der elementaren Jodausscheidung in dem Mineralwasser »Hygiea« von Bad-Csiz. *A. Hegedüs.*

In den Jahren 1942—43 wurde im Mineralwasser »Hygiea« einige Tage nach der Probenahme eine Ausscheidung von ungefähr 0,7 mg/Liter elementaren Jods beobachtet. Kurze Zeit nach dem Beginn des Vorganges vernahm man Jodoformgeruch. Die Menge des ausgeschiedenen Jods war zuerst grösser, nahm später ab und konnte durchschnittlich nach 8—10 Tagen, mit Hilfe von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr nachgewiesen werden. Durch vorhergehendes Aufkochen, frieren lassen, filtrieren durch Bakterien filter, oder Behandeln des Mineralwassers mit bakteriziden Stoffen konnte man den Vorgang verhindern. Auf Grund der Versuche, wurde die Jodausscheidung in dem genannten Mineralwasser, der einen pH von 7,29 und einen Gesammtjodgehalt von ungefähr 28,57 mg/Liter besass, durch die Funktion spezifischer Mikroorganismen hervorgerufen.

IRODALOM

Fellenberg: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. 1926.

Oppenheimer: Handbuch der Biochemie. II. Auflage. Ergänzungsband. 1930.

Debrecen, Orvosi Vegytani Intézet.
Érkezett: 1950. X. 31.

Az előállítás körülményeinek befolyása a szilikagél szerkezetére

G. K. BORESZKOV, M. SZ. BORISZOVA, O. N. DZSIGIT, V. A. DZISZKO, V. P. DREVING, A. V. KISZELJEV és O. A. LJIHACSEVA*

I. Bevezetés

A modern kémiai ipar fejlődésének jellemző vonása a katalizátorok kiterjedt alkalmazása. Ezért a katalizátorok előállítása terén a kutatás nagy lendülettel folyik. A munka főleg katalitikusan aktív anyagok kiválasztására és ezek működésének elméleti megalapozására irányul. Egyik vagy másik anyagnak katalizátorként történő ipari felhasználásához azonban elengedhetetlen, hogy annak, a szigorúan vett katalitikus aktivitáson kívül, olyan optimális mértani szerkezete legyen, amely biztosítja a belső felület elegendő nagy kiterjedését egységnyi térfogatra vonatkoztatva. Ha a katalitikus reakció során a reagáló gázáram szemcsés katalizátorok rétegén halad át, a kémiai átalakulást az anyagoknak a katalizátor felületén történő cserélődése és a kontakt anyag szemcséjében hőkicserélődés kíséri. Mivel a diffuziós folyamatok sebessége a katalizátorszemcsék fizikai sajátságaitól függ, így a katalitikus folyamat bruttó sebessége szintén függ a katalizátor szerkezetétől. E hatás mértékére befolyással van a folyamat sebessége és jellege. Ha a reakciótermék további átalakuláson is átmehet, úgy a katalizátorszemcsék szerkezete nemcsak a reakciósebesség nagyságát befolyásolhatja, de a termék jellegét is. Éppen ezért módot kell találni nemcsak ismert kémiai összetételű, hanem előre megadott fizikai szerkezetű katalizátorok előállítására is. Azonban utóbbi problémát, fontossága ellenére, a kutatók gyakran figyelmen kívül hagyják. Mindezzel kapcsolatban feladatul tűztük ki, hogy rendszeresen kivizsgáljuk az előállítás módszereinek befolyását a katalizátorok és katalizátorhordozók szerkezetére.

Ez a közlemény az előállítás körülményeinek a szilikagél szerkezetére gyakorolt hatásával foglalkozik. Tekintettel arra, hogy a szilikagél mint adszorbens és mint katalitikusan aktiv anyagok hordozója igen nagy gyakorlati jelentőségű, az előállításával foglalkozó munkák száma igen nagy.[1,2] Érdekesnek találtuk annak rendszeres kivizsgálását, hogy az előállítás körülményei milyen hatást gyakorolnak a szilikagél sajátságaira, felhasználva a porózus anyagok felületének és szerkezetének meghatározására az utóbbi években kifejlődött

* Zsurnal Fizicseszkoj Himii 5, 603—616, 1948.

[1] *Sz. N. Nyikitin:* A szilikagél és alkalmazása a fekete metallurgiában. Metallurgiszdat, 1941.

[2] *O. Kausch:* Das Kieselsäuregel und die Bleicherde, Berlin, Springer, 1927 (Szilikagelj i jevo primenyenyije v csernoj metallurgii.)

mérési módszereket, melyek lehetővé teszik a szilikagél fizikai felépítésének reményteljesebb és alaposabb tanulmányozását.

A szilikagél előállítására sok módszer ismert. Ebben a munkánkban mi csak lúgos szilikátból történő előállításokra szorítkozunk. Ezeket két csoportra osztjuk. Az első csoport módszere szerint a szilikagél a kovasav makrohomogén géljének vízteleníté se útján keletkezik. Ezek a gélek üvegszerűek, gyakran szinte átlátszóak. A második csoport azokat az eljárásokat tartalmazza, amelyek szerint a szilikagél koagélen keresztül keletkezik. A koagél a lúgos szilikát és könnyen hidrolizáló sók vizes oldatainak elegyítésekor jön létre. Az ilyen módon kapott szilikagél átlátszatlan (homályos szilikagél).

Az üvegszerű szilikagél keletkezési folyamata a következő szakaszokból áll: 1. a kovasavszól keletkezése és gélesedése, 2. a gél öregítése és szinerézise, 3. a gél mosása, 4. szárítás.

1. *Okatov*[3] a kovasavszól keletkezési feltételeinek a szilikagél adszorpcióképességére gyakorolt hatását vizsgálva, azt találta, hogy a SiO_2 koncentrációjának csökkenése a szólban a benzolra vizsgált aktivitás csökkenését okozza. *Harmadarjan* és *Kapeljevics*[4] kimutatták, hogy lúgos szól esetében a kovasav koncentrációjának növelését a termék adszorpcióképességének emelkedése követi. Ugyancsak igen erős befolyása van a szól p_H-jának. A lúgos szólból keletkezett gél pórusainak térfogata nagyobb, mint a savanyúból keletkezetté[5].

2. A gél öregítése és szinerézise fokának hatását annak szerkezetére előző kutatók nem vizsgálták.

3. Mivel a sók jelenléte károsan befolyásolja a kész termék tulajdonságait, azokat kimosással eltávolítják. Arra vonatkozólag, hogy a folyamat melyik fázisában történjék ez a kimosás, a különböző kutatók véleményei eltérnek egymástól. Egyesek pl. *Fells* és *Ferst*[6] azt találták, hogy a szilikagélt szárítás után célszerű mosni, mert véleményük szerint a képződött sókristályok idézik elő a porózusabb szerkezet keletkezését. Azonban lúgos gélek esetében *Harmadarjan* és *Kapeljevics*[3] szerint a mosatlan gél szárításakor a pórusok térfogata csökken. Nagyon sok kutató megállapította, hogy a nyers savanyú gél mosása sósavval, ammóniával, ammóniumszulfáttal és nátriumszulfáttal növeli a pórusok térfogatát[3, 4, 5, 7].

4. Az előállítás folyamatának utolsó szakasza a nyersgélben levő majdnem összes nedvesség eltávolításából áll. Abból a célból, hogy nagypórusú szilikagélt nyerjünk, egyes szerzők a részecskéket összehúzó kapilláris erők nagyságának a csökkentését ajánlják a szárítás folyamata alatt. *Veszeljovszkij* és *Szeljajev*[8] kimutatták, hogy az intermicelláris folyadékok felületi feszültségének csökkentése hozzájárul a szilikagél porozitásának növeléséhez. Ebben az irányban szélső módszerként ismeretes *Kistler* módszere[9], amely szerint a hidrogélt átalakítják alkogéllé, majd étergéllé, ezután autoklávban melegítik az éter kritikus hőmérsékleténél magasabb hőmérsékleten, és hirtelen csökkentik a nyomást. Mivel a folyadékok felületi feszültsége a kritikus hőmérsékleten nullával egyenlő, összenyomódás nem áll be, és a kapott szilikagél pórusainak térfogata nagy.

A homályos szilikagél keletkezéséhez szükséges feltételek tanulmányozásának az irodalma lényegesen szegényebb, alapját *Holmes* és munkatársainak a munkái képviselik. A keletkezés folyamata a következő szakaszokból áll: 1. csapadék keletkezése lúgos szilikátok és könnyen hidrolizáló sók, pl. vasklorid, vagy rézszulfát oldatainak elegyítése által; 2. a csapadék elválasztása az oldattól és előszárítás; 3. szinerézis; 4. a fém oxidhidrátjának eltávolítása savas kioldással és mosás és 5. végleges kiszárítás. Adatok csak a szinerézis és a meleg savas kezelés hatásáról vannak. *Holmes*[10, 11] és munkatársai tisztázták, hogy ha a 60% nedvességig előszárított gélt légmentesen zárt edénybe helyezik két hétre, az szinerézist szenved, és a termék nagyobb porozitású. Az a gél, amely nem esik át szinerézisen, kevésbbé porózus terméket ad. *Holmes*[12] az előzetesen szárított gél 9 normál kénsavval való kezelését ajánlja 115 C°-on. Véleménye szerint a meleg kénsav részlegesen dehidratálja a kovasav micelláit, aminek következtében azok mechanikai szilárdságra tesznek szert és szárításnál nem deformálódnak.

II. Kísérleti rész

1. *Üvegszerű szilikagél előállítása*

Üvegedényben levő mért mennyiségű kénsavhoz hozzáadtuk a szükséges mennyiségű vizet vagy jeget és mechanikus keverővel történő állandó keverés közben, olyan káliumszilikát-oldatot öntöttünk bele, mely literenként 200 g SiO_2-t tartalmazott. Az összekeverés befejezése után az áttetsző

1. táblázat

Üvegszerű szilikagél mintáinak előállítása

Sorozat	Minta	Az előállítás feltételei
I Az öregítés és szinerézis fokának hatása	11	Sav koncentrációja a szólban 0,9 n H_2SO_4. A hőmérséklet az elegyítésnél 15—20 C°. Az érés tartama 6 nap. A szinerézis beáll. Desztillált vízzel átmosva, lassan emelkedő hőmérsékleten szárítva.
	39	Készítés módja mint fent. Érés tartama 3 nap. Feldarabolva és desztillált vízzel átmosva a szinerézis beálltáig.
II A sósavval és ammóniával történő áztatás hatása	28	A szól p_H-ja = 3,65. Az elegyítés hőmérséklete 0—50. Szinerézis beállt. Érés után feldarabolva és desztillált vízzel átmosva.
	45	A szól p_H-ja 3,5. Elegyítés hőmérséklete 0,5°. A szinerézis beállt. Érés után feldarabolva desztillált vízzel átmosva, majd 24 órán keresztül 7,5%-os sósavval áztatva, majd szárítva.
	21	A szól p_H-ja 3,5. Az elegyítés hőmérséklete 0,5°. A szinerézis beállt, öregítés és mosás után 0,02 n ammónium-karbonátot tartalmazó ammóniaoldattal leöntve, majd szárítva a szövegben ismertetett módon.

[3] *A. P. Okatov:* Zsurnal Prikladnoj Himii *2*, 21, 1929.
[4] *M. O. Harmadarjan, Sz. L. Kapeljevics:* Zsurn. Himics. Prom. *24*, 1484, 1390.
[5] *M. O. Harmadarjan, Sz. L. Kapeljevics:* Ukr. Him. Zsurn. *8*, No 1, 21, 1933.
[6] *Fells, Ferst:* Chemistry and Ind. *46*, január, 1927; J. Phys. Chem. *29*, 242, 1925.
[7] *M. O. Harmadarjan, Sz. L. Kapeljevics:* Zsurnal Him. Prom. No 7, 21, 1932.
[8] *V Sz Veszeljovszkij:* I. A. Szeljajev: Zsurn. Fiz. Him. *6*, 1171, 1935.
[9] *S. S. Kistler:* J. Phys. Chem, *36*, 52, 1932.
[10] *H. N. Holmes, J. Ramsay a. A. L. Elder:* Ind. Eng. Chem. *21*, 830, 1929.
[11] *H. N. Holmes a. J. A. Anderson:* Ind. Eng. Chem. *17*, No 3, 280, 1925.
[12] *H. Holmes, Sullivan a. Metcalt:* Ind. Eng. Chem, *18*, 386, 1926.

szólt, amely literenként 100 g SiO_2-t tartalmaz, átöntöttük kristályosítókba. Az öregítés végének azt az időpontot vettük, amikor a gél megrepedezett, gyengén levált az edény faláról, és a felületén folyadék jelent meg. A gélt feldaraboltuk és vízzel mostuk a sók és sav teljes eltávolításáig. A kimosott gélt 24 órán keresztül levegőn előszárítottuk, majd 24 órán keresztül 50°-on és szárítószekrényben 100—110°-on véglegesen kiszárítottuk. A kész gélt 5 órán keresztül 500°-on izzítottuk. A savval és ammóniával történő átitatás hatásának vizsgálatánál a kimosott gélt 24 órán keresztül áztattuk a megfelelő oldattal, majd kiszárítottuk és izzítottuk.

Az 1. táblázatban az egyes minták előállításának feltételei láthatók.

2. *A homályos szilikagél előállítása*

A homályos szilikagél előállításánál a reagensek elegyítésének sorrendje a fent leírtaknak fordítottja. A leválasztó oldatot — rézszulfát vagy vasklorid — hozzáöntöttük a káliumszilikát oldatához. A kapott szuszpenziót 60 órán keresztül állni hagytuk, majd a csapadékot a szűrlettől elválasztottuk. A minták egy részét *Holmes* szerint dolgoztuk fel, vagyis a nedves csapadékot fatálcákba helyeztük és levegőn tartottuk, amíg 60% nedvességtartalmat értek el, azután 9 n kénsavval 100 C°-on 3 órán keresztül kezeltük. Más mintákat kis hengerekké formáltunk, előszárítottunk 60% nedvességig, majd a fent leírt kezelésnek vetettük alá. Az első esetben az előszárítás 2—3 hétig tartott, a másodikban kb. 2 napon át. Ebben a sorozatban változtattuk a koncentrációkat és a reagensek arányát.

A 2. táblázat az egyes minták előállításának feltételeit tartalmazza.

2. táblázat

Homályos szilikagél mintáinak előállítása

Minták	Kezdeti koncentráció (n)		Végső koncentráció a szólban, vagy a szuszpenzióban SiO_2%	Az előállítás feltételei
	HCl	$FeCl_3$		
55	—	8	2,0	13% $FeCl_3$-fölösleg a stöchiometriaihoz viszonyítva, a csapadék formázva.
32	—	8	4,3	Úgy, mint fent.
56	—	8	7,0	13% vasklorid fölösleg a stöchiometriaihoz viszonyítva. A leválasztás után a szuszpenzió felhígítva 3,5% SiO_2 tartalomig, a csapadék formázva.
51	—	8	3,5	Vasklorid ekvivalens mennyiségben. Csapadék formázva.
53	—	8	3,5	Úgy, mint 51-es szám. Érés tálcákon 3 héten keresztül.
54	0,5	7,5	3,5	130% leválasztó fölösleg, a stöchiometriaihoz viszonyítva, a csapadék formázva.
36	0,5	7,5	3,5	Úgy, mint az előző. Érés tálcákon 3 héten keresztül.

3. *A gélek szerkezetének vizsgálatánál alkalmazott módszerek*

A kapott mintákat a következőkre vizsgáltuk meg: *a)* litersúly, *b)* mechanikai szilárdság, *c)* a pórusok összes térfogata a valódi és látszólagos sűrűség különbsége alapján és *d)* mikroporozitás és fajlagos felület gőzadszorpció és oldatokból történő adszorpció alapján. A szilárdságot golyós malomban történő őrléskor kapott ép szemcsék mennyisége alapján határoztuk meg, adott körülmények mellett. A tényleges sűrűséget piknométeres módszerrel állapítottuk meg, folyadékul toluolt használva. A látszólagos sűrűséget Szazanov-féle készülékben határoztuk meg.[13] A pórusok összes térfogata és a gőzök kapilláris kondenzációjánál kitöltődő kis pórusok közötti különbséget a makropórusok térfogatának vettük. A gőzök adszorpciójának kimérése Mac Bain-mérleggel történt az előbb leírthoz hasonlóan.[14] A széntetraklorid-oldatból történt adszorpciót interferométer segítségével határoztuk meg. Az adszorpciós mérések, fajlagos felület és adszorpciós térfogat meghatározásának metodikáját sokkal részletesebben az egyik szerző és munkatársai közleményei írják le.[14—17]

III. A mérések eredményei

1. *Üvegszerű szilikagél*

Mint az 1. táblázatból látható, a következő tényezők hatását vizsgáltuk meg az üvegszerű szilikagél szerkezetére: a szól p_H-ja, az öregítés fokozatai és az ammónia- és kénsavoldatokkal történő áztatás. Az 1. ábrán a metilalkohol gőzeinek adszorpciós izotermái,* a 2. ábrán a víz gőzeinek adszorpciós izotermái láthatók. A 3. ábra feltünteti a pórustérfogat eloszlási görbéit az effektív sugár értéke alapján, amit *Thomson* egyenlete segítségével határoztunk meg az izotermák deszorpciós ágaiból.

Már az izotermák külső alakjából is észrevehető az előállítás körülményeinek erős befolyása a kapott minta szerkezetére.

Összehasonlítva a 11. és 28. mintát, az a következtetés vonható le, hogy savanyú közegben a keletkező gél pórusainak térfogata nem változott a szól hidrogénion-koncentrációjának nagy változásával. Az öregítés tartama egyaránt számottevően hatott a pórusok térfogatára és a pórusok eloszlására is: a 39. nem öregített gél finomabb szerkezetű. A nyers gél kezelése ammóniaoldattal (21. minta), összehasonlítva a vizes mosással (28. minta) lényegesen növeli a pórusok összes térfogatát. Ez a növekedés a túlsúlyban levő 30—40 Å méretű pórusok számának emelkedése következtében áll be; a finom pórusok mennyisége ($r < 12$ Å) emellett erősen csökken. Hasonló hatást fejt ki a sósavval történő kezelés is: a 45. szilikagél középhelyzetet foglal el az összehasonlítás célját szolgáló vízzel mosott 28. minta és a 21. ammóniával kezelt minta között. Ez a gél finom, jól kifejlett szerkezetű és különösen nagy felületű. A szerkezet görbéi, amelyek a 3. ábrán láthatók, hirtelen esnek, ami az ilyen módon nyert üvegszerű szilikagél homogén porozitására vall.

[13] Kerámiai anyagok vizsgálati módszerei. Gyüjtemény *Zsukovszkij* professzor szerkesztésében (orosz nyelven). (Metodi iszledovanija keramicseszkih materialov. Szbornik pod redakciej prof. Zsukovszkavo.)

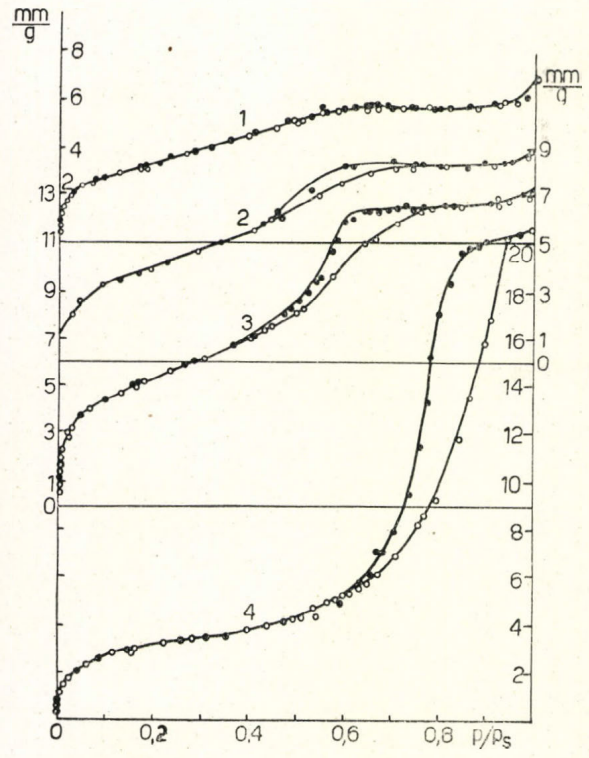
[14] *A. V. Kiszeljev, N. N. Mikosz, M. A. Romancsuk, K. D. Cserbakova:* Zsurnal Fiz. Him. *21*, 1223, 1947.

[15] *A. V. Kiszeljev:* Uszpehi Himii, *14*, 367, 1945.

[16] *K. D. Scserbakova, A. V. Kiszeljev:* Szbornyik Rabot po fiz. him. 1947. (Fizikai-kémiai munkák gyüjteménye.)

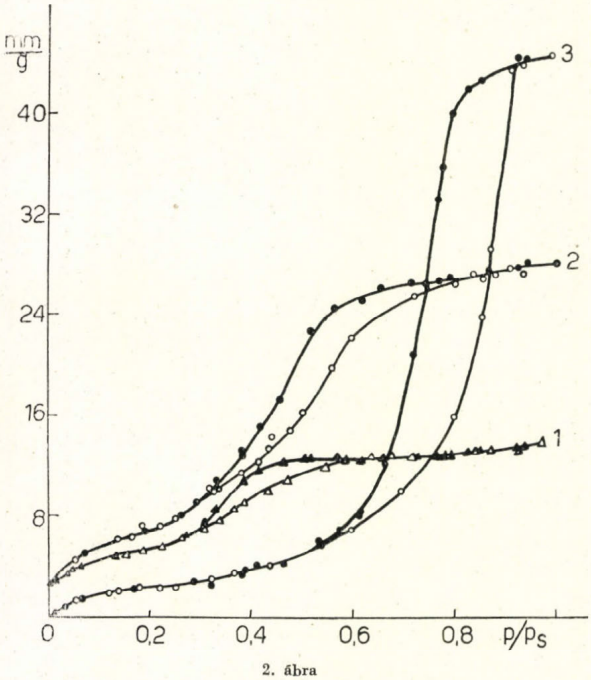
[17] *A. V. Kiszeljev:* Probljemi Kinjetiki i kataliza, V. kötet, 230. o., 1948. (A kinetika és a katalizis problémái.)

* A 11. minta izotermái igen közel esnek a 28. minta izotermáihoz, ezért nincsenek ábrázolva.



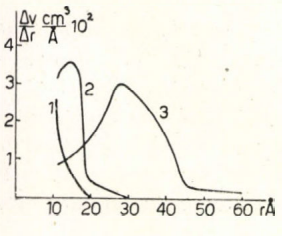
1. ábra

A metilalkohol-gőz adszorpciós izotermái üvegszerű szilikagéleken. 1. — 39. minta, 2. — 28. minta, 3. — 45. minta, 4. — 21. minta; a fekete pontok — deszorpció.



2. ábra

Vízgőz adszorpciós izotermái üvegszerű szilikagéleken. 1. — 39. minta, 2. — 45. minta és 3. — 21. minta; fekete pontok — deszorpció.



3. ábra

A pórusok térfogateloszlásának görbéi a tényleges sugár értéke alapján (vízgőzök deszorpciójának izotermájából.) 1. — 39. minta, 2 — 45. minta és 3. — 21. minta.

Gőzök adszorpciójának izotermáiból megállapítottuk a váz fajlagos felületének nagyságát (s), valamint az adszorpciós réteg fajlagos felületét (s'), amely a hiszterézis kezdetén keletkezik. Az első esetben felhasználtuk *Brunauer, Emmett* és *Teller* módszerét[18], a másodikban termodinamikai módszert használtunk[15], amely közel áll *Kistler, Fischer* és *Freeman* módszeréhez[19]. Régebbi észlelésekből ismeretes[20], hogy csak nagypórusú adszorbensek esetében közel egyforma a két felület s és s', függetlenül az adszorbeálódó gőzök természetétől, ami lehetővé teszi az adszorbens felületének elegendő pontossággal (10—20%) történő kiértékelését. Az adott esetben a finompórusú minták s'-je függ a gőzök természetétől és nagyságrendileg kisebb s-nél, azért, mert a finom pórusok egy része a kapilláris kondenzáció kezdetéig telítődik az adszorbeálódó anyaggal. Ebben az esetben a vízrétegre nyert s' értéke a váz fajlagos felületének alsó határaként fogható fel. Finom porozitású adszorbensek s-jének meghatározása *Brunauer, Emmett* és *Teller* módszerével, mivel ellentétben áll annak alapfeltevéseivel, megbízhatatlan. Ezért mi ilyen adszorbensekre az s értékeit, amelyeket az erősen adszorbeálódó metilalkohol izotermájából határoztunk meg, alkalmasnak tartjuk a különböző minták összehasonlítására. A 3. táblázatban láthatók a kapott eredmények.

3. táblázat

A túlsúlyban levő pórusméretek és a pórustérfogatok, a váz fajlagos felületének nagysága s és az s' adszorpciós réteg kiértékelésének eredményei gőzök adszorpciós izotermájából üvegszerű gél különböző szerkezetű mintái esetén

Minta	A pórus összes térfogata cm^3 és g	A pórusok túlsúlyban levő méretei r Å	Fajlagos felület m^2/g		
			a váz s-je	az adszorpciós réteg s-je	
			CH_3OH-val	H_2O-val	CH_3OH-val
39	0,28	12	(400)	230	—
11	0,36	12—15	(450)	—	220
28	0,36	12—15	(500)	—	260
45	0,53	15—20	(600)	520	340
21	0,83	30—40	360	330	360

Ebből a táblázatból következik, hogy a 39. minta rendkívül finom porozitású, és ezért az adszorpciós folyamat alatt már a kapilláris kondenzáció kezdetén a pórusok felületének 50%-a nem jön számításba, még a nem nagyméretű vízmolekulák adszorpciója esetén sem. Ezen a mintán, a metilalkohol izotermája, a mérés pontosságának a keretei között, nem ad hiszterézist.

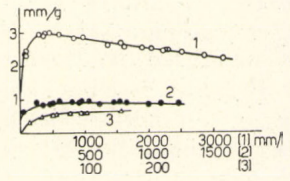
Fordítva, a 21. minta olyan bőpórusú, hogy s és s' értéke gyakorlatilag azonos. A közbenső méretű pórusokkal rendelkező 28. és 45. mintánál az s' értéke kisebb, mint s, a finom pórusok rendkívül nagy felülete következtében. A kevésbbé nagy metilalkohol-molekulák adszorpciójánál az s' értéke finompórusú minták esetében kisebb, mint víz adszorpciójánál, amikor a nagypórusú 21. minta esetében gyakorlatilag összeesik.

[18] *S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller:* J. Am. Chem. Soc. *60*, 309, 1938.

[19] *S. S. Kistler E. A. Fischer, Freema* J. Am. Chem. Soc. *65*, 1909, 1943.

[20] *A. V. Kiszeljev:* Zbornyik rabot po fiz. him. 1947. (Fizikai-kémiai munkák gyüjteménye).

A felsorolt minták közül a legérdekesebbeket további vizsgálatnak vetettük alá különböző molekulanagyságú, felületileg aktiv anyagok oldataiból történő adszorpcióval. A 4. ábrán látható a 45.



4. ábra
Butilalkohol (1), laurinsav (2) és sztearinsav (3) adszorpciós izotermái a 45. számú üvegszerű szilikagélen széntetraklorid oldatokból.

minta butilalkohol, laurinsav és sztearinsav széntetraklorid-oldatból felvett adszorpciós izotermái.

A butilalkohol nagy koncentrációinál az izotermákon maximum van. Mivel az izoterma lefelé tartó ágának lejtése nem értékelhető ki a szükséges pontossággal, azért a V_a adszorpciós tér méretét közelítőleg értékeltük ki az $X_{max.}$ maximális adszorpció differenciálásával a V_m oldott anyag moláris térfogata szerint[21].

A kapott eredmények a 4. táblázatban vannak feltüntetve.

4. táblázat

Szilikagélek adszorpciós térfogata oldatokból történő adszorpció segítségével

Adszorbeált anyag	Szénatomok száma a molekulában	Sziligakél minták					
		$X_{max.}$ mm/g	V_a cm³/g	$X_{max.}$ mm/g	V_a cm³/g	$X_{max.}$ mm/g	V_a cm³/g
Butilalkohol	4	1,75	0,16	3,00	0,28	2,00	0,18
Laurinsav	12	0,5	0,11	0,98	0,22	0,78	0,18
Sztearinsav	18	0,30	0,09	0,65	0,20	0,70	0,21

A 4. táblázatból látható, hogy az oldatból adszorbeált molekulák mennyisége erősen csökken a szénlánc hosszúságának növekedésével. Legfinomabb pórusú a 39. minta, amelynél körülbelül az adszorpciós térfogat fele olyan kispórusú, hogy oda a sztearinsav molekulái nem hatolhatnak be. A 45. minta szintén még nagymennyiségű ultrapórust tartalmaz. A 21. minta esetében a butilalkohol, laurinsav és sztearinsav adszorbeált térfogatai gyakorlatilag egyformák, vagyis ezen a mintán megfigyelhető a régebben felállított szabály az oldatokból történő véges mennyiség adszorbeálásának állandóságáról[22].

A szilikagél szerkezetétől függ annak mechanikai szilárdsága is.

Az elvégzett mérések eredményeit az 5. táblázat tünteti fel.

5. táblázat

Üvegszerű szilikagél szerkezetének befolyása a mechanikai szilárdságra

A minta száma	11	45	21
Túlsúlyban levő pórusnagyság Å-ben	kb. 15	15—20	30—40
Szilárdság %-ban	97	88	78

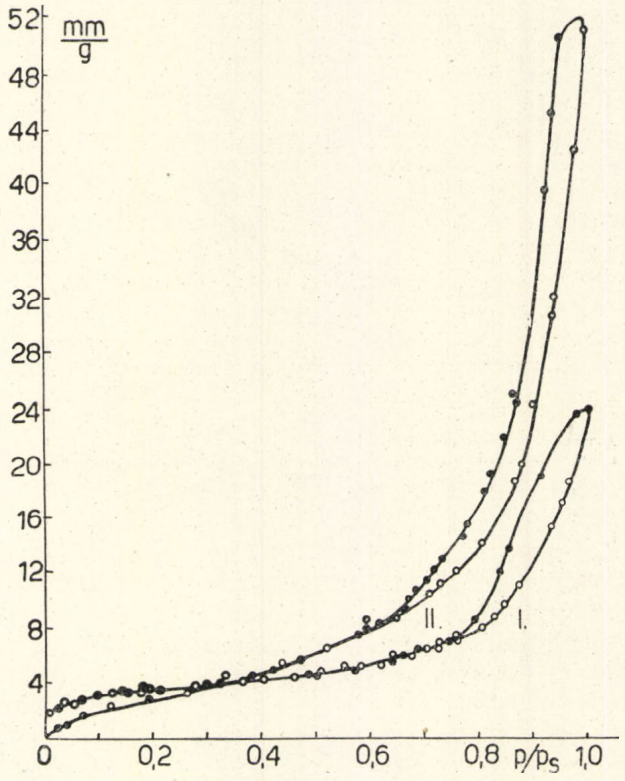
[21] *O. M. Dzs igit A. V. Kiszeljev M. G. Tyerehova, K. D. Scserbakova:* Zsurn. Fiz. Him. *22*, 107, 1948.

[22] *A. V. Kiszeljev, I. A. Vormsz, V. V. Kiszeljeva, V. N. Kornauhova, N. A. Stokvis:* Zsurn. Fiz. Him., *19*, 23, 1945.

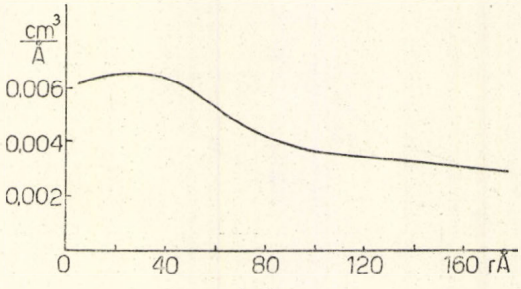
Az 5. táblázatból látható, hogy az üvegszerű szilikagél pórusméreteinek emelkedésével a szilárdság csökken.

2. *Homályos szilikagélek*

A továbbiakban vizsgálat tárgyát képezte a koncentráció, összetétel és kiindulási komponensek arányának a befolyása a homályos gélek szerkezetére. Az 5. ábrán láthatók metilalkohol- és vízgőz adszorpciójának izotermái, a 6. ábrán a víz



5. ábra
Metilalkohol (1) és vízgőz (2) adszorpciójának izotermái 53. sz. homályos szilikagélen; a fekete pontok — deszorpció.



6. ábra
Az 53. minta pórustérfogat eloszlásának görbéje a tényleges sugár alapján (vízgőz deszorpciójának izotermájából).

deszorpciós ágából a tényleges sugár alapján számított — a pórusok térfogat szerinti eloszlásának — görbéje, az 53. homályos szilikagél mintára. Figyelemreméltó az adszorpciós izoterma és az eloszlási görbének az üvegszerű mintákétól eltérő jellege, mégpedig az izotermák nem tartalmaznak második inflexiót, nagy fajlagos nyomásoknál pedig az

eloszlás görbéje lapos. Ez azt jelenti, hogy a homályos szilikagélek összehasonlítható mennyiségben tartalmaznak különböző méretű pórusokat.

Az *s'* érték (vízből és metilalkoholból) az 53. homályos minta esetére kb. 180 m^2/g, ugyanakkor, amikor az *s* értéke közel 400 m^2/g, ezért a homályos minták az igen kicsi ultrapórusok mellett jelentékeny mennyiségű 100 Å-nél nagyobb méretű pórust tartalmaznak.*

A 7. ábrán látható a homályos szilikagél pórustérfogatának változása a leválasztásnál használt reagensek koncentrációváltozásától függően. Itt az abszcissza-tengely feltünteti a SiO_2-tartalmat a szuszpenzióban a leválasztás után, az ordinátatengely pedig a pórusok térfogatát cm^3/g-ban. Mint a rajzból látható, a reagensek koncentrációjának a változása erősen befolyásolja a szilikagél szerkezetét, mégpedig a reagensek koncentrációjának emelésével a pórusok összes térfogata és a makropórusok térfogata nő, a kispórusok térfogata pedig csökken. A vasklorid feleslege nem befolyásolja a kész termék szerkezetét. Vaskloriddal és rézszulfáttal leválasztott szilikagélek igen kevéssé különböznek egymástól, mindössze a második esetben a mikropórusok térfogata valamivel kisebb. A felület értéke a koncentráció növelésével kezdetben nő, elér egy maximumot, majd csökken.

A 6. táblázat a különböző hosszú öregítéssel kapott minták porozitásának vizsgálati eredményeit tünteti fel.

Az öregítés tartamának növelése 2 naptól 2 hétig gyakorlatilag nem befolyásolja a kész termék tulajdonságait.

A homályos szilikagélek makropórusai térfogatának befolyása a mechanikai szilárdságra a 7. táblázatból látható.

A 7. táblázatban feltüntetett eredmények mutatják, hogy a makropórusok jelenléte jelentősen befolyásolja a homályos minták szilárdságát; a makropórusok térfogatának emelkedésével csökken a szilárdság.

6. táblázat

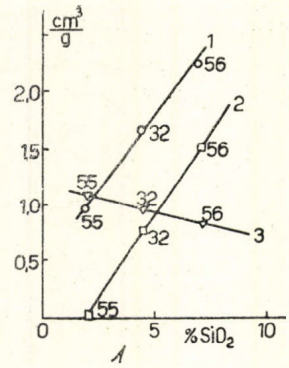
Az öregítés idejének befolyása a homályos szilikagél porozitására

Minta szám	A szilikát és $FeCl_3$ aránya	Az öregítés tartama (napokban)	Látszólagos fajsúly *a)* g/cm³	A pórustérfogat cm³/g összes	makropórusok	kispórusok *b)*	Felület nagysága m^2/g
54	130% feleslleg vasklorid	2	$0,5_7$	$1,2_5$	$0,6_6$	$0,6_9$	—
36	Ugyanaz	14	$0,6_1$	$1,1_5$	$0,7_5$	$0,7_0$	—
51	Ekvivalens mennyiségben	2	$0,5_7$	$1,2_5$	$0,3_7$	$0,8_8$	520
53	Ugyanaz ..	14	$0,5_3$	$1,3_5$	$0,4_7$	$0,9_2$	500

a) A homályos szilikagélek valódi fajsúlya 2,02 g/cm³.

b) A kispórusok térfogatának a folyadéknak azt a térfogatát vettük, melyet a minták telített gőzből adszorbeáltak.

* Az adszorpciós metodika nem engedi meg az ilyen nagy kapillárisok differenciálását a méret szerint, ezért a továbbiakban a 100 Å-nél nagyobb pórusokat »makropórusokként« jelöljük meg, azok tényleges méreteinek a feltüntetése nélkül.



7. ábra

A reagensek koncentrációváltozásának befolyása a homályos szilikagél pórusainak térfogatára: 1. görbe — pórusok összes térfogata, 2. — makropórusok térfogata és 3. — kispórusok térfogata (kapilláris kondenzációnál megtölthetők). A minták száma a pontoknál van feltüntetve.

7. táblázat

A makropórusok térfogatának befolyása a homályos szilikagélek szilárdságára

A minta száma	55	51	58	56
Makropórusok térfogata cm³/g	nincs	0,37	0,47	1,51
Szilárdság %-ban	89	82,5	81,5	25,5

IV. Az eredmények kiértékelése

A szilikagélek vizsgálatának fent részletezett eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Az üvegszerű szilikagélek felépítése homogén.
2. A sav koncentrációjának változása a szólban 3,5 p_H-ig nem befolyásolja a szilikagél pórusainak összes térfogatát.
3. Szinerézist nem szenvedett gélek finomabb szerkezetűek, mint az öregítettek.
4. A nyers gél átitatása sósavoldattal növeli az összes térfogatot a pórusok sugarainak lényegtelen emelkedésével.
5. A nyers gél kezelése ammóniaoldattal nagy pórustérfogatú szilikagélt eredményez. Emellett a kapillárisok átlagos sugara lényegesen megnő.
6. A pórusok méreteinek növekedésével a szilikagélek szilárdsága csökken.
7. A homályos szilikagélek különböző méretű pórusokat tartalmaznak anélkül, hogy valamelyik méret lényegesen túlsúlyban lenne.
8. A homályos szilikagélek szerkezete erősen függ a reagensek koncentrációjától; a koncentráció növelésével a nagypórusok mennyisége nő.

Ilyen módon változtatva az előállítás feltételeit, különböző szerkezetű szilikagélek kaphatók, kezdve az igen kispórusú egyneműtől, mint a 39. minta, a vegyes porozitásúig, mint az 56. minta, amely kis- és nagypórusok sorozatát tartalmazza.

Mint már mondottuk, a szilikagélt nagy mennyiségekben alkalmazzák mint adszorbenst, mint katalizátort és egy sor katalitikusan aktív anyag hordozóját. Mivel a szilikagél szerkezetének és tulajdonságainak befolyása katalizátorként és hordozóként történő alkalmazás esetén további speciális kutatások tárgyát fogja képezni, itt mi röviden csak az adszorbensként alkalmazott szilikagél szerkezetének szerepével foglalkozunk.

A szilikagél felületének hidrofil tulajdonságaira való tekintettel gyakran alkalmazzák levegő és egyéb gázok szárítására. Mivel a vízgőz tenziója

a levegőben nem nagy, alapvetően fontos az adszorpciós tér kitöltődése ; a gőzök kapilláris kondenzációja emellett csak a kispórusokban játszódhat le,* éppen ezért a levegő szárítására csak a kispórusú, nagyfelületű minták alkalmasak. A levegő gőzkoncentrációjának emelkedésével a megengedett pórusméret nő. Mivel ilyenkor a pórustérfogat nő és ennek következtében a szilikagél szorpciós képessége is, úgy a nagykoncentrációjú gőzök elnyeletésénél kívánatos olyan szilikagél, amely a kispórusok mellett nagypórusokat is tartalmaz.

Különösen kívánatosak nagypórusú szilikagélek oldatok kolloid-anyagoktól való megtisztításánál és színtelenítésénél.

Mivel az adszorbens gyakorlati vizsgálatánál fontos a készülék térfogat-egységének a teljesítménye, a 8. táblázatban az adatok az adszorbensréteg térfogatának egységére vonatkoznak.

8. táblázat

A szilikagélek adszorpciós tulajdonságainak jellemzése a réteg egységnyi térfogatára vonatkoztatva

A mintasorozat	A minta száma	Liter-súly g/cm³	A pórusok összes térfogata		$P/P_s = 0{,}5$ mellett abszorbeált folyadék térfogata cm³/cm³		Fajlagos felület m²/cm³	Szilárdság %
			cm³/g	cm³/g	H_2O	CH_3OH		
Üvegszerű	39	0,95	0,28	0,27	0,19	0,20	(350)	95
	28	0,93	0,36	0,33	—	0,24	(450)	—
	45	0,85	0,53	0,45	0,25	0,29	(500)	88
	21	0,52	0,83	0,43	$0{,}04_2$	$0{,}09_4$	180	80
Homályos	32	0,25	1,71	0,43	—	0,070	(150)	84
	53	0,30	1,39	0,42	$0{,}03_3$	0,057	(140)	—
	55	0,44	1,94	0,42	—	0,089	(160)	89

A 8. táblázatból leolvasható, hogy a levegő szárítására leghatásosabb a 45. minta. A gőz nagyobb koncentrációinál jó a 21. és 55. minta is (az 55. minta mechanikai szilárdsága emellett nagyobb, mint a 21. mintáé).

Térjünk át ezekután azoknak a folyamatoknak az elemzésére, amelyek a szilikagél előállítását és szerkezetének a kialakulását kísérik. A szilikát- és savoldat elegyítésénél keletkező monomolekulárisan diszperz kovasav nem stabilis. Idővel kondenzálás és aggregálás következik be, polikovasav nagy molekulái keletkezése mellett.[23] Ennek a folyamatnak az eredménye az egész anyag megkocsonyásodása gél keletkezésével. Azonban a kovasavnak nem minden részecskéje egyformán labilis, ezért az aggregálás folyamata nem zajlik le egyenletesen és a szól a megkocsonyásodás pillanata felé polidiszperz lesz. A gél úgyszintén egymagában sem stabilis rendszer, a kondenzálás és a micellák dehidratációjának folyamata abban folytatódik. Ennek következménye és jele a gél optikai és mechanikai tulajdonságainak megváltozása, valamint az ezután beálló szinerézis. Ezeknek a szakaszoknak külső megváltozásai nem nagyok. Legjelentékenyebb változások a szárítás alatt lépnek fel, amikor a kapilláris erők hatása alatt az eredeti szerkezet erősen zsugorodik. Természetes volt a kutatóknak a bevezetésben megemlített következtetése annak lehetőségéről, hogy porózusabb szerkezetet lehet nyerni a kapilláris erők gyöngítésével felületileg aktiv anyagok bevitele által, és a szárítás hőmérsékletének az emelésével. Kísérletileg azonban már régen megállapították, hogy a nyers gél átitatása vagy mosása némely elektrolit oldatával a szilikagél porozitásának növekedését eredményezi, függetlenül attól, hogy az elektrolitok alig változtatják meg az intermicelláris folyadékok felületi feszültségét.

Poljakov, *Kuljesina* és *Neumark*[24] úgy gondolják, hogy az ammóniával, sósavoldattal stb. kezelt gélek porózusabb szerkezetének keletkezését azzal lehet magyarázni, hogy a szárításnál keletkező gáz (NH_3, HCl stb.) meglazítja a szerkezetet. Ez a magyarázat azonban szerintünk nem kielégítő. Elsősorban a hatásfok nem arányos a keletkező gáz mennyiségével ; így kísérleteink alapján a 0,02 n ammóniaoldat hatása sokkal nagyobb, mint a 7,5%-os sósavoldaté. Másodszor, a bevitt anyagok mennyisége általában kicsi az eltávozó vízgőz mennyiségéhez képest, harmadszor, mint ahogy *Okatov*[3] kimutatta, analóg hatást fejtenek ki a nem illékony elektrolitok is, mint pl. a nátriumszulfát.

Sok kutató[25] hiszi, hogy elektrolitokkal történő kezelésnél peptizáció és a kovasavrészeknek a kimosása áll be, ennek következtében pedig a pórusok mérete megnő. Ez a feltevés szerintünk szintén nem meggyőző. Először is, a gélek elektrolitoldatokkal történő átitatásánál, mint ahogy ez a mi kísérleteinkben történt, kimosás csak igen kis mértékben következhet be. Másodszor, *Okatov*[3] adatai szerint, a szól SiO_2 koncentrációjának csökkenésénél a pórusok térfogata szintén csökken. Ezért a gél koncentrációjának a csökkenése, a kovasavrészecskék peptizációja következtében, a porozitás csökkenéséhez, nem pedig fordítva, kell hogy hozzájáruljon. Ennek megfelelően, a nem öregített gélnek, amely nagyobb mennyiségű oldható kovasavat tartalmaz, mint az öregített, nagyobb porozitású szilikagélt kell adni, mivel kovasavtartalmának egy része a mosásnál eltávozik. Ahogy láttuk, az általunk kapott eredmények (1. és 3. táblázat) mutatják, hogy a valóságban éppen az ellenkezője következik be : a nem öregített gél különösen finom struktúrájú. Ezenkívül megfigyeltük, hogy a kész termék egyenlőtömegű kitermelésénél, az ammóniás szilikagél térfogata kétszer akkora, mint az összehasonlításra használté. A benyomás az, hogy nem annyira anyagveszteséggel állunk szemben, mint inkább az elsődleges szerkezet zsugorodásának csökkenésével. Ezért a megfigyelt jelenségekre szerintünk más magyarázat megfelelőbbnek látszik.

Mivel az elsődleges szerkezet deformációjának a fokát két feltétel szabályozza, — a kapilláris erők nagysága, amelyek a vázat zsugorítják és a zsugorodás ellen kifejtett ellenállás foka, úgy inter-

* A levegő 50%-os relatív nedvessége mellett a legnagyobb tényleges sugara a pórusoknak, amelyekben a vízgőzök kapilláris kondenzációja még lefolyik, *Thomson* egyenlete értelmében 16 Å.

[23] *A. V. Kiszeljev :* Kolloidnij Zsurn. *2*, 17, 1936.

[24] *N. V. Poljakov, L. P. Kuljesina I. E. Neumark :* Zsurn. Fiz. Him. *10*, 100, 1937.

[25] *Markov, Nagornaja :* Zsurn. Him. Prom. *10*, 853, 1937.

micelláris folyadékok egyenlő felületi feszültsége mellett, a kész termék szerkezete függni fog az eredeti gél deformálhatóságától. A friss gélt képező kovasavrészecskék erősen hidratáltak, és ezért egymással gyengén kötöttek. A dehidratáció és kondenzálás folyamatainak hatása alatt a részecskék közötti kötés erősödik. Ezért minél »fiatalabb« a gél, vagyis minél kevésbbé dehidratáltak a részecskéi, annál erősebben deformálódnak szárításnál és fordítva, minél előrehaladottabb a dehidratáció folyamata, annál szilárdabb az emellett keletkező elsődleges szerkezet, és annál inkább fog ellentállni a zsugorításnak az eredeti váz. Az utóbbi esetben a kész termék nagyobb pórustérfogattal és nagyobbméretű pórusokkal fog rendelkezni. Ezért minden olyan folyamat, amely a dehidratációnak kedvez, elő fogja segíteni nagypórusú szerkezet létrejöttét.

A pórusok méretének növekedése a micellák megnagyobbodásának folyamatán is alapulhat, amely párhuzamosan folyik le a dehidratációval. Úgy látszik, hogy részben erről van szó a gél ammóniával történő kezelésénél, mivel ebben az esetben a pórusok méretének a megnagyobbodását a felület kb. 50%-os csökkenése kíséri.

A kifejtett szempontok jól megmagyarázzák az általunk kapott kísérleti adatokat :

1. Mivel a kondenzálás és a dehidratáció folyamata az öregítés teljes ideje alatt tart, úgy a nem öregített gél kevésbbé dehidratált rendszer, ennek következtében rugalmasabb, mint az öregített. Ezért ilyen gél szárításánál finomabb szerkezetet kapunk.

2. Az intermicelláris térbe behatoló elektrolit a micellák gyors dehidratációját idézi elő, aminek következtében az elsődleges szerkezet kevésbbé lesz szilárd és szárításnál kevésbbé deformálódik.*

Ebből a szemszögből nézve megmagyarázhatók azok a folyamatok, amelyek a homályos szilikagélek keletkezésénél folynak le. A szilikát és vasklorid vagy rézszulfát koncentrált oldatainak elegyítésénél intenzív koaguláció áll elő, és ennek következtében viszonylag kemény váz, amely a továbbiakban nagypórusú szerkezetet idéz elő. Híg oldatok elegyítésénél a kovasav koagulációja kevésbbé intenzíven következik be, erősen hidratált micellák keletkeznek, amelyek szárításnál lényegesen deformálódnak. A leválasztás folyamata alatt a reagensek koncentrációja az idővel csökken. Ezért a szerkezetek egész sorozatának folytatólagos keletkezésére van lehetőség — legfinomabbtól a legdurvábbig. Ennek következtében a homályos szilikagélek különböző nagyságú pórusokat tartalmaznak — az egész finomtól a viszonylag nagyig. Ennek alapján várható, hogy azok a minták, amelyek kiskoncentrációjú oldatokból keletkeztek, egyenletesebb eloszlású és nagyobb térfogatú finom pórusokat fognak tartalmazni, mint a koncentráltabb oldatokból nyertek. A kísérleti anyag mindenben alátámasztja a mondottakat.

* A nagypórusú szerkezet keletkezésére gélek magas hőmérsékleten történő kezelése esetén *Veszjelovszkij* és *Szeljajev*[8] analóg magyarázatot adott.

Összefoglalás

1. Néhány eljárással különböző szerkezetű üvegszerű és homályos szilikagéleket állítottunk elő és szerkezetüket adszorpciós módszerekkel vizsgáltuk meg.

2. Az üvegszerű szilikagél esetében a túlsúlyban levő pórusok tényleges sugara 12 Å-nél kisebb (ultrapórusú minták) és 30—40 Å (nagypórusú minták) között változott, a felület nagysága pedig 350—600 m^2/g között. Legfinomabb szerkezetű az a gél, amely szinerézist nem szenvedett. Nagypórusú szerkezet keletkezik a nyers gél ammóniaoldattal történő kezelése útján.

3. A homályos szilikagélekre, amelyek szilikát és könnyen hidrolizáló sók kölcsönhatásánál keletkeznek, jellemző a legkülönbözőbb méretű pórus. A mikro- és makropórusok térfogata közötti arány függ a keletkezés körülményeitől, elsősorban a szilikát és a leválasztó oldatok koncentrációjától.

4. Megadtuk különböző szerkezetű szilikagélek technikai adszorbensekként történő alkalmazhatóságának kiértékelését.

5. A szerkezet kialakulásánál megfigyelt jelenségek, és az azt előidéző tényezők szerepeinek leírására új magyarázatot javasolunk.

A munkában résztvettek *G. Sz. Zserjehova*, *K. G. Krasziljnikov*, *T. Ja. Tjulikova* és *K. D. Scserbakova*.

Ez a munka részben a *Karpov*-ról elnevezett Fizikai-kémiai Intézet technikai katalizis laboratóriumában készült (szilikagélek előállítása, szabványos vizsgálata és alkalmazása), részben a *Lomonoszov*-ról elnevezett Moszkvai Állami Egyetem fizikai-kémiai és felületi jelenségek laboratóriumaiban és az *N. B. Zelinszkij* akadémikusról elnevezett Egyetemen (szerkezetek vizsgálata adszorpciós eljárásokkal). A mechanikai szilárdságot a *Voszkreszenszkij* kémiai kombinát laboratóriumaiban vizsgáltuk.

Fordította : *Mincsevné Ralcseva Mária*

A Magyar Tudományos Akadémia Ünnepi Hete

A mult év november 26-tól december 2-ig tartotta a Magyar Tudományos Akadémia 1950. évi rendes közgyűlésével kapcsolatban az Akadémiai Ünnepi Hetet. Az Ünnepi Hét régi hagyományos szokását az egy évvel ezelőtt újjászervezett Akadémia új tartalommal töltötte meg. A hat szakosztályban és a vegyészcsoportban tartott 108 előadás és az azokat követő élénk viták világosan tanusítják, hogy az Akadémia szakított elszigeteltségével, megtalálta kapcsolatát a tudományos, valamint a gyakorlati élettel, és a legjobb úton van, hogy elfoglalja az őt megillető vezetőhelyet országunk tudományos életében. Míg azelőtt ritkaság számba ment az olyan akadémiai szakülés, melyen 40—50-nél többen vettek részt, az 1950. évi nagygyűlés előadásainak legnagyobb részén 400—800 főnyi hallgatóság volt jelen, noha az egyes osztályok előadásai nagyrészt párhuzamosan folytak. Az Akadémiai Ünnepi Hét, ez alkalommal először, országos eseménnyé vált, melyen az elméleti és gyakorlati szakemberek széles köre vett részt, s kapcsolódott be hozzászólások alakjában a felvetett problémák megoldásába.

A 125 éves Akadémia a dolgozó nép és a Magyar Dolgozók Pártja segítségével feleleventette régi haladó hagyományait, melyek egy évszázad során feledésbe mentek, s újra a haladó tudományok művelését, a nép felemelkedéséért és szabadságáért való tevékeny küzdelmet tűzte ki céljául. Világosan felismerte, hogy e célkitűzést csak úgy tudja megvalósítani, ha az akadémikusok a legszorosabban együttműködnek az Akadémián kívüli tudósokkal, valamint egyéb szakemberekkel, és ha az alapvető tudományos problémák mellett kellő helyet kap a gyakorlati élet által felvetett konkrét feladatok tudományos alapjainak kutatása is.

Az Akadémia megújhodása az Ünnepi Hét előadásainak tárgyi és személyi összeállításában egyaránt megmutatkozott. Az előadások egy része az egyes tudományágak elméleti kérdéseit világította meg az előadók saját kutatásaival kapcsolatban, más része viszont az ipar, a mezőgazdaság, a közegészségügy és a kulturális élet aktuális problémáinak tudományos vonatkozásait tárta fel, különös tekintettel az ötéves népgazdasági terv feladataira. Az előadók között az akadémikusok mellett bőven szerepeltek akadémián kívüli tudósok és gyakorlati szakemberek is.

Az Akadémia 125. évének Ünnepi Hete biztató jeleit mutatta annak, hogy valóban rálépett arra az útra, mely az elmélet és gyakorlat egységéhez vezet, s ezzel a szocializmus hazánkban való építésének nélkülözhetetlen szervévé vált.

Az Akadémiai Ünnepi Héten a vegyészcsoport 24 kisebb-nagyobb előadással, illetve referátummal vett részt, melyek mindegyikét számos hozzászólás és élénk vita kísérte. A vegyészcsoport egy-egy ülésén résztvevők száma 400—1000 volt. Az első két ülésen öt nagyobb előadás keretében foglalták össze akadémikusok tudományos kutatásaik egy-egy ágának eredményeit, a többi négy ülésen a hazai vegyi és mezőgazdasági ipar nyersanyagkérdéseinek tudományos vonatkozásai kerültek megvitatásra.

Az Akadémiai Ünnepi Hét előadás- és vitaanyaga teljes egészében meg fog jelenni, ezért ehelyütt csak röviden ismertetjük a vegyészcsoport ülésein elhangzott előadásokat.

1950. november 27. délelőtti ülés:

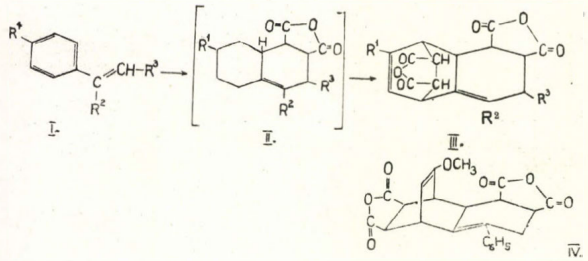
Schulek Elemér r. tag: *A cián halogénvegyületeinek elektroméria és ennek analitikai jelentősége.*

A fluornak ciánnal képzett vegyületeiről szóló ismereteink hiányosak. A klór, a bróm és a jód cianvegyületei és előállításuk feltételei viszont jól ismertek. A szerkezetükre vonatkozó ismereteink is jól megalapozottak. A Raman-spektrumaikon észlelt rendellenességeket a halogének és a ciáncsoport között feltételezett kettős kötésekkel törekedtek megmagyarázni. Kémiai sajátságaik között feltűnő és magyarázatra szoruló a jodid-ionnal szemben mutatkozó oxidációs készségük, mely a szabad halogének oxidációs sorrendjének fordítottja. Ugyanezt a sorrendet mutatja a fizikai-kémiai mérésekből számított állandók (entropiák, parachorok) értéke is. E sorrend szerint a jódcián és brómcián a jodid-iont savanyú közegben időben követhető sebességgel oxidálja, míg a klórcián jodidot oxidáló képessége rövid időn belül megszűnik. E tény magyarázatára előadó feltételezi, hogy a klórciánnak elektromér formái léteznek, melyeknek stabilitása a hőmérséklet és a pH függvénye. A brómcián és jódcián elektromér módosulatai vizes oldatban nem voltak kimutathatók, bár létezésük nem vizes oldatokban való viselkedésük alapján elfogadott. Az említett elektromér jelenségek analitikai problémák megoldását tették lehetővé. Ilyen feladat a jodidok, bromidok, cianidok kvantitatív mérése jodometriásan. Lehetővé vált a hipobromitek mérése hipokloritek mellett, ami a bromidból hipoklorit hatására történő hipobromit-képződés mechanizmusát világította meg. A vizsgálatok során szükségessé vált a halogének ciánnal, de a halogének egymással képzett vegyületei elektromér viselkedésének értelmezése is, mely az említett vegyületek molekulaszerkezetének dinamikus felfogásán nyugszik. Az elmélet kielégítően magyarázza e vegyületek polarizálhatóságát, illetve polarizáltságát, ami viszont az elektroméria folyományának tekinthető.

Bruckner Győző r. tag: *Tanulmányok a dienszintézis köréből.*

Az 1,1-difenil-etilén (Ia)- és ugyanígy más 1,1-diaril-etilén is — maleinsavanhidriddel biszadduktumot képez. E reakció jellege és a biszadduktumok szerkezete mindeddig vitás volt. Beható vizsgálatok azt mutatták, hogy az 1-fenil-1-p-anizil-etilén (Ic) maleinsavanhidriddel az Ic→IIc→IIIc

kettős dienszintézis értelmében reagál, továbbá, hogy a biszadduktum a IV egyszerűsített perspektivikus ábrának megfelelő téralkattal (hozzáértve ennek enantiosztereomerjét is) rendelkezik.



I. II. III. IV.

a $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$

b $R^1 = CH_3O$; $R^2 = H$; $R^3 = CH_3$

c $R^1 = CH_3O$; $R^2 = C_6H_5$; $R^3 = H$

Ezek az eredmények megerősítik az anetol (Ib) dienszintetikus átalakításával (Ib→ IIb→ IIIb) kapcsolatos ama megállapításokat, hogy mononukleáris aromás rendszerek aromás jellege dienszintézissel esetenként véglegesen felfüggeszthető.

Bognár Rezső lev. tag : *Nitrogéntartalmú szénhidrátszármazékokról.*

A nitrogéntartalmú szénhidrát-származékok kémiai felépítésükön, szerkezetükön alapuló csoportosításának ismertetése után rövid általános jellemzését adja az egyes csoportoknak, valamint vegyi és biokémiai jelentőségüknek. Néhány fontosabb természetben előforduló N-tartalmú szénhidrátszármazék közelebbi ismertetése után részletesebben foglalkozik a N-tartalmú szénhidrát-származékok egyik legfontosabb és legnagyobb csoportjával, az ú. n. »nitrogén-glükozid«-okkal. Ezzel kapcsolatban vázolja :

1. A természetes N-glükozidok előállítását és sajátságait.

2. A szintetikus úton előállított N-glükozidokat és előállításuk különféle módszereit, szulfonamin glükozidra vonatkozó néhány kísérleti eredményt.

3. A N-glükozidok kémiai felépítését : szerkezeti problémáit, a strukturizomériai és sztereoizomériai lehetőségeket. Néhány példát ismertet a különböző izomérek előállítására és szétválására.

4. Kémiai átalakulásaikat és reakcióikat : az ú. n. »Amadori átrendeződést« és az ezzel kapcsolatban végzett kutatásokat, valamint a N-glükozidok különféle gyűrűzárási reakcióit ismerteti.

5. A N-glükozidok közé tartozó »nukleozidok« biogenezisének kérdését tárgyalja (elméletileg elképzelhető és feltételezhető nukleozid szintézisek, melyek a sejtekben levő egyszerű cukrok, a karbamid (és származékainak), valamint az ugyancsak rendelkezésre álló három szénatomos természetes vegyületek (piroszőlősav, glicerinaldehid stb.) egymással való reakcióin alapulnak).

Rámutat végül az izotopokkal végzett kutatásokra a pierin bioszintézisével kapcsolatban.

1950. november 27. délutáni ülés :

Buzágh Aladár r. tag : *Adhézió és a kolloidoldatok állandósága.*

Régóta feltették, hogy a szólok részecskéi között különféle erők — általánosságban vonzó- és taszítóerők — működnek, melyek a szólok stabilitását különböző mértékben befolyásolják. A korábbi megfigyelések alapján azonban sem elméletileg, sem tapasztalatilag nem lehetett eldönteni, hogy pl. a szólok koagulálásánál a taszítóerők eltűnnek-e, és helyettük bizonyos vonzóerők hatnak, vagy mindkét erő a stabilis szólokban is egyidejűleg — mindenesetre nem egyenlő mértékben — működik. A szólrészecskék közötti erőhatások vizsgálatára szolgáló megbízható módszer hiánya meghiusította e kérdés megoldását.

Haladást jelentett e téren az előadó által kidolgozott ú. n. tapadási szám- és szakadási szögmódszer mikroszkópikus részecskék falakon való tapadásának mérésére. Ez a módszer nemcsak egymással szemben levő felületek közötti erőhatások mérését teszi lehetővé, hanem általa különböző változók is meghatározhatók, melyek a folyékony közegben történő adhézióra is mérvadók. Megállapítható, hogy az adhézió az adszorpciós rétegek kölcsönhatásán alapul és nem tömeghatás. Ilyen módon ezek a vizsgálatok az adszorpciós rétegek szerkezetének kérdéséhez vezettek. Mindazok a behatások, melyek az adszorpciós rétegek szerkezetét befolyásolják, az adhézióra is mérvadók. Az adszorpciós rétegeknek két főtípusa különböztetendő meg : az ionokból álló elektromos kettősréteg és a diszperziós közeg molekuláiból álló lioszféra. Az erőhatások potenciálgörbéjének lefutása az adszorpciós rétegek két extrém esetében különböző karakterű ; mindkét típusra nézve közös azonban, hogy az adhézió nagyságát a részecskék távolságától függően a vonzóerő és a taszítóerő határozza meg. Az adhézió potenciálgörbéjének menete szoros kapcsolatban van az adszorpciós réteg diffuz jellegével. Az adhézió, az adszorpciós réteg diffuz jellege és a kolloidoldatok stabilitása között fennálló szoros kapcsolat alapján előadó a diszperz rendszerek új általános elméletét dolgozta ki, mely a diszperz rész és a diszperziós közeg közötti folytonosság elvén alapul.

Erdey-Grúz Tibor r. tag : *Elektródfolyamatok kinetikája.*

Összefoglalóan ismerteti az elektródfolyamatok kinetikájának alapelveit és az elektrolízis sebességét (vagyis az áramsűrűséget) meghatározó legfontosabb tényezőket. Az elektrolitikus hidrogénfejlődés kinetikájával kapcsolatban rámutat arra, hogy a túlfeszültség a gátló tényezők mértéke. Oszcillográfikus kísérletekből, valamint az áramsűrűség és a túlfeszültség közötti összefüggés vizsgálatából megállapítható, hogy a nagy hidrogéntúlfeszültségű fémeken a hidrogénionok semlegesítése a sebességmeghatározó folyamat. A kis túlfeszültségű fémeken egymással párhuzamosan kétféleképpen megy végbe a hidrogénfejlődés az elektród különböző helyein, s a semlegesítés sebessége

mellett a viszonyoktól függően a hidrogénatomok molekulává való egyesülése, ill. a hidrogén felületi diffuziója is befolyásolja az elektródfolyamatot. Szerepet játszik e téren a katódfelület egyes helyeinek eltérő aktivitása. Rámutat a lúgos oldatból való hidrogénfejlődésnek a savanyú oldatokétól eltérő mechanizmusára.

A katódon való fémleválás kinetikájával kapcsolatban ismerteti az idegen elektródokon való fémleválást megelőző túltelítési jelenségeket. Vázolja a saját elektródon való katódos fémleválásra vonatkozó vizsgálatait, melyek lehetővé teszik, hogy az áramsűrűség és túlfeszültség közötti összefüggés alakjából következtetni lehessen a sebességmeghatározó folyamatra, ami az ionsemlegesítésen kívül lehet a két-, ill. háromdimenziós gócképződés, vagy a felületi vezetés.

Tárgyalja a túlfeszültségnek, valamint a hidratációs, ill. komplexképződési energiának befolyását a katódon leváló fém textúrájára, továbbá a katódfelületen való adszorpció szerepét. Végül ismerteti a komplex anionokból és kationokból való fémleválás mechanizmusát.

1950. november 28. délelőtti ülés:

Osztrovszki György lev. tag: *A magyar vegyipar nyersanyag-kérdései.*

A magyar vegyipar helyzete az ötéves terv kezdetén magánviseli a külföldi — főleg német vegyipartól való függőség, továbbá a kapitalista anarchikus fejlődés jellegét. Egymással össze nem függő, nyersanyagbázistól elszakadt létesítéseinél korszerűtlen technológiát alkalmaztak, saját tudósaink kutatásai helyett idegen-imádatból legtöbbször kész eljárásokat vásároltak, és döntő mértékben a kapitalista profitérdekek miatt konjunktúraiparok fejlődtek, sok túlméretezett kis- vagy középüzemben. Ugyancsak a kapitalista jelleg mutatkozott a vegyipar telepítésénél is.

Az ötéves terv célkitűzése az, hogy a hazai nyersanyagviszonyok figyelembevételével a népgazdaság többi ágának, főleg a nehéziparnak fejlődését alátámasztó, kellő mértékben alapanyagokat termelő, összefüggő vegyipar kifejlődését biztosítsa. Ugyancsak a népgazdaság harmonikus fejlődését kell biztosítani a vegyipar helyes telepítési politikájával, ahol a nyersanyagbázis és a felhasználási terület egyaránt számításba kerül.

A vegyipar fontos nyersanyaga a szén, tőzeg, nyersolaj, földgáz. Ezzel kapcsolatban fontos a kohókoksz és ipari kokszgyártás, a kátránykinyerés és feldolgozás mellett a lepárlási melléktermékek feldolgozása, kenőolajgyártás, az üzemanyaggyártás, a műanyag-alapanyagok gyártása földgázból, az aromatizálás, a műbenzin és szénhidrogénezés.

Hazai deficit-anyagok pótlása vegyipari vonalon különösen a könnyűfémgyártás és műanyaggyártás terén igen fontos megoldandó probléma, csakúgy, mint a levegőfeldolgozás széleskörű kifejlesztése (hegesztő oxigén, hegesztő argon, kriptongyártás).

Fejleszteni kell az érc- és ásványbányászatot (bauxit, dolomit, barit, gipsz stb), kénsav- és műtrágyagyártást gipszbázison, állati és növényi mezőgazdasági nyersanyagok feldolgozását és mezőgazdasági, valamint ipari hulladékok vegyipari hasznosítását.

Schlattner Jenő: *A szén, mint a vegyi ipar alapanyaga.*

A szénfeldolgozás fejlettségével együtt jár a szerves vegyipar fejlettsége. Ezért fejleszteni kell barnaszeneink és kőszeneink feldolgozását az első ötéves Népgazdasági Tervünkben. A magyar barnaszén is igen jelentős a vegyi ipar szempontjából, ami akkor tűnik ki, ha a szénpetrográfiai és szénkémiai vizsgálatok tükrében nézzük ezt a sokoldalú nyersanyagot. Jelentősége nagy már akkor is, ha vegyi ipari továbbfeldolgozás céljaira alkalmas anyagait (krezol, fenol, xilenol, piridin etilén, kén stb.) tekintjük. Jelentősége egyre nőni fog a szintézisgáz és hidrogénezés vonalán, de nőni fog a kohászati célokra alkalmas barnaszénkoksz gyártásának bevezetésével is.

Ismerteti a szén eredetét és annak befolyását a szén jellegére, a szénülés hatását a szén elegyrészeire, valamint azon tényezőket, melyek végeredményben meghatározzák a szénfeldolgozás módját. Vázolja a szénfeldolgozás feltételeit és igényeit, a szénelőkészítés fejlődését, továbbá a magyar barnaszén feldolgozására alkalmas eljárásokat és azok termékeit (extrahálás, szénlepárlás és termékei, kén- és kénsavgyártás nagy kéntartalmú szeneinkből, szintézisgáz-gyártás, oxigáz, szén, kátrány és kátránytermékek hidrogénezése).

A sokoldalú és különleges magyar barnaszenek feldolgozása a magyar szakemberek önálló feladata, melynek elvégzésében bátran támaszkodhatnak a Szovjetunió segítségére, a népi demokratikus államok baráti támogatására, melyek érdeklődéssel tekintenek sokszor újszerű munkánk felé.

Varga József r. tag: *A szén, mint szénhidrogének alapanyaga.*

»Műbenzin«, valamint mesterséges fűtőolaj és kenőanyagok előállítására egyetlen nyersanyagunk a szén. Ennek a századnak a tudománya oldotta meg, hogy lehet szénből nemcsak ezeket a közlekedés és gépipar szempontjából fontos alapanyagokat előállítani, hanem aldehideket, ketonokat, alkoholokat és zsírsavakat is. Nagyipari termelésre rövid egymásután két eljárás mutatkozott alkalmasnak, a Bergius-féle nagynyomású hidrogénezés és a Fischer—Tropsch-féle szintézis. Még a műbenzin, fűtő- és kenőolajgyártás szempontjából sem helyes a két eljárást mint versenytársat megítélni, mert a vegyi ipar igényei szempontjából inkább kiegészítik egymást, semhogy versenytársaknak lennének tekinthetők. Több a rokonvonás közöttük, mint a különbség.

Mindkettőjükre közösen jellemző, hogy folyékony termék keletkeztetése végett a szénből gázt kell készíteniök, egyiknek tiszta hidrogént, a másiknak szénmonoxiddal higított hidrogént. Mind a két gáznak vízgáz, kokszkemence-gáz vagy földgáz az alapanyaga.

Mindkét eljárás katalitikus eljárás és korszerűen mind a kettőt nyomás alatt hajtják végre, egyiket 300 vagy 700 atm., a másikat 10—30 atm.

nyomáson. Mindkét eljárás munkamenetét úgy lehet szabályozni, hogy túlnyomórészt egységes jellegű termék, túlnyomórészt benzin, vagy nagyobb hőmérsékletnél forró olajok keletkezzenek belőle. Mindkét eljárásnál a folyékony szénhidrogének termelése mellett C_1, C_3 és C_4-es gázhalmazállapotú szénhidrogének is keletkeznek. A szilárd paraffinoktól eltekintve, a Fischer—Tropsch-szintézis valamennyi szénhidrogén terméke nagymennyiségű telítetlen vegyületet, főleg monoolefint is tartalmaz, míg a Bergius-féle eljárás szénhidrogénjei telítettek.

A két eljárás között leglényegesebb különbség a katalizátorok kénérzékenysége és a termelt oxigénvegyületek minőségi és mennyiségi összetételében van. A nagynyomású szénhidrogénezés oxigén-vegyület termékei csaknem 100%-osan fenolosok, a Fischer—Tropsch-szintézis termékei fenolokat nyomokban sem tartalmaznak.

A két eljárást összehasonlítja tőkeköltség és termelési költség szempontjából és vázolja a továbbfejlődés irányait. A nagynyomású hidrogénezés folyékony termékei nagy mértékben függenek a szén, vagy kátrány-nyersanyag minőségétől, a »szintézis-gáz« termékei függetlenek a szénminőségtől. A magyar népgazdaság szempontjából mindkét eljárás megvalósítására tanácsos felkészülni. Rámutat ezzel kapcsolatban a kutatás feladataira.

Gloetzer József: *Szintézisgázok, mint a vegyipar alapanyagai.*

Az olajszintézis alapreakciói:

$$2H_2 + CO \rightarrow (CH_2) — H_2O \text{ és}$$

$$H_2 + 2\,CO \rightarrow (CH_2) + CO_2,$$

a szintézisgáz lényeges alkatrészei tehát a hidrogén és a szénoxid. E gázokat nagyrészt szénből, kokszból és földgázból termelik. A szén lepárlásánál keletkező gáz hidrogénen és szénoxidon kívül tekintélyes mennyiségben tartalmaz más, a szintézisnél nem kívánatos gázokat, amelyeket a szintézisre való felhasználás előtt el kell távolítani.

A szén és koksz teljes elgázosításának főtermékei a szénoxid és hidrogén. Az elgázosítás közege levegő, oxigén, vízgőz, széndioxid, vagy ezek keveréke lehet.

A levegővel, illetve levegővel és vízgőzzel történő elgázosítás terméke, a normális generátorgáz, sok nitrogént és szénsavat tartalmaz, szintézis céljaira nem használatos.

Kevés nitrogéntartalmú gázt a vízgőzzel vagy oxigénnel való elgázosítás szolgáltat. A vízgőz nyersanyaga főleg koksz, barnaszén vízgáztermelésére a Pintsch—Hillebrand-eljárás alkalmas.

Kokszból,oxigénnel dúsított levegővel ammóniaszintézisre közvetlenül alkalmas szintézisgáz termelhető. Tiszta oxigénnel működik a Winkler- és Koppers-eljárás, szilárd salakkal a Thyssen—Gálocsy—Launa-módszer s más eljárások folyékony salakkal. Az előbbiekben az alacsonyabb hőmérséklet következtében sok a szénsav, utóbbiaknál kevesebb szénsav mellett nagyobb a szénoxid aránylagos mennyisége.

A metán s több szénatomot tartalmazó szénhidrogének pirogén bontás útján hidrogént, vízgőz vagy szénsavval való cserebomlás útján szénoxid és hidrogén és szénsavból álló gázkeveréket szolgáltatnak.

Jónás Géza: *Kén előállítása szeneinkből.*

Szeneink elgázosításánál a gázba kerülő kénhidrogén mennyisége m^3-ként 8—30 g között van, de némely esetben elérheti a 100—120 g-t is. Ennek megfelelően országos viszonylatban napi 50—60 tonnára becsülhető kénmennyiség távozik a gázokkal. Ennek a gázból való eltávolítása két ok folytán szükséges: Egyik a gázok felhasználásának ama lehetősége, mely vagy kizárja a kéntartalmat, vagy pedig előnyösnek tartja a gáz kénmentességét, másik pedig a jelentős kénmennyiségnek elemi vagy valamilyen kénvegyület formájában való kitermelése, ami népgazdaságunk szempontjából fontos tényező. Hazánk nyersanyagkincsében ugyanis kén nincs, s így vegyiparunk e nélkülözhetetlenül fontos alapanyagában külföldi behozatalra szorul. Hazai szeneinkben ilymódon előforduló kén kinyerésének, ill. ipari hasznosításának megoldása tehát elsőrendűen szükséges feladat.

A gázok kénhidrogéntartalmának eltávolítására szolgáló, ú. n. gázkéntelenítő eljárások az előbb felsorolt kettős cél elérése érdekében fejlődésen mentek keresztül. Eleinte egyszerűbb eljárások szolgáltak a gáznak csupán a kéntől való megtisztítására, és a fejlődés folyamán az újabb eljárások tették lehetővé a gáz kénhidrogéntartalmának elválasztását és nagy koncentrációban való visszanyerését, ill. akár elemi, akár egyéb kénvegyületek formájában való hasznosítását. Az eljárások e fejlődése közvetlenül összefüggésben volt az alkalmazott kéntelenítő anyag minőségével, annak reverzibilitásával, az ezzel járó anyagmozgatással és az alkalmazott berendezések térfogatával. Az utóbbi szintén döntő befolyást gyakorolt az eljárások fejlődésére, amennyiben többmillió köbméter gázmennyiség feldolgozása válik ilymódon szükségessé. Ez alapon alakultak ki a nagy anyagmozgatással járó, szilárd kéntelenítő anyaggal történő kéntelenítések, majd ezt követően az álló, szilárd anyaggal, de már a regenerálásnál folyadékmozgatással kombinált eljárások, míg a jelenlegi állapotnak megfelelően végső fokon kizárólag a folyadékkal való abszorpció és deszorpció útján megoldott kénhidrogén-elválasztó eljárások.

Az ipari gázokból való kénhidrogén-elválasztás mellett egyidejűleg kerültek alkalmazásra a gáztisztító anyagok regenerálásánál az elemi ként kinyerő vagy az elválasztott kénhidrogént elemi kénné vagy kénsavvá feldolgozó eljárások.

1950. november 28. délutáni előadás:

Freund Mihály lev. tag: *Ásványolaj és földgáz, mint a vegyipar nyersanyaga.*

Az ásványolajipar fejlődése legjobb példa a termelési és fogyasztási tényezők kölcsönös hatására. Ha ezt a történelmi fejlődést követjük, akkor világosan látjuk, hogy hol állunk ma ez iparág nyersanyagkérdéseivel kapcsolatosan és mi a teendő nálunk is. Számos probléma vár megoldásra. Ilyen a nagyoktánszámú benzinek előállítása, vagy leg-

alábbis a benzinek oktánszámának emelése racionális módon. A kenőolajokkal kapcsolatosan is sok probléma merül fel az ásványolaj-nyersanyag okszerű kihasználására vonatkozóan. E téren nagyon elmaradtunk, és új eljárások bevezetése, mint amilyen az oldószeres finomítás és az oldószeres paraffinmentesítés, nagyon is időszerű. Kenőolaj-adalékanyagok is szükségesek a magábanvéve jó magyar nyersanyag feljavítására, amelyeknek gyártása nehéz feladat.

A hőbontási hulladékgázokban foglalt olefinek a petrokémiai ipar fontos nyersanyagát képezik, és ennek a lehetőségnek a kiaknázása okvetlenül szükséges. De ennek kiegészítéséül a földgáz felhasználása vegyipari nyersanyagul akár hőbontási-dehidrogénezési eljárásokkal, akár más módszerekkel szintén alkalmas arra, hogy a vegyi ipar ez új ágát nálunk is kifejlessze. Ezen a téren érdekes új út az acetilén, szintézisgáz, formalin és egyéb vegyipari alapanyagok gyártása földgázból.

Az ásványolaj feldolgozásánál kiadódó hulladékanyagok célszerű kihasználásával is érdemes foglalkozni. A felsorolt szempontok, ill. eljárások sok további kérdést vetnek fel, amelyekkel foglalkozni kell vegyi ipari nyersanyagainkkal kapcsolatos problémák szempontjából.

Aixinger István: *Hazai ásványolaj, mint motorkenőolaj bázis.*

A kenőolajgyártás nyersanyagául szolgáló hazai kőolaj-előfordulások néhány mennyiségileg nem jelentős kúttól eltekintve, üzemanyagban, azaz benzin, petróleum és gázolaj frakciókban gazdagok, úgy, hogy kenőolaj frakcióik szűkek. Hazai nyersanyagunk ez adottsága következtében a technológia legmodernebb eszközeit kell felhasználni, hogy a kenés szempontjából értékes részek a kristályos paraffin és aszfalt mellől teljes mennyiségben kitermelhetők legyenek.

A mennyiségi kérdés azonban szoros összefüggésben van a minőséggel. A felszabadulás utáni években a hazai motorolaj minőségében erős leromlás volt észlelhető, amit azonban most már kiküszöböltünk. A szelektív oldószerekkel való finomítás nagyipari bevezetésével előállított motorolajok az eddigi tapasztalatok szerint 3000—3500 km-kénti olajcsere mellett is teljes üzembiztonságot nyujtanak.

Az olajcsere idejének meghosszabbodása azt jelenti, hogy a közlekedés lényegesen kisebb mennyiségű motorolajjal ellátható, mint akkor, amikor hazai olajaink oxidációs állósága gyenge volt.

A minőségjavítás további lépése adalékanyagok felhasználásával történik és ilymódon sikerült pl. 1 : 21 kompressziójú Diesel-motor kenését is tökéletesen megoldani, mely gép magas teljesítménye miatt eddig minden korábbi olaj 2 × 100 órás üzemidő után a dugattyúgyűrűknél besült. Adalékanyaggal kezelt olajok fékpadon 100%-os terhelés mellett és terepprobákon is a legjobb eredményt adták.

A nyersolaj-bázison folyó motorolajgyártás mellett komoly kísérletek folynak krakkolt szénhidrogének polimerizálásával való kenőolajgyártásra. Az így előállított kenőolajok nagyszerű dermedésponttal rendelkeznek és ezáltal oly helyeken felhasználhatók, ahová eddig a paraffindús nyersolajból kigyártott kenőolajok nem voltak megfelelők. Polimerizálással motorolaj is készül, azonban ezek a kísérletek még nincsenek teljesen lezárva.

Szigeth László: *A szén- és ásványolajipar melléktermékei, mint vegyipari nyersanyagok.*

A hőbontás és hidrogénezés kémiai eljárások, melyek az országban rendelkezésre álló nyersanyag megfelelő átalakításával, a népgazdaság részére szükséges termékek előállítására alkalmasak. Mindkét eljárásnál a hidrogénben szegényebb nyersanyagból kiindulva, hidrogénben dúsabb végtermékek keletkeznek, azonban míg a hidrogénezésnél ez idegen hidrogénnek a nagy szénszámú molekulákba való beépítése útján történik, addig a krakkolásnál a hidrogéndúsabb molekulák előállítása a másik oldalon hidrogénszegény koksz, ill. hidrogéndús gázveszteség előállítását is jelenti.

A hidrogénezés, mely Magyarországon már félüzemi kísérlet formájában meg volt oldva, két, esetleg három fázisban működik kifogástalanul, mert mindegyik fázisban a legjobban megfelelő üzemviszonyokat lehet fenntartani. A hidrogénezés termékei az igen jó minőségben nyerhető fehérárun kívül megfelelő szelektív katalizátorok alkalmazása esetén igen jó kenőolaj.

Úgy a hőbontás, mint a hidrogénezés, a magyar népgazdaság szempontjából nagyjelentőségű eljárások, melyek, ha pillanatnyilag a meglevő nyersolajkincs kielégítő volta miatt nincsenek is előtérben, de a szükséglet mennyiségi és minőségi változása folytán alkalmazására esetleg igen gyorsan sor kerülhet. Szükséges ezért különösen a kátrány-, illetőleg barnaszénhidrogénezés kérdésének laboratóriumi vizsgálata, különös tekintettel a folyadék és gázfázis katalizátorainak kikísérletezésére.

Vándor József: *A műanyag-gyártás hazai alapanyagai.*

Műanyag-gyártás olyan iparág, mely nálunk azelőtt gyakorlatilag nem létezett, kivéve a fenoplasztok és aminoplaszt gyártását. A felszabadulás előtt remény sem volt arra, hogy a műanyagipar fejlődésnek indulhasson, mivel általános álláspont szerint mi nem rendelkezhetünk megfelelő nyersanyagokkal. Valójában azonban Magyarország nemcsak saját szükségletének kielégítésére, de műanyag-export céljaira is elegendő nyersanyaggal rendelkezik. Ennek értelmében az első és a következő ötéves tervekben hatalmas termelési programm valósítható meg.

Nyersanyag-helyzetünk megállapítása céljából ismerteti, hogy melyek azok a műanyagok, melyek gyártásáról elsősorban kell gondoskodnunk, hogy ezáltal részben kipótoljuk elmaradottságunkat, részben pedig szükségletünket kielégítsük. Elhibázott lenne azonban nem foglalkozni ama speciális lehetőségekkel, melyeket a mi nyersanyagaink nyujtanak, tehát ha nem foglalkoznánk saját nyers-

anyagainkból, azok komplex feldolgozásából adódó lehetőségekkel, melyek újszerű műanyagok előállítását teszik lehetővé. Ez azonban pillanatnyilag másodrendű kérdés, mivel igen sok mulasztást kell kipótolnunk.

A következőkben ama műanyagokkal foglalkozik, melyek gyártásának megvalósítása a legsürgősebb és ezekből kiindulva megmutatja, mely nyersanyagbázisainkból kell kiindulni. A nyersanyagbázisokat és az ezekből a végtermékekhez vezető utat nemzetgazdasági analízis alapján bírálja el. Különös súlyt helyez nyersanyagaink komplex feldolgozására és így azok racionálisabb kihasználására. Ez mindenkor az olcsóbb termelést teszi lehetővé.

Csürös Zoltán r. tag : *A műanyag, mint a feldolgozóiparok nyersanyaga.*

A feldolgozás módszerei között sok új lehetőség van, egyrészt a hőbírást, mechanikai tulajdonságokat javító váz-anyagok felhasználásával főleg a különböző szálas anyagokkal kapcsolatban. Itt lényeges újítás a fröccs sajtolás, az extrudálás, a kisnyomású gyanták és sajtoló technika alkalmazása és főleg az egészen új kontakt vagy zéró nyomású gyanták alkalmazása. Ez utóbbi terület különleges kiindulási anyagokat kíván. A különböző kiindulási anyagok keveréke folyadék, ami üvegszövedékek váz-anyagkénti felhasználásával nagyobb és több méter hosszúságú tárgyak elkészítését is lehetővé teszi, ami hazai viszonyok között is sokat ígérő és erősen fejlesztendő terület. Egy további feldolgozási terület réteges anyagok készítése műanyagokkal, köztük a réteges papiros, textilia, illetőleg fa, amiknek igen sokirányú és jelentős alkalmazási területük van, és amire hazai viszonyaink között is különös tekintettel kell lennünk. A műanyagok egy további felhasználási területe a textilipari appretura, amiben egyre több műanyag szerepel a gyűrhetetlen, vízlepergető, vízhatlanító, nedves szakítást növelő, mérettartó és más kikészítési módszerekben. A műanyagokkal kapcsolatos további fontos terület az elsődlegesen előállított műanyagok további átalakítása ú. n. másodlagos (szekunder) termékekké. Ezek között számtalan lehetőség van utólagos vegyi átalakításokra, mint pl. a polivinil-észter hidrogénezése polivinil-alkohollá, ezek átalakítása aldehidekkel vagy ketonokkal acetál-típusú vegyületekké. Ilyen lehetőség a természetes és mesterséges kaucsukok utólagos átalakítása klórozással klór-kaucsukká, sósavval hidroklór-kaucsukká, illetőleg az átalakítás különböző ciklizált kaucsukokká és termoprénekké.

Müller Sándor lev. tag : *Lágyítószerek, mint a műanyaggyártás alapanyagai.*

Ismerteti a lágyítás fizikai és kémiai alapjait, az ú. n. külső és belső lágyítást, továbbá a lágyítás mértékének vizsgálatát *Zsurkov* módszerével.

Részletesebben kitér a polivinil és poliakril vegyületeknél szokásos lágyítókra (ftalsavészterek, foszforsavészterek, polivinil vegyület alkil-komponensének variálása). Vázolja a gyártási szempontokat.

1950. november 29. délelőtti ülés :

Tettamanti Károly : *Mezőgazdasági termékek, mint a vegyipar nyersanyagai.*

Meglevő mezőgazdasági vegyiparunk hibája az elavult gépi berendezés és az elavult receptúrán alapuló gyártási technológia. Ennél az iparágnál (söripar, szesz-, keményítő-, cukoripar) legsürgősebb tennivaló a gyártási technológiák tudományos megalapozása, továbbá az alkalmazott egyes alapműveletek (extrahálás, desztillálás, szárítás stb.) alaposabb elsajátítása. A folyamatos eljárások kidolgozása és ipari megvalósítása különösen fontos volna (folyamatos erjesztés).

A mezőgazdasági, gyári és termőföldi hulladékokra kell jórészt felépítenünk természetes gyógyszeriparunkat, továbbá azokat az iparágakat, melyek nem közvetlenül fogyasztási cikkeket szolgáltatnak, hanem vegyiparunk más ágai részére adnak nyersanyagot (oldószereket stb.).

A hulladékanyagok feldolgozása főképpen erjedési vonalon történik. Ezért nagyobb gondot kell fordítanunk oktatási és kutatási vonalon is az ipari bakteriológiára.

Mezőgazdasági vegyészeinknek együtt kell működniök mezőgazdaságunk szocializált szektorával, dolgozó agrobiológusainkkal és növénynemesítőinkkel, hogy a mezőgazdaságunkban végbemenő forradalmi átalakulás ne érje készületlenül vegyiparunkat, másrészt vegyészeinknek kell megmondani, hogy milyen ipari növényeket termeljen a mezőgazdaság.

Gyógyszeriparunk főleg a szterin-vegyületek előállítását tűzheti ki feladatul, melyek nagyobb része szintén növényi és állati hulladékokból állítható elő.

Szélesítsük ki kutatásainkat az erjedési iparok felé, gondoskodjunk jól képzett ipari bakteriológus, mikrológus gárdáról. Teremtsük meg széles alapokon a magyar finomerjedési ipar alapjait.

Igyekezzünk kapcsolatokat teremteni a vegyipari gépgyártási technológia felé és vegyészeink is mélyüljenek el jobban egyes alapműveletek alapos elméleti ismeretében.

Oplatka György : *Cukorgyári melléktermékek, mint a vegyipar nyersanyagai.*

A cukorgyári melléktermékek közül legjelentősebb a melasz ; ezenkívül idetartozik a nyers és szárított kilúgozott szelet, végül a mészizap. Ez utóbbi kettő jelentősége kisebb. A kilúgozott szelet takarmányozási célokat szolgál, de sikerült felhasználni a pektingyártásnál alapanyagként is. A pektint jó eredménnyel használjuk a textil- és papíriparban. A mészizap talajjavítási célokat szolgál.

A melasz ezideig — a mezőgazdaságban takarmányozásra szolgáló jelentéktelen mennyiségektől eltekintve — a szesz-, élesztő- és hamuzsírgyártás alapanyagaként szerepelt. Ioncserélő műgyanták használatán alapuló új eljárások a melasznak új jelentőséget adtak és felhasználására új lehetőségek nyíltak. Az ioncserélő műgyanták alkalmazásával lehetőség van arra, hogy a melasz egyes alkotóanyagait kívánság vagy gazdasági szempontok

szerint izolálják. Így kivonható a melaszban levő cukor jelentékeny része, a fennmaradó rész pedig édesszörpként használható, amelyből a melasz kellemetlen szaga és íze teljesen hiányzik. Kinyerhetők azonkívül különféle nemcukor anyagok, így a hamuzsír és organikus alkotóanyagok, mint a betain, glutaminsav, ezenkívül különféle organikus savak.

Az új eljárásnak, amely a melaszt alkotóanyagaira a bontja, jelentős gazdasági kihatása van. A kinyert cukormennyiség 10%-os többletet jelent. Ez értékelhető vagy mint többlettermelés, vagy pedig felhasználható arra, hogy a feldolgozandó répa mennyiségét megfelelően csökkentse. Az édesszörp felhasználható az édesiparban, a konzerviparban, de közvetlenül emberi élvezetre is alkalmas, pl. mint műméz. A hamuzsír alapanyaga a szappan, üveg-, festő- és különféle kémiai iparoknak. Jelentősége a külkereskedelemben sem hanyagolható el. A glutaminsav a konzerviparban izkomplettáló anyagként szerepel, azonkívül felhasználható éppen úgy, mint a betain a gyógyszer- és műanyagiparban alapanyagként. Végül alkalmasak takarmányélesztő gyártására is.

Krausz József: *Erjedéses ipar útján előállítható vegyipari nyersanyagok.*

Legfontosabb erjedéses ipar a szeszipar, melynek termékei (etilalkohol, kozmaolaj) a vegyiparnak fontos nyersanyagai és belőlük, illetőleg hozzájárulásukkal a vegyicikkek tekintélyes sora állítható elő. Melaszmoslék feldolgozása új, az országban még be nem vezetett iparhoz vezet (cián-sók).

Nagyipari méreteket ölt a butanol és aceton erjedéses előállítása, nem kevésbbé a tejsavé, kisebb mértékben egyéb savaké.

Az étkezési ecetipar alapját képezheti az ecetsav és ecetsavas sók, valamint ecetsavas termékek gyártásának.

Nagyjelentőségű az erjedéses gliceringyártás, valamint a butilenglikol gyártása.

Széles perspektívát nyujt a cellulóze, illetőleg a cellulózetartalmú nyersanyagok erjedéses úton való lebontása.

A sör- és boripar is erjedéses ipar, termékeik azonban nem szolgálnak a vegyipar részére nyersanyagul, mellék-, illetőleg hulladékanyagaik azonban már igen (sörélesztő, seprő, törköly).

Magyar viszonylatban hármas feladat áll az erjedéses ipar előtt: Kiépíteni a meglevő iparágakat, megteremteni a hiányzókat; részben új és olcsó nyersanyagbázist teremteni, elsősorban a mezőgazdasági hulladékanyagok felhasználásával; új iparágakhoz, valamint a mezőgazdasági hulladékanyagok gazdaságos feltárásához szükséges ismereteket megszerezni, elsősorban a Kutató Intézet munkája nyomán.

Lőrincz Ferenc: *Állati hulladékanyagok, mint ipari nyersanyagok.*

A hulladékanyagok fogalmát célszerűen bele kell építeni az állati eredetű ipari *melléktermékek* fogalmi körébe, mert kevésbbé a hulladék-anyagok, mint az állatokat (vágóállatok, hal), illetve ezek termékeit (tej, bél, gyapjú, toll stb.) feldolgozó ipari (vágóhídi, tejipari stb.) melléktermékek jelentenek változatos és értékes ipari nyersanyag tömeget. Egyébként is a nemzetgazdaság érdekét az szolgálja, hogy a ma hulladékát fejlődésünk során, holnap minél hiánytalanabbul melléktermékként kezelve, ezekből minél nagyobb értékeket tudjunk kitermelni.

Az állati eredetű hulladék-anyagok (elhullott, vagy állategészségügyi okokból kiirtott állatok stb.) mellett nagyobb figyelmet kell fordítani azokra az anyagokra, melyek a feldolgozóipar melléktermékei és mint ilyenek, jól koncentráltan hozzáférhetők, komoly értéket képviselnek és mégis vagy hiányosan, vagy értéküknek nem megfelelőleg értékesülnek. Ilyen a vágóhídi csont, szaru, a faggyú stb. mellett a *vágóhídi vér* (ideértve a baromfi-feldolgozó telepek jelentős vérmennyiségeit is), a halgazdaságok (főként a balatoni halászat) által kitermelt ú. n. *tömeghal*, és a tejipar területéről a *saványsavó*. Ezek a termékek jelentős részükben jelenleg sehogy, vagy értéküknek nem megfelelően értékesülnek. Rámutat az állati eredetű melléktermékek, illetve hulladékok felhasználási módjaira és az e tekintetben célszerűnek látszó új utakra.

1950. november 29. délutáni ülés:

Keresztes Mátyás: *A szervetlen kémiai nehézipar nyersanyag-problémái.*

A szervetlen kémiai nehézipar hazai vonatkozásban magában foglalja a nitrogén-, foszfor-, timföld-, mész-, cement-, üveg-, kerámia- és tűzállóanyag-, marónátron- és szódaipart, valamint az ipari savak sóinak előállítását. Ide tartoznak a jelzett iparok melléktermékeire mint nyersanyagra építendő új kémiai iparágak is.

A nitrogénipar nyersanyag-bázisa a hazai lignitek kigázosításával, a metán- és szénsavtartalmú földgázok konverziós krakkolásával biztosított. Továbbfejlesztésének útja a gyengébb minőségű lignitek, tőzegek lebegtetési eljáráson alapuló elgázosítása, valamint az oxigénnek főkép Linde-levegő formájában való fokozottabb alkalmazása. A nitrogénkötés költségénél döntő változás áll be, ha a hazai gipsztelepek felkutatását, illetve feltárását fokozzuk. Ez ipar melléktermékei közül a szénsav nyersanyagát képezi felépítendő karbamid gyárunknak, mely metanolszintézissel összekötve új műanyag-bázist jelent.

A szénoxidban dús hulladékgáz hangyasav- és oxálsav-iparnak alapanyaga, ahol a szulfátkemencék értékesítetlen melléktermeke gazdaságosan kihasználható. A nitrózus gázok gazdaságos értékesítése fejlődő festékiparunk nitrit-szükségletét biztosítja. A nátriumszulfát nitrátos konverziója kielégítheti nátriumnitrát igényeinket. A szénmonoxid speciális felhasználása a nagy vastartalmú aktív bauxitokkal nyersanyagát képezheti a karbonilvas gyártásának.

Az ammonszóda- és nitrogéngyártás összekötése ki nem alakult szódaiparunknak gazdaságosan járható útja lehet.

A nitrogént és nyersfoszfátokat feldolgozó iparok kombinátszerű összekötése új irányt szab a műtrágya-gyártásnak, melynek jellemzője a két hatóanyag tetszésszerinti arányban való beállítása,

a ballaszt nélküli műtrágya-gyártás lehetősége, a nyersfoszfátoknak teljes anyagkihasználása, a lassan és gyorsanható foszfor- és nitrogéntartalmú trágyák gyártási lehetősége.

Kénsaviparunk nyersanyagproblémájának csökkentésénél döntő jelentőségű a laza szerkezetű foszfátok őrlésével és ammónnitrát olvadékban való diszpergálásával előállított új műtrágyafélesség, valamint az ipari gázok kéntelenítéséből kitermelhető kén.

Nyersvasnak foszfátadagolással való kohósítása a Thomas-acélgyártás bevezetését tenné lehetővé, melynek értékes melléktermék a Thomas salak szintén kénsavproblémáink megoldásához segítene.

Timföld-iparunk biztosított hazai nyersanyagbázisánál a kovasavdús bauxit gazdaságos felhasználása jelzi a nyersanyagkutatás útját. A műkorond-gyártásnak a bauxit szintén nyersanyagát képezi, és mint vasipari nyersanyag is számításba jöhet a vasban dús bauxit. A timföldipar melléktermékei közül a vörösiszap értékesítése, valamint a vanádiumtartalom kinyerése is döntő jelentőségű.

A nagy mésztartalmú cementmárgák megfelelő mészkorrekció alkalmazásával a cementgyártásnál számításba jöhetnek.

Bereczky Endre: *A mész-, cementipar hazai nyersanyagai.*

A magyar Középhegység vázát triász-mészkő és dolomit képezik; fiatalabb mészkőtelepek csak kis mértékben vesznek részt az ország derekán húzódó hegylánc felépítésében. Jelentős cement- és mészüzemeink e triász-mészkövet dolgozzák fel, különös gondot fordítva a dolomitos rétegek elkerülésére. Ez a törekvés a cement- és mészipar új gyárai telepítési helyének megválasztásánál gondos földtani kutatásokat kíván. Ilyen kutatások jelenleg is folyamatban vannak.

Cementgyáraink elsősorban azt az aprószemű mészkőzuzalékot dolgozzák fel, amely a mészégetők ellátása után fennmarad. Az esetleg hiányzó mészmennyiséget könnyebben feltárható eocénmészkővel pótolják.

Hazánk gazdag olyan magas mésztartalmú cementmárgákban, melyeknek felhasználása csak egész jelentéktelen mennyiségű mészkorrekciót kíván meg. Amennyiben ezek cementgyártásra figyelembe jönnek, az új gyárakat nem kombinálhatjuk mészégető vagy vaskohó mészkőellátásával.

Üveggyártásra felhasználható homokkal rendelkezünk: jelenlegi üveghomok-szükségletünket 50%-ban belföldi homokkal fedezzük. A Balaton pannon-rétegbeli és az esztergomi eocén-réteg homokját sík- és táblaüveggyártásra, valamint színes öblösüveg fúvására használják fel. Teljesen vasmentes homokkal eddig még nem rendelkezünk; a kutatás kétirányú: keresünk tiszta homokot és olyan eljárás után kutatunk, melynek segítségével eltávolítható a vastartalmú szennyeződés.

Tűzállóagyagiparunk részére felhasználható agyag a Pilis-, Cserhát- és a zempléni hegységben található. A II. rendű minőségű agyagaink tűzállóagyagiparunk szükségletét 30%-ban fedezik. Ugyanilyen arányban fedezi hazai bányákból kaolinszükségletét a finomkerámiai ipar, elsősorban Zemplénből. Új kaolin-telepek felkutatására megindult kutatómunka reményekre jogosít.

Gedeon Tihamér: *A timföldipar nyersanyagai és melléktermékei.*

Ismerteti a bauxit különbözőféleségeit, mint a timföldgyári nyersanyagot, különös tekintettel kovasavdús bauxitjaink gazdaságos felhasználására. Rámutat a timföldgyártás melléktermékeire és ipari hasznosításukra (vanádiumoxid gyártás).

Bauxit a műkorondgyártás nyersanyaga. E célra megfelelő bauxitminőséget kell kiválasztani.

Bauxit vasipari nyersanyagként is szerepelhet. A szovjet-szabvány körülírja a vaskohósításra alkalmas bauxitminőségeket. A timföldgyártás melléktermékei, a vörösiszap alkalmazható a vaskohászatban.

A bauxit festékalapanyagként is használható (rozsdagátló bauxit-festék, az alumíniumötvözetek korrózióját megakadályozó bauxitfesték).

A bauxit, mint aktív anyag is alkalmazást nyer (olajderítő, Fullerfölddel kombinált aktív bauxit; az aktív bauxit mint gázszárító, és egyéb alkalmazásai).

A bauxit az alumíniumsók nyersanyaga (timsó- és alumíniumszulfát-gyártás bauxitból). Vastalanított bauxit a nehézkerámiai ipar egyik nyersanyaga.

Kovách Antal: *A tűzálló- és finomkerámiai ipar nyersanyagai.*

A magyar tűzállóipar nyersanyagának $^2/_3$—$^3/_4$ részét eddig külföldről, nagyobb részben Csehszlovákiából (nyers- és égetett agyag, égetett magnezit, kvarcit), s kisebb részben Lengyelországból (égetett agyag) szerezte be. Ez a nyersanyagszükséglet egy-két éven belül több, mint a kétszeresére növekszik. Mivel az említett exportáló országok saját szükséglete is hasonlóan emelkedik az iparfejlesztéssel, szükséges lenne cseh-lengyel-magyar együttműködés szervezése a tűzálló nyersanyagellátás ügyében. Ettől függetlenül a hazai nyersanyagfelhasználási lehetőség fokozandó. Első feladat a nyersanyagkutatás gyorsítása, s a rendelkezésre álló nyersanyagok minőségének javítása.

Legfontosabb a tűzálló agyag, mely az összes tűzálló nyersanyagszükséglet $^3/_4$ része.

Hazai agyagjaink tűzállósága másodrendű (29—32 S. K.), egyenletességüket s tűzállóságukat a bennük levő vasas ásványok (pirit, markazit, limonitos konkréciók) és kőzettörmelékek (kvarcit, dolomit stb.) rontják.

Az agyagok nemesítésére új eljárást: *frakcionált őrlést* javasol. Az eddig használatos őrlés feladata az volt, hogy az agyagot válogatás nélkül, bizonyos szemnagyságnál kisebbre aprítsa. A felső határt a szita lyukbősége szabta meg s a szitán maradó részleg újból őrlésre került. Így végül az őrleménybe kerültek az értékes agyagásványok s a tűzállóságot rontó ásvány- és kőzettörmelékek is.

Az újrendszerű frakcionált őrlés abból a megállapításból indul ki, hogy az agyag puha, aprószemcséjű, a szennyező ásvány- és kőzettörmelékek keményebbek, s éppen ezért kevésbbé aprítódnak

az agyag képződése folyamán: tehát nagyobb szemcsékben maradtak. Az őrlést olyan géppel kell kezdeni, melynek őrlőfelületei nem érnek ösze egészen, tehát nem zúznak, hanem csak nyomás útján lazítják az anyagot. Ilyen pl. a megfelelő hézaggal beállított hengermalom, vagy a függesztett görbéjű Koller-járat. A jól kiszárított agyagot az ilyen gép könnyen aprítja, míg a puha agyagba ágyazott keményebb és nagyobb szennyező ásványok az agyagtól elválva, nagyobbrészt roncsolódás nélkül jutnak át a gépen. Ezeket megfelelő lyukbőségű szitán felfogva, az őrlés további folyamatából kirekesztjük, s csak a szitán áteső részt visszük tovább finom őrlésre. Az előkísérletek az elv helyességét igazolták, s a frakcionált őrléssel nemesített magyar agyagoknak így nemcsak a tűzállósága javítható 1—2 Segerrel, hanem kötőképességük is növekszik.

Új könyvek

А. В. Авдеева: Газовая сера. Госхимиздат М—Л. 1950.

A. V. Avdeeva: A kén. Goszchimizdat. 1950. Ár 4 rubel.

В. Н. Алексеев: Курс качественного химического полумикроанализа. Госхимиздат М—Л. 1950.

V. N. Alekszeev: A mennyiségi félmikroanalízis. Goszchimizdat. 1950. Ár 15 rubel.

К. И. Иванов: Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат М—Л 1949.

K. I. Ivanov: A szénhidrogének oxidációjának közbülső termékei és közbülső reakciói. Gosztoptechizdat 1949. Ár 13 rubel.

И. Я. Клинов: Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. Госхимиздат 1950.

I. Ja. Klinov: A vegyi gépek korróziója és korrózióméntes anyagok. Goszchimizdat 1950. Ár 18,25 rubel.

А. В. Малоян: Анализ нефтепродуктов. Гостоптехиздат 1949.

A. V. Malojan: Kőolajtermékek analízise. Gosztoptechizdat 1949. Ár 14 rubel.

С. Р. Сергиенко: Роль русских учёных и инженеров в развитии химии и технологии нефти. Гостоптехиздат. М—Л. 1949.

Sz. R. Szergienko: Orosz tudósok és mérnökök szerepe az ásványolaj kémiájának és technológiájának kifejlődésében. Gosztoptechizdat 1949. Ár 5 rubel.

З. В. Шпольский: Атомная физика. Гостехиздат М—Л. 1949.

Z. V. Spolszkij: Atomfizika. Gosztechizdat 1949. Ár 45 rubel.

Л. Е. Бергин: Производство борной кислоты, буры и борных удобрении. Госхимиздат М—Л. 1950.

L. E. Bergin: A bórsav, bór és bór-műtrágyák ipara. Goszchimizdat 1950. Ár 5,90 rubel.

А. П. Егоров, А. И. Шерешевский, И. В. Шманенков: Курс технологии минеральных веществ. Госхимиздат М—Л. 1950.

A. P. Egorov, A. I. Seresevszkij, I. V. Smanenkov: Az ásványi anyagok technológiája. Goszchimizdat 1950. Ár 18,65 rubel.

А. И. Китайгородский: Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат М—Л. 1950.

A. I. Kitajgorodszkij: Röntgenszerkezeti analízis. Gosztechizdat 1950. Ár 18,40 rubel.

А. Н. Михайлов: Физико-химические основы технологии кожи. Гизлегром М—Л. 1950.

A. N. Michajlov: A bőrtechnológia fizikai-kémiai alapjai. Gizlegrom 1950. Ár 11,50 rubel.

М. А. Леонтович: Введение в термодинамику. Гостехиздат М—Л. 1950.

M. A. Leontovics: Bevezetés a termodinamikába. Gosztechizdat 1950. Ár 5,75 rubel.

В. А. Назаренко, Н. С. Полуектов: Полумикрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат М—Л. 1950.

V. A. Nazarenko, I. Sz. Poluektov: Ásványok és ércek félmikro-analízise. Goszchimizdat. 1950. Ár 9 rubel.

И. В. Поройков: Рентгенометрия. Гостехиздат М—Л. 1950.

I. V. Porojkov: Röntgenometria. Gosztechizdat 1950. Ár 18,85 rubel.

Н. А. Тананаев: Дробный анализ — качественные реакции и анализ неорганических соединений дробным методом. Госхимиздат М—Л. 1950.

N. A. Tananaev: Mikroanalízis — szervetlen vegyületek mennyiségi mikroanalízise és reakciói. Goszchimizdat 1950. Ár 16 rubel.

И. Д. Фотинич: Производство азотной кислоты. Госхимиздат М—Л. 1950.

I. D. Fotinics: A salétromsavas ipar. Goszchimizdat 1950. Ár 7,50 rubel.

В. М. Чулановский: Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехиздат М—Л. 1950.

V. M. Csulanovszkij: Bevezetés a molekuláris spektrálanalízisbe. Gosztechizdat 1950. Ár 16,50 rubel.

П. П. Шорыгин: Стирол, зго полимеры и сополимеры Госхимиздат М—Л. 1950.

P. P. Sorjigin: Stirol, polimerjei és kopolimerjei. Goszchimizdat 1950. Ár 7 rubel.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges

Felelős szerkesztő: Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor
Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 135-282

Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2 — 8627 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

50067 10-69 1439 8

Magyar Kémiai Folyóirat



57. ÉVFOLYAM

2

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1951

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Magyar Kémiai Folyóirat

ВЕНГЕРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL HONGROIS DE CHIMIE
HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY
UNGARISCHE ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

57. évfolyam, 2. sz. 1951. február

Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor

Szerkesztők:
Beke Dénes, Bognár Rezső, Erdey László, Lengyel Sándor, Pongor Gábor, Proszt János, Szabó Zoltán és Vándor József

Szerkesztőségi titkár: Kugler Elvira

Felelős kiadó: Solt Sándor

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata

Megjelenik havonta

Tartalom:

Varga József: A dunántúli kőolaj párlatainak dehidrogénezése 33

Evva Ferenc: Fotozselatin szólok viszkozitásának változása az időben 43

Szeberényi Pál: Gyorsított cukormeghatározás sűrített mustokban 47

Wein János és Benke Gedeon: A 4-benzal-2-fenil-oxazolon-5 képződése fenil-szerin-etileszterből Schotten-Baumann acilezéskor 49

D. N. Kurszánov, M. G. Gonyikberg, B. M. Dubinyin, M. I. Kabacsnyik, Je. D. Kaverznyeva, Je. N. Prilezsajeva, N. D. Szokolov, P. Ch. Frejdlina: A kémiai szerkezetelmélet korszerű állásának kérdéséhez 51

Könyvismertetés 61

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége szovjet folyóirat- és könyvolvasójában lévő kémiai tárgyú szakkönyvek jegyzéke 62

Содержание:

Иосиф Варга: Дегидрогенизация бензиновой фракции задунайской нефти 33

Ференц Ева: Изменение во времени вязкости фотожелатиновых золей 43

Пал Себереньи: Ускоренный метод определения сахара в сконцентрированных патоках 47

Янош Вейн и Гедеон Бенке: Образование 4-бензал-2-фенил-оксазолон-5 при ацилировании фенилсерин-этилового эфира методом Шоттен—Баумана 49

Д. Н. Курсанов, М. Г. Гоникберг, Б. М. Дубинин, М. И. Кабачник, Е. Д. Каверзнева, Е. Н. Прилежаева, Н. Д. Соколов, Р. Х. Фрейдлина: Доклад о современном состоянии теории химического строения 51

Рецензии книг 61

Каталог химических книг, находящихся в читальне советской технической литературы при Союзе Обществ технических и Естественных наук ... 62

Inhalt:

J. Varga: Die Dehydrogenisierung von Destillaten des Erdöls aus Dunántúl 33

F. Evva: Die Änderung der Viskositäten von Photogelatine-Solen mit der Zeit 43

P. Szeberényi: Schnellere Zuckerbestimmung in gedichten Mosten 47

J. Wein und G. Benke: Die Bildung des 4-Benzal-2-Phenyl-Oxazolon-5 aus Phenyl-Serin-Ethylester mittels des Schotten-Baumann Acylisierung 49

D. N. Kursanov, M. G. Gonikberg, B. M. Dubinin, M. I. Kabatschnik, Je. D. Kaverzneva, Je. N. Prilezajeva, N. D. Sokolov, P. Ch. Freidlina: Abhandlung über den heutigen Stand der chemischen Strukturtheorie 51

Bücheranschau 61

Aus dem Register der chemischen Fachbücher in der sowjetischen Bibliothek und Zeitschriftensammlung der Vereinigung der Technischen und Naturwissenschaftlichen Gemeinschaft 62

Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-u. 11-13. Telefon: 135-282

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. február

A dunántuli kőolaj benzinpárlatainak dehidrogénezése

VARGA JÓZSEF

Motorbenzinünk összetevőiről eddigelé nem jelent meg tanulmány. Egy közlemény nyujt csak ismertetést[1] a lispei és bükkszéki nyersolaj benzinpárlatának arómás, parafin, naftén és olefin tartalmát kifejező összetételéről. Forgalomban levő benzinünk alkotóit közelebbről megismerendő a benzint magát (60—180°) és egyes párlatait 44 elméleti tányérszámnak megfelelő Podbielniak-rendszerű, vakuumköpenyes kolonnában 1 : 10 arányú visszafolyatás (reflux) mellett desztilláltam s a párlat 1—2 ml-es mennyiségeinek törésmutatóját is megállapítottam. Mind a teljes benzint, mind egyes párlatait *Kurz—Mills—Martin* módszere szerint[2] arómás, parafin-, naftén- és olefin-szénhidrogéntartalmukra is vizsgáltam. A közlendő táblázatokban az olefin szénhidrogének amúgyis csekély mennyiségét külön nem tüntetem fel, hanem a parafin- és naftén-szénhidrogénekre vonatkoztatva *aránylagosan* átszámítva adom meg.

Különösen a törésmutató-diagramm csúcs és mélyértékei jelezték kielégítő biztonsággal a benzinben, vagy párlataiban nagyobb mennyiségben jelenlevő szénhidrogéneket. Jelenlétükről fokozottabb bizonyságot szerzendő mind magát a teljes benzint, mind egyes párlatait katalítikus dehidrogénezésnek vetettem alá (aromatizáltam), s az így kapott reakcióterméket is a nem aromatizáltakkal azonos módon vizsgáltam. Az aromatizált párlatok színe halvány barna volt, telítetlen szénhidrogéntartalmuk 3,2—5,4% között változott.

A benzinek alkotói közé további betekintést nyerendő a benzint és valamennyi párlatát foszforsavas kénsavval mosva eltávolítottam belőlük az arómás szénhidrogéneket és a mosott párlatoknak [illegible] megállapítottam a forrási és törésmutató görbéit.

Az arómásoktól mentesített benzint és párlatait az arómásoktól meg nem fosztott párlatokéval azonos kísérleti feltételek mellett dehidrogéneztem. A foszforsavas kénsavval mosott párlatokat lúgos, vizes mosás után fullerföldön szűrtem át s aromatizálás előtt lepároltam, nehogy a katalizátor hatóképessége a mosószerek nyomaitól megváltozzék. Az arómás vegyületeket nem tartalmazó párlatok aromatizált termékét ugyanúgy vizsgáltam, mint a többi párlatokét.

A 60—180°-ig forró, »teljes« benzin mellett ugyanennek a benzinnek még további négy párlatát vetettem alá fínom desztilláció, törésmutató meghatározás- és aromatizálásnak: a 60—95°, 95—120°, 100—150° és 150—180°-ig forró párlatokat. A párlatok ipari lepárlóberendezésben készültek. A 150—180°-ig forró párlatot a táblázatokban és diagrammokban 150—200°-ig forró párlatnak jelzem.

Aromatizáló reakciótérnek szabályozható, ellenállásos hevítésű, krómacél bélésű, egy 1 térfogatú acélcsövet használtam. Ebbe mindenegyes kísérletnél friss katalizátort töltöttem. Katalizátornak molibdénsavat használtam, katalizátorhordozónak 6—8 mm darabnagyságú, kockákká alakított, fém aluminiumból készített γ—Al_2O_3-t. A hordozóra ammóniummolibdát oldatból 10% MoO_3-t vittem reá.

Mindenegyes párlat dehidrogénezését azonos kísérleti feltételek mellett hajtottam végre, azonos hőmérsékleten (540 C°) azonos térsebességgel (225 g párlat/l katalizátortér/óra), azonos időtartamig (4 óra). A reakciótér hőmérsékletét vaskonstantan prométerrel mértem. A dehidrogénezendő benzinpárlatot különleges érzékenységű adagoló berendezéssel 350°-ra előmelegített állapotban felülről lefelé áramlóan juttattam a reakciótérbe. A gáz- és gőzhalmazállapotú reakcióterméket vízhűtéssel, majd — 12°-os hűtéssel cseppfolyósítottam.

A vizsgált öt párlatnak megfelelően a párlatok és aromatizált termékeik forrási és törésmutató diagrammjait öt, római számmal jelzett diagrammcsoportban foglaltam össze. Egy-egy csoportban a diagrammok A és B jelzéssel vannak feltüntetve. Az »A« jelzésű ábrák a természetes párlatok és azok aromatizált termékének forrási görbéit és törésmutató diagrammjait tüntetik fel, a »B« jelűek az arómásoktól foszforsavas kénsavval mentesített »mosott« párlatok ugyanezen adatait. A harmadik csoport (III.) diagrammjai között egy »C«-jelű is van, amely a III. A-anyag, tehát a 95—120°-ig forró természetes arómástartalmú benzinpárlat aromatizált termékéből, az aromatizálás folyamán keletkezett arómás vegyületek eltávolítása után (a foszforsavas kénsavas mosás után) visszamaradó, tehát csak parafin és naftén szénhidrogénekből összetevődő anyag és aromatizált termékének forrási és törésmutató diagrammjait ábrázolja.

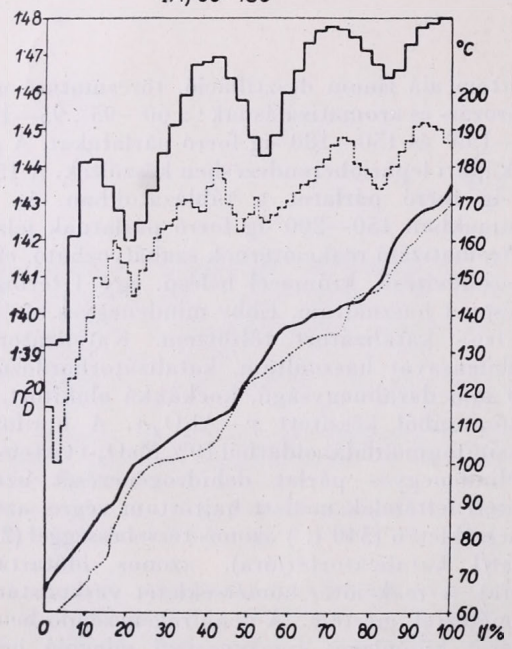
A természetes (tehát nem »mosott«) *teljes benzin* (60—180°), (I. A.) forrási görbéjét az aromatizált termékével egybevetve azt kell megállapítanunk, hogy a nyersanyag kisebb hőmérsékletnél desztillál, mint a belőle készített aromatizált termék, amely tény egyúttal azt is jelenti, hogy *alkotórészeinek tekintélyes hányada dehidrogé-*

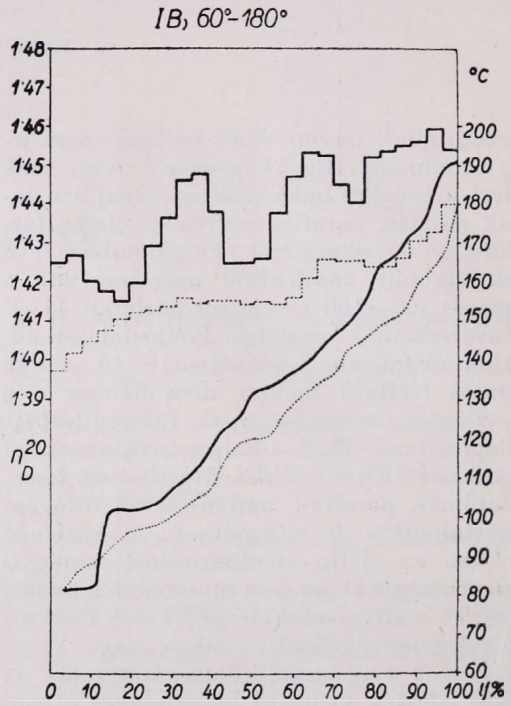
[1] *Nyúl Gyula dr.:* Magyar Ásványolajok vizsgálata. Magyar Chem. Foly. XLVI. k. 1—5. füzet (1940).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1947. 175. o.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

nezés közben nagyobb hőmérsékletnél forró vegyületekké alakult.

Sokkal többet mutatnak a törésmutatók diagrammjai. Tudva azt, hogy az arómás szénhidrogének törésmutatója a közel azonos hőmérsékletnél forró párlatokban nagyobb, mint a nafténeké, ezeké meg nagyobb, mint a parafinoké, a diagramm legnagyobb és legkisebb törésmutató értékeiből,





tehát a kiemelkedő és mélypont értékekből — amennyiben a forrási görbére vetítjük őket — egyes vegyületek jelenlétére következtethetünk. Jogos a következtetés különösen akkor, amikor a pozitív, vagy negatív irányban kiemelkedő értékek valamelyik szénhidrogén forrási hőmérsékletével esnek egybe, vagy esnek közel hozzá. A természetes benzinpárlat (I. A; pontozott vonallal rajzolt) törésmutató-diagrammjának első kiemelkedő értéke ($n_D^{20} = 1{,}41$) az ugyancsak pontozott vonallal rajzolt forrási görbére vetítve a *metilciklopentán* forrási hőmérsékletével (71,9°) a második kiemelkedés (1,42) a *benzol*éval (80,2°), a harmadik (1,432) a *metilciklohexan*éval (100,9°), a negyedik (1,44) a *toluol*éval, az ötödik (1,432) a *dimetilciklohexano*kéval (119,8—123,4°), a hatodik (1,448) a *xilolok*éval (p és m: 138—139°, o: 144,5°), a hetedik a C_9-szénatomszámú arómások valamelyikével pl. a *n-propilbenzol*éval esik egybe, vagy van hozzájuk nagyon közel.

Jellegzetes benzinvegyületek jelenlétére utalnak a diagramm mélypontjai is. Az első mélypont (1,360) csak valószínűsíti az *i-hexanok* jelenlétét. A második (1,405), a harmadik (1,422) és a negyedik jellegzetes mélypont (1,434) *heptan*ok, *oktanok nonanok* jelenléte mellett tanuskodik.

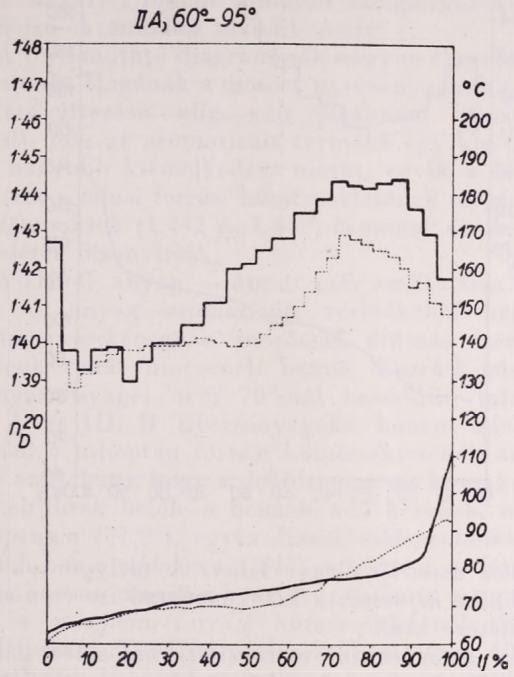
Az aromatizált termék törésmutató diagrammja (teljes vonallal rajzolt grafikon) jóval a természetes párlaté fölött halad jeléül annak, hogy a kisebb törésmutatójú parafin- és naftén-szénhidrogének rovására náluknál jóval nagyobb törésmutatójú arómás szénhidrogének, benzol, toluol, xilolok és ezeknél is nagyobb, C_9 szénatomszámú vegyületek keletkeztek belőlük az aromatizálás folyamán. A diagramm három csúcsértékét (1,442, 1,469 és 1,478) a (teljes vonallal kihúzott) forrási görbére vetítve a *benzol*, *toluol* és *xilolok* forrási hőmérséklete adódik. A diagramm négy mélyértéke amellett tanuskodik, hogy a benzinpárlat *hexan*, *heptan*, *oktan* és *nonan* vegyületei nem alakultak át egész tömegükben arómás szénhidrogénekké.

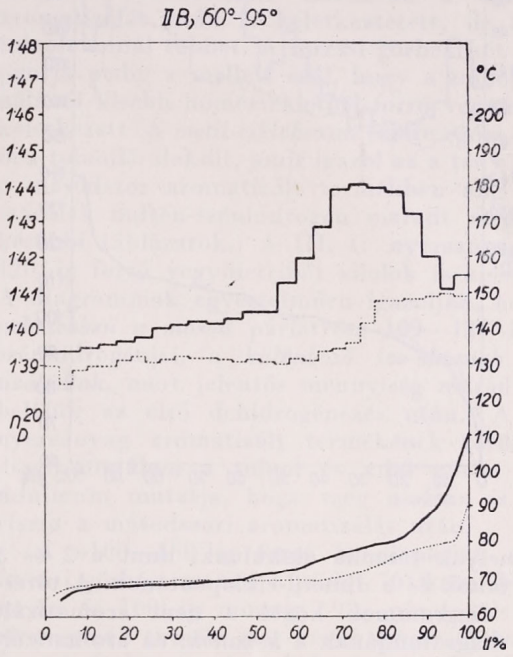
A »mosott«, tehát nulla súly-% arómás szénhidrogént tartalmazó benzinpárlat és aromatizált termékének forrási görbéit egybevetve megállapíthatjuk, hogy a csak parafin- és naftén-szénhidrogéneket tartalmazó benzin (I. B) 90° felett forró szénhidrogénjeiből akárcsak a nem mosott benzinéből, náluknál nagyobb hőmérsékletnél fiat 19[illegible] vegyületek keletkeztek az aromatizálás folyamán. A nem aromatizált »mosott« benzin törésmutató diagrammja lényegesen eltér az I. A termék diagrammjától, nincsenek meredeken kiemelkedő csúcsértékek, mélyen lesüllyedő minimumok. Tőle lényegesen eltérő az aromatizált termék törésmutató-diagrammja, négy csúcsérték és három minimum van benne. Az első csúcs a *benzol*, a második a *toulol*, a harmadik a *xilolok*, a negyedik a C_9-szénatomszámú arómások valamelyikének forrási hőmérsékletével közel azonos. A mélyértékek közül az első a *heptantartalmú metilciklohexan* (100,9°), a második a *n-oktan* (125,6°), a harmadik a *n-nonan* (150,7°) forrási hőmérsékletéhez közel eső értékű.

A 60—95°-ig forró párlatrész (II. A és B) desztillálási és aromatizálási adatai az alkotók

közé mélyebb betekintést nyujtottak, mint a teljes benzinnek (I. A, I. B), erre a párlatrészre vonatkozó adatai.

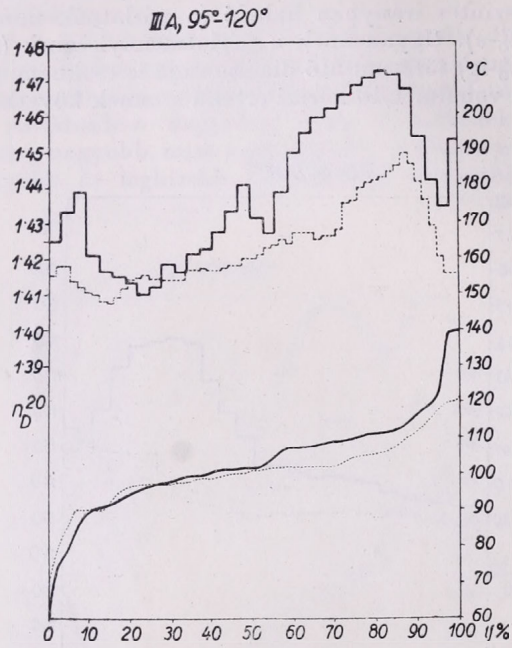
A természetes aromatizált párlat forrási görbéi három hőmérsékletnél is metszik egymást 69°, 77° és 91°-nál, amely tényből megállapíthatjuk, hogy az arómások keletkeztetésében mind a 77° alatt, mind a felette forró szénhidrogének részt vettek. Minthogy a természetes párlatrész törésmutató diagrammjának csúcsértéke (levetítve) a benzol forrási hőmérsékletéhez (80,2°) esik közel, amely tény — eltekintve a többi vizsgálat eredményétől — egymagában is bizonyítja, hogy a párlatrészben van *benzol*, az aromatizált termék törésmutató diagrammjának feljebb helyezettségéből következik, hogy *aromatizálással a benzol mennyisége jelentősen megnagyobbodott*, a párlat alkotói túlnyomórészt benzollá dehidrogéneződtek. Benzolképzésben részt vehettek pl. a n-hexan (68,8°, a 2 és 3 metilpentán (60,2 és 64,0°), tehát az izo-hexanok, a metil-ciklopentan (71,9°), a ciklohexan (81°), egyes dimetil-pentanok (80,8°—90°), azaz izoheptanok, a dimetil-ciklopentanok (88,0 és 90,5°) stb. Az aromatizált termék forrási görbéje 83° körül élesen emelkedik a toluol forrási hőmérséklete felé (110,2°), azt bizonyítva, hogy a dehidrogénezés folyamán *toluol is keletkezett*. A n-heptanról ismeretes, hogy túlnyomórészt toluollá aromatizálódik, de ebből a 98,5°-nál forró vegyületből a természetes párlat (pontozva rajzolt görbe) forrási görbéjének tanusága szerint (93° végső forrási hőmérséklet) a párlatban vajmi kevés lehetett úgy, hogy helytálló az a következtetés, hogy a felsorolt vegyületek résztvettek a benzolképzésben s közöttük olyanok is, amelyek egyidejűleg toluolt is keletkeztetnek, mint a 2 és 3 metilhexanok (izoheptanok) és a dimetilciklopentanok. A természetes párlat forrási görbéjének (pontozott vonal) jelentős része 70° körüli hőmérsékletnél vízszintes irányban haladó (a párlatnak mintegy 25%-a). Ugyanennek a párlatmennyiségnek (28—50%-ig) törésmutató diagrammja is csaknem egyenes vonalú, 1,40 körüli értékű s ennek következtében arra a következtetésre kényszerít, hogy ezen a hőmérsékleten főtömegében két anyag elegye forr, a 68,8°-nál forró n-hexané és a metil-ciklopentané (71,9°). Előbbinek 1,375, utóbbinak 1,410 a törésmutatója, amely értékekből arra kell következtetni, hogy a *párlat főtömegét n-hexan alkotja*, amelynek törésmutató értékét némi metilciklopentantartalom nagyobbítja.

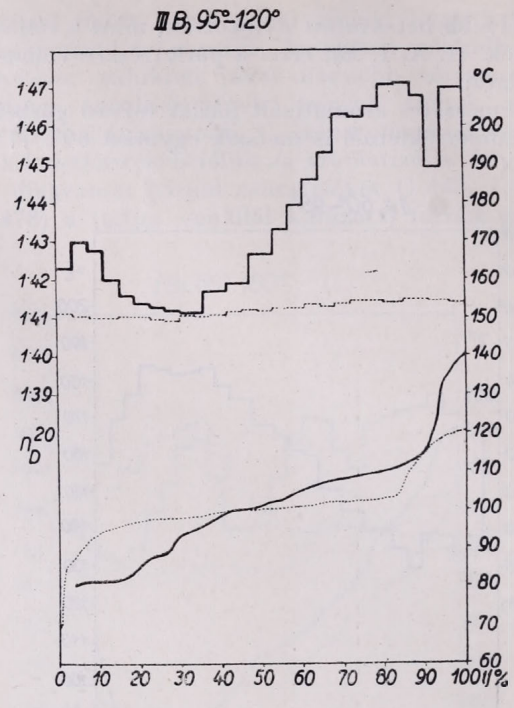




A törésmutató diagrammban (II. A pontozott rajzú ábrázolás) csak egy kirívóan mutatkozó minimum érték van (1,378), amelynek 64° körüli egyes *izo-hexanokra* jellemző forrási hőmérséklet felel meg. Az aromatizált termék törésmutató diagrammjában két minimum érték van, egyik valamely *izo-hexan*, a másik a *n-hexan* forrási hőmérsékletének közelében.

A »mosott« párlat (II. B) forrási görbéje szerint a párlat főtömege, több mint 50%-a 70°-nál forr és bizonyára az a két vegyület a főalkotója, amelyek jelenlétére a nem mosott párlatnál is következtetnünk kellett. A kisebbik hányad *izo-heptánokból* és némi *ciklohexanból* (81°) tevődik össze. A forrási görbét az aromatizált »mosott« párlatéval egybevetve az mutatkozik, hogy a 70°-nál forró vegyületelegy aránylag jól ellenállott a reakciótér aromatizáló hatásának, mert közelítően 60% maradt meg belőle. Tehát a *benzolképzésben főleg a 70°-nál nagyobb hőmérsékletnél forró vegyületek vettek részt.* Az aromatizált termék forrási végső hőmérséklete, akárcsak a nem mosott terméknél (II. A pontozva rajzolt diagramm) itt is 110°-ra emelkedik, kétségtelen bizonyságot szolgáltatva amellett, hogy a párlatban bár kevés, de olyan vegyületek is van-



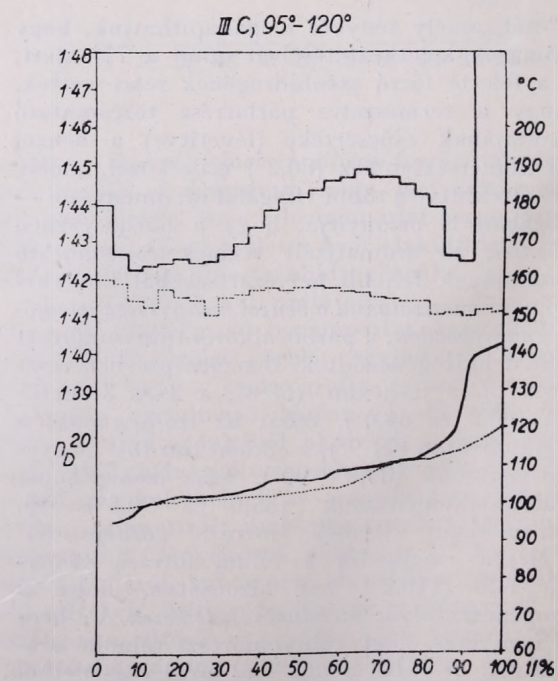


nak, amelyek toluollá alakulnak, mint a 2 és 3 metilhexanok és a dimetil-ciklopentanok. A törésmutató diagrammok közül a nem aromatizált termék diagrammjának a *hexanok*, az aromatizált termékének a *heptanok* jelenlétére utaló kiugró mélyértéke van.

A »95—120°-ig« forró párlatot illetően (III. A), megállapíthatjuk, hogy a nyersanyag nem felel meg a »95—120°-ig« forró párlat minősítésnek, mert 70° körül kezd már forrani és 95°-ig mintegy 17% párolog le belőle, tehát még benzolt is tartalmaz. Mind a nyersanyag, mind aromatizált termékének forrási görbéi 101—102°-ig csaknem teljesen együtt haladnak. Innen az aromatizált termék forrási görbéje állandóan a nyersanyagé fölött halad, jeléül annak, hogy a dehidrogénezés folyamán keletkezett aromás szénhidrogének nagy részét a nyersanyag 100° felett forró vegyületei szolgáltatták; a termék végső forrási hőmérséklete arról is tanuskodik, hogy némi xilol is keletkezett az aromatizáló reakcióelegyben.

A nyersanyag törésmutató diagrammjában két kiemelkedő maximum-érték van, a *benzol* és a *toluol* forrási hőmérsékletének megfelelő. A legkisebb törésmutatóérték valamelyik *izo-heptan* (90° körüli) forrási hőmérsékletének felel meg. Az aromatizált termék törésmutató diagrammja jóval felette van a nyerstermékének s ez a tény már egymaga bizonyítja, hogy a dehidrogénezés jelentős mennyiségű aromás szaporulatot idézett elő. A három kiemelkedő érték közül a legkisebb a *benzol*-ra, a legnagyobb a *toluol*-ra (110,2°) jellemző, a középső kiemelkedés nem jelenthet semmiféle szénhidrogén egyedet, mert a neki megfelelő hőmérsékletnél (101°) még a naftének törésmutatója sem közelíti meg az 1,440 értéket, még kevéssé a parafinoké. A 100,9°-nál forró teljesen tiszta metil-ciklohexannak is csak 1,423 a törésmutatója s ezért a második kiemelkedés csakis valamelyik szénhidrogénnek *toluolos azeotrop* elegye lehet. A mélypontok legkisebbike *heptanok*, a két következő *izo* és *n-oktan* jelenlétére utal.

Az arómásoktól mentesített »mosott« párlatrész (III. B) forrási görbéit egybevetve azt látjuk,



hogy az aromatizált termék forrási görbéje 100°-ig mélyen a nyersanyagé alatt halad. Ennek az az oka, hogy a 80—90° között forró párlatok nagyrészéből benzol képződött. A benzolt legvalószínűbben a ciklohexan (81°), dimetil-pentanok és egyes dimetil- ciklopentanok szolgáltatták. A »mosott« nyersanyagnak mintegy fele forr igen szűk határ-

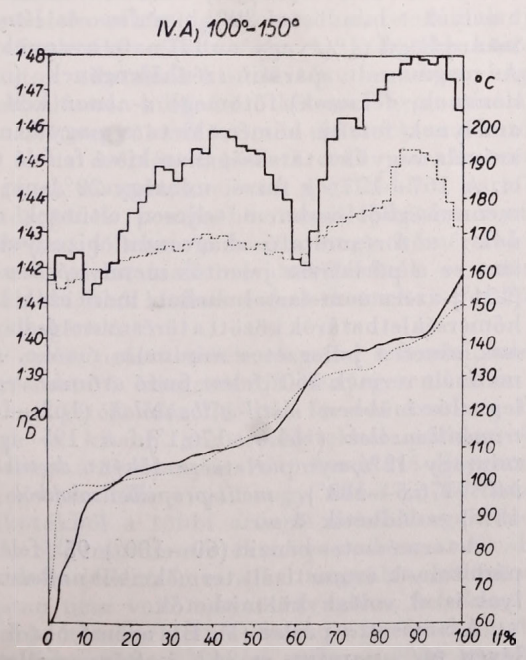
érték, 98 és 103° között, ez a részleg sok *n-heptant* (98,7°) és *metilciklohexant* (100,9°) tartalmaz és mindkettőjük toluollá alakul. A mosott nyersanyag forrási görbéje a toluoltartalom hiánya miatt 103°-nál élesen ugrik 120°-ig s amint az aromatizált termék forrási görbéjének 115—140°-ig haladó része láttatja, főként *xilolokat* szolgáltató különböző izo-oktánokból tevődik össze.

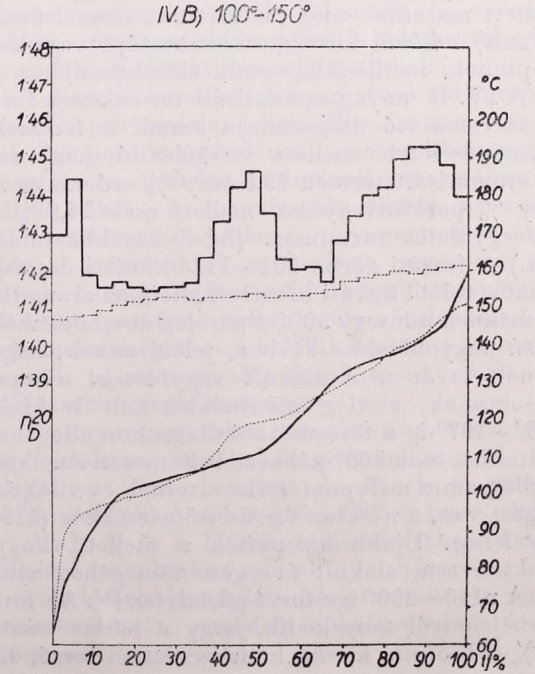
A törésmutató diagrammok nagyon éles eltérést láttatnak. Magának a mosott nyersanyagnak törésmutatóváltozása alig van (csaknem vízszintes vonal), míg az aromatizált terméké egy kisebb és egy nagyobb kiemelkedést mutat, egyik a *benzol*, a másik a *toluol* forrási hőmérsékletének megfelelő. A mélypontok (1,442 és 1,449) *heptanok* és *oktanok* jelenlétét bizonyítják.

A III. C anyag — amint már említettem — a III. A anyag aromatizált termékéből készült foszforsavas-kénsavas mosással, arómás szénhidrogének tehát nincsenek benne. Forrási görbéje (a nyersanyagé) nem 70°-nál kezdődik, mint a III. A és III. B nyersanyagoké, hanem mintegy 99°-nál a n-heptan forrási hőmérsékleténél, amely tény azt jelenti, hogy a dehidrogénezés következtében eltüntek belőle a benzolt adó *hexanok*, *metilciklopentan* (71,9°), egyes *dimetil-ciklopentanok* (88 és 90,5°) és a *ciklohexan* (81°), s miután a foszforsavas kénsav magát a benzolt is kivonta a termékből, a *n-heptan* forrási hőmérsékleténél (98,5°) kezd forrani. További párlatainak mintegy 40%-a 5°-on belül, 104°-ig forr ; ebben a nagymennyiségű párlatban a heptan és *metil-ciklohexan* (100,9°) mellett az *etil-ciklopentan* (103,4°) jelenléte is valószínű. A 104—120°-ig forró párlatrész főtömegét *izo-oktanoknak* kell alkotniok ; erre a következtetésre legmeggyőzőbben a törésmutató diagramm értékei jogosítanak. A III. C nyersanyag 104—120°-ig forró párlatának törésmutatói csökkenő irányzatúak. A csökkenést a dimetil-hexanok (izo-oktanok) 1,39-es és egyéb izo-oktanok 1,40-es törésmutató értékei okozzák a metil-ciklohexanos, esetleg etil-ciklopentant is tartalmazó párlatrészben.

A III. C anyag törésmutató diagrammjából az is megállapítható, hogy benzolt a nyersanyag egyszer már aromatizált maradéka a másodszori aromatizálás után is keletkeztetett, de keveset, toluolt annál többet. A forrási görbék két metszőpontja pedig a mellett szól, hogy a toluol főként nálánál kisebb hőmérsékletnél forró vegyületekből keletkezett. A *metil-ciklohexan* szinte egész tömegében toluollá alakult, amit igazol az a tény is, hogy a másodszor aromatizált termékben alig néhány százalék naftén-szénhidrogén maradt meg. (Lásd későbbi táblázatok.) A III. C nyersanyag 113—120°-ig forró vegyületeiből xilolok is keletkeztek. A diagrammok egyértelműen igazolják, hogy *legnehezebben a mosott* párlatrész 109—120°-ig forró szénhidrogénjei, a *különböző izo-oktanok aromatizálódtak*, mert jelentős mennyiség maradt vissza belőlük az első dehidrogénezés után. A III. C nyersanyag aromatizált termékének törésmutató diagrammjában a toluol és xilol párlat közötti minimum mutatja, hogy még *n-oktan is maradt vissza* a másodszori aromatizálás után.

A »100—150°-ig forró benzinpárlat (IV. A) forrási görbéje szerint a párlat 70° közelében kezd forrni és 100°-ig mintegy 9% párolog le belőle. *Aromatizált terméke még kisebb hőmérsékletnél* kezd forrni. A két forrási görbe háromszor is metszi egymást, azt bizonyítva, hogy az arómások keletkeztetésében a megadott desztillációs határértékek között hol náluknál kisebb, hol náluknál nagyobb hőmérsékletnél forró vegyületek vettek részt. Sokkal nagyobb az eltérés a törésmutató diagrammok között. A nyersanyag törésmutató diagrammjának enyhe emelkedése a toulol forrási hőmérsékletének megfelelő csúcspontértékig (1,425) s az ezt követő





enyhe csökkenés, arra mutatnak, hogy a toluolt jelentős mennyiségű nálánál kisebb és nagyobb hőmérsékletnél forró vegyület kíséri. A xilolos párlatrész törésmutató értékei már »meredekebben« emelkednek 1,454 értékig. Sokkal meredekebben emelkednek az aromatizált termék törésmutató értékei, három jellegzetes csúcsot alkotva a diagrammban, a *benzol*, a *toluol* és a *xiloloknak* megfelelőt.

A »mosott« párlatrész forrási görbéjét (IV. B) az előző, nem mosott párlatrész forrási görbéjével egybevetve meg tudjuk állapítani, hogy a természetes párlatrész toluol- és xiloltartalmának elvonása milyen hatással van a mosott párlatrész forrási görbéjének megváltozására. A IV. B párlatrész forrási görbéjének 100°-ig terjedő része *izoheptanok* és *n-heptanok* jelenlétére vall, a párlatrészhez tartozó törésmutató értékek azonban naftének, *ciklohexan* és *metil-ciklohexan* jelenlétét is bizonyítják. E vegyületek benzol és toluollá alakultak. A párlatrész forrási görbéjének 110—120° között jellemző kidudorodása is van, amely kidudorodás az aromatizált termék forrási görbéjére vonatkoztatva elsősorban azt bizonyítja, hogy a dudorodásnak megfelelő hőmérsékleteken túlnyomórészt olyan vegyületek forrnak, amelyek a dehidrogénezés folyamán arómás vegyületekké alakultak. Az oktan izomerjei egymagukban nem alakíthatták ki a dudorodást, mert bár 99,8°-tól 118,7°-ig forrnak, törésmutatóik legmagasabb értéke 1,407, míg a mosott párlatrész 110—120° között forró, mintegy 20%-nyi mennyiségű vegyületeinek a diagramm szerint 1,413—1,414 a törésmutatója, tehát a dudorodást okozó oktanok mellett *naftén szénhidrogéneknek is kell lenniök* s ezek mások nem lehetnek, mint a négyféle izomerben ismeretes 120°, 122°, 123° és 126°-nál forró *dimetil-ciklohexanok*, amelyek 1,429—1,430 törésmutató értéke növeli meg az oktanok törésmutatóját, a dudorodásnak megfelelő törésmutató diagrammban. A benzolpárlat törésmutató értékének kicsiny volta (1,445) egymaga bizonyság a mellett, hogy a benzol mellett maradtak még (az aromatizálásnál át nem alakult) nálánál kisebb törésmutatójú vegyületek (heptanok, metil-ciklopentan, ciklohexan).

A IV. B anyag aromatizált termékének forrási és törésmutató diagrammja annak a ténynek a tekintetbevétele mellett vizsgálandó, hogy maga az aromatizált termék 45,5 súly % arómás és 39,6 súly % parafinvegyület mellett csak 14,9% nafténvegyületet tartalmaz. (Lásd későbbi táblázatok.) A forrási görbe 101—111° közötti darabján, tehát a toluol forrási hőmérsékletéig az aromatizált terméknek mintegy 30%-a párolog át a hőmérséklet lassú nagyobbodása közben, jeléül annak, hogy a toluolt is át nem alakult vegyületek, n-heptan, izo-oktanok, esetleg metil-ciklohexan is kísérik. 100°—107°-ig a törésmutató diagramm alig mutat változást, csak 108°-nál kezd rohamosan emelkedni. A diagramm mélypontértéke a toluol és xilolpárlat között van, a n-oktan forrási hőmérséklete (125,6°) közelében. Újabb bizonyíték a mellett, hogy a n-oktan sem alakult át egész tömegében xilollá.

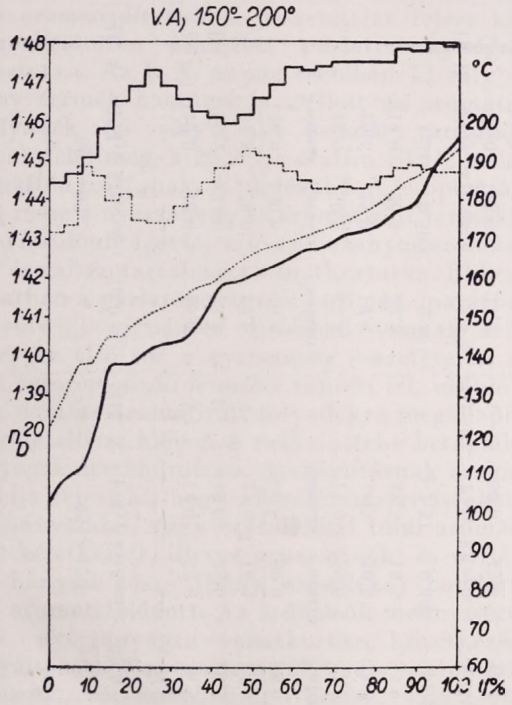
A »150—200°-ig« forró párlatrész (V. A) forrási görbéje arról tanuskodik, hogy a párlat mintegy 25%-a 150°-nál kisebb hőmérsékletnél forró, 122°-nál forrni kezdő vegyületeket is tartalmaz. Maga a görbe 150°-ig terjedő szakaszán két élesen törő lépcsőfokot láttat, amelyek a törésmutató-diagramm értékeivel való egybevetés alapján a *meta-* és *para-xilolok* (139°—138°) és az *orto-xilol* forrási hőmérsékletével (144,5°) egyeznek meg. Minthogy az o-xilol törésmutatója (1,5055) nagyobb, mint a meta- és p-xilolé (1,4958, 1,4971) s ez a sajátsága az o-xilolnak a törésmutató diagrammban nemhogy ebben az értelemben, hanem ellenkezően mutatkozik, következik, hogy az o-xilolt még a meta- és p-xilolos párlaténál is nagyobb arányban kísérik nálánál lényegesen kisebb törésmutatójú *i-nonanok* (150,7°). A törésmutató-diagramm első kiemelkedése a *meta-* és *p-xilolokénak* megfelelő forrási hőmérsékletnél van, a második az o-xilolénál, a harmadik a C_9-szénatomszámú arómásokénál (1, 3, 5 *trimetilbenzol*: 164,9°), a negyedik a C_{10} szénatomszámú arómás szénhidrogénekre (*1 metil, 2 propilbenzol*: 184°) jellemző. A *n-oktan* (125°), *n-nonan* (150,7°) és *n-dekan* (174°)-nak megfelelő törésmutató mélypontok is igen határozottan mutatkoznak.

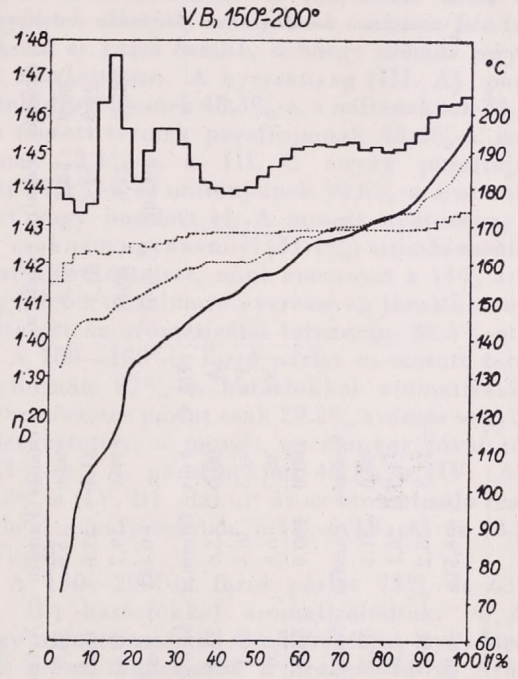
Az aromatizált termék forrási görbéjének tanulmányozásánál tekintettel kell lennünk arra a tényre, hogy maga az aromatizált termék mindössze csak 1% naftén-szénhidrogént (lásd táblázat) tartalmaz, többi része 70% arómás és 29% parafinszénhidrogént. (A 1% naftén lehet, hogy 0%, mert — amint említettem az aromatizált termékek 3,4—5,2%-ig terjedő vegyületeit a parafin- és naftén-szénhidrogénekre aránylagosan elosztva fejeztem ki.) A forrási görbe 188°-ig mindenütt alatta halad a természetes párlatának, tehát a természetes párlat eddig a hőmérsékletig forró szénhidrogénejeiből csak kisebb hőmérsékletnél forró arómás szénhidrogének keletkeztek. Az aromatizált termék 102°-nál kezd már forrani és 110°-nál meredeken emelkedik a xilolok forrási hőmérsékletéig bizonyítva azt a tényt, hogy a reakciótermék túlnyomó része (70%-a) arómás szénhidrogén, amelyeket mindössze 29% parafin- és lényegtelen mennyiségű (1% vagy nulla) nafténvegyület kísér. A megmaradt parafin-szénhidrogének (oktanok, nonanok, dekanok) főtömege *n-nonan* kell legyen, amelynek forrási hőmérséklete a nagymennyiségű arómás vegyület társaságában kissé felfelé tolódott el. A 167—177°-ig forró, mintegy 20%-nyi párlatmennyiségből csaknem teljesen eltüntek a dekanok; a törésmutató diagramm bizonysága szerint ez a párlatrész jelentős mennyiségű n-dekant (174°) azért nem tartalmazhat, mert ezek között a hőmérséklethatárok között a törésmutató-diagrammnak nincsen jellegzetes minimum értéke. Az aromatizált termék 160° felett forró arómás vegyületei legvalószínűbben *metil-etilbenzolok* (162—165°) és *trimetilbenzolok* (164,6—176,1°). A 195°-ig forró, mintegy 12%-nyi párlatrész főként *dietilbenzolokból* (176,5—183°), *metil-propilbenzolokból* (182—184°) tevődhetik össze.

A természetes benzin (60—180°) 95° felett forró párlatainak aromatizált termékeiből *naftalin-kristályok* is el voltak különíthetők.

A »mosott« párlat (V. B) arómásoktól mentes lévén 66% parafin- és 34% nafténvegyületet tar-

talmaz (lásd táblázat). Forrási görbéjének feltűnő a lépcsőzöttsége 145°, 158°, 160°, 163°, 167°, 171° és 174°-nál. E lépcsők értelmezésére a törésmutató-diagramm jóformán semmi támpontot nem nyujt, hiszen nagy darabon szinte vízszintes vonal. Maguk a parafin-szénhidrogének főtömegükben *n-nonan*, *n-dekan* és ezek izomerjeiből tevődhetnek csak össze, a nafténvegyületeket pedig részben a ciklopentan és ciklohexan különböző metil- és etilvegyületei alkothatják. Közülük már többek jelenlétét sikerült a különböző eredetű benzinekben kimutatni. Kimutatásuk a mi benzinünkben hosszadalmas részletmunkát igényelne, amely túlhaladja jelen tanulmány célkitűzését. Az a később közölt táblázatok adataiból kitűnő tény azonban, hogy aromatizálással, különösen kétszeri aromatizálással a nafténvegyületek teljesen eltünnek az alkotók közül és az arómások mellett csak parafin-szénhidrogének maradnak vissza, legalábbis a parafin szénhidrogének pontosabb megállapítására nyujt lehetőséget, jóllehet a benzin nagy hőmérsékletnél forró párlatainak aromatizálásánál — amint az az alábbiakból kitűnik — keletkeznek is parafinszénhidrogének.





Az aromatizált terméknek mind a forrási, mind a törésmutató diagrammja lényegesen eltér a nyersanyagétól. Már 72°-nál forrani kezd és főtömege is kisebb hőmérsékleteknél párolog át, mint maga a nyersanyag. A törésmutató-diagramm határozottan bizonyítja, hogy *toluol is keletkezett* az alkotókból a többi arómás szénhidrogén mellett. Az első minimumérték a *heptanok*-ra, a második az *oktan*-ra jellemző ; ez a két vegyület, különösen a heptan nem volt a nyersanyagban, *keletkezett* a nagyobb hőmérsékletnél forró vegyületek átalakulása folyamán. A forrási görbe 151°-os lépcsője a *n-nonan*-nak megfelelő törésmutató minimummal egybeeső. A 170° felett forró vegyületek között *n-dekan*-nak is kell lennie, mert az e körül a hőmérséklet körül forró arómás szénhidrogéneknek (naftén mindössze 3% van a termékben) 1,49—1,51 a törésmutatója, amely értéket 1,450—1,451 körülire csakis a 174°-nál forró n-dekan (törésmutatója : 1,411), vagy izomerjével alkotott elegyei szállíthatják le. A n-dekan forrási hőmérséklete felett a reakciótermék mintegy 14%-nyi 197°-ig forró vegyületeket tartalmaz, amelyek növekvő törésmutatója arra mutat, hogy ebben a párlatrészben az aromatizálás folyamán C_{10}-szénatomszámú arómás szénhidrogének is keletkeztek (dietilbenzolok, tetrametilbenzolok stb.).

Teljesebb betekintést nyerhetünk a diagrammok által kifejezett párlat-jellemzőkre, ha az egyes párlatok kémiai összetételének, pontosabban arómás, parafin- és naftén-tartalmának ismeretében vizsgáljuk őket. A megvizsgált tízféle nyersanyag (öt »természetes« párlat és ugyanennek az öt párlatnak arómásoktól mentesített, »mosott« maradéka) három legfontosabb vegyületcsoportjának (arómás, parafin, naftén) súlyszázalékban kifejezett mennyiségeit és a belőlük készített aromatizált termék ugyanezen alkotóinak mennyiségét az 1. táblázatban foglaltam össze.

Az egyes párlatokra vonatkozó adatokat ugyanúgy jelöltem, mint a diagrammokat ; I. A-val magát a motorbenzint, I. B-vel a »mosott« párlatrészt, V. A-val a 150—200°-ig forró párlatot.

Az I. A és I. B-jelű táblázatrészben és valamennyi továbbiban a »Foly. Kiterm.: 72%« a reakciótérbe betáplált párlatmennyiség súlyára vonatkoztatott, cseppfolyós halmazállapotú reakciótermék mennyiségét jelenti, az I. A párlat

1. táblázat

60°—180°			
I. A.	Foly.	kiterm. :	73,0 %
A :	22,4	65,0	47,5
P :	53,1	26,2	19,1
N :	24,5	8,8	6,4
	100,0	100,0	73,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	22,4	53,1	24,5
	47,5	19,1	6,4
	+25,1	−34,0	−18,1
	+1,12	−0,640	−0,734
I. B.	Foly.	kiterm. :	71,4%
A :	00,0	44,0	31,4
P :	68,4	43,0	30,7
N :	31,6	13,0	9,3
	100,0	100,0	71,4
	Arómás	Parafin	Naftén
	00,0	68,4	31,6
	31,4	30,7	9,3
	+31,4	−37,7	−22,3
		−0,551	−0,705

60°—95°			
II. A.	Foly.	kiterm. :	70,0 %
A :	12,0	38,0	26,6
P :	50,2	34,0	23,8
N :	37,8	28,0	19,6
	100,0	100,0	70,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	12,0	50,2	37,8
	26,6	23,8	19,6
	+14,6	−26,4	−18,2
	+1,21	−0,505	−0,481
II. B.	Foly.	kiterm. :	72.0%
A :	00,0	35,0	25,2
P :	57,1	32,6	23,5
N :	42,9	32,4	23,3
	100,0	100,0	72,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	00,0	50,2	37,8
	25,2	23,5	23,3
	+25,2	−33,6	−19,6
		−0,588	−0,457

95°—120°			
III. A.	Foly.	kiterm. :	80,0 %
A :	14,0	58,0	46,5
P :	39,0	25,6	20,5
N :	47,0	16,4	13,0
	100,0	100,0	80,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	14,0	39,0	47,0
	46,5	20,5	13,0
	+32,5	−18,5	−33,9
	+2,31	−0,483	−0,721
III. B.	Foly	kiterm. :	72.25%
A :	00,0	43,0	31,4
P :	45,3	35,1	25,6
N :	54,7	21,9	15,25
	100,0	100,0	72,25
	Arómás	Parafin	Naftén
	00,0	45,3	54,7
	31,4	25,6	15,25
	+31,4	−19,7	−39,45
		−0,434	−0,721
III. C.	Foly.	kiterm. :	54.0 %
A :	00,0	45,0	24,3
P :	61,3	48,4	26,1
N :	38,7	6,6	3,6
	100,0	100,0	54,0
	Aromás	Parafin	Naftén
	00,0	61,3	38,7
	24,3	26,1	3,6
	+24,3	−35,2	−35,1
		−0,574	−0,906

100°—150°			
IV. A.	Foly.	kiterm. :	82,0 %
A :	20,0	60,0	49,2
P :	49,0	31,0	25,4
N :	31,0	9,0	7,4
	100,0	100,0	82,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	20,0	49,0	31,0
	49,2	25,4	7,4
	+29,2	−23,6	−23,6
	+2,46	−0,481	−0,761
IV. B.	Foly.	kiterm. :	82.0%
A :	00,0	45,5	37,3
P :	61,2	39,6	32,5
N :	38,8	14,9	12,2
	00,0	100.0	82,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	00,0	61,2	38,8
	37,3	32,5	12,2
	+37,3	−28,7	−26,6
		−0,468	−0,685

150°—200°			
V. A.	Foly.	kiterm. :	72,0 %
A :	27,5	70,0	50,4
P :	47,9	29,0	20,8
N :	24,6	1,0	0,8
	100,0	100,0	72,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	27,5	47,9	24,6
	50.4	20,8	0,8
+	22,9	−27,1	−23,8
+	1,832	−0,567	−0,967
V. B.	Foly.	kiterm. :	63.0%
A :	00,0	56,0	35,4
P :	66,0	41,1	25,6
N :	34,0	3,0	2,0
	100,0	100,0	63,0
	Arómás	Parafin	Naftén
	00,0	66,0	34,0
	35.4	25,6	2,0
	+35,4	−40,4	−32,0
		−0,612	−0,941

esetében tehát 72%-os átalakítást. A párlat hiányzó része (28%-a) főként hidrogénben dús gáztermékké és 2%-ot kitevő, a katalizátor felületét belepő szénné változott. Az »A, P, N« betük az arómás-, parafin- és nafténvegyületek súly-%-ban kifejezett mennyiségét jelentik. A 60—180°-ig (200°) forró motorbenzinben tehát 22,4% arómás, 53,1% parafin- és 24,5% naftén-szénhidrogén van. A mellette levő számoszlop az *aromatizált termék* összetételét fejezi ki; a 22,4 súly% arómást tartalmazó motorbenzin 65,0% arómást, 26,2% parafin és 8,8% naftén-szénhidrogént tartalmazó anyaggá aromatizálódott. A harmadik számoszlop ugyancsak az *aromatizált termék* összetételét fejezi ki, de a reakciótéren áthajtott párlatmennyiségre vonatkoztatva. Az I. A. anyag esetében 72 súly% folyékony termék hasznosítás mellett az aromatizált folyadék 65 súly%-nyi arómás tartalma 47,5%-nak felel meg, a 26,2% paraffin 18,1%-nak, a 8,8% naftén 6,4%-nak. A táblázat I. A csoportjának alsó része a nyersanyag és aromatizált terméke közötti levő különbséget fejezi ki a nyersanyag arómás, parafin és naftén tartalmára vonatkoztatva. Ebben a táblázatban a párlatösszetevők (arómás, parafin, naftén súly%) vízszintes sorokban vannak feltüntetve. Az első sor a *nyersanyag* összetételét, a második az *aromatizált termékét* tünteti fel, utóbbit azonban nem az aromatizált folyadékra megállapított összetételben, hanem a reakciótérbe betáplált nyersanyagra átszámítottan. A számításnak csakis ez a módja fejezi ki, hogy abszolút mennyiségben mennyi hányaddal, vagy százalékkal több arómás vegyület keletkezett, illetve a parafinok és nafténeknek hányad része (hány százaléka) bomlott el, vagy aromatizálódott. Az arómások mennyisége az I. A nyersanyagra vonatkozóan következőképpen változott. A nyersanyag 22,4 súly% arómást tartalmazott, az aromatizált termék 47,5%-ot, a szaporulat 25,1%, 1,12-szerese a nyersanyag eredeti arómás tartalmának; a parafintartalom 53,1%-ról 19,1%-ra csökkent, tehát átalakult 34,0%, az eredeti parafintartalomnak 0,640-ed része, vagyis 64,0%-a; a nafténtartalom 24,5%-ról 6,4%-ra csökkent, a hiány tehát 18,1%, az eredeti nafténtartalomnak 0,734-ed része, illetve 73,4%-a.

Ugyanúgy tüntettem fel a »mosott« termékre vonatkozó adatokat is.

Ezek alapján az egyes párlatok elváltozását az alábbiak szerint jellemezhetjük.

Maga a motorbenzin 72%-os hatásfokkal aromatizálódott, az arómásoktól mentesített nyersanyag 71,4%-osan. A »mosott« nyersanyag abszolút mennyiségben több arómás szénhidrogént (31,4%) keletkeztetett, mint a természetes párlat, amely csak 25,1% plusz arómás vegyületet juttatott az eredetileg benne levő 22,4% mellé. A természetes nyersanyag parafin szénhidrogénjeinek 64,0%-a, nafténjeinek 73,4%-a aromatizálódott folyadékká és bomlott el gázzá, koksszá, a mosott nyersanyag parafinjeinek csak 55,1%-a, a naftének közül csak 70,5%. A 60—95°-ig forró nyersanyag 70,0%-os, mosott terméke 72,0%-os hatásfokkal aromatizálódott. A »mosott« párlat abszolút mennyiségben szintén több arómás vegyületet szolgáltatott (25,2%-ot), mint a természetes párlat (14,6%-ot). A természetes párlat parafinjei 52,5%-osan, nafténjei 48,1%-osan, a »mosott« párlatéi 58,8% és 45,7%-osan aromatizálódtak.

A 95—120°-ig forró párlat aromatizálásának három változatát tünteti fel a III. A B és C-jelű táblázat, a természetes párlatét, a »mosott« párlatét és a természetes párlat aromatizált termékéből »mosás« után visszamaradt, tehát egyszer már aromatizált termék maradékáét. A nyersanyag 80%-os, a mosott termék 72%-os, az arómásoktól mentesített III. A. nyersanyag arómásoktól mentesített maradéka *már csak 54,0% hatásfokkal aromatizálódott. A maradékot tehát olyan vegyületek alkotják, amelyeknek csaknem fele inkább koksszá és gázzá bomlik, semhogy arómás vegyületeket keletkeztessen.* A nyersanyag (III. A) parafinszénhidrogénjeinek 48,3%-a, a nafténeknek 72,1%-a s a mosott termék parafinjainak 43,4%-a, nafténjeinek 72,1%-a, a III. C anyag parafinjainak már 57,1%-a és nafténjeinek 90,6%-a aromatizálódott vagy bomlott el. A mosott nyersanyag (III. B) csaknem ugyanannyi (31,4%) arómás szénhidrogént keletkeztetett, mint amennyit a 14% arómás vegyületet tartalmazó nyersanyag járulékosan szolgáltatott az aromatizálás folyamán, 32,5%-ot.

A 100—150°-ig forró párlat és mosott terméke egyformán 82%-os hatásfokkal aromatizálódtak. A természetes párlat csak 29,2% arómás vegyületet keletkeztetett, a mosott nyersanyag jóval többet 37,3%-ot. A parafineknek 48,1%-a (IV. A) és 46,8%-a (IV. B) alakult át az aromatizáló reakciótérben, a nafténeknek 76,1%-a (IV. A) és 68,5%-a (IV. B).

A 150—200°-ig forró párlat 72% és 63%-os (V. B.) hatásfokkal aromatizálódtak. *A párlat nagy szénatomszámú szénhidrogénjei nyilvánvalóan már erősen hajlamosak a krakkolódásra.* Arómást itt is a mosott párlat keletkeztetett többet, mint a természetes. A parafinvegyületek 56,7% és 61,2%-osan (V. B.) a nafténvegyületek 96,7 és 94,1%-osan alakultak át, vagy bomlottak el.

A vizsgálati adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgálat tárgyává tett párlatokban a forrási hőmérséklet nagyobbodásával nagyobbodik az arómás vegyületek százalékban kifejezett mennyisége is. Legkevesebb arómást (12%-ot) a 60—95°-ig forró párlat, legtöbbet (27,5%-ot) a 150—200°-ig forró párlat tartalmaz. A 95—120°-ig forró párlat kivételével a párlatokban a parafinok mennyisége nagyobb a nafténekénél. Az aromatizált termékek közül legkevesebb arómás a 60—95°-ig forró párlat reakciótermékében (38,0%), legtöbb a 150—200°-ig forró párlatéban van (70,0%). Legkevesebb arómás szénhidrogént, a nyersanyag eredeti arómás tartalmának 1,21-szeresét a 60—95°-ig forró párlat, legtöbbet, a nyersanyag természetes arómás tartalmának 2,46-szorosát a 100—150°-ig forró párlat szolgáltatta.

Az aromatizáló reakciótér hatásainak legmakacsabbul a 60—95°-ig forró benzinpárlat nafténjei állanak ellen (csak 48,1—45,7%-uk alakul át), legkevéssé a legnagyobb hőmérsékletnél forró párlatok nafténjei, amelyek 96,7—94,1%-osan aromatizálódtak.

A 95—120°-ig forró párlat nafténjei, miután 72,1%-uk aromatizálódott, ismételt aromatizálással már 90,6%-osan alakultak át. Legnehezebben ennek a párlatnak izo-oktánjai aromatizálódtak.

A vizsgálatok folyamán motorbenzinünkben és annak párlataiban a *parafin-szénhidrogének* közül: n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan és valamennyiük izomerjeinek (utóbbiak kisebb mennyiségben vannak jelen, mint a n-parafinok), a *naftén szénhidrogének közül* a metilciklopentan (nagyon valószínűen etil-ciklopentan is), dimetil-ciklopentanok, ciklohexan, metil-ciklohexan és dimetil-ciklohexanok, *az arómás szénhidrogének* közül: a benzol, toluol, o, m, és p-xilolok, továbbá a C_9 és C_{10} szénatomszámú szénhidrogének jelenlétét sikerült megállapítani. Az o-xilol mennyisége lényegesen kisebb, mint a meta- és p-xilolé. A 95° felett forró párlatok aromatizált termékéből kevés naftalint is sikerült elkülöníteni.

Összefoglalás.

Vizsgálataim folyamán a magyarországi motorbenzint magát és négy párlatát (60°—95°, 95°—120°, 100°—150° és 150°—200°) desztilláltam Podbielniak-rendszerű, 44 elméleti tányérszámnak megfelelő kolonnában, s megállapítottam az egyes 1, vagy 2 ml-es párlatok törésmutatóit. Mind a benzint, mind párlatait nemcsak természetes állapotban, hanem arómás vegyületeiktől foszforsavas kénsavval mentesített állapotban is desztilláltam. Valamennyi párlatot — tehát az arómás vegyületektől mentesítetteket is — egy 1 katalizátortérfogatú, krómacélcsőből készített, szabályozható hőmérsékletű reakciótérben azonos térsebesség mellett (0,225 kg/katal.-térf./óra) azonos hőmérsékletnél (540 C°) $\gamma - Al_2O_3$-hordozóra reávitt 10% molibdénsav-tartalmú katalizátorral dehidrogéneztem. A dehidrogénezett párlatok valamennyiét desztilláltam és törésmutató változásaikat is megállapítottam.

Legkevesebb arómás szénhidrogént (12 súly%-ot) a 60°—95°-ig forró párlat, legtöbbet (27,5%-ot) a 150°—200°-ig forró motorbenzinpárlat tartalmaz. A 95°—120°-ig forró párlat kivételével a párlatoknak nagyobb a parafin-, mint a naftén-szénhidrogéntartalma. Az aromatizált termékek közül legkevesebb arómás vegyület a 60°—95°-ig forró párlat reakciótermékében (38,0%), legtöbb a 150°—200°-ig forró párlatéban van (70,0%). Legkevesebb arómás szénhidrogént, a nyersanyag természetes arómás tartalmának 1,21-szeresét a 60°—95°-ig forró párlat, a legtöbbet, a nyersanyag természetes arómás tartalmának 2,46-szorosát a 100°—150°-ig forró párlat szolgáltatta a dehidrogénezés folyamán.

A benzin legnagyobb hőmérsékleténél forró párlata (150°—200°), különösen az arómásoktól foszforsavas kénsavval mentesített nyersanyag a reakció hőmérsékletén (540°) már jelentős bomlást (krakkolódást) szenvedett, aromatizált termék közel 10% 100 C° alatt forró, túlnyomórészt heptanokból összetevődő párlatrészt adott.

A 95°—125°-ig forró párlatrész parafin szénhidrogénjei közül legnehezebben az izo-oktánok aromatizálódtak.

Az aromatizáló reakciótér hatásainak a naftén-vegyületek közül legmakacsabban a 60°—95°-ig forró benzinpárlat nafténjei állottak ellen (csak 48,1%—45,7-uk alakul át) legkevéssé a legnagyobb hőmérsékletnél forró párlatok nafténjei, amelyek 96,7%—94,1%-osan aromatizálódtak.

Motorbenzinünkben és annak párlataiban a *parafin-szénhidrogének* közül: a n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan és valamennyiük izomerjeinek (utóbbiak kisebb mennyiségben vannak jelen, mint a n-parafinok), a *naftén-szénhidrogének* közül a metilciklopentan (nagyon valószínűen etilciklopentan is), dimetil-ciklopentanok, ciklohexan, metil-ciklohexán és dimetil-ciklohexánok, az *arómás szénhidrogének* közül: a benzol, toluol, o-, m- és p-xiolok, továbbá C^9 és C^{10} szénatomszámú szénhidrogének jelenlétét sikerült megállapítani. Az o-xilol mennyisége lényegesen kisebb, mint a meta- és p-xilolé. A 95° felett forró párlatok aromatizált termékében kevés naftalin is van.

Dehydrogenation of some petrol-fractions of the Transdanubian mineral oil. *J. Varga*

During my investigations the Hungarian motor-petrol and its four fractions (60—95° C, 95—120° C, 100—150° C, 150—200° C) were distilled in a Podbielniak-type column, having 44 theoretical plates, and the refractive indices of 1—2 cm^3 fractions of the distillate were established. These investigations have been performed also with benzine from which the aromatic compounds were extracted with the phosphoric acid-sulfuric acid method.

All fractions have been dehydrogenated in a reactor containing 1 liter catalyst. The reactor was made of chromium steel and the heating was controlled electrically. The reactions were carried out at the same temperature (540° C.) and space velocity (0,225 kg/catalyst volume/hr.) As catalyst 10% molybdic acid was used supported on y-alumina. The products of dehydrogenation were distilled and the refractive indices measured.

The minimum amount of aromatic hydrocarbons (12% by weight) has been found in the fraction boiling between 60 and 95° C., the maximum amount (27,5% by weight) int the motorbenzine fraction boiling between 150 and 200° C. The amount of the paraffin hydrocarbons is generally greater, than that of the naphtene hydrocarbons, excepted the 95—120° C fraction. Among the aromatized products, the minimum amount of aromatic compounds (38%) may be found in the fraction formed from the raw material boiling between 60—95° C. The maximum amount (70%) resulted when the fraction boiling between 150—200° C has been aromatized. The liquid-yield of the dehydrogenation was between 70 and 82 per cent by weight.

The change of the naphtene compounds was the slightest in the 60—95° C fraction (48,1—45,7%). The naphtene hydrocarbons of the fractions boiling at the highest temperatures could be readily aromatized to an extent of 94,1—96,7%.

The petrol-fraction boiling at the highest temperature (150—200° C) and especially the aromatic-free raw material which has been washed with phosphoric acid-sulfuric acid mixture has shown a considerable cracking at the reaction-temperature (540° C). The products of the aromatization contained a fraction of approximately 10% boiling below 100° C which consisted chiefly of heptanes. Among the paraffin hydrocarbons of the 95—120° C fraction the iso-octanes could be aromatized with the greatest difficulty.

Among paraffin hydrocarbons the presence of n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-decane, and of their isomers could be established, among naphtene hydrocarbons methyl-cyclopentane (very likely ethylcylopentane) dimethycyclopentane, cyclohexane, methyl-cyclohexane, dimethylcyclohexanes, among aromatic hydrocarbons benzene, toluene, o-, m- and p-xylenes, as well as hydrocarbons having 9 to 10 carbon atoms are present in the Hungarian benzine and in its fractions respectively. The amount of o-xylene is considerably smaller, than that of m- and p-xylenes. When aromatizing fractions boiling above 95° C, the products contain some naphtalene too.

Budapest, Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszéke.

Érkezett: 1950. XII. 5.

Fotozselatin szólok viszkozitásának változása az időben

EVVA FERENC

Ismeretes jelenség, hogy vizes zselatinoldatok viszkozitása nem állandó, hanem az időben változik. A változás iránya és mértéke számos fizikai és kémiai körülménytől függ, melyek közül elsősorban a hőfok, a koncentráció és a p_H jönnek számításba.

A változás irányát a hőfok szabja meg, amennyiben relatíve alacsonyabb hőfokokon a viszkozitás nő. A jelenség oka *Krishnamurti* és *Svedberg*[1] szerint a zselatinmolekulák nagy asszociációs hajlama, mely a hőfokkal fordítva arányos. A hőmozgás gátolja a molekulák asszociációját, sőt egy bizonyos hőfokon túl egy ellentétes hatás, a zselatinmolekulák hidrolízise lesz túlnyomó, s a viszkozitás az időben csökken a lebomlásnak megfelelően. A viszkozitás növekedésének a mértéke a koncentrációval rohamosan nő. Ezek a körülmények voltak az okai annak, hogy üzemi viszkozitásméréseknél vagy igen híg oldatokat vizsgáltak (0,5—1%), vagy pedig magasabb hőfokokat alkalmaztak (40—60 C°), melyeknél viszont a hidrolízis veszélye már nagyobb volt.

Fotográfiai emulzióknak megfelelő koncentrációknál (5—10%) és alacsonyabb hőfokokon (30 C° alatt) még aránylag kevés adat áll az irodalomban rendelkezésre. *Bogue*[2] 2%-os oldatban 35 C°-on 8 óra alatt kb. 6%-os viszkozitáscsökkenést tapasztalt 2 p_H mellett. Az izoelektromos ponton igen csekélymérvű a csökkenés, míg 5,4—5,7 p_H-nál hasonló csökkenést tapasztalt, mint 2 p_H-nál.

Davis, *Oakes* és *Browne*[3] negyed-, fél- és egy százalékos zselatinoldatok viszkozitásnövekedését vizsgálják. 25 C°-on lineáris növekedést tapasztalnak éspedig 1%-os oldatnál másfél óra alatt kb. 40, fél%-nál ugyanennyi idő alatt 10 és ¼%-nál két óra alatt 4% viszkozitásnövekedést.

Sheppard és *Houck*[4] 7%-os zselatinoldatot tanulmányoztak. Vizsgálták a p_H, hőfok és idő hatását a viszkozitásra. A bevezetőben már ismertetett jelenségeket tapasztalták. Nincs hőfok, melyen a viszkozitás kontans lenne. A $\Delta\eta/\Delta t$ hányados (η = viszkozitás, t = idő) és a p_H függvénye hasonló a log K—p_H függvényhez, ahol K a hidrolízis sebességi állandója.

Az irodalomban található adatok, sajnos, szórványosak, másrészt nehezen hozzáférhetőek, ezért célszerűnek tartottam saját magam végezni tájékozódó jellegű méréssorozatokat a fotozselatinoldatok viszkozitásváltozásának tanulmányozására. Sajnos, torziós viszkoziméter nem állott rendelkezésemre, ezért kénytelen voltam Ostwald-viszkoziméterrel megelégedni. A viszkozimétert egy 12 literes termosztátban helyeztem el, melyben a hőfokot 0,05—0,1 C° pontossággal tudtam tartani. A hőmérsékletet jénai normálhőmérővel mértem. A kifolyási időt stopperral, a zselatinoldatok öregedési idejét zsebórával mértem.

A vizsgálatokhoz négy különböző eredetű zselatint választottam, melyek közül az amerikai *Atlantic* cégtől eredő zselatin rendkívüli dermedőképességével tűnt ki. Az *Ewald*, illetve a *Koepff* cégektől eredő zselatinok megfeleltek a szokványos minőségnek, míg a *Stoess* cégtől származó zselatin gyenge dermedőképességgel rendelkezett.

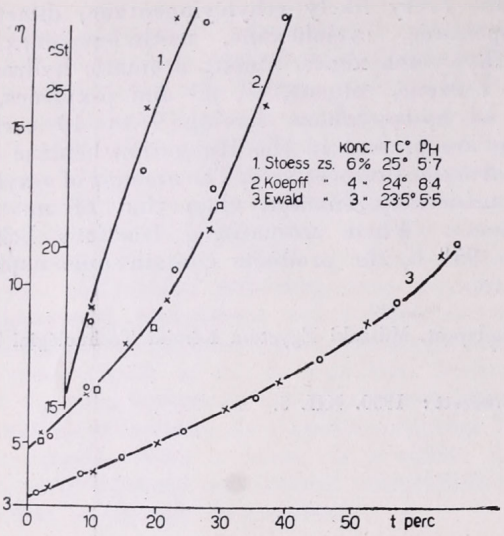
A vizsgálatokhoz egytől 6% koncentrációig készítettem oldatokat, melyeket hat, illetve kilenc súlyszázalékos oldatok megfelelő hígításával állítottam elő. Az oldatokhoz hígítás előtt annyi 5%-os káliumkiómtimsó oldatot adtam, hogy minden

[1] *Krishnamurti* és *Svedberg*: J. Am. Chem. Soc. *52* 1930. 2097.

[2] *Bogue*: J. Am. Chem. Soc. *44*. 1922. 1318.

[3] *Davis*, *Oakes* és *Browne*: J. Am. Chem. Soc. *43*, 1921. 1527. *44*, 1922, 464.

[4] *Sheppard* és *Houck*: J. Phys. Chem. *34*, 1930, 2187.



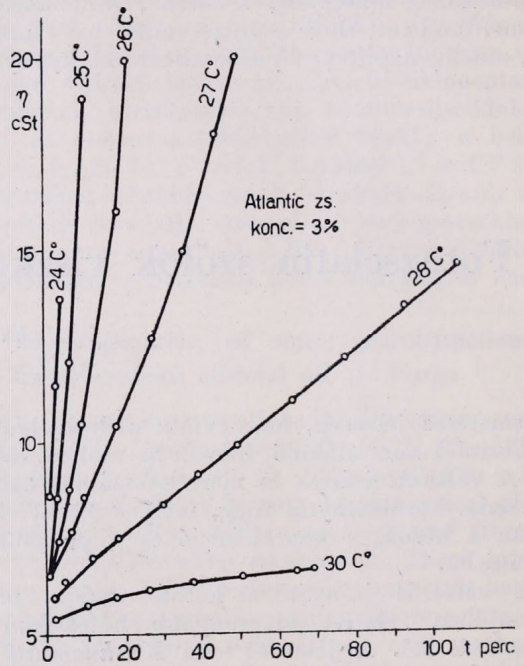
1. ábra

oldatban légszáraz zselatinra számítva 0,10% krómtimsó volt jelen. Így a viszonyok üzemi körülményeknek jobban megfeleltek[5].

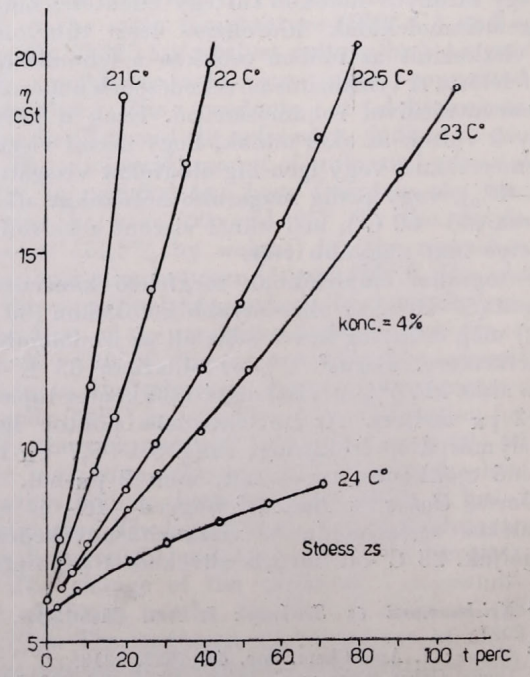
Az oldatok koncentrációját szokásnak megfelelően légszáraz zselatinra számítottam. A zselatinok nedvesség- és hamutartalmát, mely a kereskedelmi fotozselatinoknál meglehetősen állandó, nem vettem figyelembe. A zselatinokat a 6 és 9%-os törzsoldatokban 12 óráig duzzasztottam, majd 50—55 C°-on oldatba vittem. Ezután elvégeztem a szükséges oldatok hozzáadását és a hígítást, majd viszkoziméterbe pipettáztam a megfelelő mennyiségű oldatot. Ezután a viszkoziméterben lévő oldatot ismét 50—55 C°-ra melegítettem, majd hagytam 40 C°-ra lehűlni. Mikor a hőmérséklet elérte a 40 C°-ot, a viszkozimétert a kívánt hőfokra beállított termosztátba helyeztem s ettől az időponttól kezdve mértem az időt. Gyakorlati megfigyelés szerint három perccel a termosztátba való helyezés után az oldat minden esetben elérte a kívánt hőfokot. Ez okból a termosztátba való helyezés utáni harmadik percet vettem nulla időpontnak, és innen kezdtem a viszkozitásméréseket. Az egyes viszkozitásértékekhez tartozó időpontokat úgy vettem figyelembe, hogy lejegyeztem minden kifolyás kezdetét és végét, s ennek az időpontnak a közepét vettem számításba. Ez az eljárás kielégítőnek bizonyult, noha szigorúan véve, matematikailag csak lineáris emelkedésnél helytálló. Olyan viszkozimétertípus, mellyel a viszkozitásértékeknek pillanatnyilag az egyes időpontokhoz tartozó értékét mérhettem volna, sajnos, nem állott rendelkezésemre.

A viszkozitásméréseket 5—15 percenként végeztem a gyorsan dermedő zselatinoldatoknál egészen a dermedésig, míg egyéb esetben 1—2 óráig. Az eredmények reprodukálhatóságát az 1. ábra mutatja. A viszkozitás centistockokban, az idő percekben van megadva. A különböző jelek egymástól teljesen független méréssorozatok eredményei.

A vizsgálatok tárgya elsősorban a hőmérséklet és a koncentráció befolyása volt 20 és 30 C° hőfokhatárok és 1 és 6% koncentrációhatárok között. Az eredmények azt mutatják, hogy a viszkozitás változása kvalitatíve azonos mindegyik zselatinfajtánál. A vizsgált hőfokhatár alsó részén a viszkozitás rohamosan nő az időben. A viszkozitás növekedése a hőmérséklettel fordítva arányos. éspedig alacsonyabb hőfokon a viszkozitás és idő differenciálhányadosa is nő az időben, a hőfok emelésével egy bizonyos hőfokon, helyesebben szűk hőfokintervallumban, a növekedés lineáris, azaz $d\eta/dt$ konstans, végül további hőfokemelésre



2. ábra

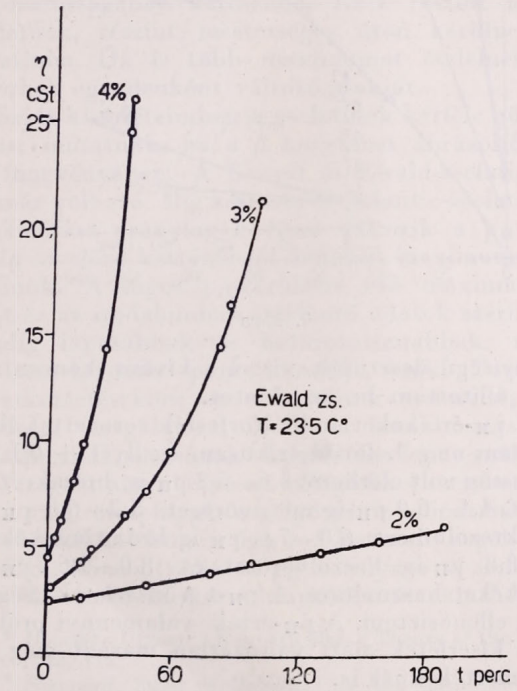


3. ábra

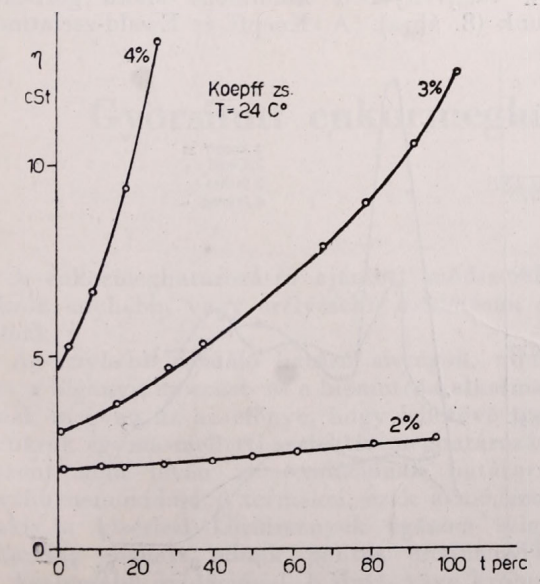
[5] *Polster A.*: Disszertáció, 1936. Budapest, Műegyetem.

a $d\eta/dt$ az időben csökken. *Sheppard*[4] szerint kísérletileg nem realizálható egy olyan hőfok, mely az egyensúlynak megfelelne, vagyis $d\eta/dt = 0$ val, mivel a hidrolízis az asszociációs folyamatot zavarja. A görbék alakját példaképpen mutatja a 2. és 3. ábra 3%-os Atlantic és 4%-os Stoess zselatinok oldataira.

Hasonló a görbék lefutása, ha azonos hőfokokon a koncentráció függvényében ábrázoljuk a viszkozitási-lő-görbéket. A viszkozitásnövekedés mértéke rohamosan emelkedik a koncentrációval (4. és 5. ábra). A hígítás és a hőfok növelése, illetve a hőfok csökkentése és a koncentráció növelése ellentétesen hatnak az asszociációra.



4. ábra



5. ábra

A görbék szabályszerű lefutása reményt nyujtott arra, hogy kísérletet tegyek a görbék matematikai úton való kifejezésére. Hosszas és fáradtságos próbálkozások után ezt a következő egyenlettel sikerült a legjobban megközelíteni:

$$\eta = \alpha + \beta \cdot t \cdot e^{\gamma t}$$

ahol η a viszkozitás centistockokban
α a viszkozitás $t = 0$ időpontban
t az idő percekben
β, γ konstansok, melyeknek értéke a fizikai és kémiai körülményektől (hőfok, koncentráció, pH stb.) függ
e a természetes logaritmus alapszáma.

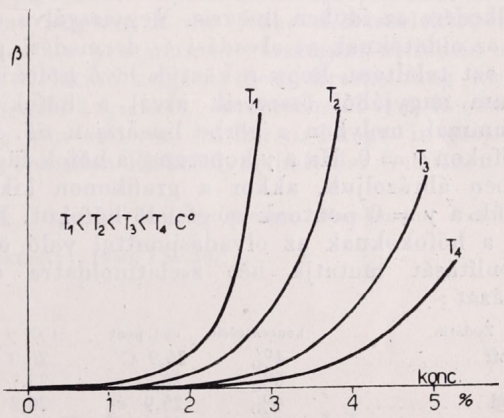
A görbék alakját a γ konstans szabja meg. Ha γ pozitív, akkor a görbe exponenciálisan emelkedik. Ha $\gamma = 0$, akkor a görbe lineáris, azaz $\eta = \alpha + \beta \cdot t$ és $d\eta/dt = \beta =$ konstans. Ha γ negatív, akkor a görbe az abszcissza felé hajlik, s a $d\eta/dt$ csökken az időben.

További feladat volt a β és γ-konstansok hőfok- és koncentráció függvényeinek meghatározása. Ezt a grafikonokból leolvasható empirikus értékekkel végeztem. Az α értéket a görbéknek az γ-tengellyel alkotott metszéspontja szolgáltatja, mikoris $t = 0$. A β és γ kiszámítható a görbe két kiválasztott pontja, illetve a hozzájuk tartozó η_1, η_2, és t_1, t_2 koordinátapárok segélyével az 1. egyenletből.

Ezek szerint:

$$\gamma = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{t_1 \cdot (\eta_2 - \alpha)}{t_2 \cdot (\eta_1 - \alpha)} \qquad (2)$$

$$\log \beta = \log (\eta_2 - \alpha) - (\log t_2 + 0{,}434 \cdot \gamma \cdot t_2) \qquad (3)$$



6. ábra

A 2. és 3. egyenletek segélyével a β-konstans értékét a koncentráció függvényében ábrázoltam különböző hőfokokon. Mind a négy zselatinnál hasonló görbeseregeket kaptam, melyeknek általános formáját a 6. ábra mutatja. Ezek a görbeseregek megközelítőleg a következő egyenlettel írhatók le:

$$\beta = k_1 \cdot c \cdot e^{k_2 \cdot c^2 - k_3 \cdot T}$$

ahol c = a koncentráció súlyszázalékban
T = a hőmérséklet C°-ban (t-jelölés az időre már lefoglalva)
k_1, k_2, k_3 = konstansok.

A számszerű vizsgálatokból kiderült, hogy a görbék emelkedése sokkal rohamosabb, semhogy azt magasabbfokú parabolikus vagy egyszerű expo-

nenciális kifejezéssel lehetne leírni. A koncentráció nemcsak a hatványkitevőben, hanem a szorzatban is szerepel, mivel a kifejezés 0%-os koncentrációnál tartozik nulla lenni a fizikai körülményeknek megfelelően. (A víz viszkozitása az időben állandó). A hatványkitevők kifejezik, hogy a hőfok növelése a hatványkitevőben lineárisan csökkentőleg, a koncentráció emelése pedig négyzetesen növelőleg hat a viszkozitás változására. A képlet tehát a fizikai viszonyoknak mindenben megfelel.

Az egyes konstansok értékét a következő táblázat szolgáltatja :

Zselatin	k_1	k_2	k_3
Atlantic	11,83	0,34	0,42
Stoess	0,19	0,28	0,19
Ewald	1,74	0,26	0,17
Koepff	1,84	0,20	0,17

A konstansok közül úgylátszik a k_1 jellemző a zselatinok dermedőképességére, mivel, mint már említettem, az Atlantic-zselatin extrémmagas, a Stoess zselatin pedig gyenge dermedőképességével tűnt ki. Az Ewald- és Koepff-zselatinok egymáshoz hasonló, szokványminőségű zselatinok voltak.

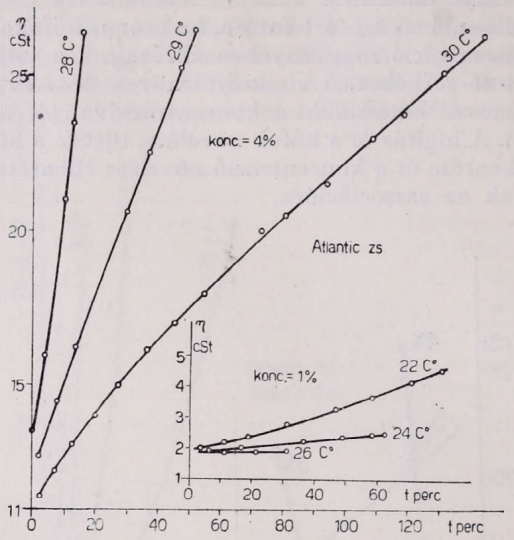
A γ konstanst, bár szabályszerűségek ott is megfigyelhetők voltak, nem sikerült hasonló módon kifejezni, mivel annek az értékét a kísérleti hibák lényegesen nagyobb mértékben befolyásolták, mint a β konstansét. Itt is sikerült azonban egy összefüggést találni. Mint már említettem egy bizonyos hőfokon, illetve hőfokintervallumban a viszkozitás emelkedése az időben lineáris. Megvizsgálva ezeknek az oldatoknak az olvadási és dermedési pontjait, azt találtam, hogy a köztük levő hőfokintervallum nagyjából összeesik azzal a hőfokintervallummal, melyben a görbe lineárisan nő. Ezen a hőfokon $\gamma = 0$. Ha a γ konstanst a hőfok függvényében ábrázoljuk, akkor a grafikonon kikereshetjük a $\gamma = 0$ pontnak megfelelő hőfokot. Ezeknek a hőfokoknak az olvadásponttal való összehasonlítását mutatja hét zselatinoldatra a 2. táblázat :

Zselatin	koncentráció	olv. pont	t C° $\gamma = 0$-nál
Koepff	4%	25,9 C°	26,0 C°
	6%	28,2 «	27,7 «
Ewald	4%	25,9 «	26,2 «
	6%	27,7 «	27,3 «
Atlantic	3%	27,0 «	28,0 «
	4%	28,7 «	29,1 «
Stoess	4%	23,8 «	23,4 «

A görbék alakja tehát nem a viszkozitás növekedésének abszolút értékétől függ, hanem attól, hogy a dermedési intervallum felett vagy alatt van-e a hőfok. Ezt a megállapítást pl. szépen mutatja a 4%-os Atlantic-zselatinoldat (7. ábra) 29 C°-on, ahol a viszkozitás rohamosan emelkedik az időben és a görbe mégis az abszcissza felé hajlik, mert a hőfok az olvadáspont felett van.

Utoljára hagytam a pH-érték befolyásának a vizsgálatát. E célból olyan koncentrációjú oldatokat választottam, melyeknél az effektus közepes, tehát a pH befolyása jól érvényesül. 24 C° bizonyult megfelelő hőfoknak, míg a koncentráció tekintetében az Atlantic-zselatinnál 2%, míg a többi zselatinnál 4%-os oldatot választottam.

A pH-értéket n/20 kénsavval, illetve nátronlúggal állítottam be úgy, hogy az eredetileg 6%-os oldat 4, illetve 2%-ra való hígítása előtt büretából az oldathoz engedtem a megfelelő mennyiségű savat vagy lúgot, ezután adtam a megfelelő mennyiségű 5%-os krómtimsó oldatot s végül a megfelelő

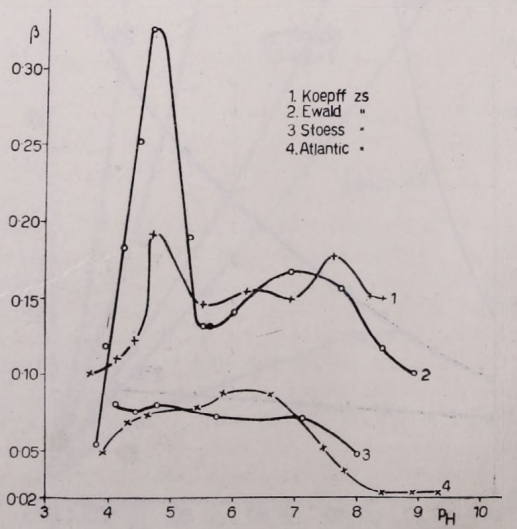


7. ábra

mennyiségű desztillált vízzel a kívánt koncentrációra állítottam be az oldatot.

A pH-értékeket indikátorfesték sorozattal állapítottam meg kolorimetrikusan, mellyel ± 0,1 pH pontosság volt elérhető. 3,6—5,2 pH-ig brómkrezolzöldet, 4,4—6,0 pH-ig metilvöröset, 5,2—6,6 pH-ig brómkrezolbíbort, 6,0—7,6 pH-ig brómtimolkéket, 7,2—8,8 pH-ig krezolvöröset és 8,0—9,6 pH-ig timolkéket használtam. A pH-t a kísérletek végén ismét ellenőriztem. A pH-érték valamennyi próbánál a kísérletek alatt változatlan maradt még az extrémértékeknél is.

A pH-érték befolyása a viszkozitásváltozásra igen bonyolult. A β konstans értékét ábrázolva a pH függvényében különböző alakú görbéket kapunk (8. ábra). A Koepff és Ewald-zselatinok



8. ábra

egy praegnans maximumot adnak az izoelektromos pont közelében. A maximumok nem föltétlemül esnek össze az izoelektromos ponttal, s több maximum is jelentkezhet. *Houck* és *Dittmar*[6] egy publikálatlan munkája szerint 7%-os zselatin oldat 1,12% krómtimsóval 5,4 p_H-nál ad maximumot a viszkozitásértékre. A mérés az oldatok összeöntése után 10 perccel történik. A $d\eta/dt$-re 4,0 p_H-nál kapnak hasonló körülmények között maximumot. *Davis* és *Oakes*[7] három különböző zselatinnál 1%-os oldatokban két helyen kap maximumot éspedig 3 és 3,5 közt, illetve 6,5—8,4 közt. Majdnem minden zselatin eredeti módon reagál a p_H változásra. Ennek oka *Sheppard* és munkatársai szerint a zselatinban lévő elektrolitek változatosságában keresendő. Ezek részint natív eredetűek, részint mesterséges úton kerülnek a zselatinba. Ők is több maximumot észlelnek és a görbék egyedenként változó alakját.

Saját kísérleteimben a zselatinok kétféle görbetípust mutatnak, ha a β konstanst ábrázoljuk a p_H függvényében. A Koepff és Ewald-zselatinoknál már volt szó. Míg a Stoess és Atlantic-zselatinok viszkozitása aránylag kevéssé változik a p_H-val, addig az előző kettőnél jól definiált maximumokat találunk. A lúgos p_H-területre eső maximumok saját és az irodalomban található adatok szerint is mindig laposabbak és határozatlanabbak, mint az izoelektromos pont közelébe esők. További következtetésekhez az elektrolitok mennyiségi és minőségi vizsgálatára, illetve a hamumentesített zselatin viszkozitásának vizsgálatára lenne szükség.

Vizsgálataim előnye az eddigiekkel szemben az, hogy az 1. összefüggés segélyével az időparamétert sikerült kiküszöbölni s így a β konstans segélyével a hőfok, koncentráció és p_H befolyása a zselatinoldatok viszkozitására könnyebben áttekinthető.

[6] *Houck* és *Dittmar*: Kenneth Mees: Theory of the Phot. Proc. 1948. 116.

[7] *Sheppard, Sweet* és *Benedict*: J. Am. Chem. Soc. *44*, 1922. 1857.

Die zeitliche Viscositätsveränderung von Photogelatinesolen *F. Evva*

Es wurde die zeitliche Viscositätsveränderung von wässerigen Gelatinelösungen im Gegenwart von 0,1% Chromalaun, berechnet auf lufttrockenem Gelatine, studiert. Koncentrationsbereich war 1—6 Gew.%, Temperaturbereich von 20° bis 30° C. Die Viskositätszunahme bei vier verschiedenen Gelatinesorten (Atlantic, Stoess, Ewald, Koepff Photogelatinen) entspricht in erster Näherung der folgenden Formel: $\eta = \alpha + \beta t e^{\gamma t}$, wo η = die Viscosität in cSt, α = die Viscosität bei $t = 0$, t = die Zeit in Minuten, β und γ sind Konstanten und e = die Basis des natürlichen Logarithmus. Die Koncentrations- und Temperaturabhängigkeit der Konstante β kann man durch folgende Formel ausdrücken: $\beta = K_1 \cdot c \cdot e^{k_2 c^2 - k_3 T}$, wo c = Konz. von Gelatinelösungen in Gew.%, T Temperatur in C°, k_1, k_2, und k_3 sind Konstanten. Die Konstante k_1 ist charakteristisch auf die Erstarrungsfähigkeit von Gelatinesorten. Die Konstante γ konnte man nicht ähnlicherweise ausdrücken, weil der Wert dieser Konstante von den Messfehlern viel stärker beeinflusst ist, als der Wert von β. In einem besonderen Temperaturintervall die Zunahme ist linear ($\gamma = 0$). Dieses Intervall fällt in den meisten Fällen mit dem Erstarrungsbereich der Gelatinelösungen zusammen. Der Einfluss von p_H ist sehr komplex. Es wurde zwei Maximum bei der β-p_H Kurve beobachtet. Koepff und Ewald Gelatine zeigten in der Nähe des isoelektrischen Punktes ein praegnantes Maximum. Atlantic und Stoess Gelatine zeigten diese Erscheinung nicht. Die p_H-Abhängigkeit, entsprechend den Beobachtungen von anderen Authoren, hängt in grossem Masse von dem Elektrolytgehalt der Gelatinen ab.

Vác, Optikai Kutató Intézet Fotokémiai Osztálya.

Érkezett: 1950. IX. 26.

Gyorsított cukormeghatározás sűrített mustokban

SZEBERÉNYI PÁL

A cukormeghatározásra ajánlott módszerek a cukrok enyhébb, vagy erélyesebb oxidálásán alapulnak.

Az enyhébb oxidáló hatású anyagok, mint a réz-, a higany-, az ezüst- és a bizmutsók alkalmazásának megvan az az előnye, hogy lehetővé teszik a cukrok egymásmelletti szelektív meghatározását, viszont nem lévén az oxidációnak határozott, tovább nemoxidálódó termékei, ezek a módszerek csakis a kísérleti körülmények egészen szigorú betartása mellett adnak pontos eredményeket.

Erélyesebb oxidációval, $KMnO_4$ vagy krómsav, illetve kénsavval megsavanyított $K_2Cr_2O_7$ alkalmazásával a cukrok teljesen vízzé és szénsavvá oxidálhatók és így elesik a közbeeső oxidációs termékek zavaró hatása. A két anyag közül kétségtelenül a káliumbikromát alkalmazása az előnyösebb, mert közvetlen beméréssel készíthetők belőle pontos és állandó titerű oldatok.

A krómsavas, illetve a kénsavval megsavanyított káliumbikromátos oxidációt már ezelőtt 60—70 évvel alkalmazták egyes szerves vegyületek meghatározására.[1] *Heidenhain*[2] cukor meghatározására

[1] *Legler*, 1885, *Cross* és *Bevan*, 1887, *Hehner* 1887, *Allen* és *Chattaway* 1891.

[2] Zeitschr. f. anal. Chemie, 1893.

is alkalmazta megállapítva, hogy kb. 35 térf.-% kénsavat tartalmazó bikromátoldattal a dextróz 99,9—98,5%-nyira eloxidálható.

Ez az eljárás a Fehling-féle eljárás mellett nem terjedt el, főképpen azon jogosnak látszó aggodalom miatt, hogy az erélyes hatású krómsav a cukor mellett jelenlevő egyéb szerves anyagokat is oxidálhatja.

A glicerinnek ugyanilyen módszerrel történő és nemzetközileg elfogadott meghatározási eljárása igazolta, hogy egyszerű, bázikus ólomacetátoldattal történő lecsapással az idegen szerves vegyületek még olyan bonyolultan szennyezett folyadékból is eltávolíthatók, mint a szappanaljlúg.

Valószínűnek látszott tehát, hogy ez az eljárás a sűrített mustokra is alkalmazható lesz. Számos minta cukortartalmát állapítottuk meg párhuzamosan a Fehling eljárással és a krómsavas oxidációval is. Az eredmények néhány tizedszázalék eltéréssel mindig jól egyeztek, ami nyilvánvalóan igazolja, hogy a szokásos, bázikus ólomacetátos kicsapással a sűrített mustból minden cukronkívüli szerves anyag eltávolítható.

A nagy időnyereséget jelentő oxidációs eljárás gyakorlati alkalmazásának a javasolása előtt néhány kérdés tisztázása látszott szükségesnek. Mindenekelőtt azt kellett megállapítani, hogy vajjon határozott és állandó viszony áll-e fent a redukáló cukor és a redukált bikromát mennyisége között.

Teljes oxidáció esetében a glükóz a

$$C_6H_{12}O_6 + 12\,O = 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

egyenlet értelmében vízzé és szénsavvá ég el, vagyis minden ml n/2 káliumbikromátoldatnak 3,75 mg glükóz felel meg. Annak a megállapítása végett, hogy az oxidáció különböző krómsavfeleslegek mellett mennyire tökéletesen folyik le, növekvő mennyiségű glükózadagokat oxidáltam 50 ml n/2 $K_2Cr_2O_7$ oldattal. Az oxidáló oldat minden esetben megközelítően 20 térf.-% kénsavat tartalmazott, miután megállapítottam, hogy ilyen kénsavkoncentráció szükséges ahhoz, hogy a krómsav eléggé jól kifejthesse az oxidáló hatását, másrészt ez a koncentráció még messze esik és pár percnyi nyitott lombikban történő forralásnál sem éri el a 40 térf.-%-on felüli kénsavkoncentrációt, amelynél a krómsav önbomlása a forraláskor már észrevehető kezd lenni.

Az oxidációhoz mindössze 2—3 percnyi forralás, vagyis 10—12 percnyi melegítés szükséges. A reakció már melegítés nélkül is megindul és még a forralás előtt lesz intenzív, amikor is számos apró CO_2 buborék felszállása figyelhető meg.

A kísérleti eredmények a következők voltak:

a bemért dextróz ($C_6H_{12}O_6 + H_2O$) mennyisége:	50 mg	100 mg	120 mg	150 mg	170 mg	185 mg
az oxidáló oldat feleslege (megközelítően):	250%	77%	48%	33%	22%	14%
eredmény a bemért mennyiség %-ában:	100%	100%	100%	100%	98,8%	97,9%

A dextróz oxidációja tehát mindaddig, amíg az oxidáló oldat 30%, vagy azonfelüli bikromátfelesleget tartalmaz, pontosan a fenti egyenlet szerint folyik le, vagyis minden ml redukált n/2 $K_2Cr_2O_7$-nek 3,75 mg dextróz felel meg. Ennek a feltételnek a betartása igen könnyű. 50 ml $K_2Cr_2O_7$ oldat alkalmazásánál mindössze arra kell ügyelnünk, hogy az oxidáció után 10—12 ml fölösleges bikromát maradjon. Amennyiben az oxidáció után kisebb felesleget állapítottunk volna meg, úgy a kísérletet akár kevesebb cukoroldat, akár néhány ml-el több bikromátoldat alkalmazásával megismételhetjük.

A nádcukornak, mint nagyobb molekulájú cukornak, az oxidációja már nem folyik le ilyen szabályosan. Erre vonatkozó kísérleti adataim a következők:

a bemért nádcukor mennyisége:	50 mg	100 mg	120 mg	150 mg	160 mg
az oxidáló oldat feleslege:	250%	70%	50%	20%	14%
eredmény a bemért m.%-ában:	98,2%	96,8%	96,5%	95,3%	95,2%

A nádcukor tehát nagy bikromátfeleslegekkel sem oxidálódik teljesen CO_2-vé és vízzé.

Tisztázni kellett továbbá azt a kérdést is, hogy a forralási idő tartama nem befolyásolja-e az eredményeket. Ennek megállapítása végett 128 mg dextrózt tartalmazó oldatrészleteket 3 percig, 15 percig, 30 percig és 60 percig forraltam (az elpárolgó víz pótlása mellett) az 50 ml n/2 bikromátoldattal. Az oxidáló oldat összes kénsavtartalma megközelítően 20 térf.-% volt. Az eredmény minden esetben 128 mg-ot mutatott, tehát a forralási idő pontos betartása nem szükséges, és viszont 3 percnél további forralás teljesen felesleges.

Mivel előre valószínűnek látszott, hogy a meghatározáshoz előkészített oldatban visszamaradó ólomacetátfölösleg aligha fogja zavarni a meghatározást, az eljárást azzal is rövidíteni óhajtottam, hogy mellőztem az ólomfeleslegnek nátriumszulfáttal történő lecsapását. Ezen eljárásom igazolására minden sűrített must vizsgálatnál két párhuzamos meghatározást végeztem, egyszer az ólomfeleslegtől megszabadított oldatrészletet, egyszer pedig az ólomtartalmú részletet oxidálva. Az eredmények mindkét esetben pontosan azonosak voltak. Ennek a tételnek a további igazolása végett az oxidálandó dextrózoldathoz még külön 1 ml bázikus ólomacetátoldatot adtam, ami az alább részletezett eljárásomnál külön 50 ml feleslegben alkalmazott ólomoldatnak megfelelő mennyiségnek felel meg, de az eredményen ez sem változtatott.

Az elmondottak alapján a sűrített mustok cukortartalmát a következő gyorsított eljárással határozzuk meg: a vizsgálandó sűrített mustból 20—21 g-ot mérünk le és azt kb. 200 ml desztillált vízzel egy l-es mérőlombikba mossuk át. Hozzáadunk 10 ml bázikus ólomacetátoldatot, jól összekavarjuk és azután vízvezetéki vízzel jelig feltöltjük. A literes lombik tartalmát jó összerázás után száraz szűrőn át egy száraz lombikba szűrjük,

A szűrlet 10 ml-jét egy Erlenmeyer lombikba pipettázzuk, hozzáadunk 50 ml félszer normál káliumbikromátoldatot, valamint csak mérőhengerrel mért 40 ml higított (1 : 1) kénsavat. A lombikot dróthálón 10—12 percig melegítjük, (hogy legalább 3 percig forrjon a tartalma), azután lehűtjük. A lehűtött oldatot egy 250 ml-es mérőlombikba mossuk át, jelig feltöltjük és összerázzuk.

A 250 ml-es mérőlombikban levő oldatból 50 ml-t egy Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, hozzáadunk néhány ml higított (1 : 1) kénsavat és 0,3—0,5 g káliumjodidot. A kivált jódot n/10 tioszulfáttal titráljuk. A most elhasznált tioszulfát ml-ek számát 50-ből levonva, megkapjuk a redukált n/2 káliumbikromát ml-ek számát és ezt 3,75-tel szorozva kapjuk, az oxidált 10 ml oldatban levő vízmentes dextróz mennyiségét milligrammokban.

A gyorsított eljárás előnyei a következők: 1. az előkészítés egyszerűbb, mert az ólomfelesleget nem kell eltávolítani, 2. nem kell feszülten figyelni a főzési idő betartására, 3. külön táblázatokra nincs szükség, 4. a szűrők hosszadalmas kezelése elesik, 5. ugyanannyi idő alatt legalább kétszerannyi meghatározást végezhetünk el, mint a Fehling-féle súlyszerinti módszerrel.

Schnelle Zuckerbestimmung in konzentrierten Mosten *P. Szeberényi*

Die bekannte oxidimetrische Methode mittelst schwefelsäuerer Bichromatlösung kann vorteilhaft zur Bestimmung des Zuckergehaltes in konzentrierten Mosten verwendet werden. Man wiegt 20—21 g Most ab, überspült es in einen 1 l-Messkolben, gibt 10 ccm alkalische Bleiazetatlösung zu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert. 10 ccm des Filtrates gibt man in einen Erlenmeyerkolben, gibt 50 ccm halbnormale Kaliumbichromatlösung zu und cca. 40 ccm verdünnte (1 : 1) Schwefelsäure. Der Kolbeninhalt wird 10—12 Minuten lang erwärmt (2—3 Minuten Kochen genügt), dann kühlt man ab, überspült die Oxidationsflüssigkeit in einen 250 ccm Messkolben und füllt es bis zur Marke auf. In 50 ccm dieser Oxidationsflüssigkeit bestimmt man nach der jodometrischen Methode die nicht verbrauchte Bichromatmenge. Jedem verbrauchten ccm n/2 Bichromatlösung entsprechen 3,75 mg Glükose.

Budapest, Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet Borminősítő Osztálya.

Érkezett: 1950. X. 14.

A 4-benzal-2-fenil-oxazolon-5 képződése fenil-szerin-etileszterből Schotten—Baumann acilezéskor

WEIN JÁNOS és BENKE GEDEON

A gyógyszerkémiai szempontból jelentős dl-cisz-1-fenil-2-aminopropan-diol-1,3[1] (II) és származékainak előállítására egyik elvileg lehetséges útnak tartottuk a fenil-szerin, vagy annak valamilyen esztere (I) katalitikus redukcióját. Aminosaveszterek aminoalkoholokká történő redukálása elvileg és laboratóriumban a $LiAlH_4$ felhasználása útján már több ízben sikerült. Így *Karrer* és munkatársai[2] természetes aminosavak észtereit alakították megfelelő amino-alkoholokká, *Carrara*[3] pedig a mi kísérleteinkkel kb. egyidejűleg redukálta a fenil-szerin-etilesztert is 1-fenil-2-amino-propan-diollá. Így tehát ismeretes volt egynéhány hasonló eset, amikor szelektív redukálószerek segítségével aminosavak származékait sikerült a kívánt irányba átalakítani. A mi eljárásunk azonban nem korlátozódhatott olyan reagensre, mint a $LiAlH_4$, ennek nehezen hozzáférhető volta és drágasága miatt. Ezért a katalitikus redukció lehetőségére gondoltunk.

Karbonsaveszterek primér alkoholokká történő katalitikus hidrogénezése az irodalom szerint nagynyomású hidrogénnel króm és nikkel katalizátorok fölött 200° és ezt meghaladó hőmérsékleten történik. Az aminosaveszterek azonban ilyen kísérleti körülmények között polikondenzációs reakcióba léphetnek. Ahhoz, hogy alacsonyabb hőfokon dolgozhassunk, aktívabb katalizátort kellett tehát választanunk. Ezért a W-4 Raney-Ni[4] katalizátort alkalmaztuk, mely különösen piroforos és így várhatóan elég aktív az észtercsoport redukciójához.

Redukciós kísérleteinket 120 atm.-n, 50 C° mellett a fenti katalizátor jelenlétében végeztük, rázás közben alkalmazott hidrogénezéssel. A reakcióelegy feldolgozásakor azonban nem tudtunk kristályos anyaghoz jutni. Ezért azt gondoltuk, hogy benzoil-származékot készítünk a termékből az ismert Schotten—Baumann-eljárás útján. A kapott reakciótermék valóban jól kristályosodó anyagnak bizonyult, feltűnt azonban annak határozott sárga színe. Ez meglepő volt, mert úgy a kiindulási anyag, mint a várt reakciótermék színtelen. Az átkristályosított anyag analízis-adatainak kiértékelésekor rájöttünk, hogy a vegyület a 2-fenil-4-benzal-oxazolon-5-tel (IV) azonos, melyet az irodalomban más úton már elkészítettek. Ebből az

[1] Az 1-fenil-2-amino-propan-diol és a ψ-efedrin sztereokémiai azonosságát *Fodor*, *Kiss* és *Sallay*, Nature, 1950. sajtóban levő közleményben igazolta.

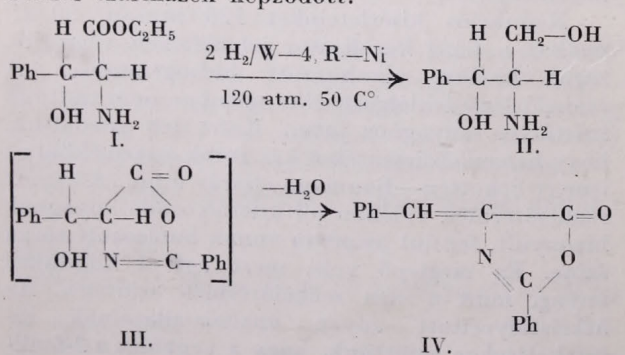
[2] *P. Karrer* és *P. Portmann*: Helv. Chim. Acta*31*, 1949. 2088.

[3] *G. Carrara* és *G. Weitnauer*: Gazz. Chim. Ita. *79*, 1949. 856—862.

[4] *A. A. Pavlik* és *Homer Adkins*: Journ. Armer. Chem. Soc. *68*, 1946. 1471.

eredményből két következtetést vonhatunk le: először azt, hogy a katalitikus hidrogénezés körülményei nem voltak eléggé erélyesek az esztercsoport hidrogenolíziséhez. A második az a kérdés: hogyan keletkezhetik a fenil-szerin-etileszterből lúgos közegben történő benzoilezéskor a fenti oxazolon származék. Általános tapasztalat u. i., hogy az egyszerű nitrogénen acilezett aminosavak csak nehezen alkotnak azlaktonokat[6], tehát oxazolon származékokat. *Shemyakin*[5] és munkatársainak 1949-ben közölt cikke először számol be a hippursav, valamint a fenil-acetil-amino-ecetsav oxazolongyűrűs vegyületté történő közvetlen kondenzálásáról. A reakció körülményei ecetsavanhidrid és nátriumacetáttal történő melegítés. Hasonlóképpen *Sheehan* és *Duggins*[7] acetanhidriddel piridinben végzik, 1950-ben publikált adataik szerint, az oxazolongyűrű kiépítését.

Ha a mi kísérleti körülményeink nem volnának annyira eltérőek az idézett kutatók kísérleti körülményeitől, meg tudnánk érteni egyrészt a fenil-szerin-etileszternek oxazolonszármazékká történő átalakulását, sőt tovább menőleg pl. ecetsavanhidrides közegben az így képződött oxazolon molekulában az α-oxi-benzil csoport hidroxilcsoportjának egy maghidrogénnel együtt történő kilépését is. Nehéz azonban megérteni, hogy alkalikus vizes közegben, Schotten—Baumann kísérleti körülmények között egyidejűleg végbemehessen a négyes helyzetbe kapcsolódó α-oxi-benzil-csoport dehidratálása is. Ilyen reakció indokolására az irodalomban adatot nem ismerünk. Mindössze *Sheehan* és munkatársa számol be olyan sajátos molekulán belüli átrendeződésről, mely lényegében dehidratálással, ill. ecetsav kilépésével jár együtt. Nevezetesen az N-(O-acetilmandelil)-fenil-alanin(V) Ac_2O és piridin hatására 2-benzil-4-benzal-oxazolonná (VI) alakul át. Itt tehát a molekulán belül nem víz, hanem ecetsavmolekula kihasadása következett be. Ez meglepetésre nem a kettes oxazolon szénatomon eredményezte egy kettős kötés képződését, hanem a négyes helyzetű szénatomhoz kapcsolódott és a telített benzilcsoport szolgáltatta a kondenzációhoz szükséges hidrogénatomot. A két kísérlet, noha kiindulóanyaga és mechanizmusa tekintetében különböző, végeredményében azonban megegyezik annyiban, hogy mindkét esetben 4-benzal származék képződött.

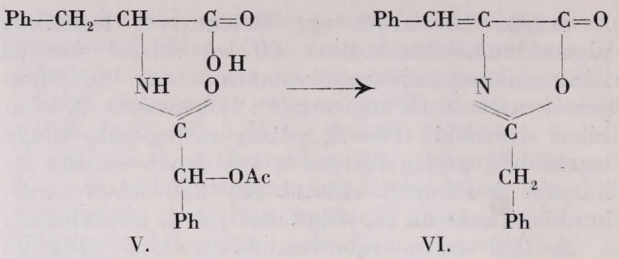


I. II. III. IV.

[5] *M. M. Shemyakin, S. I. Lurle* and *E. I. Rodionovskaya*: Zsurn. Obscsei Himii. *19*, 1949. 769—72.

[6] *R. Adams*: Organic Reactions, III. kötet, 200. old. 1947.

[7] *J. C. Sheehan* és *W. E. Duggins*: Journ. Amer. Chem. Soc. *72*, 1950. 2475.



V. VI.

A mi kísérleteink esetében a gyűrűre támaszkodó kettős kötés kiépítése egy 4-(α-oxi)-benzil származékból történt (III), míg *Sheehan* kísérletében lényegében a kettes szénatomon levő szubsztituensben szereplő hidroxilcsoport maradt le. Úgylátszik, hogy mindezeknek az oxazolonszármazékoknak közös törekvése, hogy 4-alkiliden származékká alakuljanak, s ezáltal konjugált kötési rendszer épüljön ki a molekulában. Ezért nehéz a hippursavból magából oxazolont készíteni, míg benzaldehid jelenlétében ez a kondenzáció könnyen végbemegy[6]. Valószínű, hogy a mi esetünkben is primeren képződött labilis oxazolonszármazék stabilizációs törkvését jelentette az α-helyzetű hidroxilcsoport dehidratálás útján való eltávolítása és ezáltal konjugált kötési rendszer kiépülése. A váratlan folyamat tehát több, mint valószínű, a 4-benzal-oxazolon származékok viszonylag nagy termokémiai stabilitásával függ össze.

Az eredeti célkitűzés, az 1-fenil-2-amino-propandiol-1,3 elkészítése fenil-szerin-eszterből a vázolt katalitikus hidrogénezés útján nem valósulhatott meg. Megfelelő berendezés birtokában azonban további kísérleteket kívánunk végezni 200—300 atm. túlnyomású hidrogénnel, hogy ezáltal a nem kívánt mellékreakció helyébe a karbetoxicsoport hidrogénező szétbontását állíthassuk. A bekövetkezett sajátos átalakulást azonban lényegében tisztáztuk.

Kísérleti rész

Fenil-szerin készítése: Erlenmeyer jun., Frühstück, Ann. 284, 41—45. (1894.)

Op.: 196 C° (bomlik). Kitermelés: 60%.

Fenil-szerin-etileszter: fenil-szerint abszolút etanolban szuszpendálunk és sósavgázt vezetünk bele. A kapott alkoholos oldatot bepárolva, fenil-szerin-etileszter-hidrokloridot kapunk. Ezt vízben oldjuk és étert fölérétegezve, káliumkarbonáttal telítjük. Az éter bepárlása után 138 C°-on olvadó esztert nyerünk. Kitermelés: 70%. Irodalmi op.: 138 C°., kitermelés: 72,5%.[3]

Hidrálási kísérlet: 5 g fenil-szerin-esztert 50 ml absz. etanolban feloldunk, és 12 g W-4 Raney-Ni jelenlétében 50 C°-on, 120 atm. nyomás mellett 7 óráig autoklávban rázunk. Mérhető hidrogénfelvételt nem észleltünk, ezért a terméket a katalizátor kiszűrése után vakuumban bepároltuk. Sűrű, barna olaj maradt vissza, mely nem mutat kristályosodási hajlamot.

Hidrálási termék benzoilezése: a hidrálás eredményeképpen várt 3,99 g 1-fenil-2-amino-propandiol-1,3-t 3,35 g benzoilkloriddal Schotten—Baumann szerint 35—40 C°on, lúgos közegben, keverés közben benzoileztük. Sárga, kristályos anyagot

nyertünk, mely benzolból átkristályosítva finom tűkben jelenik meg. Ezen termék csak kis mennyiségben volt izolálható, valószínűleg mellette normális benzoilezett származék is keletkezett. Op.: 159—160 C°. Irodalmi op.: 159 C°[8]. A nyert termék analízise:

a) 1-fenil-2-benzoilamino-propan-diol-1,3, $C_{16}H_{17}O_3N$-re *számított:*

C: 69,30; H: 6,93; N: 5,38.

b) 2-fenil-4-benzal-oxazolon-5, $C_{16}H_{11}O_2N$-re *számított:*

C: 77,00; H: 4,42; N: 5,62.

Talált: C: 76,34; H: 4,7; N: 5,69.

[8] Rebuffat Gazz. Chim. Ita. *19*, 1889. 55.

Formation of 2 phenyl-4-benzal-oxazolone-5 from phenyl-serine-ethylester under Schotten—Baumann conditions. *J. Wein and G. Benke*

From a high pressure hydrogenation experiment of dl-phenyl-serine-ethylester an oily product could be isolated, which afforded on Schotten—Baumann benzoylation 2-phenyl-4-benzal-oxazolone-5. Obviously, hydrogenation failed, and the unchanged amino ester underwent two-fold condensation. Splitting off of the α-hydroxyl was unexpected in aqueous-alcaline medium; an explanation was attempted and some references were referred to in this connection.

Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete

Érkezett: 1950. XII. 11.

A kémiai szerkezetelmélet korszerű állásának kérdéséhez

D. N. KURSZÁNOV, M. G. GONYIKBERG, B. M. DUBINYIN, M. I. KABACSNYIK, Je. D. KAVERZNYEVA, Je. N. PRILEZSAJEVA, N. D. SZOKOLOV, P. Ch. FREJDLINA * **

I.

A XIX. század második fele, a szerves kémia történetében, legnagyobb eseményként ünnepelte a kémiai szerkezetelméletnek a zseniális orosz tudós *Alexandr Michájlovics Butlerov* által történt megalkotását. Ez az elmélet feltűnésének pillanatától kezdve és egész további fejlődése folyamán az egész szerves kémia megingathatatlan alapjának és a szerves kémikusok minden kutatásában megbízható irányelvnek bizonyult és bizonyul ma is. A szerkezetelmélet megalkotása a szerves kémia különlegesen gyors és hatalmas felvirágzásához vezetett, és a szerves vegyipar ezzel elválaszthatatlanul összefüggő fejlődését eredményezte.

Butlerov tanításának alapvető tartalma a molekulák kémiai felépítésének realitását bizonyítja be, valamint azt, hogy az anyagok kémiai sajátságait és az egymáshoz való viszonyát azok kémiai szerkezete határozza meg. *Butlerov* a következőket írta: »Kiindulva abból az elgondolásból, hogy a test összetételét képező mindenegyes atom részt vesz ez utóbbinak kialakításában, és itt a reá jellemző kémiai erő (vegyrokonság) meghatározott mennyiségével hat, *kémiai szerkezetnek* ez erőhatásának megoszlását nevezem, minek következtében az atomok közvetve vagy közvetlenül hatván egymásra, kémiai részecskévé (molekulává; *a fordító*) egyesülnek.«[1] Más helyen pedig: »Ha meg akarjuk határozni az anyag kémiai szerkezetét, és azt sikerül képleteinkben kifejezésre juttatni, úgy ezek a képletek, ha nem is teljes, de bizonyos mértékben az igazi racionális képletekké lesznek. Ilyen értelemben minden vegyületre csak egyetlen racionális képlet lehetséges, és mikor majd ismeretesek lesznek a vegyület kémiai sajátságainak a vegyi szerkezettől való függésére vonatkozó általános törvények, ez a képlet kifejezésre juttatja mindezeket a sajátságokat.«[2]

Butlerovnak fent vázolt elképzelése a kémiai szerkezetről vitathatatlanul a szerkezetelmélet igaz és egyetlen szerzőjévé teszi őt, és élesen különbözik *Kekulé* és *Cooper* nézeteitől, akik a szerkezeti képletekben csupán az anyagok reagáló formuláit látták, vagy egy eszközt azok rendszerezésére. Ezt az elgondolását *Kekulé* a következő szavakkal fejezte ki: »Hogy a különböző racionális képletek közül éppen melyiket kell alkalmazni meghatározott esetekben — ez lényegében a célszerűség kérdése. Különböző racionális képletek felvételének indokoltsága egy és ugyanazon anyagnál a jelenleg fennálló nézetek szemszögéből nem vitatható. Ilyenkor természetesen figyelembe kell venni, hogy *a racionális képletek csupán az átalakulás képletei és nem a szerkezet képletei*, (*Kekulé* által aláhúzva) hogy azok nem mások, mint kifejezések a vegyületek metamorfózisára, különböző anyagok egymással való összehasonlítására, hogy azok semmiesetre sem tudják kifejezni a felépítést, vagyis az atomok elhelyezkedését a megfelelő vegyületekben.«[3]

* A Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézeti Szakbizottságának jelentése a kémiai kötés-elmélet korszerű állásának felülvizsgálásáról; sajtó útján történő közlésre jóváhagyva a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézete által.

** Uszpechi Chimíi, XIX. 5. 1950. 529.

A Szovjet Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának titkársága kívánatosnak tartaná ennek a problémának további bírálatát kivinni az Izvesztyija AnSzSzSzR OChN, »Zs. Fiz Chim« és »Zs Obscsej Chim.« folyóiratok hasábjaira.

[1] *A. M. Butlerov:* Z. Chem. Pharm. 1861, 4, 549.

[2] Lásd [1].

[3] *Kekulé:* Lehrbuch d. org. Chemie. 1861, 157.

Mendelejev, a nagy tudós a következőkép jellemzi *Butlerov* szerepét a szerkezetelmélet megalkotásában: »*Butlerov* ... a kémiai átalakulások tanulmányozása útján a különböző elemeket egységes egésszé kapcsoló kötések legmélyére igyekszik hatolni, minden elemnek veleszületett képességet tulajdonít meghatározott számú kapcsolat létesítésére, és a sajátosságok különbözőségét az elemek kapcsolásának különböző módjaival magyarázza. Senki sem vezette le ezeket az elgondolásokat olyan következetesen, mint ő, bár azok már korábban is kiütköztek. Helyettük vagy *Cooper* hiányos elképzeléséről volt szó, vagy olyan tudósok soraiból hallatszottak kijelentések, akik nem akartak tudni *Gerard*-ról, mint *Kolbe* is, vagy olyanok nyilatkoztatták ki elgondolásaikat, mint *Kekulé* is, akik semilyen elméleti elképzelésben nem hittek, és csak a szisztematikus oldalról nézték a témát.«[4]

A kémiai szerkezet visszatükrözésére jó eszköznek bizonyulnak azok a struktúrképletek, melyeket *Cooper* ajánlott, és melyeket ma is használunk a szerves kémiában. Viszont teljesen helytelen volna a kémiai felépítés gondolatát a struktúrképletek felírási módjával összevonni. Mint a közölt idézetekből látható, a kémiai felépítés gondolata sokkal szélesebb és mélyebb, mint ahogy a szerkezeti képletek kifejezésre juttatják az atomok kötéseinek rendszerét és többszörösségét a molekulán belül. Maga *Butlerov* nem tulajdonított döntő jelentőséget a szerkezeti képletek írásmódjának, hangsúlyozva, hogy »nem a formáról, hanem a lényegről, az értelmezésről, a gondolatról van szó.«[1]

Viszont sok tudós, közöttük sajnos, egyes szovjet tudósok is, nem értik meg teljes mélységében a Butlerov-féle kémiai szerkezet elméletet, és a szerkezeti képletek felírásával hozzák azt kapcsolatba. Az ilyen tudósok előtt természetesen nem világos sem a szerkezetelmélet valódi szerepe a szerves kémia fejlődésében, sem nagy megalkotójának — *Alexandr Michajlovics Butlerov*-nak — szerepe.

Fennállásának kilencven éve alatt — *Butlerov*tól napjainkig — a szerkezetelmélet a fejlődés bonyolult útját tette meg. Ez a fejlődés számos ellentmondás leküzdésén keresztül vált teljessé, melyek a szerves vegyületek és azok kölcsönhatásainak vizsgálatai során merültek fel. Ilyen jellegű, igen fontos ellentmondás volt a szerkezetelmélet által annak idején megjósolt és ténylegesen felfedezett lehetséges izomerek számában mutatkozó eltérés. Egyes esetekben az izomerek száma nagyobb volt az elmélet szerint várhatónál, ez a jelenség vezetett a sztereokémia feltűnéséhez és kifejlődéséhez. Más esetekben az összefüggések fordítottak voltak: ez a tautoméria jelenségének felfedezését eredményezte. Szükséges megjegyezni, hogy az atomok térbeli elhelyezkedésének gondolatát a molekulán belül, valamint az egyensúlyi, megfordítható izomerizáció gondolatát szintén *Butlerov* vetette fel elsőnek.

A szerkezetelmélet fejlődésének korábbi fokozataiban szövegezték meg »a gyökök törvényét« és »a típusreakciók törvényét.« Ezek közül az első a molekulák részeinek, többek között azok szénláncának stabilitását, változatlanságát jellemezte a kémiai átalakulásokban. Viszont a kísérleti vizsgálatok fejlődése ennek teljesen viszonylagosságát mutatta ki. Az átrendeződések számos esetét fedezték fel, melyek ellentmondtak ennek a törvénynek, és a gyökök változatlanságának elképzelését azok stabilitásának és — az átrendeződések tana által meghatározott — kicserélhetőségének elgondolása váltotta fel. Az átrendeződésekről szóló tan fejlesztésében nagy szerep jutott az orosz tudósoknak. Megemlítendők itt *A. M. Butlerov*, *V. V. Markovnyikov*, *Je. Je. Vágner*, *A. I. Elytyekov*, *V. Já. Gyemjánov*, *A. Je. Favorszkij*, *N. M. Kizsnyer*, *Sz. Sz. Nametkin* és más tudósok.

A típusreakciók törvénye megkívánta, hogy minden funkcionális csoportnak, a molekula minden szerkezeti elemének a kémiai sajátságok meghatározott, kísérletileg megállapítható komplexuma feleljen meg. A kísérleti vizsgálatok fejlődése ennek a törvénynek is teljes viszonylagosságát mutatta ki. *Butlerov*, majd utána különösen kiváló tanítványa, *V. V. Markovnyikov* teremtette meg azt a tant az atomok kölcsönhatásáról a molekulán belül, mely kifejezésre juttatta, hogy a molekula minden funkcionális csoportjának, minden szerkezeti elemének típusreakciója nem megváltoztathatatlan. Ezek feltűnésének teljessége és a specifikus sajátosságok a molekulában levő, sőt a funkcionális csoporttal közvetlenül nem is kapcsolódó összes atomok jellegétől, a kötések számától, kölcsönhatásaitól és annak jellegétől stb. függenek, vagyis végeredményben a mulekula teljes egészének kémiai felépítésétől. Viszont az atomok kölcsönhatásának természete és mechanizmusa *Markovnyikov* idejében nem kaphatott kielégítő magyarázatot és *Markovnyikov* problémája hosszú éveken át majdnem napjainkig az elméleti szerves kémia nyitott problémája maradt.

A többszörös kötésekről, az aromás sajátságokról, a konjugált rendszerekről alkotott elképzelések, a szabad gyökök felfedezése és sok más tény jelentős tényezők voltak a szerkezetelmélet fejlődésében, és sok esetben a kémiai felépítésről kialakult fogalmak megváltoztatását és kiszélesítését tették szükségessé, sőt olykor bizonyos, egészen begyökeresedett és általánosan használt elméleti elgondolásokról való lemondást kívántak, mint például arról az elgondolásról, hogy a szén a szerves vegyületekben mindig négyértékű.

Az ellentmondások leküzdésén keresztül fejlődve, a szerkezetelmélet mindvégig *Butlerovnak* a kémiai felépítésről alkotott alapgondolataira támaszkodott. Kiváló orosz tudósok, mint *V. V. Markovnyikov*, *A. M. Zajcev*, *M. J. Konovalov*, *N. D. Zelinszkij*, *N. Já. Gyemjánov*, *N. N. Kizsnyer*, *L. A. Csugajev*, *A. Je. Favorszkij*, *A. N. Bach* és mások értékes munkái felbecsülhetetlen hozzájárulást jelentettek a szerkezetelmélet kiépítésében. A kémiai felépítés elmélete a szerves vegyipar tudományos alapjául szolgált, melynek fejlődése a maga részéről hasznosította az elméletet. Fejlődése folyamán a szerkezetelmélet egységes és arányos elméleti rendszerré alakult át, mely az egész

[4] *D. I. Mendelejev*—Butlerovról. 1868. — Idézet V. Je. Tyiscsenko után. 1929. ZsBFChO, *61*, 649.

szerves kémiát átfogja és felülmulhatatlan biztonsággal rendelkezik mind a lehetséges vegyülettípusok megállapításának, az izomerek számának megjósolását illetően, mind a szerves vegyületek kémiai sajátságainak megjósolását illetően. A kísérletekre alapított és szilárdan azokra támaszkodó szerkezetelmélet mélyen materialisztikus és helyesen tükrözi a szerves kémia objektíven létező, természetükben dialektikus törvényeit.

II.

A mult század hatvanas éveinek végén *Dimitrij Ivánovics Mendelejev* a tudományok történetében nagyhorderejű felfedezést tett az elemek periódusos törvényének felismerésével. Az összefüggéstelen kémiai elemek határozatlan számának káosza helyett azok dialektikus egységét kifejező, harmonikus rendszer tűnt fel. A kémia és fizika egész további fejlődése *Mendelejev* periódusos törvényének lényegébe való egyre mélyebb és mélyebb behatolás jegyében állott. Ennek és az elektron felfedezésének alapján (a XIX. sz. vége) fejlődött ki az atom szerkezetének elmélete és a vegyértékelmélet. Ezt az időszakot az elektronfogalom kémiai megteremtésének első kísérletei jellemzik. Ennek az irányzatnak úttörői közé tartoztak : *L. V. Piszarzsevszkij*, *Já. I. Michájlenko* és *A. N. Berkenhejm*, akik között az utóbbi fejlesztette a legkövetkezetesebben az elektronok alkalmazását a szerves kémiában. Az elektronelmélet további fejlesztése a szerves kémiában az elektrovalens és kovalens kötések korszerű elméletére támaszkodott. Ez az elmélet fizikailag a kvantummechanikán alapult.

A következő három évtizedet a vizsgálatok fizikai módszereinek a szerves kémiába történő egyre mélyebb behatolása jellemezte. Nem mondhatjuk, hogy a szerves kémikusok régebben nem használták a szerves vegyületek vizsgálatának fizikai módszereit. Viszont a korábbi fokozatban a fizikai sajátságok meghatározása a vegyészek vizsgálataiban elsősorban kisegítő jellegű volt. Főkép az anyagok azonosításának célját vagy a kémiai vizsgálatok eredményeinek alátámasztását szolgálták. Az újabb korszakban a fizikai módszerekkel történő kísérletezés mind nagyobb méreteket ölt a molekulák szerkezeti felderítésénél a szó szorosabb értelmében, vagyis az atomok térbeli elhelyezkedését (vegyérték szögeket, atomok közötti távolságokat stb.) illetőleg, továbbá mind az önálló kötések, mind pedig az egész molekula polaritásának, a rezgések frekvenciájának és sok másnak megállapításánál.

A vizsgálatok fizikai módszereinek a szerves kémiába való behatolásával egyidejűleg új elképzelések is alakultak ki, melyek a XX. század kísérleti és elméleti fizikájának eredményein alapultak. A legfontosabbak egyike a kémiai kötés létesüléséért felelős vegyérték-elektronokról alkotott elképzelés volt. A kémiában kialakult és kifejlődött egy elgondolás a vegyérték-elektronpárok révén létesülő kovalens kötésről. Ezt a fogalmat a maguk részére átvették a fizikusok és így a két tudomány kölcsönhatása és egymásba átnyúlása folytán megteremtődött a kémiai kötés modern elmélete. Beigazolódott a nagy tudósnak *Lomonoszov*-nak híres jóslata, aki azt írta, hogy »ez a két tudomány annyira egymáshoz van kötve, hogy egyik a másik nélkül egyáltalán létezni sem tud.«[5]

A kémiai szerkezet-elmélet fejlődésének mai állását sajátságosan jellemzi a kvantum-fizikának és kvantum-kémiának és mindenekelőtt a Pauli-elvnek térlódítása, és az elektron-korpuszkulum hullámtermészetéről alkotott elképzelések, melyek a kémiai kötések természetéről és az anyag felépítéséről szóló modern tanok alapját képezik. Ez a korszak fontos lépést jelent azoknak »az általános törvényeknek, melyek a vegyület kémiai sajátosságainak a vegyi szerkezettől való függését kormányozzák« a megismerése felé, melyekről *Butlerov* írt.

III.

Az Összövetségi Kommunista (bolsevik) Párt Központi Bizottságának az ideológiai kérdésekben a Mezőgazdasági Tudományok Leninről Elnevezett Összövetségi Akadémiája ülésén hozott határozatai az elméleti elgondolások korszerű feladatainak megoldására mozgósították a szovjet tudósokat a tudomány minden területén, és a burzsoá tudomány számunkra idegen reakciós eszméi ellen irányuló harcra hívták fel őket.

A burzsoá tudomány krizise, mely összefügg a kapitalista rendszer általános krizisével, a burzsoá tudósok által kifejlesztett elméleti elképzelésekben is megmutatkozott a szerves kémia területén is, és metodikailag hibás, a tudomány további fejlődését gátló következtetések feltűnéséhez vezetett.

A burzsoá vegyész tudósokra jellemző a Butlerov-féle szerkezetelmélet nem kellő értékelése, félreértése és kiforgatása. A kémiai felépítés *Butlerov* által megalkotott fogalmát felcserélik magukkal a szerkezeti képletekkel. A kémiai szerkezetelméletet tisztán formai és egyáltalán nem Butlerov-féle szellemben adják vissza ; Butlerovnak, a szerkezetelmélet megalkotójának nevét pedig az esetek nagy többségében egyáltalán meg sem említik. Ez figyelhető meg a burzsoá tudósok majdnem minden szerves kémiai könyvében (*Meyer* és *Jacobson*, *Richter-Anschütz*, *Holleman*, *J. Smidt*, *Karrer* és *Fieserek* könyveiben). *Hückel* kijelentése »A szerves kémia elméleti alapjai« című ismert könyvében a kémiai szerkezetelmélet igazi értelmének formális interpretálására és kiforgatására szolgálhat fényes illusztrációul : »A metántípus bevezetése a kevert típusokba eredményezte az azonos atomok egymással történő kapcsolódásáról alkotott elképzelést. Ez az elgondolás a típusok megformulázásánál világosabban jutott kifejezésre a képletek Cooper-féle írásmódjában, rövid idő alatt kiszorítva a többi, kevésbbé alkalmas képletet, mint amilyenek *Kekulé* és *Loschmidt* képletei is. Eszerint a mól szerint a molekulában minden atom vegyértékének megfelelő számú vonalkával rendelkezik, és az atomok minden vonalkájának a molekulában egymással találkoznia kell és egyik

[5] *M. B. Lomonoszov :* Idézet B. N. Mensutkin után «Fontosabb állomások a kémia fejlődésében az utóbbi másfél évszázad alatt», a Szovjet Tud. Akad. kiadása. 1933. 78.

sem maradhat szabadon. A szemléletesség kedvéért az atomelméletből átvették az atomokon elképzelt horgok elgondolását. Az atomok egyesülésekor két horog összekapcsolódik és egy vonalkával jelölhető.«[6]

Ugyanilyen mértékben jelenik meg *Butlerov* kémiai szerkezetelméletének aláértékelése és formális tárgyalása azokban a kézikönyvekben, melyek speciálisan a kémiai kötés és a molekula szerkezetének problémájához kapcsolódnak. Így *Stuart*nak »A molekulák szerkezete« című könyvében nincs egy szó sem a Butlerov-féle kémiai szerkezetelméletről. A fent jelzett általános fogyatékosságban szenvednek a szerves kémia elméletéről szóló újabb könyvek is: *Pauling*, *Wheland*, *Branch* és mások könyvei. A szerkezetelméletet ezek a szerzők is csak formálisan interpretálják és *Butlerov* nevét egyáltalában meg sem említik.

Ilyen módon a Butlerov-féle szerkezetelmélet igazi értelmének szóbanforgó megmásítása, a kémiai szerkezet, mint objektív realitás materialista szemléletének felcserélése formai sémákkal egyengeti az utat az idealista nézetek számára. Ezzel kapcsolatban itt a történelmi tényeket tendenciózusan meg is hamisítják, ami az orosz tudomány jelentőségének lekicsinylésével függ össze.

Jellemző a burzsoá-tudósok kijelentéseire a filozófiai pragmatizmus érintése is. Így *Pauling*nál a kémiai kötés és a molekula következő meghatározását találjuk: »Hogy két atom vagy atomcsoport között kémiai kötés van, azt abban az esetben fogjuk mondani, ha a közöttük ható erők olyan aggregátum képződéséhez vezetnek, mely elég stabil ahhoz, hogy a vegyész független molekuláris képződménynek tekintse. ([7], 15. old.) Ilyen megvilágításban eltűnik a molekula realitásának és a kémiai kötésnek kritériuma. A kémiai kötés és molekula *Pauling* által adott meghatározása metodikailag helytelen lévén, természetesen következetes kifejtésekor is abszurdumokhoz vezet.

Pauling könyvének számos más helyén is az ilyen vagy olyan felfogás alkalmazásának »kényelmessége« szintén elegendőnek számít ahhoz, hogy azt bevezesse a tudományba ([7], például a 22. oldalon).

A XX. század burzsoá, teoretizáló szellemének alapvető hibáját a természettudományok területén a »fizikai« idealizmus és matematikai fétisizmus jelentik. »A reakciós törekvéseket maga a tudomány fejlődése idézi elő. A természettudomány hatalmas fejlődése, az anyag olyan egyforma és egyszerű elemeihez való közeledés, amelyek mozgásának törvényei lehetővé teszik a matematikai feldolgozást, elfeledteti az anyagot a matematikusokkal. »Az anyag elvész«, egyedül az egyenletek maradnak meg. A fejlődés új stádiumában és állítólagos újdonságként visszakapjuk a régi Kant-féle eszmét: az értelem írja elő a természetnek a törvényeket« (*V. I. Lenyin*, XIV. kötet 294. oldal, IV. kiadás).

Az elméleti kémiában a »fizikai« idealizmus részben a rezonancia-elméletben tűnt fel, melyet *Pauling*, *Wheland* és egyes követőik fejlesztettek ki. Ebben az elméletben a molekulák megközelítő számításánál lehetséges módszerek egyikének formális interpretálása alapján megalkottak egy elképzelést egy állítólag létező fizikai jelenségről: »a szerkezetek kvantum-mechanikai rezonanciájáról«, melyet azután széles körben felhasználnak a reális tények és összefüggések »megmagyarázására«. Ezt olyan módon érik el, hogy ψ hullámfüggvényt (mely a molekula állapotát írja le) megközelítőleg képviselő összeg minden tagjának meghatározott kémiai szerkezet értelmezését tulajdonítva, azt állítják, hogy ezeknek a »szerkezeteknek« a »rezonanciája« felel meg a molekula tényleges állapotának.

Ily módon a kémiába egy új fogalmat vezetnek be, az ú. n. »rezonáns szerkezetekét«. Ezek a szerkezetek állítólag léteznek, vagy mint a rezonancia-elméletben kifejezik, minden molekulában »szuperpozícióban vannak«. Ilyenkor a molekula minden sajátságát, sőt magának a létezésének tényét is, ezeknek a rezonáns szerkezeteknek és szuperpozícióknak jellege határozza meg. Ily módon a »rezonáns szerkezetek« és azok rezonanciája látszik a rezonancia-elmélet legfőbb »felfedezésének«.

A rezonancia-elmélet figyelmes vizsgálata azt mutatja, hogy a »szerkezetek rezonanciájáról« alkotott elképzelésnek a tudományba történt bevezetése számára semmiféle tényleges alap nincs. Ez az elképzelés, mint fent írtuk, olyan önálló hullámfüggvények értelmezésének meghatározott módjával függ össze, melyek lineáris kombinációja a molekula állapotának megközelítő matematikai leírására szolgál. Ha a számítás más megközelítő módszereit használjuk, akkor a »rezonáns szerkezetek« és a »rezonancia« egyáltalán szóba sem kerül.

A mondottakból nyilvánvaló a rezonancia-elmélet alaptételének értelmetlensége arra vonatkozóan, hogy a »rezonancia« valamilyen mértékben meghatározza a molekula sajátságait. A szerves kémiának egész hatalmas meglévő anyaga egyetlen esetben sem nyujt alapot a rezonáns-szerkezetek vagy azok rezonanciája létezésének feltételezésére. Ily módon a »rezonáns-szerkezetekről« és azok »rezonanciájáról« alkotott fogalmak bevezetésének a tudományba sem kísérleti, sem elméleti megalapozottsága nincs. Ez ékes példa az idealista elméletnek a gyakorlattól való elszakadására.

A rezonancia-elmélet alapvető feltevéseinek megalapozatlanságát valószínűleg annak szerzője — *Pauling* — is elismeri. Következik ez abból, hogy fejtegetéseiben igyekszik azt alátámasztani a kísérleti megalapozottságnak legalább a látszatával. Viszont, mint ismeretes, a kémia nem erősíti meg a rezonancia-elmélet alapfeltételeit. Ezért *Pauling* úgy véli, hogy a rezonáns-szerkezetek felfedezésére jelenleg még nem állnak rendelkezésre a kísérleti lehetőségek. »A kémiai kötés természete« című könyvében azt írja: »A benzol és más mole-

[6] *Hückel*: A szerves kémia elméleti alapjai. 2. kiadás, ONTI, 1935. 1. kötet 17—18. old.

[7] *Pauling*: A kémiai kötés természete. GNTI, 1946.

* Nem vizsgáljuk itt azt a kérdést, hogy a ψ-függvény egyes összeadandóinak van-e egyáltalán fizikai értelme és milyen az. Ezt a kérdést éppen most bírálják irodalmunkban (lásd pl. *N. D. Szokolov*[8] cikkét)

[8] *N. D. Szokolov*: Uszp. Chim. 1949. *18*, 697.; Magyar Kémiai Folyóirat, 56. 404. 1950.

kulák vizsgálatának nehézsége, melyekben elektron-rezonancia van, olyan kísérleti módszer létrehozásában rejlik, amely meg tudná különböztetni a megfigyelendő szerkezeteket és elég gyorsan elvégezhető volna«. ([7], 413. oldal). Ez az idézet azt mutatja, hogy *Pauling* elképzelésében a rezonáns-szerkezetek és a rezonancia ténylegesen léteznek. A valóságban pedig sem az önálló rezonáns-szerkezetek, sem ezek rezonanciája a molekulában nincsenek meg. Teljesen világos, hogy a rezonáns-szerkezetek keresésére *Pauling* által kijelölt feladat értelmetlennek minősül.

A mondottakból következik, hogy fiktívek azok a fogalmak is, melyek a szerkezetek rezonanciájáról, mint fizikai jelenségről alkotott elképzelés alapján kerülnek be a tudományba. Az ilyen fogalmak közé tartozik például a »rezonancia-energia«, mint bizonyos specifikus energia, melynek forrása »a szerkezetek kvantum-mechanikai rezonanciája«. Sok szerves vegyületnél a képződési energia additivitásától való eltérésnek kísérletileg megállapított értékét *Pauling* a »kvantum-mechanikai rezonancia energiájával« azonosítja. A valóságban azonban ezeknek az additivitásától mutatkozó eltéréseknek, magától értetődően nem előfeltétele a szerkezetek nem létező rezonanciája.

A kémiai vegyületek reakcióképességének sajátosságait a rezonancia-elmélet szintén a rezonáns-szerkezeteknek a molekulában való jelenlétével »magyarázza«. Elméletének fő céljaként *Pauling* azt a törekvést hirdeti, hogy a reális molekula sajátságait ezeknek a szerkezeteknek »sajátságaiból« vezesse le. Így például azt írja ([7], 45. oldal): »Ha részben ionos jellegű kovalens kötés sajátságait kívánjuk kideríteni, akkor a feleléthez a megfelelő rezonáns-szerkezeteket kell megvizsgálni«. A 216. oldalon: »Az új szemszögből a konjugáció jelenségének előfeltétele a közönséges szerkezet és néhány, egy kettős kötéssel kevesebbet tartalmazó szerkezet rezonanciája . . .«, a 133. oldalon: »A benzol-molekula két Kekulé-féle szerkezete között fennálló rezonanciáról alkotott elképzelés alapján meg lehet magyarázni a benzol-molekula sztereokémiai sajátságait«. Sok más hasonló jellegű példát fel lehetne még hozni, mind *Pauling* könyvéből, mind tanítványai és követői könyveiből. Mindezekben a könyvekben a »rezonancia« . . . »meghatározza«, »megmagyarázza«, »előidézi« a szerves anyagok molekuláinak ilyen vagy olyan sajátságait.

Ily módon *Pauling* és követői a reális molekulát rezonáns-szerkezetek feltételezésével cserélik fel, a molekulák sajátságait meghatározó tényleges faktorokat pedig ezeknek a szerkezeteknek nem létező rezonanciájával. A rezonancia-elméletről írt könyvek külföldi szerzőire, de különösen Whelandra jellemzők az ingatag idealisztikus nézetek: A rezonanciát, mint »elvont értelmű ötletet« szemlélik, majd utána megállapítják ennek a rezonanciának (vagyis az ötletnek) »hatását« a molekulára ([9], 49. oldal). Mint ismeretes az ilyen nézetek eléggé szélesen elterjedtek a burzsoá-tudósok között.

[9] *J. Wheland:* A rezonancia elmélete és annak felhasználása a szerves kémiában. IL, 1948. Moszkva.

A rezonancia-elmélete kétségkívül a kémiai szerkezettel foglalkozó tudomány további fejlődésének gátjaként fogható fel, amennyiben az metodikailag hibás alapon nyugszik. A rezonancia-elmélet következetes alkalmazása áltudományos következtetésekhez vezet, a »tudományos« magyarázat látszatát keltve ott, ahol lényegileg semmiféle magyarázat nem adódik. A rezonancia elmélete ily módon zavarja a szerves kémia általánosabb és kvantitatív elméletének kialakulását. Ezt a következtetést a legcsekélyebb mértékben sem cáfolja meg az, hogy a korszerű elméleti szerves kémia sok fontos, helyes konklúzióját kezdetben a rezonancia-elmélet nyelvén fogalmazták meg. Teljesen hibás az a vélemény, miszerint a molekulák minden kvantum-mechanikai számítása a rezonancia-elmélet előfutárát jelenti. A valóságban a rezonancia-elmélet csupán ezeknek a számításoknak helytelen interpretálása.

A rezonancia elmélete a szerves kémikusok előtt érthetetlen, sok ténynek »megmagyarázására« alkalmas illuzórikus képességével nagy elterjedtségre talált. Ennek alapjain áll többek között *H. Ingold*, aki gyakorlatilag teljesen osztja *Pauling* véleményét. Ezzel kapcsolatosan meg kell jegyezni, hogy *Ingold* még *Pauling* rezonancia-elméletének feltünése előtt, a mezomér-effektust (a mezoméria jelenségét, lásd jelen cikk IV. fejezetét) igyekezvén megmagyarázni, szükségesnek tartott erre a célra valamilyen különös kvantum-mechanikai energiaforrást találni, melyet »gerjesztő energiának« nevezett s melyről alkotott elképzelése valójában egybe esik a »rezonancia-energia« fogalmával. *Ingold* azt írja: »Ily módon a mezomer-hatás függetlenségének meghatározására szükséges energia különleges és egyetlen forrása azonosítandó az elfajulástól függő »gerjesztési energiával«. És másutt: »Az elektron-elfajulás elmélete a konjugált rendszerekben önálló fejlődést kapott *Pauling* munkáiban . . . *Pauling*-nak sikerült kifejlesztenie azt a matematikai feldolgozás-módot, amely megadja a gerjesztési energia összehasonlító principális kiszámításának lehetőségét a konjugált telítetlen szénhidrogénekre. A leírt jelenségnek *Pauling* a rezonancia nevet adja«[10].

Ily módon a mezomériának *Ingold* által adott magyarázata összeesik *Pauling* elképzelésével a rezonanciáról. Ugyanezt kell mondani *Eistert*-ről[11], *Wheland*-ról ([9], 12—17. oldal) és másokról, akik a mezoméria-kifejezést ugyanebben az értelemben használják.

Így láthatjuk, hogy a burzsoá-tudósok által a szerves kémiában kifejlesztett elméleti elképzelésekben széles körű terjesztésre találtak a tudományellenes, idealisztikus nézetek. A burzsoá kémiai irodalmat *A. N. Butlerov* kémiai szerkezetelméletét kiforgató és további fejlődését téves útra terelő könyvek torzítják el.

Sajnos, a burzsoá-tudomány téves ötletei néhány szovjet tudósra is hatást gyakoroltak. Ez

[10] *H. Ingold:* A szerves reakciók elektron-elméletének alapjai. — Közlemény V. Sz. Malinovszkij szerkesztésében megjelent gyüjteményben, Chimteoretizdát, 1936. Moszkva—Leningrád.

[11] *B. Eistert:* Uszp. Chim. 1940. *9.* 797.

mindenekelőtt a Butlerov-féle szerkezet-elmélet igazi tartalmának aláértékelésében és félreértésében jut kifejezésre. Így *J. K. Szürkin* és *M. Je. Gyatkina* »A kémiai kötés és a molekula-szerkezete« című könyvüknek előszavában írják: »A XIX. század formális szerkezet-elmélete és a XX. század kezdetének primitív elektronelképzelései helyett sokkal általánosabb fizikai elmélettel rendelkezünk, amely kiinduló pontul szolgálhat a kémiai kötést és a molekulák szerkezetét tárgyaló tudomány további sikeres fejlődéséhez«.[12] És alább az 56. oldalon: »A szerkezet-elmélet gondolatai igen egyszerűek. A hidrogénnek egy vegyértékvonalkát kell tulajdonítani, az oxigénnek kettőt, a nitrogénnek hármat és a szénnek négyet, hogy beleilleszthessük ebbe a rendszerbe a szerves kémia majdnem teljes kísérleti anyagát«.

A szerkezetelmélet hasonló előadása semmi általánosat nem ad annak igazi tartalmából. Ez nem is csodálatos: az idézett könyvben egyetlen egyszer sem említik meg *Butlerov* nevét. Szovjet tudósok részéről a szerkezetelmélet lényegének ilyen kiforgatása és feltalálója nevének elhallgatása egyáltalán nem engedhető meg.

Azt is meg kell említenünk, hogy egyes szovjet tudósok kijelentéseikben újrateremtik a rezonancia-elmélet szerzőitől vett nézetek téves rendszerét. *J. K. Szürkin* és *M. Je. Gyatkina* »A kémiai kötés és a molekula szerkezete« című könyve szolgálhat példaként ilyen vonatkozásban.

Ennek a könyvnek több helyén a szerzők helyesen mutatnak rá arra, hogy a rezonánsszerkezetek a valóságban nem léteznek a molekulákban. A 73. oldalon írják: A reális elektronfelhő a molekulában természetesen csak egy és ennek felbontása három szerkezetre nem egyéb, mint egyszerűbb példákhoz való folyamodás«. Viszont a 105. oldalon a szerzők azt írják: következésképp mindkét szerkezet megvan mindenegyes molekulában. A különböző szerkezetek szuperponálásakor átmeneti szerkezet lép fel, amely, mint a hidrogén molekulájában is, jelentős szerepet játszik az energia-csökkenés meghatározásában, vagyis a rendszer stabilizálásában«. Ily módon a szerzők itt úgy tekintik a »szerkezetek rezonanciáját«, mint fizikai jelenséget. Az ilyen példák száma *Szürkin* és *Gyatkina* könyvében igen nagy és a nevezett szerzőknek a rezonancia-elmélethez történt kritikátlan hozzányúlásáról tanuskodik, továbbá következetlenségüket és ellentmondásaikat jelzi az elméleti kémia legfontosabb kérdéseinek tárgyalásában. Ezzel együtt még a könyv egész szellemét áthatják a rezonancia-elmélet gondolatai. Ez az elmélet úgy vonul végig a könyvön, mint a tudomány utolsó szava, mint a szerves kémia majdnem minden megoldatlan problémájának megoldására hivatott elmélet.

A szerzők hibás álláspontjának logikus következménye, hogy még tovább fokozzák a rezonancia-elmélet tévtanait, bevezetve az »átmeneti szerkezetek számításait és kifejtését«, melyet *Pauling* »figyelmen kívül hagyott« (248. oldal). Az átmeneti szerkezetekről alkotott elképzelés bevezetésének egyetlen alapja abban rejlik, hogy a $(\psi_a + \psi_b)$ kéttagú kifejezést négyzetre emelve megjelenik a $2\psi_a\psi_b$ tag.

Hasonló hibák fordulnak elő *A. I. Kiprijánov* »Az elektron-elmélet a szerves kémiában« című könyvében is. Azt írja: »Felhasználva a szerves molekulákban létező rezonanciának és stabilizáló hatásának fogalmát sikerült, legalább minőségileg megmagyarázni a telítetlen és arómás rendszerek korábban érthetetlen sajátságait« ([13], 24. oldal).

Mint a rezonancia-elmélet felé irányuló kritikátlan viszony és a teoretikus következetlenség még egy példáját említhetjük meg *M. V. Volkenstejn*[14] két kijelentését: Az egyik (a helyes) könyvének 57. és 58. oldalain: »A valóságban természetesen semmiféle rezonancia nincs, a molekula elektronjai bizonyos teljesen meghatározott állapotokban vannak, melyeket elvileg meg lehet állapítani úgy is, hogy a szabad atomok állapotaival nem törődünk és nem is beszélünk a ψ_i és ψ_n tisztán elvont értelmű állapotairól, valamint az ezeknek megfelelő ε_i és ε_n energiákról«. A második (helytelen) kijelentés a 106. oldalon: »... a molekula tényleges állapota az egyes szerkezetek szuperpozícióját jelenti hasonlóan ahhoz, ahogy minden kötés állapota a homöopoláros és ionos kötések szuperpozícióját jelenti«.

Egész sor hibás kijelentést lehetne még felhozni más szovjet szerzőktől is. Ezekben a kijelentésekben a szerkezetek rezonanciájával, mint specifikus kvantum-mechanikai jelenséggel számolnak. Megemlíthetjük többek között, hogy *Sz. I. Lurje* cikksorozatában, melyet az utóbbi években a Zsurnál Obscsej Chimiji »Vizsgálatok a rezonancia-elmélet alkalmazási területén a szerves kémiában« általános cím alatt közölt,[15] a szerkezetek rezonanciájáról, mint fizikai jelenségről alkotott hibás elképzelés a kémiai átalakulások mechanizmusának teljesen önkényes megítélésével bővül ki.

Meg kell jegyezni, hogy a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Tudományos Tanácsa nem fordított figyelmet a rezonancia-elmélet hibáinak kellő időben történő felfedésére. Ezenfelül még a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének több munkatársa is (közöttük jelen cikk szerzői közül is néhányan) kritika nélkül átvették a rezonancia elméletét és felhasználták azt különböző, korábbi munkáikban. Ide kell sorolni többek közt a rezonancia-elmélet felhasználását a kvázikomplex-vegyületek (*A. N. Nyeszmejánov, R. ch. Frejdlina*[16]), a metallorganikus antracén-vegyületek (*B. M. Michajlov*[17]), arómás

[12] *Já. K. Szürkin* és *M. Je. Gyatkina*: A kémiai kötés molekulák szerkezete. 1946.

[13] *N. I. Kiprijánov*: Elektron-elmélet a szerves kémiában. Ukrán Tud. Akad. kiadás. Kiev, 1949.

[14] *M. V. Volkenstejn*: A molekulák felépítése. Szovjet Tud. Akad. kiadása, 1947.

[15] *Sz. I. Lurje*: ZsOCh, 1946.

[16] 145. — 16. *A. N. Nyeszmejánov, R. Ch. Frejdlina* és mások, A kvázikomplex metallorganikus vegyületek kémiája és a tautoméria jelenségei. A Szovjet Tud. Akad. Jubileumi gyüjteménye, a Szovjet Tud. Akad. kiadása, 1947. 658. oldal. *R. Ch. Frejdlina*, Disszertáció: »Higany-sók többszörös szénkötéseket tartalmazó vegyületekkel képzett addiciós termékeinek szerkezeti vizsgálatai«. Moszkva, 1946

[17] *B. M. Michajlov*: Disszertáció: »Vizsgálatok a antracén és 12-benzantracén területén«. Moszkva, 1947.

éterek (*D. N. Kurszánov*[18]) sajátságainak magyarázatára, etilén-származékok kombinált szórási spektrumainál észlelt különlegességek (*J. N. Prilezsajeva*[19]) megvilágítására; továbbá a rezonancia elméletéhez való kritika nélküli viszonyt *M. I. Kabacsnyik*, a Szerves Kémiai Intézet aspiránsa által felolvasott előadássorozatban és az »Uszpechi Chimiji«-ben[20] erről közölt lapszemlében.*

A jelen cikk kapcsán végzett munka nagyban segítségére volt a szerzőknek a rezonancia-elmélet kérdésében kialakult nézeteik kritikus felülvizsgálásában és a jelen cikk által érintett összes más kérdésben fennálló elképzeléseik helyesebbítésében és elmélyítésében. A szerzők közül azok, kiknek munkáiba régebben hibák és pontatlanságok kerültek ezzel a kérdéssel kapcsolatban, kötelességüknek tartják azok kijavítását következő közleményeikben.

A rezonancia-elmélet kritikája a szovjet tudósok részéről a legutóbbi időkig nem tárta fel ennek az elméletnek alapvető, metodikai hibáit. Egyes vegyészek nyilatkozatai a rezonancia-elmélet ellen vagy az elmélet részleges hibái ellen irányultak (*V. N. Ufimcev*), vagy helytelen álláspontokból indultak ki (*G. V. Cselincev*). Mégis ezek a nyilatkozatok határozottan pozitív szerepet játszottak abban, hogy hozzájárultak egy szovjet tudományos társaság figyelmének felkeltéséhez a rezonancia-elmélet kritikus elemzésének szükségességét illetőleg.**

G. V. Cselincev a rezonancia-elméletet illető álláspontját könyvében juttatja kifejezésre[21]. Ebben a könyvben a szerző helyesen kritizálja a kémiai kötés fogalmának és a molekula fogalmának *Pauling* által adott meghatározását. Viszont a rezonancia-elmélet alapvető metodikai hibája: a »fizikai« idealizmus (lásd fenn) *Cselincev* könyvében nincs felfedve.

Lényeges megjegyzeni, hogy *G. V. Cselincev* helytelenül azonosítja a rezonancia-elméletét az egész, modern szerkezetelmélettel. Ezért a rezonancia-elmélet *G. V. Cselincev*-től származó kritikája lényegileg jelentős mértékben nem ez ellen az elmélet ellen irányul, hanem a kémiai szerkezetet tárgyaló minden modern tan ellen. Ezek közül a hullám-mechanika alkalmazása és ezeknek az elképzeléseknek átvétele az elméleti kémiába *Butlerov* tanának további fejlesztését és konkretizálását jelentette (lásd jelen cikk végén). A rezonancia-elmélet kritikájának egyik kiinduló pontja *G. V. Cselincev* részéről a kötések delokalizációs lehetőségének tagadása volt.* Az ilyen álláspont ellentmondásban van szigorúan bebizonyított kísérleti tényekkel és elterel a rezonancia-elmélet helyes kritikájától.

Természetes, hogy a kémiai kötés megismerése a korszerű kémia és fizika összes ismereteinek alkalmazását és figyelembe vételét kívánja meg. Egyike azoknak a kísérleteknek a kémiai kötés elméletének felállítására, melyek nem veszik kellőképpen figyelembe a kísérleti tényeket, a *Cselincev* által ajánlott »új szerkezetelmélet«. *Cselincev* »egyszerűen« alapigazságként tekinti igen ködös formában, hogy a kémiai kötéseknek csak két típusa létezik: a »bolygópályás« és a »kontakt« kötés és egyedül ennek az újításnak segítségével igyekszik megmagyarázni a szerves kémia minden jelenségét és törvényszerűségét. Elméletének egyik posztulátuma úgy hangzik, hogy tetszés szerinti többatomos molekulában a vegyérték-elektronok minden párja vagy egyetlen atom hatáskörén belül van »lokalizálv « (»kontakt-kötés«) vagy legfeljebb két atom hatáskörén belül (»bolygópályás-kötés«), vagyis minden elektronpár meghatározott egy- vagy két-elektronos pályán mozog, függetlenül a többi elektronoktól. Viszont az elektronok ilyen lokalizálása meghatározott »bolygópályákon«, magától értetődően, nem egyeztethető össze azok hullámsajátságaival.

Természetes, hogy a helytelen alapokon felépített elmélet ellentmondásba kerül a kísérleti tényekkel. Így például a benzolnak *Cselincev*-ajánlotta »kontakt-képlet« nincs összhangban a benzol-molekula szimmetria-centrumának létezését és a szénatomoknak a molekulában fennálló egyenértékűségét bizonyító adatainkkal. Hasonló módon *Cselincev* szerint az derül ki, hogy az etilén, butadién, naftalin, antracén molekuláinak dipolusmomentummal kell rendelkezniök, ami a valóságban nincs így. Az »új szerkezetelméletnek« az általánosan ismert tényekkel való összeegyeztethetetlenségére felhozható példák számát könnyen megsokszorozhatnók. A szovjet tudósok közül többen nem egy ízben rámutattak *Cselincev* posztulátumainak és a belőlük folyó következtetéseknek ezekre, továbbá a fizika és a kémia alapvető tényeivel szemben mutatkozó sok más ellentmondásaira. Jellemző, hogy még maga a szerző sem alkalmazza az »új szerkezetelméletet« munkáiban. Ezt az elméletet tehát el kell utasítani.

Ily módon a legújabb időkig a szovjet szerves kémikusok részéről nem került nyilvánosságra a burzsoá-tudósok idealista elméletének helyes, éles párt-kritikája a szerves kémia területén. Ilyen kritika kibontakozása a marxista-leninista metodika alapján a modern kémiai tudomány minden eredményének felhasználásával igen időszerű.

[18] *D. N. Kurszánov* és munkatársai, DAN, 1949. *15*. No 6. 847.

[19] *Je. N. Prilezsajeva, Já. K. Szürkin, M. V. Volkenstejn*: ZsFCh, 1940. *14*, 1938.

[20] *M. I. Kabacsnyik*: Uszp. Chim. 1948. *17*, 96.

* Ebben a cikkben a Szerkesztőség egy megjegyzést helyezett el, melynek hibás és alaptalan voltát a Szerkesztőség nevében a felelős szerkesztő egyik nyilatkozata elismerte, melyet a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetében 1950. február 7-én tartott vitán tett. *Szerkesztőség.*

** Jelen cikkeknek a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetének Tudományos Tanácsa által 1950. február 3—7-ig tartott üléseken történt felülbírálása után jelentek meg a sajtóban *V. M. Tatyevszkij* és *M. I. Sachparonov*; *O. M. Reutov* és *V. M. Tatyevszkij*[22] cikkei, amelyek vizsgálatára itt nem térünk ki.

[21] *G. V. Cselincev*: Értekezések a szerves kémia elmélete köréből. Goszchimizdát, 1949.

[22] *V. M. Tatyevszkij, M. I. Sachparonov*: A filozófia kérdései. 1949. 3. szám, *O. A. Reutov*, ugyanott; *V. M. Tatyevszkij* ZsFCh, 1950. *24*, 597.

* A kötések delokalizálódásáról lásd a IV. fejezetet.

IV.

Az elméleti szerves kémia legfontosabb problémáinak egyike az atomok kölcsönhatásának problémája a molekulában. *A. M. Butlerov* még 1861-ben a szerkezetelmélet alaptételeit megszövegezve, rámutatott arra, hogy a kémiai szerkezetről alkotott elképzelés a molekula kötelékébe tartozó összes atomok egymásrahatását is magába foglalja (lásd I. fejezetet).

Butlerov kiváló tanítványát, *V. V. Markovnyikov*-ot illeti meg az atomok kölcsönhatásáról felállított tan továbbfejlesztésének érdeme. *Markovnyikov* kimutatta ennek a problémának különleges fontosságát. 1869-ben »Adatok az atomoknak a vegyületekben fennálló kölcsönhatása kérdéséhez« című híres disszertációjában *Markovnyikov* azt írja : »A kérdés az elemi atomok hatásáról a bonyolult testek kémiai reakcióinak lefolyására a korszerű kémia legégetőbb kérdései közé tartozik és, mint már említettük, mind jobban és jobban magára vonja a kémikusok figyelmét. Ennek természetszerűen fel kellett merülnie, mivel a többség oly gyorsan elfogadta a kémiai szerkezetről szóló tanokat és ez annak a tannak közvetlen folytatását és további kiszélesítését jelenti«.

Mint *Butlerov* is, *V. V. Markovnyikov* kimutatja, hogy »az elemek jellegét a vegyületekben nemcsak a velük közvetlenül kapcsolt elemek szabják meg, hanem azok is, melyek velük csak valamilyen többatomos szerkezetelem közvetítésével tartoznak egy kémiai rendszerbe«.[23] Az atomok kölcsönhatásának elképzelésétől vezérelve, *Markovnyikov* megvizsgálta a szubsztitució, addició és lehasadás különböző reakcióit és a kapott kísérleti anyagot a nevét viselő híres »Szabályokban« összegezte. *Markovnyikov* »szabályait« nem mint a szerves kémia elszigetelt törvényszerűségeit értelmezte, hanem, mint részleges megnyilvánulásait egy általános törvénynek, melynek felfedezését megjósolta. »Bizonyos számú tényeket megismerve, lehetőséget nyerünk a reakció menetének általánosítására és meghatározására a vegyületek ismert, meghatározott körén belül. Eljön az idő, mikor ezek az általánosítások összeolvadnak egyetlen közös törvénybe és kutatásaink jelenlegi, többé-kevésbbé mégis csak empirikus irányzatát az anyagok átalakulásainak szigorúan meghatározott törvényein nyugvó irány cseréli fel.«

A szerves kémia ezt követő fejlődésében az atomok és atomcsoportok molekulán belüli kölcsönhatásának számos törvényszerűségét fedezték fel, melyek a szerves kémia ismert, idevonatkozó törvényeiben jutnak kifejezésre ; például az orientáció törvényeiben, a szubsztitúciós és addiciós reakcióknál. Ez a kémiai szerkezetelmélet továbbfejlesztését és elmélyítését kívánta meg. Meg kell itt említenünk *M. A. Iljinszkij* elképzeléseit[24] a vegyértékek megoszlásának lehetőségéről, *L. A. Csugajev*[25] elméletét a komplexvegyületek természetéről és azoknak a szerves vegyületekkel mutatott analógiájáról, *A. M. Berkenhejm*[26] gondolatát a szerves anyagok elektronfelépítéséről és sok mást.

1913-ban a színesség problémáját tanulmányozva, *V. A. Izmajilyszkij* egyes szerves festékek molekuláiban az atomok kölcsönhatásának olyan jellegű tényeit észlelte,[27] melyeket nem sikerült egyértelműen összeegyeztetni a szokásos struktur-képlettel. Ezzel kapcsolatosan viszont teljesen világos volt, hogy a vizsgált festékek teljesen önálló anyagok, és következésképp meghatározott kémiai szerkezetük van.

A XX. század első két évtizedét a szerves kémiában az jellemzi, hogy igen sok olyan sajátság vált ismeretessé, melyek figyelembevételével az anyag tényleges felépítését nem sikerült a szokásos struktur-képlettel elég pontosan leírni. Ilyen jellegű példákban különösen gazdagnak bizonyult az arómás vegyületek és konjugált kötéses vegyületek területe. Az ilyen vegyületek szerkezetének tanulmányozása további lehetőséget nyujtott az atomok kölcsönhatásából folyó jelenségek lényegének és mechanizmusának feltárására.

Ugyanezt a periódust jellemzi az elektronelmélet bevonulása a szerves kémiába. Az elektronelmélet első feladata a szerves kémiában a kémiai kötések és szerkezeti képletek elektronok segítségével való megvilágítása volt. Már ez a korszak is új, fontos eredményeket mutatott fel: az elektronpárok szerepének felfedezése a kovalens-kötés különböző formáinak kialakításában, a szemipoláris-kötés természetének megállapítása, a kovalenskötések polárosságának magyarázata és még sok más. A következő korszak kísérlet volt az atomok és atomcsoportok kölcsönhatásának a természetét elektronok segítségével megmagyarázni a molekulákban, és kezdet volt a reakcióképesség elméletének kiépítésére. Közben az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának természetét és mechanizmusát elektronokkal interpretáló elmélet alapjaira építettek egy elképzelést az elektron-eltolódásokról. Ez utóbbit a molekula felépítésében résztvevő elemeknek *Mendelejev* periódusos rendszerében elfoglalt helye határozta meg. *Markovnyikovot* követve, tetszés szerinti atomhatás a molekulában kiértékelhető volt az adott anyagnak másikkal történő összehasonlítása útján, melynek molekulájában a vizsgált atom helyét hidrogén foglalja el. Az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának különböző típusait és mechanizmusait rendszerezték. Ennek a kérdésnek korszerű állapota a következő.

Az atomok kölcsönhatása a molekulában az atomláncok mentén legfeljebb kétféle módon terjedhet tovább. Ezek egyike az úgynevezett indukciós mechanizmus, a σ-kötésekre jellemző. Ebben az esetben két, egymással közvetlenül nem kapcsolt, atom megfigyelhető hatása gyorsan gyengül a közöttük elhelyezkedő atomok számának növelé-

[23] *V. V. Markovnyikov :* Adatok az atomoknak a vegyületekben fennálló kölcsöhatását vizsgáló kérdéshez. Moszkva, 1869.

[24] *M. A. Ilyjinszkij*, Élete, munkássága és tanulmányai. Szovjet Tud. Akad. kiadása, 1938 ; ZsRChO, 1879. *39*, 316.

[25] *L. A. Csugajev :* Vizsgálatok a komplex-vegyületek köréből. Moszkva, 1906.

[26] *A. M. Berkenhejm :* A szerves vegyületek elektronkémiájának alapjai. Moszkva, 1917.

[27] *V. A. Izmajilyszkij :* Disszertáció, 1913 ; ZsRChO, 1915. 47, 100.

sével. Úgy tekinthető, hogy ezt a jelenséget a σ-kötés elektronfelhőjének az a képessége határozza meg, hogy új helyettesítéseknek vagy új szerkezeti elemeknek a molekulában való megjelenése, vagy pedig külső pólusnak a molekulára való hatása eredményeképpen az deformálódik.

Az atomok kölcsönhatásának másik tovaterjedési módja a π-kötéses csoportosulásokra jellemző, különösen a konjugált kötésesekre ; ezt »tautomer mechanizmusnak« nevezik. A »tautomer«-hatások eltérően az indukciósoktól, végigterjednek a konjugált lánc egész hosszán. Úgy tekinthető, hogy ezt a jelenséget a π-kötés elektronfelhőjének az a képessége határozza meg, hogy az jelentősen nagyobb mértékben deformálódik, mint a σ-kötések, minek eredményekép a konjugált π-kötéses rendszert a π-elektronok sűrűségének többé-kevésbbé messzire terjedő kiegyenlítése jellemzi az egész konjugációs lánc mentén és a rendszer fokozott polárossága.

Ezzel kapcsolatosan bebizonyítottnak tekinthető, hogy mindkét mechanizmus megvalósulhat mind a nem reagáló molekulában (úgynevezett »stabilis effektusok«), mind a kémiai reakció pillanatában (»dinamikus effektusok«). Ez utóbbi esetben az elektronsűrűség eltolódásának irányát és nagyságát nemcsak a vizsgált molekula kémiai szerkezete határozza meg, hanem a reá ható anyag jellege is.

A fent mondottak a kérdésnek csak egész általános kifejtését jelentik. Az atomok molekulán belüli kölcsönhatása elméletének a szovjet vegyészek és fizikusok intenzív együttes munkájának tárgyát kell képezni. Ezen a területen különös figyelmet kell szentelni annak, hogy kigyomláljuk a rezonancia-elmélet hatásának maradékait.

Az elektronsűrűség megoszlását a nem reagáló molekulában a kémiai irodalom a polarizáció állapotának nevezi (polarizáltság), s napjainkig az elektronsűrűség megoszlásának csak minőségi leírását találjuk meg. A molekulának az a képessége, hogy elektronsűrűségét külső erőtér hatása alatt, vagy a támadó molekula behatására a kémiai reakció pillanatában megosztja, a kémiai irodalomban a polarizálhatóság nevét kapta.

Az atomok kölcsönhatásának vizsgálatában elért eredmények lehetővé tették sokkal teljesebb elképzelés kialakítását olyan anyagok kémiai felépítéséről, melyeknek szerkezetét rosszul tükrözték vissza a közönséges strukturképletek. Ez vonatkozik elsősorban az arómás vegyületekre és a konjugált-kötéses vegyületekre. Bebizonyosodott, hogy a konjugált-kötéses molekulákban az elektronfelhők sűrűségének megoszlása nem felel meg az elektronsűrűség megoszlásának izolált egyszerű vagy többszörös kötések esetén. Ezt a jelenséget nem éppen találóan »a kötések delokalizálódásának« nevezték el. Bizonyos esetekben (magasabb poliének, naftalin és mások) ez a kötések jelentős mértékű kiegyelítődéséhez vezet. A határesetben (benzol) az összes C-C-kötések és minden szénatom vegyértékállapotai teljesen azonosak.

A kémiai szerkezet ilyen sajátságai többek között abban is megmutatkoznak, hogy a kötések konjugált rendszerét vagy arómás gyűrűket tartalmazó anyagokra nagyobb képződéshő jellemző, mint amekkora az additiv szkémából következnék továbbá más fizikai állandók között is specifikus eltérések mutatkoznak. A kémiai szerkezetnek ugyanilyen sajátosságai igen élesen kifejeződnek a kémiai tulajdonságokban is, például az arómás vegyületek specifikus sajátságaiban. A konjugált rendszerek érdekes sajátsága a tautomériára nem hajlamos vegyületek kétféle reakcióképessége és a reakciócentrum áthelyeződésének jelensége a konjugált lánc mentén.

Az atomoknak a szerves vegyületekben fennálló kölcsönhatásáról alkotott elképzelések további fejlődése az a szovjet tudósok által kidolgozott elmélet volt, mely az egyszerű (σ) kötések, valamint az egyes kötéseknek többszörös kötésekkel mutatott konjugációjának jelenségeit értelmezte.

Az elektroneltolódások első rendszerezését a harmincas évek idején *Ingold* ajánlotta, aki azokat a következő »effektusokra« osztotta fel : induktív (indukciós statikus), mezomer (tautomer statikus), induktomer (indukciós dinamikus) és elektromer (tautomer dinamikus) effektusokra. A mezomer effektus jelentkezése a mezoméria nevet kapta a kémiai irodalomban.

Fentebb rámutattunk arra, hogy a mezoméria-jelenség lényegének magyarázata *Ingold*, *Eistert*, *Wheland* és mások munkáiban egybeesik *Pauling*-nak a rezonanciáról alkotott elképzeléseivel. A mondottakból világos, hogy a mezomer effektus jelentkezését, mint az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának egyik formáját, semmiképp sem lehet azonosítani a szerkezetek nem létező rezonanciájával.

A szerzőknek úgy tűnik, hogy magát a »mezoméria« elnevezést, melynek a rezonancia szellemében való tárgyalása szélesen elterjedt, célszerű volna kicserélni más, pontosabb és a szerkezetek rezonanciájával kapcsolatosan rossz hírbe nem hozott kifejezéssel.

Azt is meg kell említeni, hogy a vegyészek a »mezoméria« szót rendszerint a szerkezet átmeneti jellegével asszociálják. Ezt a következőkép kell érteni : mikor a szerves kémikus az atomok és atomcsoportok kölcsönhatásának jelenségével találkozik, ami a jellemző kémiai és fizikai sajátságokban mutatkozik, következetesen összehasonlítja az atomok és atomcsoportok sajátságait az adott vegyületben ugyanilyen atomok és atomcsoportok sajátságaival más, szerkezetileg rokon vegyületekben. Ezekben a sajátságokban mutatkozó különbségek alapján következtet arra, hogy az elektronsűrűség megoszlása az atomok vizsgált csoportjaiban átmenetet képez az összehasonlításhoz felhasznált vegyületekben levő ugyanilyen csoportok elektronsűrűségének megoszlása irányában.

Így például a nitrobenzol molekulájában a nitro-csoport sajátságai egyfelől különböznek az alifás vegyületek nitro-csoportjainak sajátságaitól, másfelől pedig különböznek a p-nitrofenol-ionban levő nitro-csoport sajátságaitól. A nitrobenzol benzolgyűrűje is különbözik sajátságaiban a benzol benzolgyűrűjétől és a p-nitrofenol-anion benzolgyűrűjétől (chinoidális típus). Éppen ilyen értelemben lehet beszélni a vizsgált atomcsoport szerkezetének átmeneti jellegéről. Viszont az ilyen elkép-

zelés, melyet a szerves kémikusok a valóságban fel is használtak, s amelyet *Nyeszmejánov*[28] szögezett le, élesen különbözik a kémiai szerkezet átmeneti jellegéről alkotott olyan elképzelésektől, melyet *Arndt*[29], *Ingold*[10], *Wheland*[9] és mások fejlesztettek ki, a reális molekulát fiktív »telített«, »nem gerjesztett«, stb. (lényegében »rezonáns«) szerkezetekkel téve egyenlővé.

Ingold (és *Robinson*) szisztematikája határozottan pozitív szerepet játszott a szerves vegyületek reakcióképességét magyarázó korszerű elektronelmélet kialakításának kezdetén. Viszont az effektusoknak az angol kémiai iskola képviselői (közöttük Ingold) által megadott magyarázata a fent körvonalazott metodikailag helytelen elképzelésekkel függtek össze, és így nem adhatták az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának helyes értelmezését.

Meg kell jegyezni, hogy *Ingold* szisztematikája, kiegészítve a kettőskötésnek közönséges C—H-kötéssel való konjugációjáról alkotott elképzeléssel, mégis csak teljesen hiányos, mivel távolról sem öleli fel az atomok molekulán belüli kölcsönhatásjelenségeinek sokszerűségeit. Többek között ebbe a rendszerbe nem illeszkedik be a szabad gyökök egész kémiája, sem a homolitikus reakciók (elektronpár lehasadásától kísért reakciók).

Mivel az elektronelmélet elnevezései a szerves kémikusok széles köreiben különböző értelmezéseket nyertek, az utolsó 10—15 év irodalmának kritikus átvizsgálása során különös figyelmet kell fordítani a kísérleti anyagok és az atomok kölcsönhatásának elképzelésén, valamint más elméletileg biztos alapokon nyugvó, helyes tételek elhatárolására a rezonancia-elmélet álláspontjából kiinduló helytelen tárgyalásmódoktól.

Fentebb rámutattunk, hogy a közönséges struktur-képletek nem fejezik ki minden esetben elég jól az anyagok kémiai felépítését, annak mély, Butlerov-féle értelmében. Többek között a struktur-képletekben önmagukban nem tükröződik vissza az atomok molekulán belüli kölcsönhatása, különösen az egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomoké. Jelenleg még nincs olyan kielégítő kifejezésmódja a molekuláknak, mely az atomok hatását is jelezné, és még kevésbbé olyan, mely az aktivált komplexek felépítését is tükrözné. Két módszert ajánlanak: a közönséges szerkezeti képletek nyilakkal való ellátását, melyek az elektroneltolódások irányát jelzik, vagy egy képlet helyett a szerkezeti képletek garnitúrájának használatát. Mindkét módszernek megvannak a maga előnyei és hátrányai. Az elsőnek fő hiányossága leírási lehetőségeinek korlátozottsága. A másodiknak fő fogyatékossága az, hogy használata téves elképzeléseket támaszthat a molekula sokszerkezetűségéről, ugyanakkor, amikor a molekulának csakis egyféle, teljesen meghatározott felépítése van. A jelzett körülmény ennek az írásmódnak további alkalmazásánál megfelelő óvatosságot kíván meg.

Különösen alá kell húzni a molekulák felépítését leíró egységes kifejezésmód megteremtésének szükségességét, mely kifejezi az atomok kölcsönhatását és a legszerencsésebb módon felel meg az objektív valóságnak.

Időrendi sorrendben az elektron-elképzeléseknek a szerves kémiában történt bizonyos fokú megformulázásával egybeesik a kvantum-mechanika feltűnése és ennek alkalmazása a kémiai problémák megoldására. *D. I. Mendelejev* periódusos rendszere fizikai értelmezést kapott, s ugyanígy az elemek vegyértékei is. Megteremtődött a kovalens kémiai kötés kvantum-mechanikai elmélete; magyarázatot nyert a kovalens kémiai kötésnek csodálatos tulajdonsága, a telítettsége. Beigazolódott a vegyészek által régebben kifejlesztett elképzelés a kapcsolódó elektronpárokról. A kvantum-mechanika lehetővé tette az elemi atomok sztereokémiájának mennyiségi tárgyalását, azok különböző vegyértékállapotaiban, továbbá a vegyérték irányítottságának tárgyalását.

A kvantum-mechanika, eltekintve a benne használt számítások megközelítő jellegétől, kimutatta, hogy a kötések delokalizálódásáról alkotott elképzelés az arómás és konjugált rendszerekben, melyeket a vegyészek korábban kidolgoztak a kísérleti adatok alapján, összhangban van a korszerű fizika alaptételeivel. Meg kell még említeni az átmeneti állapot (aktivált komplex) elméletének alapját a kémiai reakciókban, (a reakció abszolut sebességének elmélete), melynek minőségi következtetései alkalmazásra találtak a szerves kémiában.

Hangsúlyoznunk kell, hogy a szerves vegyületek molekuláira megadott számítások többsége, melyeket a kvantum-mechanika szemszögéből ilyen vagy olyan törvényszerűség útján végeztek, mennyiségi oldalról írja le a molekulák kémiai felépítését, figyelembevéve az atomok kölcsönhatását. Ezek a számítások, bár közelítő jellegűek, pozitív szerepet játszhatnak az elméleti szerves kémiában.

A. M. Butlerov kémiai szerkezetelmélete a kvantumfizika eredményeivel gazdagítva, fejlődésének mai korszerű fokozatában lehetőséget nyujtott a szerves kémia számos igen nehéz és fontos problémájának megoldására. Megadta az arómás karbo- és heterocikklusos vegyületek kielégítő értelmezését. A nukleofil-, elektrofil- és gyökreagensekről alkotott elképzelések alapján a szerves vegyületek reakcióképességének elméletét alapozták meg. Ugyanígy megvetették a benzolmagban való helyettesítés elméletének alapját is. Minőségi magyarázatot találtak *Markovnyikov* törvényeire, melyeket a Markovnyikov-szabályok fejeznek ki, és *Zajcev*, *Kraszuszkij* stb. ezek alól kivételt képező szabályaira. Minőségi értelmezést nyert a hidrogén és más atomok mozgékonyságának jelensége a szerves vegyületekben, a helyettesítések és a szerkezeti faktorok természetétől függően. Ugyancsak minőségi értelmezést kapott az arómás és konjugált rendszerek síkszerű felépítése és különleges sajátságaik között fennálló összefüggés; például magyarázatra talált a benzol és a ciklo-okta-tetraén kémiai sajátságainak különbözősége. Térbeli akadályok új típusait jósolták meg és fedezték fel (szubsztituensek kölcsönhatásának kizárása a benzolgyűrűben, azoknak a benzolmag síkjából történő kimozdítása útján). Az anyagok fizikai sajátságai

[28] *A. N. Nyeszmejánov, V. A. Szazanova*: Izv. AN SzSzSzR, OChN, 1949. 4. szám.

[29] *F. Arndt* és munkatársai, Ber., 57, 1924. 1903.

és kémiai szerkezete között fennálló összefüggésbe sokkal mélyebbre sikerült behatolni.

Mindezekkel együtt az elméleti szerves kémia fejlődésének mai fokán távolról sem ölel még fel sok ismert összefüggést és tényt. A korszerű elektronelmélet alapjaiban véve még minőségi jelleget visel, mely alkalmazásának határt szab olyan esetekben, mikor a kérdés mennyiségi oldala megoldhatónak látszik. A telített vegyületekre kísérletileg megállapított törvényszerűségek közül sok nem kapott magyarázatot ebben az elméletben. A reakcióképesség elmélete, melyet a reagenciáknak nukleofil-elektrofil- és gyök-reagensekre történt felosztása alapján teremtettek meg, még sok tekintetben hiányos. Az aktivált komplex (átmeneti állapot a kémiai reakciónál) felépítésével kapcsolatos kérdéseket még csak alig kezdték tanulmányozni. A közeg befolyását a szerves vegyületek reakcióképességére elméletileg magyarázó kérdés szintén a megoldás egészen kezdeti stádiumában van.

A szovjet kémikusok alapvető tételekkel járultak hozzá a kémiai szerkezetelmélet kifejlesztéséhez. *N. D. Zelinszkij* és tanítványainak kutatásai, különösen a szerves katalízis, a szénhidrogének kémiája és azok kontakt átalakulásai területén és egyéb területeken, *A. J. Favorszkij* és tanítványainak vizsgálatai az acetilén és származékainak kémiája terén, *A. N. Bach* vizsgálatai a biokémia területein, *P. P. Sorigin* kutatásai a nagymolekulájú és metallorganikus vegyületek kémiája terén, *L. A. Csugajev* kutatásai a komplex-vegyületek kémiája és a terpének kémiája terén, *N. Já. Gyemjánov* és *N. M. Kizsnyer* kutatásai az aliciklikus vegyületek körében, *A. P. Orjechov* kutatásai az alkaloidák kémiája terén, *A. Je. Poraj-Kosic* kutatásai a festékek területein és másoknak kutatásai a szovjet szerves kémiának és az egész világ kémiai tudományának büszkeségei.

Az orosz szerves kémia kimagasló tradícióit napjainkban becsülettel folytatja a szovjet szerves kémikusok többezres hadserege.

A szovjet vegyészek feladata a szerves kémia elméletének területén a Butlerov-féle szerkezetelmélet továbbfejlesztése és kiszélesítése a korszerű elektronelmélet hiányosságainak leküzdése irányában és a szerves kémia sokkal általánosabb és mennyiségi elektronelméletének megteremtése irányában. A főfeladat itt *Markovnyikov* problémájának általános megoldása, a szerves anyagok kémiai felépítése és fizikai sajátságai között fennálló kölcsönös kapcsolat problémáinak megoldása és sokkal általánosabb elmélet felépítése a szerves vegyületek kémiai reakcióinak magyarázására.

A szovjet vegyészek feladata a szerves kémia elméletének területén a szovjet szerves vegyipar és a szerves kémia által kiszolgált minden gyakorlati iparág bőséges tapasztalatainak általánosítása, és az elmélet eredményeinek teljes mérvű felkutatása a kommunizmus építését szolgáló gyakorlati feladatok megoldásához hazánkban.

Nem kétséges, hogy a szovjet vegyészek, akik *Lomonoszov*, *Butlerov* és *Mendelejev* által megteremtett orosz kémiai tudomány nagy tradícióin nevelkedtek, a marxista-leninista világnézettel felfegyverezve és Lenin-Sztálin nagy pártjától vezetve, sikeresen tudják majd megoldani az előttük álló feladatokat.

Fordította: *Dőry István*

Könyvismertetés

Amiantov N. I.: **Közbeeső termékek és festékek kémiája és technológiája.** 2 kötet, 1947. Moszkva. (Előzetes kiadói jelentés).

Amiantovnak a **szerves féltermékek és festékek** kémiájáról **és technológiájáról** írt könyve komoly, nagymértékű segítséget nyujt a festékipar számára, amely csak a felszabadulás óta fejlődött ki. Jól tudjuk, hogy a német imperializmus megakadályozta a festékek és közbeeső termékek iparának megindulását hazánkban, hogy ezzel gátját vesse egy komoly magyar szerves vegyipar kifejlődésének.

A felszabadulás után kezdett kibontakozni ez az iparág, azóta tudnak mérnökeink, technikusaink, művezetőink, üzemi dolgozóink gyakorlati tapasztalatot szerezni ezen a vonalon. Ötéves tervünk megvalósítása során igen nagy feladatok várnak ránk szerves vegyipari alapanyag- és festékiparunk kiépítésével. A programm megvalósításához komoly segítséget jelent *Amiantov* könyve, mely a Szovjetunió élenjáró vegyiparának gazdag tapasztalatai alapján íródott.

A könyv a szovjet vegyészeti szakközépiskola tanulói számára készült. A hatalmas anyagot a szerző minden részletre kiterjedően foglalta össze. Az olvasó a tárgykörbe tartozó kérdésre egyszerű és világos feleletet kap a gyakorlat, az üzemi élet szemszögéből nézve. Jól felhasználhatja a könyvet a szerves kémiában már némileg járatos dolgozóinktól kezdve a magasabb képzettségű szakembereinkig, mérnökeinkig bárki, mind saját képzésére, mind az üzemi életben előforduló kérdések tisztázására.

A könyv első részében a szerző a közbeeső termékek gyártásával foglalkozik Ezek közül igen sokat felhasznál a festékgyártáson kívül egyes szerves készítmények előállításával foglalkozó szerves vegyiipar is. A könyvnek ez a része tehát általános érdeklődésre tart számot a szerves vegyiipari dolgozók részére.

A második rész a festékek előállításával foglalkozik és igen sok nagyüzemi gyakorlati eredményt tárgyal. Különösen ki kell emelni az eljárások leírásán túl az üzemi szervezés részletes és pontos ismertetését, amelyből igen sokat tanulhatunk. Hasonlóképpen fontos és érdekes a könyvnek az a része, amely az üzemi biztonsági berendezéseket és az egészségvédelmet tárgyalja. A közbeeső termékek és festékek gyártásának ipari egészségtana nálunk alig ismert, úgy hogy ezek az utalások szakembereink számára igen hasznosak és tanulságosak.

Amiantov magyar fordításban megjelenő könyve hasznos segítséget nyujt a vegyipari dolgozóink részére ötéves tervünk célkitűzéseinek megvalósításához és hozzájárul népgazdaságunk megerősítéséhez az abban leírt anyag elsajátítása és felhasználása.

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének szovjet műszaki folyóirat és könyvolvasójában lévő kémiai tárgyú szakkönyvek jegyzéke:

Alekszejevszkij, Golc, Muszakin: Kvantitatív analízis. III. bővített kiadás. Főiskolai tankönyv, vegyészek számára
L.—M. Goszhimizdat 1948. 512 oldal, 81 ábra

Алекскеевский, Гольц, Мусакин: Количественный анализ (Изд. 3-е)
Л.—М. Госхимиздат, 1948

Alekszejeva, Andronov, Gurvics, Zsitkova: Ártalmas anyagok meghatározása az ipari hely ségek levegőjében
M.—L. Goszhimizdat 1949. 285 oldal, 36 ábra

Алекскеева, Андронов, Гурвич, Житкова: Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Alimarin, Arhangelszkaja: Kvalitatív félmikróanalízis Főiskolai tankönyv kémikusok számára.
M.—L. Goszhimizdat. 1949. 189. oldal, 41 ábra.

Алимарин, Архангельская: Качественный полумикроанализ.
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Anoszov, Pogodin: A fizikai-kémiai analízis alapjai
M.—L. Izd. Akad. Nauk 1947. 876 oldal, 846 ábra

Аносов и Погодин: Основные начала физико-химического анализа.
М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1947

Atroscsenkó, Kargin: A salétromsav technológiája Főiskolai tankönyv
M.—L. Goszhimizdat 1949. 376 oldal, 100 ábra

Атрощенко и Каргин: Технология азотной кислоты
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Balezin, Razumovszkij, Filkó: Anorganikus kémiai laboratóriumi munkák
Főiskolai tankönyv, kémikusok számára
M.—L. 1948. Goszhimizdat 287 oldal, 81 ábra

Балезин, Разумовский, Филько: Лабораторные работы по неорганической химии
М.—Л. Госхимиздат, 1948

Belenykij, Riszkin: A pigmensek technológiája II. kiadás Főiskolai tankönyv technológiai főiskolák számára
L.—M. Goszhimizdat 1949. 642 oldal, 99 ábra

Беленький и Рискин: Химия и технология пигментов
Л.—М. Госхимиздат, 1949

Viktorov: Grafikai számítások a sók technológiájában
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 348 oldal, 143 ábra, 45 táblázat

Викторов М. М.: Графические расчеты в технологии солей
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Vinogradov: Üzemi laboratóriumok szervezése a vegyi iparban
M.—L. Goszhimizdat, 1948. 192 oldal, 50 ábra

Виноградов А. В.: Организация заводских лабораторий химической промышленности
М.—Л. Госхимиздат, 1948

Voszkreszenszkij: A laboratóriumi munkák technikája IV. bővített kiadás
M.—L. Goszhimizdat, 1947. 312 oldal, 270 ábra

Воскресенский П. И.: Техника лабораторных работ
М.—Л. Госхимиздат, 1947

Gelperin, Zmij: Hidraulikus prések a vegyi iparban.
M. Masgiz, 1949. 191 oldal, 96 ábra

Гельперин и Змий: Гидравлические прессы в химической промышленности
М. Машгиз, 1949

Glazunov: A gumi általános technológiája (Középfokú tankönyv)
L.—M. Goszhimizdat, 1949. 224 oldal, 57 ábra

Глазунов Г. И.: Общая технология резины
Л.—М. Госхимиздат, 1949

Glinka: Általános kémiai példatár (főiskolai tankönyv nem kémikusok számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 224 oldal, 6 ábra.

Глинка Н. Л.: Задачи и упражнения по общей химии
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Glinka: Általános kémia (főiskolai tankönyv nem vegyészek számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 607 oldal, 164 ábra

Глинка Н. Л.: Общая химия
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Golóva, Ivanov: A celluloze molekulasulya
M.—L. Izd. Akad. Nauk 1949. 115 oldal, 12 ábra

Голова и Иванов: О молекулярном весе целлюлозы
М.—Л. Изд. Акад. Наук, 1949

Dolivo—Dobrovolszkij, Klimenkó: Racionális ásványanalizis
Sz.-M. Metallurgizdat, 1947. 191 oldal, 46 ábra

Доливо—Добровольский и Клименко: Рациональный анализ руд
Свердл.—М. Металлургиздат, 1947

Drinberg: A hártyaképző anyagok technológiája (főiskolai tankönyv kémiai technológusok számára)
L.—M. Goszhimizdat, 1948 719 oldal, 95 ábra

Дринберг А. Я.: Технология пленкообразующих веществ
Л.—М. Госхимиздат, 1948

Jegorov, Seresevszkij, Smanyenkov: Ásványi anyagok technológiája.
(Középfokú tankönyv) II. átdolgozott kiadás
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 543 oldal, 178 ábra

Егоров, Шерешевский, Шманенков: Курс технологии минеральных веществ
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Jegorov, Dmitrijev, Zikov: Kamragázok és más fűtőgázok kéntelenítése
M. Metallurgizdat, 1950. 238 oldal, 84 ábra

Егоров, Дмитриев, Зыков: Очистка от серы коксовального и других горючих газов
М. Металлургиздат, 1950

Jevsztropjev, Toropov: Szilikátkémia és a szilikátok fizikai kémiája
(Főiskolai tankönyv)
M. Promsztrojizdat, 1950, 364 oldal, 279 ábra

Евстропев и Торопов: Химия кремния и физическая химия силикатов
М. Промстройиздат, 1950

Zavarickij A.: Bevezetés a vulkanikus kőzetek petrokémiájába
II. átnézeti kiadás
M.—L. Szd. Akad. Nauk. 1950. 400 oldal, 107 ábra

Заварицкий А. Н.: Введение в петрохимию изверженных горных пород
М.—Л. Изд. Акад. Наук, 1950

Zbarszkij B., Zbarszkij I., (zolncev: Biológiai-kémiai gyakorlatok
(Orvosi főiskolai tankönyv)
M. Medgiz, 1949. 224 oldal, 29 ábra

Збарский Б., Збарский И., Солнцев: Практикум по биологической химии
М. Медгиз, 1949

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája fizikai-kémiai analízissel foglalkozó osztályának közleményei XX.
M.—L. Izd. Akad. Nauk. 1950. 288 oldal, 200 ábra

Известия сектора физико-химического анализа Том XX.
М.—Л. Изд. Акад. Наук, 1950

Izmailjszkij, Szimonov, Szmirnov: Szerves kémia példatár
(Főiskolai tankönyv, kémikusok számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 429 oldal

Измаильский, Симонов, Смирнов: Упражнение по курсу органической химии
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Karapetyjanc M.: Kémiai termodinamika
(Főiskolai tankönyv kémikusok számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 546 oldal, 135 ábra

Карапетьянц М. Х.: Химическая термодинамика.
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Kiprianov A. I.: Elektron elmélet a szerves kémiában
II. kibővített kiadás)
K. Szd. Akad. Nauk. Ukrain. 1949. 171 oldal, 8 ábra

Киприанов А. И.: Электронная теория в органической химии
Киев, Изд. Акад. Наук. Укр.ССР

Klasszen V. I.: A légellátás és flotáció elmélete (Vizsgálatok a gázok flotációnál tanusított magatartására vonatkozólag)
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 188 oldal, 74 ábra

Класскн В. И.: Вопросы теории аэрации и флотации
М.—Л. Госхимиздат, 1949.

Klinov I. Ja.: A kémiai felszerelések korroziója és a korrozióálló anyagok
(Főiskolai tankönyv kémiai-technológiai főiskolák számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 291 oldal, 112 ábra

Клинов И. Я.: Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Kozlov P. V.: A cellulozeeszter-hártyák fizikai kémiája
M. 1948. Goszkinoizdat, 479 oldal, 213 ábra

Козлов П. В.: Физико-химия эфироцеллюлозных пленов
М.—Л. Госкиноиздат, 1948

Korenman I. M.: Kvantitatív mikróanalízis
(Főiskolai tankönyv)
M.—L. Goszkinoizdat, 1949. 320 oldal, 207 ábra

Коренман И. М.: Количественный микрохимический анализ
М.—Л. Госнимиздат, 1949

Korenman I. M.: Levegő analízis ipari üzemekben
(I füzet, általános rész)
M.—L. Goszhimizdat, 1947. 71 oldal, 37 ábra

Коренман И. М.: Анализ воздуха. Вып. 1.
М.—Л. Госхимиздат, 1947.

Korenman I. M.: Levegő analízis ipari üzemekben
(II. füzet)
M.—L. Goszhimizdat, 1948. 101 oldal, 4 ábra

Коренман И. М.: Анализ воздуха. Вып. 2.
М.—Л. Госхимиздат, 1948

Korsun, Gelman: Az elemi analízis új módszerei
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 118 oldal, 62 ábra

Коршун и Гельман: Новые методы элементарного микроанализа
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Kulberg L. M.: Organikus reagensek az analitikus kémiában
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 259 oldal, 2 ábra

Кульберг Л. М.: Органические реактивы в аналитической химии
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Lasztovszkij R. P.: Technikai analízis a közbeeső termékek és festékek gyártásánál
(II. kiadás)
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 279 oldal, 32 ábra

Ластовский Р. П.: Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Lipatov Sz. M.: A kolloidok fizikai kémiája
(Főiskolai tankönyv, kémikusok számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1948. 373 oldal, 103 ábra

Липатов С. М.: Физико-химия коллоидов
М.—Л. Госхимиздат, 1948

Lurje Ju. Ju.: Számítási és állandótáblázatok vegyészek számára
M.—L. 1947. Goszhimizdat, 331 oldal

Лурье Ю. Ю.: Расчетные и справочные таблицы для химинов
М.—Л. Госхимиздат, 1947

Adatok a hazai kémia történetéhez (Az első összövetségi kémia-történeti konferencia munkáinak gyüjteménye, 1948 máj. 12—15)
M.—L. 1950. Izd. Akad. Nauk, 269 oldal, 20 ábra

Материалы по истории отечественной химии (Сборник докладов)
М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1950

Muszakin, Hrapkovszkij, Sajskind, Efrosz: Kvantitatív analízis példatár
(Főiskolai tankönyv, kémikusok számára)
L.—M. Goszhimizdat, 1950. 280 oldal

Мусакин, Нрапковский, Шайкинд, Эфрос: Задачник по количественному анализу
Л.—М. Госхимиздат, 1950

Nyekraszov V. V.: A kis szerveskémiai gyakorlatok vezérfonala
(Főiskolai tankönyv)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 276 oldal, 11 ábra

Некрасов В. В.: Руководство к малому практикуму по органической химии
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Osztrovszkij A. I.: A kenyérgyártás technikai-kémiai ellenőrzése
(Tankönyv élelmezésiipari főiskolák számára II. bővített és javított kiadás)
M. Piscsepromizdat, 1949. 322 oldal, 67 ábra

Островский А. И.: Техно-химический контроль хлебопекарного произвдства
М. Пищепромиздат, 1949

Povarnyin I. G.: Spiritusz butorlakkok hazai fa-kémiai nyersanyagokból
M. Koiz, 1949. 160 oldal, 25 ábra

Поварнин И. Г.: Спиртовые мебельные лаки из отечественного лесохимического сырья
М. Коиз, 1949

Pozin M. E.: Az ásványi sók technológiája.
(Főiskolai tankönyv technológiai főiskolák számára)
L.—M. Goszhimizdat, 1949. 688 oldal, 287 ábra

Позин М. Е.: Технология минеральных солей
Л.—М. Госхимиздат, 1949

Poloszin V. A.: Általános kémiai előadási kísérletek
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 304 oldal, 167 ábra.

Полосин В. А.: Лекционные опыты по общей химии.
М.—Л. Госхимиздат, 1950.

Poraj-Kosic A. E.: Válogatott művei
(Szerves kémiai festékanyagokról és a festés elméletéről szóló munkák)
M.—L. Izd. Akad. Nauk. 1949. 465 oldal, 3 kép

Порай-Кошиц А. Е.: Избранные труды
М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1949

Prjanyisnyikov N. D.: Szerves kémiai gyakorlat II. kiadás.
(Főiskolai tankönyv)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 245 oldal, 50 ábra

Прянишников Н. Д. : Практикум по органической химии. Изд. 2.-е
М.—Л. Госхимиздат, 1950.

Rudo N. M. : Pontos mérés II. bővített kiadás
L. Izd. VNIIM. 1949. 111 oldal, 27 ábra

Рудо Н. М. : Точное взвешивание
Л. Изд. ВНИИМ. 1949

Szmirnov A. Sz. : Gáz szállítás és tárolás (Főiskolai tankönyv nyersolaj szakosok számára)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 392 oldal, 138 ábra

Смирнов А. С. : Транспорт и хранение газа
М.—Л. Гостоптехиздат, 1950

Szokolov A. V. : A foszfor agrokémiája
M.—L. Izd. Akad. Nauk. 151 oldal

Соколов А. В. : Агрохимия фосфора
М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1950.

Sztrizsevszkij, Falkevics : Acetilén előállítás kalciumkarbidból. II. kiadás
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 322 oldal, 150 ábra

Стрижевский и Фалькевия : Производство ацетилена из карбида кальция. Изд. 2.-е
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Tananajev N. A. : Egyes iónok meghatározása. (Kvalitatív reakciók és szervetlen vegyületek analízise egyes iónok meghatározásával.)
M.—L. Goszhimizdat, 1950. 248 oldal, 1 ábra, 2 táblázat

Тананаев Н. А. : Дробный анализ
М.—Л. Госхимиздат, 1950

Turbinyer, Ippic : A sűrűsség mérés technikája
M. Masgiz, 1949. 128 oldal, 39 ábra

Турбинер и Иппиц : Техника измерения плотности
М. Машгиз, 1949.

Szervetlen anyagok termikus állandói
M.—L. Izd. Akad. Nauk. 1949. 1010 oldal, 1 ábra

Термические константы неорганических веществ.
М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1949

Holodilin N. N. : Vas és öntöttvas tárgyak emailirozása
M. Promsztrojizdat, 1949. 296 oldal, 84 ábra

Холодилин Н. Н.: Эмалирование железных и чугунных изделий
М. Промстройиздат, 1949

Homjakov, Masovec, Kuzjmin : Az elektrokémiai termelés technológiája
(Főiskolai tankönyv)
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 676 oldal, 222 ábra

Хомяков, Машовец, Кузьмин: Технология электрохимических производств
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Satenstejn A. I. : Savak és bázisok elmélete, történelme és jelen állása
M.—L. Goszhimizdat, 1949. 315 oldal, 33 ábra

Шатенштейн А. И. : Теории кислот и оснований
М.—Л. Госхимиздат, 1949

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges

Felelős szerkesztő: Dr. Erdey Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor
Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 135-282

Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2 — 9950 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Tájékoztató munkatársaink részére

1. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva írják meg. Öncélú történeti áttekintés mellőzendő, az általános bevezetés csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelmű legyen. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek. Egyetemi, kutató vagy üzemi laboratóriumokban készült munkák kéziratait az intézmény vezetőjének közlést engedélyező láttamozásával kell ellátni.

2. A kéziratot jól olvasható gépírással, kettős sorközzel, 4—5 cm margóval, a lapnak csak egyik oldalára írva, *végleges alakban* küldjék be munkatársaink. A szakkifejezéseket, vegyület-neveket *fonetikusan* írják, a térfogatot cm^3 helyett milliliterben (rövidítése *ml*) fejezzék ki. Az esetleges ábrákat külön lapra rajzolva (elegendő ceruzavázlat is) mellékeljék. A hivatkozásoknál kérjük pontosan megadni a szerző keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat kötet-, év- és oldalszámát. A hivatkozások *ne* a dolgozat végén, hanem a megfelelő lapok alján legyenek.

3. Kérünk minden kézirat végére egy *idegennyelvű* (orosz, angol, francia vagy német) *rövid összefoglalást*, a dolgozat címének fordításával együtt. *Ezenkívül* csatolni kell (dokumentációs célokra) külön három példányban a munka rövid *magyarnyelvű összefoglalását*. A kézirat végén meg kell adni az intézetet, melyben a munka készült.

4. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

5. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani* és postafordultával a szerkesztőség címére (Budapest, VIII., Puskin-utca 11.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézhezvételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy *a kefelevonatban javítani való nem volt* s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségeit kénytelenek lennénk a szerzőkre áthárítani. Az esetleges *ábrák levonatát* a megfelelő helyen *a kefelevonat szélére kell ragasztani* s ellenőrizni kell az ábrák számozását és aláírását.

6. A szerzők közleményükről 50 db különlenyomatot kapnak díjmentesen. Nagyobbszámú különlenyomatot *a korrigált kefelevonat visszaküldésével egyidejűen* közvetlenül a nyomdánál (Budapest Nyomda, Gerlóczy-utca 2.) kell megrendelni. Ezek költségét a nyomda a szerzőknek számlázza.

7. *Előzetes közlemények*, ha terjedelmük egy oldalnál nem nagyobb a beküldéstől számított legfeljebb hat héten belül megjelennek.

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. március

A fémarzén oxidációjának kinetikájáról

KÁLMÁN LÁSZLÓ

Bevezetés

A szilárd- és gázfázisok között lejátszódó reakciók a technika legfontosabb folyamatai közé tartoznak. Elég itt csak a szilárd tüzelőanyagok elégésére, vagy a fémfelületek oxidációjára hivatkozni. Maguk ezek a folyamatok — minden látszólagos egyszerűségük mellett — rendkívül bonyolultak. *Gulbransen*[1] szerint pl. a fémek oxidációs folyamatánál 11 alapvető faktort kell figyelembe venni. Ezen faktorok a következők: 1. idő, 2. hőmérséklet, 3. nyomás, 4. a felület előkészítése, 5. a fémrétegben levő idegen gáz, 6. a felület nagysága, 7. kristályorientáció, 8. gázáram, 9. ciklikus oxidáció, 10. vákuum effektus és 11. az oxidréteg stabilitása. Kinetikai vizsgálatok szempontjából a három legfontosabb tényező az idő, hőmérséklet és nyomás.

Kísérleteink célja az volt, hogy egy könnyen reprodukálható sajátságú anyagnál, ahol a fenti, a reakciósebességet befolyásoló tényezők közül többnek a hatása kikapcsolható, vizsgáljuk meg egy ilyen heterogén reakciónak a mechanizmusát. Mint a későbbiekből kitűnik, az arzén oxidációja alkalmas modellanyagot szolgáltat erre a célra többek között azért is, mert az oxidáció nem jár akkora szabadenergia-csökkenéssel, ami esetleges mellékfolyamatok vagy reakcióláncok kialakulására adna lehetőséget.

Kísérleti rész

A vizsgálatokat egy előző közleményben[2] ismertetett készülékben végeztük. A finom elporított és a szemcsenagyság egyenlővé tétele céljából két különböző nyílásnagyságú szitán átszitált arzént a jénai üvegből készült hengeres edénybe vittük be. Minden esetben azonos mennyiségű arzént vittünk be. Egy arzéntöltéssel addig folytattuk a kísérleteket, míg kb. $^2/_3$ része elhasználódott. Kísérlet előtt olajvákuum szivattyúval leszívatva a rendszert, a fűtésre szolgáló elektromos kályhát a reakcióedényre húztuk és a hőmérséklet állandósulása után higanygőz diffuziós szivattyúval kb. 10^{-6} mm nyomásig leszívattuk. Leszivatás után az oxigéntartályul szolgáló normálcsiszolatos lombikból megfelelő mennyiségű oxigént vittünk a reakcióedénybe és a reakció lefolyását nyomásméréssel követtük. A nyomást U-manométerrel, illetve kisebb kezdeti nyomásokon McLeod-manométerrel mértük. A reakcióba vitt anyagok közül az arzént CO_2 áramban való szublimálással, az acélpalackból nyert oxigént pedig KOH-os, vizes, konc. H_2SO_4-as, $CaCl_2$-os mosókon, ill. U-csöveken átáramoltatva tisztítottuk. Az oxigén százalékos tisztaságát tisztított hidrogénnel keverve robbanó pipettában való elégetés által határoztuk meg. Az így kapott eredményt pirogallolos és nátriumhidroszulfitos abszorpcióval ellenőriztük. A kísérleteket 145—210° közötti intervallumban végeztük. A hőmérsékletet higanyos hőmérővel mértük.

Felület és kristályorientáció

Mint már a kísérleti részben említettük, a vizsgálatoknál használt arzént CO_2-áramban szublimálva tisztítottuk. A lecsapódott arzén nem volt egyforma konzisztenciájú, hanem a lecsapó felület hőmérsékletétől függően, a melegebb részeken feketeszínű, finom, koromszerű alakban, míg a hidegebb részeken szürke kristályos bevonat alakjában rakódott le. A kísérletek eredménye szerint a kristályos anyag elporítás és szitálás után gyorsabb és jobban reprodukálható eredményeket adott, mint a koromszerű rész. Ezen jelenség magyarázata valószínűleg a kristályorientációban keresendő. Feltehető, hogy a szürke bevonat alakjában képződött kristályok között több az egyformán orientált részecske, mint a koromszerű anyagban. Az irodalmi adatok szerint[3] a kristályorientáció hatása két faktorból tevődik össze: 1. az ionok képződésének szabadenergiája a fémkristályok sajátos orientációjától függ és 2. a képződött oxid a fém kristályrácsába beilleszkedni törekszik. Ezen hatásokat kísérleteink során behatóbban ugyan nem vizsgáltuk, azonban ezen megfigyelésből is látszik, hogy a kristályorientáció hatással van az oxidáció sebességére és kinetikai vizsgálatoknál nem hanyagolható el.

Hasonlóképen fontos és bonyolult faktor az oxidáció sebességének szempontjából a felület nagysága és minősége, mely főleg az összefüggő felületű fémek oxidációjánál játszik szerepet, ahol a felület csiszoltsága nagy mértékben befolyásolja az oxidáció sebességét. Vizsgálatainknál azonban ezen faktor hatása nem jött számításba, mivel porszerű anyagot használtunk, amit szitálással egységesítettünk és így a kísérleteket azonos minőségű felülettel tudtuk végezni.

[1] *Gulbransen, A.*: Trans. Electrochem. Soc. *91*. 1947, 573.
[2] *Kálmán L.*: M. Kém. Folyóirat *6*. 1950, 222.
[3] *Lustman, B.*: Thesis, Carnegie Inst. of Techn. Pittsburgh, 1940.

Az oxidáló gáz összetétele

Az oxidáló gáz tisztasága is nagy mértékben befolyásolja a reakció mechanizmusát és kismennyiségű szennyezés is nagy mértékben megváltoztathatja azt. Ez főleg akkor van hatással, ha a reakciómechanizmus első szükségszerű lépcsője a gázréteg adszorpciója és a kristályfelület az egészen kismennyiségű szennyezést esetleg nagyobb mértékben adszorbeálja. Vizsgálataink során azonban ezen effektus hatását nem észleltük és így behatóbb vizsgálatra ezen irányban nem volt szükség.

Idő

Az időeffektus és az oxidáció sebességének összefüggését háromféle egyenlettel lehet leírni.

A parabolikus sebességi törvény az oxigénnek az oxidrétegen való átdiffundálását veszi alapul:

$$w^2 = kt + c$$

ahol w a súlygyarapodást jelenti, t az idő, míg k és c konstansok.

A lineáris sebességi törvény formája a következő:

$$w = kt + c$$

E szerint a reakció sebessége állandó és független a rétegvastagságtól.

A logaritmikus sebességi törvény, mely empirikus adatokon alapul és elméletileg még nincs kellőképen tisztázva, a következő alakú:

$$w = \log(kt + c)$$

Az időeffektus az alábbi faktorokból tevődik össze: 1. az ionok és elektronok képződésének folyamata a fémrácsban, 2. ezen ionok diffuziója a felületre, 3. az oxidképződés folyamata a reakció folyamán a felületen az oxigénmolekulákkal, atomokkal vagy ionokkal. Ezen folyamatokat az aktiválás energiája szabja meg, mely egy hőmérséklettől függő és egy hőmérséklettől független részből áll.

Hogy ezen effektusnak jelen vizsgálatainkban mekkora szerepe van, azt azáltal dönthetjük el, ha megvizsgáljuk, hogy kizárólag gőzreakció játszódik-e le, vagy a gőzreakció mellett felületi reakcióval is számolnunk kell.

Az 1. táblázatban két egymásután következő kísérletet foglaltunk össze, melyek friss arzén töltés után azonos hőmérsékleten és azonos kezdeti nyomást alkalmazva folytak le. Az eredményekből látszik, hogy a két kísérlet lefolyása majdnem teljesen azonos és ez arra enged következtetni, hogy főleg gőzreakció játszódik le, tehát a fenti faktorok befolyása csak kis mértékben érvényesül.

1. táblázat

39. kísérlet. t = 145 C°			*40. kísérlet.* t = 145 C°		
Idő perc	$p_{O_2} \cdot 10^2$ mm	$v = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^2$	Idő perc	$p_{O_2} \cdot 10^2$ mm	$v = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^2$
0	24,74	—	0	24,74	—
5	16,02	1,74	5	15,62	1,82
10	12,54	0,69	10	11,47	0,82
15	8,55	0,79	15	8,26	0,64
20	6,58	0,39	20	5,81	0,48
25	4,00	0,51	25	3,80	0,40
30	3,04	0,19	30	2,86	0,18
45	2,06	0,19	45	1,92	0,01

A 2. táblázatban két olyan kísérletet hasonlítottunk össze, amelyeket oxidáltfelületű arzénnel végeztünk. A két kísérlet befolyása a kísérleti hiba határain belül itt is azonosnak tekinthető, de a reakció sebessége kisebb, mint a friss arzénnel végzett kísérleteknél. Ebből látszik, hogy itt is főleg gőzreakcióról van szó, azonban a kis mértékben mégis lejátszódó felületi reakció következtében a képződött oxidréteg az arzén diffuzióját akadályozza és emiatt a reakció sebessége csökken.

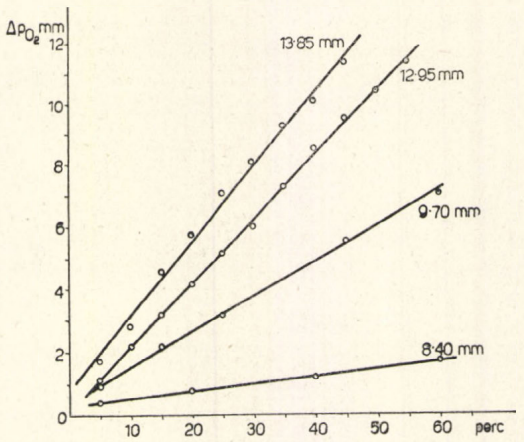
2. táblázat

82. kísérlet. t = 155 C°			*83. kísérlet.* t = 155 C°		
Idő perc	$p_{O_2} \cdot 10^2$ mm	$v = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^2$	Idő perc	$p_{O_2} \cdot 10^2$ mm	$v = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^2$
0	37,90	—	0	37,90	—
10	26,30	1,16	10	23,24	1,46
20	18,54	0,77	20	14,39	0,88
30	11,78	0,67	30	8,84	0,55
40	7,64	0,41	40	4,61	0,42
50	4,83	0,28	50	2,83	0,17
60	3,00	0,18	60	1,88	0,09
90	1,61	0,13	90	1,48	0,04

Nyomás

A nyomás hatása a fémek oxidációsebességére nagyon különböző és az anyagi minőségtől függ. *Wilkins*[4] vizsgálatai szerint van egy alsó nyomáshatár, melynél kisebb nyomás esetén az oxidáció sebessége a nyomás csökkenésével rohamosan csökken.

Vizsgálataink során a nyomást egészen extrém határok között változtattuk. Az alkalmazott legnagyobb nyomás 615 mm, míg a legkisebb $9{,}12.10^{-2}$ mm volt. A kísérleteket kb. 150 C° hőmérsékleten végeztük.



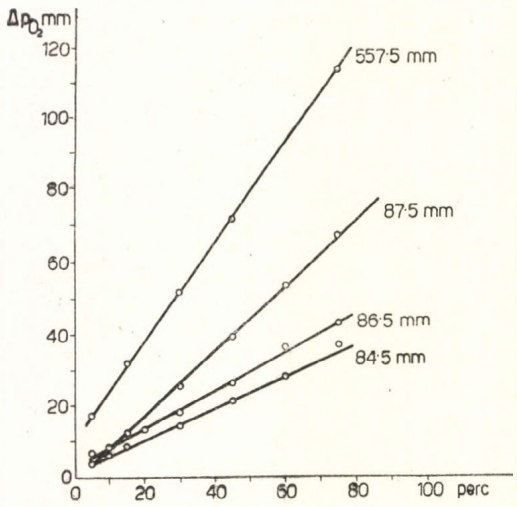
1. ábra.

Az 1. ábrán ábrázolt kísérleteknél kis nyomásokat alkalmaztunk. A kezdeti nyomást 8,40 mm-től 13,85 mm-ig változtattuk. Az oxigénfogyást az idővel szemben ábrázolva egyenest kapunk.

[4] *Wilkins, F. J.:* Proc. Roy. Soc. London, *128A*, 1930, 407.

Az egyenesek lefutása hasonló, csak az iránytangensük változik a nyomással, mégpedig a kezdeti nyomás növekedésével nő.

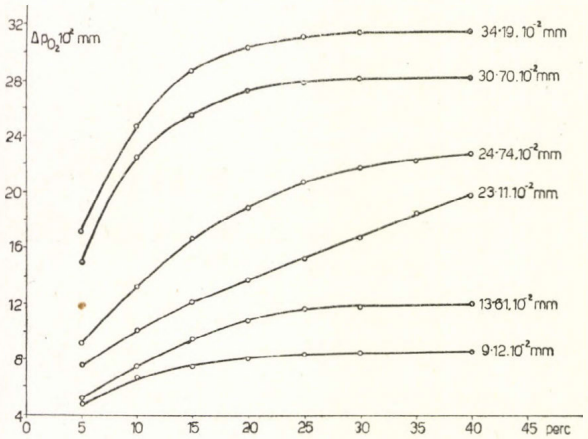
A 2. ábrán ábrázolt kísérleteknél nagy nyomásokat alkalmaztunk. A legkisebb nyomás 87,5 mm, míg a legnagyobb 615 mm volt. Amint az ábrából



2. ábra

látható, az oxigénfogyás ábrázolva az idővel szemben itt is egyenest ad.

A 3. ábrán a kezdeti nyomásokat $34{,}19.10^{-2}$ mm-től $9{,}42.10^{-2}$ mm-ig változtattuk, tehát egészen alacsony nyomásokat alkalmaztunk. Az oxigénfogyást az idővel szemben ábrázolva nem kapunk egyenest. A görbék emelkedése az első 2—3 idő-

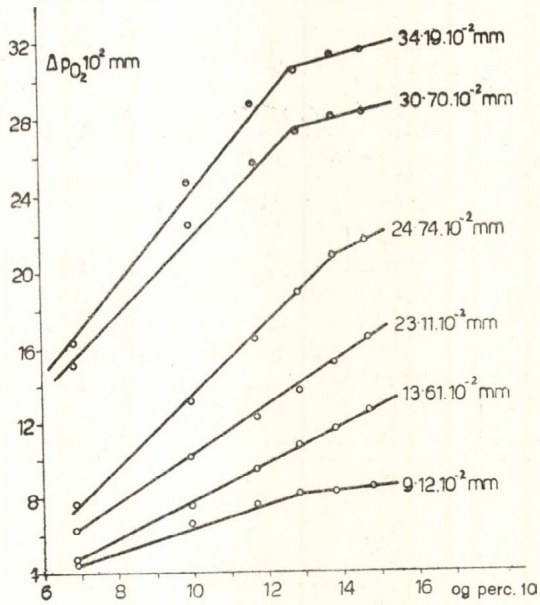


3. ábra

egységben, tehát 10—15 percig meredek, míg utána, főleg a reakció vége felé ellaposodnak. A görbék kezdeti meredeksége növekvő kezdeti nyomással nő. A görbék ezen alakjának magyarázata a nyomásokból kézenfekvően adódik. Nagyobb kezdeti nyomásokat alkalmazva, az arzénnek elegendő oxigén áll rendelkezésére, és a reakció egyenletes sebességgel tud lefolyni. Kis kezdeti nyomás esetén azonban az arzénmolekulák nagy feleslegben vannak, emiatt a reakció kezdetben nagyobb sebességgel folyik le, mint később, amikor az oxigén mennyisége mindjobban csökken. Ennek megfelelően a görbe első szakasza meredek, míg a további szakaszon a kis reakciósebességnek megfelelően ellaposodik.

Ebből tehát látszik, hogy egészen alacsony nyomáson a fémarzén oxidációja lineáris törvénynyel nem írható le, azaz a reakció mechanizmusa más, mint magasabb nyomáson. Ha az oxigénfogyást az idő logaritmusával szemben ábrázoljuk, (4.ábra) egyeneseket kapunk, ami azt jelenti, hogy az oxidáció egészen alacsony nyomásokon a logaritmikus sebességi törvény szerint megy végbe. Amint a 4. ábrából látható, a reakció végén az egyenes megtörik, és majdnem vízszintesen fut tovább, tehát az oxigén elhasználódása ebből a görbéből is jól látszik.

Ezen megfigyelések arra engednek következtetni, hogy a fémarzén oxidációja — nem túlságosan alacsony oxigénnyomás esetén — a lineáris sebességi törvény szerint megy végbe, és főleg felületi reakció játszódik le. Gőzreakció csak igen kis oxigénnyomásoknál alakul ki, amikor is a



4. ábra

logaritmikus sebességi törvény szerint megy végbe a folyamat.

Ezen jelenséget, hogy egy fém oxidációjának a mechanizmusa az alkalmazott paraméterek megváltoztatásával szintén megváltozik, más fémek oxidációjánál is megfigyelték. *Gulbransen*[1] az alumínium oxidációját vizsgálta és azt tapasztalta, hogy az oxidáció 450 C° alatt a parabolikus sebességi törvény szerint megy végbe. Emelve a hőmérsékletet, a parabolikus törvénytől való eltérés nő és 450° fölött a lineáris sebességi törvény szerint megy végbe a folyamat.

Hőmérséklet

Az oxidáció sebességének a hőmérséklettel való változását az Arrhenius-egyenlet adja meg, melynek általános formája :

$$K = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

ahol K az oxidáció sebességi állandója, Q az aktiválási energia, A pedig konstans.

A hőmérséklet hatásának vizsgálatára kísérleteinket 145—200° közötti intervallumban végeztük. Az eredmények egy részét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

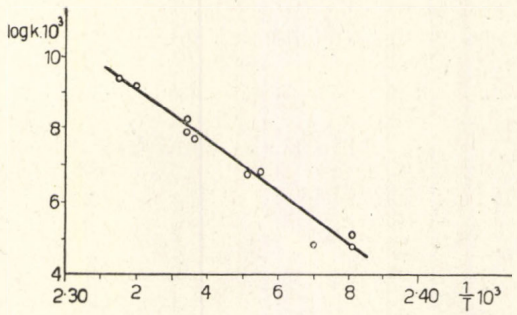
3. táblázat

t °C	1/T · 10³	p_{O_2} · 10² mm	k · 10⁴	log k · 10³
147	2,381	37,00	3,04	4,8287
149	2,370	33,64	3,10	4,9136
152	2,351	46,58	4,73	6,7486
155	2,336	37,90	5,88	7,6938
156	2,334	36,64	6,11	7,8604
156	2,334	37,90	6,59	8,1902
158	2,320	33,00	8,31	9,1960
159	2,315	32,43	8,73	9,4101

Használható adatokat csak 145—160° intervallumban kaptunk. Ugyanis a hőmérséklet emelkedésével a reakció sebessége oly mértékben nő, hogy az első 5 perc alatt majdnem teljesen véget ér, és utána csak egészen kis változást tapasztalunk. Ezekből pedig sebességi állandót számolni nem lehet (4. táblázat).

4. táblázat

95. kísérlet	t = 200°			
Idő perc	p_{O_2} · 10² mm	Δ p · 10² mm	v · 10²	k · 10²
0	9,18	—	—	—
5	1,83	7,35	1,47	80,5
10	1,93	0,90	0,18	20,0
15	0,67	0,26	0,05	7,7
20	0,55	0,12	0,02	4,5
25	0,52	0,02	0,005	0,9
97. kísérlet	t = 200°			
0	0,93	—	—	—
5	0,52	0,40	0,09	18,3
10	0,41	0,11	0,02	5,3
15	0,33	0,079	0,016	4,7
20	0,26	0,071	0,014	3,3
25	0,23	0,032	0,006	2,8



5. ábra.

A 145—160° intervallumban végzett kísérletek azonban jó eredményeket adnak. A sebességi állandó logaritmusa a hőmérséklet reciprok értékével szemben ábrázolva egyenest ad (5. ábra). Az aktiválási energia ezen adatokból 29 ± 3 kcal-nak adódik.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a fémarzén oxidációjának kinetikáját. A kísérleteket extrém nyomáshatárok között és 145—200 C° intervallumban végeztük. A nyert eredményekből kiderült, hogy az arzén oxidációja a lineáris sebességi törvény szerint folyik le. A reakció sebességét és mechanizmusát nagy mértékben befolyásolja az oxigén nyomása és a hőmérséklet.

Ezúton is köszönetemet fejezem ki dr. Szabó Zoltán professzor úrnak, aki állandó érdeklődésével és értékes tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

The Kinetics of the Oxidation of Metal-Arsenic.

L. Kálmán.

The kinetics of the oxidation of metallic arsenic has been studied within the extreme limits of pressure and at an intervall of temperature of 145°—200° C. It was found, that the oxidation of metallic arsenic follows at a pressure not too low the linear rate law. The energie of activation for the reaction was found to be 29 ± 3 kcal.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. X. 2.

Diuretikus hatású új triazinszármazékok I.

CLAUDER OTTÓ ÉS BULCSU GYULA

W. Lipschitz, Z. Hadidian és *A. Kerpcsar*[1] diuretikus hatású anyagokra vonatkozó vizsgálataik és ezek biológiai kiértékelései során megfigyelték, hogy az eddig ismert higanymentes diuretikumok mindegyikében a =N-C=N-csoport szerepel, mint a fiziológiai hatás hordozója és a hatás erőssége összefüggésbe hozható az említett csoportok számával. Több mint 70 vegyületet vizsgáltak meg rendszeresen, s bár vizsgálataik során eredeti elméletük sok kivételével találkoztak, vizsgálataik mégis azzal a pozitív eredménnyel zárultak, hogy a xantinszármazékok mellett egy új diuretikus hatású vegyületcsoportra, a triazinszármazékokra hívták fel a figyelmet.

A 2,4-diamino-1,3,5-triazin, másnéven formoguanamin, már rég ismert vegyület[2], de értékes fiziológiai hatását csak 1943-ban fedezte fel *Lipschitz*

[1] *W. Lipschitz, Z. Hadidian, A. Kerpcsar:* Journ. of Pharm. and Exp. Ther. 79, 1943, 97.

[2] *M. Nencki:* Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1874, 1584.

és *Hadidian*[1], [3]. Gyógyszerként való alkalmazása azonban kellemetlen melléktünetei miatt nem váltotta be a hozzáfűzött reményeket.

Célunk volt olyan új triazinszármazékok kutatása, melyek magas diuretikus hatás mellett káros mellékhatástól gyakorlatilag mentesek. A 2,4-diamino-1,3,5-triazin (formoguanamin) molekulán lehetséges helyettesítések között három lehetőséget választottunk :

1. a 6-os szénatomon való helyettesítést,

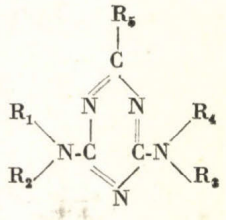
2. 2-es, vagy 4-es szénatomon levő aminocsoport egyikén való helyettesítést, végül

3. mindkét aminocsoporton való helyettesítést.

A 6-os szénatomon történő helyettesítések tekintetében az irodalom bőven szolgáltat adatot, de fiziológiai hatásuk kiértékelése végett mi is előállítottunk néhányat. Megállapítottuk, hogy a 6-os szénatomon való alkilhelyettesítés a fiziológiai hatást csökkenti. A szénlánc hosszúságától függően a diuretikus hatás ingadozik, de minden esetben lényegesen alatta marad a törzsvegyület — formoguanamin — hatásának.

Az aminocsoporton való helyettesítés, mely számos új, eddig ismeretlen vegyülethez vezetett, a diuretikus hatás szempontjából sokkal kedvezőbben alakult.

Összefoglalva a kémiai szerkezet változtatásával járó fiziológiai hatáserősség-változásokat, a következő összefüggéseket vonhatjuk le.



Ha fenti képletben R_1, R_2 metilcsoportot, R_3, R_4, R_5 pedig hidrogént jelent, akkor az így kapott 2-dimetilamino-4-amino-1,3,5-triazin diuretikus hatása az eredeti alapvegyület — formoguanamin — hatásánál lényegesen alacsonyabb.

Ha R_1, R_2 etilgyököt jelent, úgy a dimetilhelyettesítéshez képest tetemes hatáserősödés állapítható meg, mely eléri a formoguanamin hatását.

Ha R_1 és R_2 helyén egy N-atomon heterociklusos gyűrűvé, pl. piperidinné, záródó 5 szénatomos alkillánc a helyettesítő, akkor ismét lényegesen alacsonyabb a diuretikus hatás.

Feltűnően magas diuretikus hatáshoz jutottunk, ha az R_1 helyén aromás, pl. benzolgyűrűs, helyettesítést alkalmaztunk és R_2 jelentése hidrogén marad.

A továbbiakban, az R_1 helyén behelyettesített benzolgyűrűn való további helyettesítések ismét jelentős változásokat mutattak.

A hatáserősség maximumát a benzolgyűrű parahelyzetű halogénhelyettesítésű származékai mutatták.

[3] *W. Lipschitz, Z. Hadidian :* Journ. of Pharm. and Exper. Ther. *81*, 1944, 84.

A benzolgyűrűn való másodlagos helyettesítések kísérleteink szerint a következő sorrendben emelik, illetve csökkentik a 2-anilino-4-amino-1,3,5-triazin diuretikus hatását.

A 4'-Br- és 4'-Cl-helyettesítések a hatást emelik,

a 4'-CH_3-, 2',4',5'-CH_3-, 2'-CH_3-,

2', 4', 6'-Br-, -4'-$N(CH_3)_2$, 4'-C_2H_5-O-, 4'-CH_3O'-,

helyettesítések a hatást csökkentik, bár az utóbbi anyag hatása még mindig meghaladja a formoguanamin hatását.

Ha a továbbiakban az R_1-nek mint benzolgyűrűnek változatlan meghagyásával az R_2 helyén a hidrogént metilcsoporttal, illetve benzolgyűrűvel helyettesítettük, úgy az első esetben erős hatásvisszaesést tapasztaltunk (kb. $^1/_5$-e a 2-anilino-4-amino-1,3,5-triazin-nak), a második esetben pedig a hatás teljesen kimaradt.

Ha az R_2 változatlanul hidrogén, de az R_1 benzolgyűrű helyett más policiklusos gyök, pl. naftalin, akkor a diuretikus hatás ismét nagy mértékben csökken.

Az R_1 és R_2 fenti helyettesítések megtartása mellett az R_3 és R_4-en történő helyettesítések ingadozó hatást mutatnak, de általában nem előnyösek.

Mindezeket összefoglalva, megállapítottuk, hogy a diuretikus hatás szempontjából legelőnyösebb helyettesítést akkor kapunk, ha a fenti képletben R_1 fenil gyököt, különösen halogénhelyettesítésű fenil gyököt jelent, R_2, R_3, R_4, R_5 pedig hidrogén.

Számszerű adataink, illetve összehasonlítás céljából *Lipschitz* adatait, az alábbi két táblázatban foglaljuk össze :

A 2,4-diamino-1,3,5-triazin és származékai előállítására három módszer ismeretes az irodalomból. Az első módszer szerint formoguanamin származékok előállíthatók zsírsavas guanidinsók hevítése útján [2, 4, 5, 6]. Ez a módszer azonban csak a 6-os szénatomon történő helyettesítésekhez vezet éspedig valószínűleg csak alkilhelyettesítéseket tesz lehetővé.

A másik — általánosabb — módszer cianurkloridból indul ki. E szerint a klóratomoknak ammóniával vagy aminokkal való részleges kicserélése, s a felesleges klórnak redukció útján hidrogénnel való kicserélésével lehet eljutni helyettesített triazin-származékokhoz.[7]

A harmadik módszer, mely a legáltalánosabb és leghasználatosabb, biguanidszármazékokból indul ki ; a kívánt biguanidot, szerves savakkal, vagy azok reakcióképes származékaival kondenzál-

[4] *M. Nencki :* Ber. d. d. chem. Ges. *9*, 1876, 229.

[5] *M. Nencki :* Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1874, 775.

[6] *Haaf :* Journ. f. prakt. Chemie 2, *43*. 1891, 78.

[7] *O. Diels :* Ber. d. d. chem. Ges. *32*. 1899, 691 és 1219.

ják [8, 9, 10, 11, 12, 13 14]. Ilyen reakcióképes származékok lehetnek az észterek, orto-észterek, amidok, amidinek, megfelelő trihalogénszármazékok, savkloridok, anhidridek.

Az első módszerrel mi is előállítottuk a formoguanamint, acetoguanamint és propioguanamint, fiziológiai hatásuk kiértékelése céljából. A kitermelés a formoguanaminnál még elég jó, de a szénlánc hosszabbodásával a hozadék fokozatosan csökkent. Megkíséreltük a borostyánkősav guanidin sóját kondenzálni, de az elgyantásodott.

A második módszerrel nem foglalkoztunk, mert a biguanidokból való kiindulást sokkal kényelmesebbnek, egyszerűbbnek és általánosabbnak tartottuk. A kiindulási anyagokként szereplő helyettesített biguanidokat *Slotta* és *Tschesche*[15] módszere alapján állítottuk elő. A továbbiakban a biguanidokat vagy szabad bázis, vagy sója formájában fölöslegben alkalmazott zsírsavakkal, ill. azok anhidridjeivel főztük. Főleg hangyasavval végeztünk kondenzációkat, mivel a fiziológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy magasabb zsírsavakkal előállított kondenzációs származékok vagy teljesen hatástalanok, vagy csak kismértékű hatással rendelkeznek. Megállapítottuk, hogy a kondenzációhoz tökéletesen elegendő 85—86%-os hangyasavval főzni a biguanidot. Ez ipari szempontból igen nagy előnyt jelentett a *Cramer*[10] által leírt nehezen és körülményesen hozzáférhető 100%-os hangyasavval szemben. A legtöbb kondenzációnál igen jó, 70%-os, sőt ezen felüli kitermeléseket értünk el. Három kísérletünkben, a 2-aminopiridin, a 2-benzilaminopiridin-, és a 2-aminotiazol-biguanid származékainál a gyűrűzárás nem sikerült.

E dolgozatunk tárgyait itthon és külföldön szabadalom elnyerése céljából bejelentettük.

Kísérleti rész

2-Anilino-4-amino-1,3,5-triazin. (VIII.) (*a*) eljárás.)

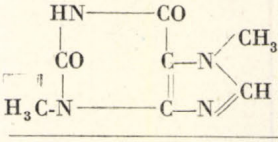
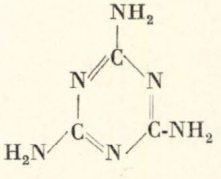
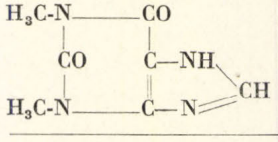
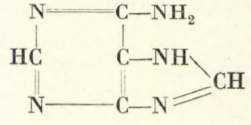
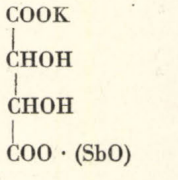
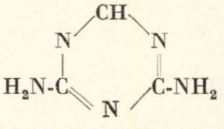
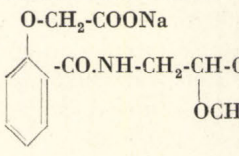
320 g (1,5 mól) 1-fenilbiguanid. HCl-t 2 liter forró vízben feloldottunk és hozzáadtunk 80 g (0,75 mól) Na_2CO_3-at. Kihűlés után színtelen kritályos anyagot nyertünk. Ezt leszivatva és megszárítva 1 liter 86% hangyasavval 5 órán át forraltuk, majd kb. ½ liter hangyasavat ledesztilláltunk. A maradékot vízzel higítottuk és Na_2CO_3-at adagoltunk hozzá, míg lakmuszra gyengén lúgos lett. Csapadékot szűrtük és megszárítottuk. A nyerstermék hozadéka 203 g, az elméletinek 73%-a. A bázis egy részét 50%-os etanolból átkristályosítottuk. Apró színtelen, csillogó kristályokat nyertünk. O. p. 234—235 C°. Híg sósavból átkristályosítva hosszú színtelen tűalakú kristályokban a klórhidrát kristályosodott ki, melynek o. p.-ja 258—260 C°.

A klórhidrát analízise:

N számított	31,39%
N talált	31,30%
Cl számított	15,70%
Cl talált	15,45%

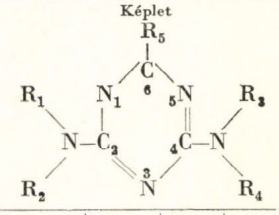
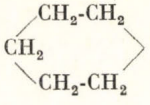
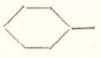
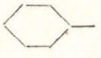
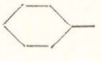
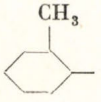
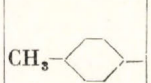
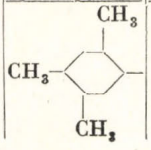
1. táblázat

Lipschitz adatai: *H. Ludwig:* Schweiz. Med. Wochenschr. *76*, 1946, 822. közleményéből.

Szerk. képlet	Anyag neve	Diuretikus hatás. *Lipschitz* módszerével
$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$	Karbamid	1
$CH_3 \cdot COOK$	Kalium aceticum	3,4
	3,7-dimetil-xantin »Theobromin«	7,2
	2, 4, 6-triamino-1, 3, 5-triazin »Melamin«	76,5
	1,3-dimetil-xantin »Theo-phillin«	115
	6-amino-purin. »Adenin«	139
	Tartarus stibiatus »Hánytató borkő«	219
	2,4-diamino-1,3,5-triazin »Formoguanamin«	347
 Salyrgan (2 s. r. hatóanyag 1 s. r. teofillin)		400

[8] *E. Bamberger—L. Seeberger:* Ber. d. d. chem. Ges. *25*. 1892, 525.
[9] *E. Bamberger—W. Dickmann:* Ber. d. d. chem. Ges. *25*. 1892, 534.
[10] *Cramer:* Ber. d. d. chem. Ges. *34*. 1901, 2598.
[11] *I. T. Thürston:* Amer. Cyanamid Comp. U. S. Patent 2, 394, 526. Chem. Abstract. *40*. 1946, 5776.
[12] *Geigy:* 138, 888 magyar szabadalom
[13] *Geigy:* 138, 889 « «
[14] *K. Rackmann:* Ann. *376*, 1910, 163.
[15] *K. H. Slotta—R. Tschesche:* Ber. d. d. chem. Ges. *62*, 1929, 1390.

2. táblázat

Sorszám	Képlet  R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Név	O. p.	Analitikai adatok	Módszer	Kitermelés	Fiziológiai hatás
I.	H	H	H	H	H	2,4-diamino-1,3,5-triazin »Formoguanamin»	318 C°	Számított N 63,10% Talált 62,60%	Ber. 7, 1584 (1874)		280
II.	H	H	H	H	CH_3	2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin «Acetoguanamin»	264 C°	Számított N 56,00% Talált 55,4%	«		0
III.	H	H	H	H	C_2H_5	2,4-diamino-6-etil-1,3,5-triazin «Propioguanamin»	294 C°	Számított 50,30% Talált 49,96%	«		71
IV.	CH_3	CH_3	H	H	H	2-dimetilamino-4-amino-1,3,5-triazin	189—190 C°	Számított N 50,36% Talált 49,54%	»b«	68%	25
V.	C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	2-dietilamino-4-amino-1,3,5-triazin	164—165 C°	Számított N 41,91% Talált 41,98%	»b«	87%	280
VI.			H	H	H	2-piperidino-4-amino-1,3,5-triazin	194—195 C°	Irodalomból ismert	»b«	38%	27
VII.						3,6-endometilén-2-dimetilamino-4-imino, 3,4-dihidro-1,3,5-triazin-HCl	175—176 C°	Irodalomból ismert	B.		0
VIII.		H	H	H	H	2-anilino-4-amino-1,3,5-triazin. HCl «Urofort» Richter	234—235 C° (bázis) 258—260 C° (HCl-só)	Számított N 31,39% Talált 31,30% Számított Cl 15,70% Talált 15,45%	»a«	73%	2600
IX.		H	H	H	CH_3	2-anilino-4-amino-6-metil-1,3,5-triazin	176—177 C°	Számított N 34,82% Talált 34,27%	»a«	60%	0
X.		H	H	H	C_2H_5	2-anilino-4-amino-6-etil-1,3,5-triazin	156—157 C°	Számított N 32,56% Talált 32,15%	»a«	55%	0
XI.		H	H	H	H	2-o-toluidino-4-amino-1,3,5-triazin	165—166 C°	Számított N 34,82% Talált 34,90%	»b«	67%	800
XII.		H	H	H	H	2-p-toluidino-4-amino-1,3,5-triazin	264—265 C° (HCl-só)	Számított N 34,82% (bázis) 33,92%	»b«	70%	1500
XIII.		H	H	H	H	2-(2',4',5'-trimetilfenil)-amino-4-amino-1,3,5-triazin	192—194 C (HCl-só)	Számított N 26,41% HCl-só Talált 26,10%	»b«	93%	1250

2. táblázat (folytatás)

Sorszám	Képlet					Név	O. p.	Analitikai adatok	Mód-szer	Kitermelés	Fiziológiai hatás
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5						
XIV.	Cl—C$_6$H$_4$—	H	H	H	H	2-p-klóranilino-4-amino-1,3,5-triazin	257—258 C° (bázis) 277—278 C° (HCl-só)	Számított N 27,13% Talált 27,03% Számított Cl 27,52% Talált 27,31%	»b«	67%	5—10.000
XV.	Br-C$_6$H$_4$—	H	H	H	H	2-p-brómanilino-4-amino-1,3,5-triazin	259—260 C° (bázis) 282—284 C° (HCl-só)	Számított N 23,17% HCl-só Talált 22,26%	»b«	85%	3320
XVI.	2,4,6-tribrómfenil	H	H	H	H	2-(2,'4',6'-tribrómfenil)-amino-4-amino-1,3,5-triazin	232—233 C°	Számított N 16,51% Talált 16,94%	»c«	80%	580
XVII.	CH_3O-C$_6$H$_4$—	H	H	H	H	2-p-metoxifenil-amino-4-amino-1,3,5-triazin	242—243 C°	Számított N 32,26% Talált 32,21%	»b«	70%	280
XVIII.	C_2H_5O-C$_6$H$_4$—	H	H	H	H	2-p-etoxifenil-amino-4-amino-1,3,5-triazin	209—210 C°	Számított N 30,30% Talált 30,05%	»b«	81%	300
XIX.	$(CH_3)_2N$-C$_6$H$_4$—	H	H	H	H	2-(p-dimetil-amino-fenil)-amino-4-amino-1,3,5-triazin	225—226 C°	Számított N 36,52% Talált 35,48%	»a«	76%	400
XX.	α-naftil	H	H	H	H	2-α-naftilamino-4-amino-1,3,5-triazin	246—247 C°	Számított N 29,52% Talált 28,46%	»a«	63%	150
XXI.	CH_3-C$_6$H$_4$—	CH_3	H	H	H	2-(N-metil-N-fenil)-amino-4-amino-1,3,5-triazin	185—186 C°	Számított N 34,82% Talált 34,88%	»b«	80%	500
XXII.	C$_6$H$_5$—C$_6$H$_4$—	C$_6$H$_5$-	H	H	H	2-difenilamino-4-amino-1,3,5-triazin	206 C°	Számított N 26,62% Talált 25,98%	»a«	55%	0
XXIII.	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	2-dimetil-amino-4-metil-amino-1,3,5-triazin	193—194 C°	Számított N 45,75% Talált 46,20%	»a«	76%	50
XXIV.	Cl-C$_6$H$_4$—	H	C_2H_5	C_2H_5	H	2-p-klóranilino-4-dietil-amino-1,3,5-triazin	191—192 C° (HCl-só)	Számított N 22,29% Talált 21,71% Számított C 22,61% Talált 22,41%	»a«	60%	1150

2-Dimetilamino-4-amino-1,3,5-triazin. (IV.) (*b*) eljárás.)

16,5 g ($^1/_{10}$ mól) 1,1-dimetilbiguanid. HCl-t 100 ml 96% forró etanolban feloldottunk, 5,6 g ($^1/_{10}$ mól) szilárd kálilúgnak 50 ml etanolban való oldatát hozzáöntöttük, majd a KCl-ról az oldatot leszűrtük, hangyasavval megsavanyítottuk és szárazra pároltuk. 14 g kristályos 1,1-dimetilbiguanid-formiátot nyertünk. Ezt 50 ml 99%-os hangyasavval forraltuk 4 órán át (míg $CuSO_4$ + NaOH-val piros színeződést — a biguanid reakciót — már nem adja). A reakciós elegyet vízzel higítottuk, lehűtöttük, konc. NaOH-dal elegyítettük. A kivált fehér csapadékot szűrtük, szárítottuk. Súlya 13,5 g. Ezt 150 ml vízből átkristályosítva nagy hasábalakú kristályokban 7 g triazin bázist kaptunk. Az anyalúg bekoncentrálás után még további 2,5 g triazin nyeredéket adott.

Összkitermelés 9,5 g, az elméletinek 68%-a; o. p. 189—190 C°.

Analízis:

N számított 50,36%
N talált 49,54%

2-(2',4',6'-Tribrómfenil)-amino-4-amino-1,3,5-triazin. (CIV.) (*c*) eljárás.)

11 g (0,05 mól.) 2-anilino-4-amino-1,3,5-triazin HCl-t 500 ml vízben gőzfürdőn melegítve feloldottunk és apránként rázás közben hozzáadtunk 24 g (0,15 mól.) brómot. A bróm azonnal elszíntelenedett. Kihűlés után a kivált csontszínű kristályokat leszűrtük, s 96%-os etanolból átkristályosítottuk.

Kitermelés 17 g, azaz az elméletinek 80,2%-a. O. p.: 232—233 C° (bomlás).

Analízis:

N számított 16,51%
N talált 16,94%

Összefoglalás

A szerzők eljárást közölnek a 2,4-diamino-1,3,5-triazin új, diuretikus hatású származékainak előállítására. 19 új, az irodalomban eddig nem szereplő vegyület előállítását ismertetik, melyek általában magas, egyes esetekben feltűnően erős diuretikus hatással rendelkeznek.

Az ismertetett vegyületek előállításának lényege abban van, hogy a kívánt helyettesítésű biguanid bázisokat, szerves savakkal, célszerűen hangyasavval, vagy azok anhidridjeivel főzzük. A kitermelések általában 70% körül mozognak, esetenként ezt is felülmúlják.

Az egyes vegyületek előállításánál elért termelési hányadok, valamint a vegyületek diuretikus hatására vonatkozó összehasonlító számértékek a 2. táblázatban találhatók.

Neue Triazin-Derivate diuretischer Wirkung I.

O. Clauder, J. Bulcsu.

Die Autoren teilen die Herstellungsmethode von neuen 2,4-Diamino-1,3,5-triazin Derivaten diuretischer Wirkung mit. Sie berichten über die Herstellungsmethode von mehreren, neuen bis jetzt noch in der Literatur nicht beschriebenen Verbindungen, welche im allgemeinen starke und in manchen Faellen auffallend starke diuretische Wirkung ausüben.

Das Wesen der Herstellung von den bekannt gegebenen Verbindungen besteht darin, dass man die entsprechend substituierte Biguanid-Basen mit organischen Säuren, am zweckmässigsten mit Ameisensäure, oder mit deren Anhidriden erhitzt. Die Ausbeute schwankt im allgemeinen um 70%. In einigen Fällen werden noch bessere Ausbeuten erreicht.

VIII. So ist die Ausbeute an 2-Anilino-4-amino-1,3,5-triazin. HCl. 73%. F.: 258—260 °C. Diuretische Wirkung laut Lipschitz's Methode 2600.

XI. 2-o-Toluidino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 67%. F.: 165—166 °C. Diuretische Wirkung 800.

XII. 2-p-Toluidino-4-amino-1,3,5-triazin. HCl. Ausbeute 70%. F.: 264—265° C. Diuretische Wirkung 1500.

XIII. 2-(2'4'5'-Trimethylphenyl)-amino-4-amino-1,3,5-triazin HCl. Ausbeute 93%. F.: 192—194° C. Diuretische Wirkung 1250.

XIV. 2-p-Chloranilino-4-amino-1,3,5-triazin HCl. Ausbeute 66,6%. F.: 277—278° C. Diuretische Wirkung über 5000.

XV. 2-p-Bromanilino-4-amino-1,3,5-triazin HCl. Ausbeute 85%. F.: 282—284° C. Diuretische Wirkung 3320.

XIX. 2-(p-Dimethylaminophenyl)-amino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 76%. F.: 225—226° C. Diuretische Wirkung 400.

XXI. 2-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 80%. F.: 185—186° C. Diuretische Wirkung 500.

XXIV. 2-p-Chloranilino-4-diaethylamino-1,3,5-triazin HCl. Ausbeute 60,2%. F.: 191—192° C. Diuretische Wirkung 1150.

XVI. 2-(2',4',6'-Tribromphenyl)-amino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 80,2%. F.: 232—233° C. Diuretische Wirkung 580.

Die Autoren haben zahlreiche andere Formoguanamin Derivate hergestellt, deren diuretische Wirkung laut *Lipschitz*'s-Methode unter 400 war.

So z. B.:

IV. 2-Dimethylamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 68%. F.: 189—190° C. Diuretische Wirkung 25.

V. 2-Diethylamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 86,8%. F.: 164—165° C. Diuretische Wirkung 288.

IX. 2-Anilino-4-amino-6-methyl-1,3,5-triazin-Base. Ausbeure 60%. F.: 176—177° C. Diuretische Wirkung 0.

X. 2-Anilino-4-amino-6-aethyl-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 55%. F.: 156—157° C. Diuretische Wirkung 0.

XVII. 2-p-Metoxyphenilamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 70,4%. F.: 242—243° C. Diuretische Wirkung 280.

XVIII. 2-p-aetoxyphenylamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base Ausbeute 81%. F.: 209—210° C. Diuretische Wirkung 300.

XX. 2-*a*-Naphtylamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 63%. F.: 246—247° C. Diuretische Wirkung 150.

XXII. 2-Diphenylamino-4-amino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 55%. F.: 206° C. Diuretische Wirkung 0.

XXIII. 2-Dimethylamino-4-methylamino-1,3,5-triazin-Base. Ausbeute 76%. F.: 193—194° C. Diuretische Wirkung 50.

Budapest, Richter Gyógyszer- és Vegyészeti Gyár N. V. kutató laboratóriuma.

Érkezett: 1950. IX. 2.

A magyar ásványolajból származó szénhidrogénminták vizsgálata fizikai-kémiai módszerekkel I.

Szénhidrogénminták fagyáspontjának meghatározása dinamikus módszerrel

KOVÁTS GÁBOR ÉS KERÉNYI ERVIN

A különböző anyagok jellemzésére és tisztaságának becslésére legtöbbnyire felhasználható az a hőmérséklet, amelyen a vizsgált anyag igen kis kristálya van termodinamikai egyensúlyban a megfelelő, levegővel telített folyadékkal, széndioxidmentes, száraz levegőben, 1 atm. nyomás mellett.[1] Ez az egyensúlyi állapot egyaránt elérhető szilárd halmazállapotú anyagok melegítésével és folyadékok lehűtésével. Csak ilyen értelemben szoktunk különbséget tenni olvadás- és fagyáspont között, melyeknek számértékben egymással egyezniök kell. A továbbiakban a fagyáspont megjelölést fogjuk használni. A levegőnek a folyékony fázisban való kismérvű oldékonysága, valamint az egyensúlynak nyomásváltozás hatására bekövetkező eltolódása miatt a fagyáspont kevéssé eltér, az ú. n. hármasponttól. Ez utóbbi az egy komponensből álló háromfázisú rendszer invariáns pontjának hőmérsékletét, tehát azt a hőmérsékletet jelenti, melyen kristály, folyadék és gőz van egyensúlyban az egyensúlyi gőznyomás mellett.

Szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú anyagok, pl. a benzinek forrási területébe tartozó szénhidrogének fagyáspontjának pontos meghatározására általában két kísérleti módszer használható: 1. A sztatikus módszer lényege az egyensúlyi hőmérséklet gondos mérése, megfelelő *kalorimèterben* az egyensúlyi feltételek mellett. 2. A dinamikus módszer ennél sokkal egyszerűbb, de hasonlóan pontos és a lehülés, illetve felmelegedés sebességének észlelésén alapszik.

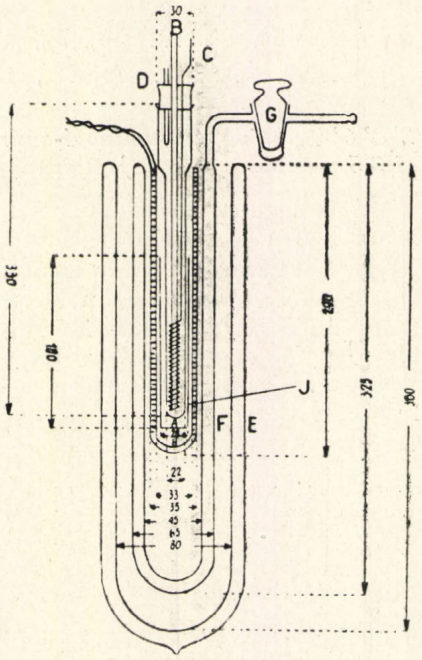
Megjegyezzük, hogy szabatos fagyáspontmeghatározásokra elsősorban a benzinféleségekkel végzett vizsgálatainknál van szükségünk. Kísérleteinkben az utóbb említett dinamikus módszert használtuk és pontos munkamenetet dolgoztunk ki

Kísérleti berendezés

A szénhidrogénminták fagyáspontjának dinamikus módszerrel történő meghatározására alkalmas berendezések néhány év alatt nagy fejlődésen mentek keresztül.[2, 3, 4] Az általunk legalkalmasabbnak talált és megfelelően módosított berendezés vázlata mm-ben kifejezett méretezéssel az 1. ábrán látható. Alkatrészeit, valamint tartozékait a könnyebb áttekinthetőség kedvéért csoportokba foglaljuk és az alábbiakban részletezzük:

1. A vizsgálandó anyagot tartalmazó edény.
2. Keverő a motorral.
3. Berendezés a hőmérséklet pontos mérésére.
4. Megfelelő lehülési, illetve felmelegedési sebességet biztosító rendszer.
5. Széndioxidmentes, száraz levegőáram előállítására szolgáló berendezés.
6. Készülék a kristályosodás megindítására.

1. A vizsgálandó kb. 35 ml-nyi szénhidrogénmintát hosszú, kémcsőalakú edényben (A) fagyasztjuk. A cső felső, kiszélesedő részét dugó zárja el, ennek furatain keresztül nyúlik be az ellenálláshőmérő (B), a keverő (C), valamint a széndioxidmentes, száraz levegőáram bevezetésére, illetve a kristályosodás megindítására szolgáló üvegcső (D).



1. ábra

2. A fagyasztó edényben a folyadékot motorral csuklón és áttételen keresztül vertikálisan meghajtott keverő (C) mozgatja. A megfelelő vastagságú, rugalmas és rozsdamentes fémdrótból készült keverőt kettős spirálalakúra képezzük ki olymódon, hogy az egyaránt 6—7 menetből álló külső, illetve belső spirál átmérője mintegy 19, illetve 14 mm legyen. A kb. 50 mm hosszú keverő löket-hossza 50 mm.

3. A hőmérséklet pontos mérésére ellenálláshőmérőt használunk. Hőmérsékletmérő rendszerünk 3 főrésze a 0 C°-on kb. 100 ohmos platinaellenálláshőmérő, az ellenálláshíd és feszített szálas tükrös galvanométer, melynél a fényfolt egy beosz-

[1] *Farkas, A.*: Physical Chemistry of Hydrocarbons. 1950.

[2] *Schmittenberg, J., Hoog, H., Henker, R. A.*: J. Am. Chem. Soc. *60*, 1938, 17.

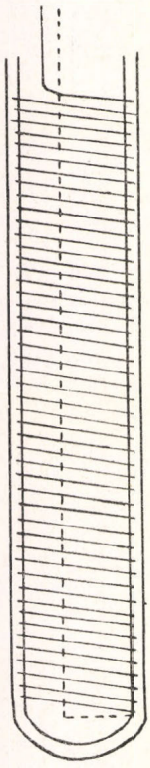
[3] *Glasgow, A. R., Rossini, F. D., Streiff, A. J.*: J. Research NBS *35*. 1945, 355.

[4] *Fookson, A., Mears, T. W., Pomerantz, P., Rich, E. H. Dussinger, C. S., Howard, F. L.*: J. Research NBS *44*. 1950 299

tásnak megfelelő eltolódása —100 C° körül 0,02 C° hőmérsékletváltozást jelent. A hőmérséklet kiszámítására az ellenállás és hőmérséklet között fennálló, 0 C°-tól —190 C°-ig érvényes hatványsor alkalmas :

$$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2 + C(t-100)\, t^3)$$

ahol t a C°-ban kifejezett hőmérséklet, R_t a platinadrót ohmokban megadott ellenállása t C°-on, R_0 ugyanez 0,00 C°-on, A, B és C pedig állandók, melyeket a víz, a kén és az oxigén forráspontján mért ellenállás ismeretében számíthatunk ki.[5], [6] Sorozatos vizsgálatoknál célszerű kalibrációs táblázatot készíteni, melyben 0,5 ohmonként tüntetjük fel az összetartozó ellenállás-hőmérséklet értékeket. Ezeken belül lineárisan interpolálhatunk.



2. ábra

4. A dinamikus módszerrel történő fagyáspontmeghatározás mérsékelt, anyagonként eltérő lehülési, illetve felmelegedési sebességet igényel. Az alkalmazott hűtőfolyadék által okozott hőmérsékletesés elektromos fűtés segítségével szabályozható.[4] A hűtőfolyadékot Dewar palackban (E) helyezzük el. Ezen belül kettősfalú edény (F) foglal helyet, mely a hűtéssebesség csökkentését szolgáló evakuálás céljára vákuumcsappal (G) és leszívó csonkkal van ellátva. A kettősfalú edénybe erősítjük a két, egymásbaillő kémcsőből álló fűtőrendszert (H). A két edény közötti parafinnal kiöntött térben kb. 100 menetben spirálszerűen helyezkedik el a szobahőmérsékleten kb. 150 ohmot képviselő ellenállásdrót. A fűtővezeték tekercselése a 2. ábrán látható. Fűtésre hálózati áramot, a fűtőfeszültség változtatására potenciométeres kapcsolást használunk. A belső kémcsőben levő sárgarézhengernek (J) az a feladata, hogy az ezen belül elhelyezkedő fagyasztócsövet a káros hősugárzástól megvédje és egyenletes hőelvételt, illetve hőközlést biztosítson.

5. A széndioxidmentes, száraz levegőáram alkalmazásával részben a fagyáspont fenti definíciójában megadott egyensúlyi feltételeket biztosítjuk, részben pedig megakadályozzuk, hogy a vizsgált minta a kondenzáló vízgőztől és széndioxidtól szennyeződjék.[3] A széndioxid és vízgőz eltávolítására kb. 400 mm hosszú, 35 mm külső átmérőjű elnyeletö oszlopot alkalmaztunk, melynek rajza a 3. ábrán látható. Az oszlop töltésére vízmentes kálciumkloridot és nátronmeszet használtunk, a középen elhelyezett nátronmeszet egy-egy kálciumkloridos réteggel fogva közre. Az elnyeletö edényből kilépő tisztított levegő (esetleg tiszta nitrogén) kihúzott végű üvegcsövön át jut a fagyasztócsőbe (1. ábra, D).

6. Folyadékok hűtésekor minden esetben számítanunk kell a folyadék túlhülésére, ami azt jelenti, hogy a kristálygócok nagy felületi energiája következtében a kristályosodás nem a fagyásponton, hanem ennél valamivel alacsonyabb hőmérsékleten indul meg. A kristálykiválást általában háromféle módszerrel szokták elősegíteni :

a) a keverés meggyorsításával,

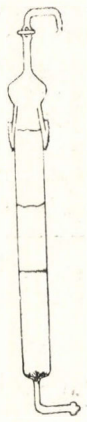
b) erősen túlhűtött rúdnak a folyadékba mártásával, végül

c) a vizsgált folyadékból előre készített kristálykának a túlhűtött rendszerbe vitelével.

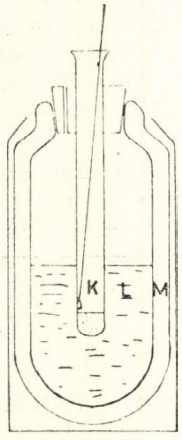
Mi a harmadik rendszert alkalmaztuk, felhasználva a 4. ábrán látható segédkészüléket. A beoltásra szolgáló kristályt több drótszálból sodrott rúd (K) hurokszerűen kialakított végén állítjuk elő. Erre a célra külön kémcsőben (L) kb. 1 ml-nyi vizsgálandó anyagot fagyasztunk meg belemártott beoltó rúddal együtt, közönséges termoszpalackban (M) tárolt hűtőfolyadékkal.

A kísérletek végrehajtása

Mindenekelőtt leszögezhetjük, hogy a fagyáspont meghatározására egyaránt felhasználhatjuk a lehülési és a felmelegedési kísérletek adatait. Az



3. ábra



4. ábra

utóbbi céljára maga a lehülési kísérlet során megfagyasztott minta szolgálhat. Mindkét kísérleti módszer két lépésből áll :

1. A lehülés, illetve felmelegedés sebességének pontos észlelése.

2. A nyert adatok grafikus kiértékelése.

A) *Fagyáspont meghatározása lehülési kísérlettel*

A berendezést az előbb ismertetett módon összeállítva és a mintát betöltve, elsősorban a keverőt és a levegőáramot indítjuk meg. Ez utóbbi sebességét közelítőleg 10—20 ml/percre szabályozzuk, legegyszerűbben buborékszámlálás segítségével. Ezután a vizsgált anyag fagyáspontjának megfelelő hűtőfolyadékot töltjük a Dewar

[5] Temperature, Its Measurement and Control. 1941.
[6] *Schwab, F. W., Smith, E. R.* : J. Research *34.* (1945) 333.

edénybe. A hűtőfolyadék kiválasztásánál az alábbi útmutatást tekinthetjük irányadónak:

Várt fagyáspont	Hűtőfolyadék
+ 20 C°-tól — 40 C°-ig	Széndioxidhó és benzin keveréke
— 40 C°-tól — 160 C°-ig	Cseppfolyós levegő

A kettősfalú edény evakuálását a várt fagyáspont felett kb. 30 C°-kal kezdjük meg és kb. 5 C°-kal felette fejezzük be a csap elzárásával és a szivattyú leállításával. A lehülés sebességét csökkentő elektromos fűtést s egyben az összetartozó hőmérséklet-idő értékek leolvasását kb. 15 C°-kal a várt fagyáspont felett kezdjük meg. A leolvasásokat a tükrös galvanométeren a hőmérsékletesésnek megfelelően eleinte 0,5 ohmonként, majd 0,1 ohmonként végezzük. A fűtést célszerűen olymódon szabályozzuk, hogy a lehülés sebessége percenként 0,25 C° (0,1 ohm) és 0,50 C° (0,2 ohm) között maradjon.

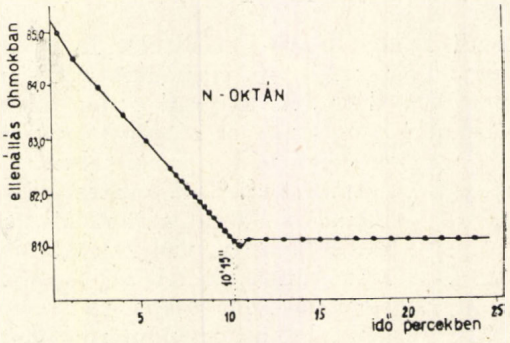
A meghatározás sikeréhez szükséges optimális hűtéssebességet a vizsgált minta fajhője, olvadáshője és tisztasága szabja meg. Tekintve, hogy 5—10%-nál több szennyezést tartalmazó szénhidrogénminták fagyáspontjának meghatározása elé a folyadék lehülés közben fellépő magas viszkozitása amúgyis leküzdhetetlen nehézségeket gördít és figyelembevéve, hogy a szénhidrogének fajhői nem térnek el jelentős mértékben egymástól, az optimális lehülési sebesség meghatározásánál az olvadáshőt tekinthetjük döntő tényezőnek. A hűtéssebesség értékét s az ennek eléréséhez szükséges fűtőfeszültség nagyságát kísérleteinkben nyert tapasztalatok alapján néhány kiragadott példára vonatkozóan az alábbi táblázatban foglaljuk össze:

A vizsgált minta többségét képező szénhidrogén	Olvadáshő Kal/mól	Optimális lehülési sebesség C°/perc	Fagyáspont C°	Alkalmazott fűtőfeszültség V
N-nonán	5280	0,60	— 53,525	35
N-oktán	4931	0,60	— 56,800	35
N-heptán	3358	0,50	— 90,595	25
N-hexán	3110	0,45	— 95,320	24
Benzol	2350	0,40	+ 5,533	25*
2,2,4-trimetil-pentán.....	2160	0,40	—107,365	20
N-pentán	2011	0,40	—129,723	14
3,3-dimetilpentán .	1689	0,35	—134,46	14
Metilciklohexan ..	1613	0,30	—126,60	15
Toluol	1582	0,30	— 94,995	28
Ciklohexan	635	0,20	+ 6,67	27*
2,3-dimetilbután ..	191	0,10	—128,41	20

Megfelelő időpontban, ha a folyadék hőmérséklete kb. 0,5 C°-kal a várt fagyáspont alá csökkent, beoltással gondoskodunk a kristályosodás megindulásáról. Az olvadáspontra felemelkedő hőmérsékletet, mely a megfagyás folyamata alatt egységes vegyület esetén nem változik, nem tiszta anyagnál pedig lassan csökken, ezután percenként olvassuk le. A kísérlet végét a keverő kezdődő akadozása jelenti.

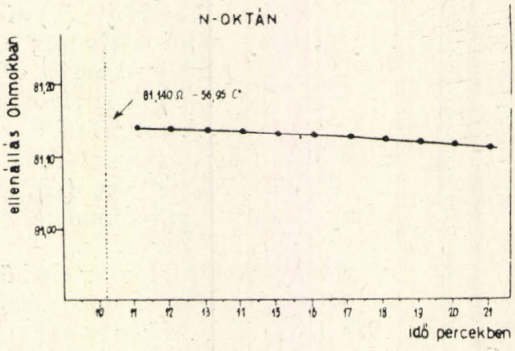
* Szénsavat tartalmazó benzin-hűtőfolyadék alkalmazása mellett.

A fagyáspont kiértékelésénél első lépés a kristályosodás kezdeti idejének meghatározása.[3] E célra a nyert kísérleti adatok felhasználásával az 5. ábrán látható módon lehülési görbét készítünk 0,2 C°-ot és 10 mp-et véve 1 mm-nek. A kristályosodás



5. ábra

kezdeti idejét az egyensúlyi szakasznak a folyadék lehülési sebességét ábrázoló vonalig való meghosszabbítása adja. Ennek ismeretében az egyensúlyi szakasz megfelelően nagyított grafikonját készítjük el, most már 0,01 C°-ot és 5 mp-et véve



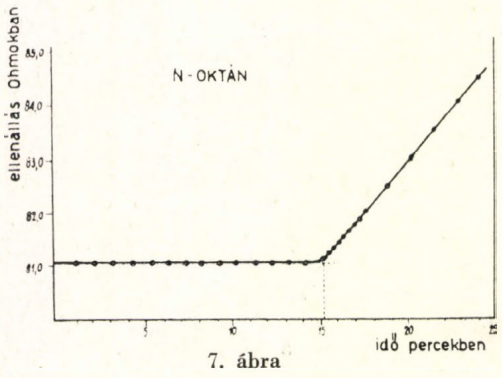
6. ábra

1 mm-nek. Ezen a vizsgált szénhidrogénminta fagyáspontját jól meghatározhatjuk, amint az a 6. ábrán látható. Az 5. és 6. ábra tiszta n-oktánnal végzett kísérletünkre vonatkozik.

B) *Fagyáspont meghatározása felmelegedési kísérlettel*

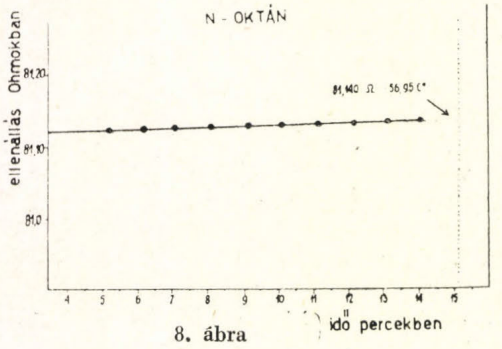
A felmelegedési görbe felvétele lényegileg a lehűtési kísérlethez hasonlóan történik és célszerűen közvetlenül ehhez csatlakozhat. A lehülési görbe felvételéhez szükséges adatok észlelését — mint említettük — a keverő elakadásakor fejezzük be. Ezután megfelelő fűtőfeszültség ráadásával a hőelvételt lassú hőközléssel cseréljük fel.

Az optimális felmelegedési sebesség vizsgált anyagonként eltérő értékét a lehülési sebesség szabályozásánál megismertekhez hasonló szempontok szerint állapítjuk meg. Az összetartozó hőmérséklet-idő értékeket az egyensúlyi szakaszban itt is percenként, azontúl 0,1 ohmonként, majd 0,5 ohmonként olvassuk le. A kísérletet az olvadáspont felett 15 C°-kal fejezzük be. A fagyáspont kiértékelése



7. ábra

az olvadási görbéből ugyancsak két grafikon segítségével végezhető el a már vázolt módon. A 7. és 8. ábrán n-oktánnal végzett kísérletünket ábrázoltuk. A görbék segítségével meghatározhatjuk az



8. ábra

olvadás befejezésének időpontját, tehát azt, amikor végtelen kis kristály van egyensúlyban a folyadékkal, továbbá magát a fagyáspontot.[3]

A lehülési és felmelegedési görbékből meghatározott fagyáspontoknak 0,02 C°-on belül egyezniök kell egymással.

A mérések pontossága

A fagyáspont meghatározásának pontosságát a következő fontosabb hibaforrások befolyásolják.

1. Egyes szénhidrogénminták viszkozitása rohamosan megnő a fagyáspont közelében, esetleg lassú átmenettel éri el a szilárd halmazállapotra jellemző értéket. Ez különösen a nagy molekulasúlyú paraffinok és nagy szennyezettségű minták esetében következik be. Ilyen esetben a fagyáspont meghatározása igen nehézzé, esetleg kivihetetlenné válik. Magas viszkozitású oldatban a hőkicserélődés nagymértékben meglassul, amit még fokoz a keverés intenzitásának csökkenése is. Ezek a tényezők együttesen azt eredményezik, hogy a mért hőmérséklet jelentős mértékben eltér a keresett egyensúlyi hőmérséklettől.

2. Fontos feltétele a meghatározás pontosságának, hogy az oldat összetétele ne változzék a kísérlet közben. Ennek veszélye olyan szénhidrogénmintáknál áll fenn, amelyekben az alkatrészek jelentős mértékben eltérő gőznyomással rendelkeznek. Ugyancsak összetételváltozást eredményez a komponensek valamelyikének bomlékonysága is.

Ha ezek a hibaforrások nem szerepelnek, az említett berendezéssel folyadékok fagyáspontja 0,02 C° pontossággal reprodukálható. Megkell jegyeznünk, hogy az ú. n. *Mueller*-típusú ellenálláshíd és megfelelően érzékeny galvanométer segítségével nagyobb pontosság érhető el és a mérések szórása 0,005 C° alá szorítható.[3, 4]

Összefoglalás

Szénhidrogénminták tisztaságára és más adatokkal együtt azok molekuláris összetételére lehet bizonyos mértékig következtetni a minták fagyáspontjának ismeretében. Fagyáspont pontos meghatározásának egyik útja a dinamikus módszer lényegét képező lehülési és felmelegedési görbék felvétele.

A benzinek forrási területébe tartozó, szobahőmérsékleten folyékony szénhidrogénminták megfelelő sebességgel történő lehűtése különleges berendezést igényel. Ennek lényege, hogy a hűtőfolyadék által okozott gyors hőelvételt elektromos fűtéssel részben kompenzáljuk. Megfelelően magas fűtőfeszültség alkalmazásával a felmelegedéshez szükséges hőközlést is biztosíthatjuk. A fagyáspont definiciószerinti feltételeinek biztosítására, továbbá a minta szennyeződésének elkerülésére széndioxid és vízgőzmentes levegőt vezetünk a folyadék fölé. A hőmérsékletet négy fix ponton kalibrált platina-ellenálláshőmérővel mérjük.

Maga a kísérlet az összetartozó hőmérséklet-idő értékek folyamatos leolvasásából áll egyrészt a lehülés, másrészt a felmelegedés közben. A fagyáspont, illetve az olvadáspont meghatározása az adatok alapján nyert lehülési, illetve felmelegedési görbék egyensúlyi szakaszának megfelelő módon való extrapolálásával történik.

A két kísérletből nyert fagyáspontok 0,02 C°-on belül egyeznek egymással, ugyancsak 0,02 C° a kísérletek reprodukálhatósága is.

ВЫВОДЫ:

На основании точки замерзания образцов водородистого угля можно до известной степени судить о его чистоте и, в совокупности с другими данными — о молекулярном его составе. Одним из путей определения точки замерзания является фиксирование кривых охлаждения и нагрева, составляющих сущность динамического метода. Относящееся к области кипения бензина, охлаждение образцов жидкого водородистого угля при соответствующей скорости, при комнатной температуре, требует особого оборудования. Сущность этого метода заключается в том, что быстрое охлаждение, вызываемое охлаждающей жидкостью, компенсируется частично электрическим подогревом. При помощи применения больших напряжений подогреве мы обеспечиваем передачу необходимой для подогрева тепловой энергии. Для обеспечения условий точки замерзания в соответствии с дефинициями, далее — с целью обхождения загрязнения образцов мы вводим над жидкостью двуокись, угля и лишенный водяного пара воздух. Температура измеряется при помощи платинового температура-сопротивления, калиброванного в четырех постоянных точках. Сам опыт заключается в отсчете показаний относящихся друг к другу показаний температур и времени, с одной стороны температуры во время охлаждения и, с другой — во время нагревания. Оценка точки замерзания, или точки плавления происходит на основании экстраполяции соответствующим образом уравновешенных отрезков полученных кривых. Полученные на основании двух опытов точки замерзания сходны друг с другом в пределах 0,02 Ц°, а репродукционная способность опытов составляет также 0,02 Ц°.

Изготовлено: В Венгерский НИИ Нефти и Природного газа.

Budapest, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.
Érkezett: 1950. XII. 13.

Aszkorbinsav alkalmazása az analitikai kémiában II.

Klorát ionok közvetlen meghatározása

ERDEY LÁSZLÓ ÉS BODOR ENDRE

Előző közleményünkben[1] beszámoltunk arról, miként alkalmazható aszkorbinsav vas (III)-ionok közvetlen meghatározására. Az aszkorbinsav reduktometriás mérőoldat tapasztalatunk szerint a vason kívül számos más oxidáló anyag közvetlen mérésére alkalmazható. Ezek közül az anyagok közül a klorát-ionok redukciója látszott legbonyolultabbnak, ezért ezt a kérdést alaposabb vizsgálat tárgyává tettük.

Eddigi klorát-meghatározási módszerek. Klorátionok valamennyi mennyiségi meghatározása kloriddá, illetve klórrá történő redukció alapján történik.

Súlyszerinti méréssel a meghatározás úgy végezhető, hogy a kloriddá redukált klorát-ionokat ezüstklorid alakjában választjuk le. Szilárd alkáliklorátok esetében a bomlás ammóniumsó jelenlétében, hevítés közben, önmagától is végbemegy, miközben oxigéngáz keletkezik.[2] A redukció oldatban úgyszólván bármely erős redukálószerrel, csak lassan végezhető el, és az elegyet sokáig kell forralni.

A térfogatos klorát-meghatározási módszerek általános jellemzője, hogy a meghatározást erősen savas (1 n—6 n) közegben kell végezni. A klorátionoknak klorid-ionokká, esetleg klórgázzá történő redukciója igen kis sebességgel megy végbe, ezért — egyetlen potenciometrikus végpontjelzéssel leírt módszer kivételével[3] — közvetlen térfogatos módszert nem ismertettek klorát meghatározására.

Redukáló reagensként számos anyagot ajánlanak. *Bunsen*[4] koncentrált sósav alkalmazásával dolgozta ki módszerét. A felszabaduló klórt káliumjodid-oldatba desztillálja, melyből a kivált jód nátriumtioszulfáttal határozható meg. A módszer bonyolult desztilláló berendezést igényel és a meghatározást széndioxid-atmoszférában kell végezni. — Az úgynevezett *Dietz*[5]-módszernél a redukciót káliumbromid és sósav elegye végzi, majd a felszabadított bróm desztillálás után meghatározható. — *Kolb* és *Davidson*[6] közvetlen jodometriás módszert alkalmaztak klorát meghatározására: Erősen savas közegben klorát hatására káliumjodidból egyenértékű jódot tettek szabaddá, melyet tioszulfát-oldattal megtitráltak. Számos eljárás ismeretes, melyekben a redukciót vas (II)-ionok végzik el.[7] Ezeknél a módszereknél ismert mennyiségű ferrosó-oldatot adnak az erősen megsavanyított vizsgálandó oldathoz, majd a reagens feleslegét visszamérik. Titán(III)-ionokat is alkalmaztak a klorát redukciójára.[8] A feleslegben alkalmazott titano-sót rodanid jelenlétében vas(III)-ionokkal mérték vissza. — A reakció, mint ahogyan azt mi is tapasztaltuk, minden esetben erősen savanyú közeget kíván és a kis reakciósebesség miatt a végpontot közvetlen titrálással nem lehet észlelni. A meghatározások legtöbbször különleges üvegkészüléket igényelnek, esetleg szükség van arra, hogy a vizsgálat során közömbös gázáram segítségével a levegő oxigénjét távoltartsuk.

Közvetett klorát-meghatározás aszkorbinsav mérőoldattal. Az aszkorbinsav mérőoldat gyengén sósavas közegben jód mérésére alkalmas, ezért mindazok a klorát-meghatározási módszerek, melyeknél az eljárás a kiválasztott jód mérésén alapszik, minden további nélkül elvégezhetők — megfelelő higítás után — aszkorbinsavas titrálással is. Ezt a közvetett módszert alkalmaztuk a konc. HCl-es közegben KJ-ból, illetve a KBr-ból közvetlenül, vagy közvetve szabaddá tett J_2 mérésére. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

	0,1 n $KClO_3$ ml	Fogyott 0,1 n A. ml	Középérték	Eltérés %
KJ-os módszer	25,00	25,42 25,38 25,38	25,39	1,56
KJ + KBr-os módszer	20,00	19,89 19,99 19,94	19,94	0,30

Az eredmények azt mutatják, hogy a meghatározást sokkal pontosabban lehet elvégezni KBr alkalmazása mellett.

Az aszkorbinsav mérőoldat alkalmazhatósága nagy savkoncentrációk esetében. Az eddigi közvetett klorátmeghatározások nagy savkoncentrációt igényelnek. Nyilvánvaló — amennyiben közvetlen meghatározásra kívánjuk az aszkorbinsavat felhasználni — hasonlóan nagy savkoncentráció mellett kell mérőoldatunkkal dolgoznunk. Annak eldöntésére, hogy az aszkorbinsavas mérőoldat levegő jelenlétében, közönséges és magasabb hőmérsékleten milyen savkoncentrációt bír még ki bomlás nélkül, a következő kísérletsorozatot végeztük: Különböző nor-

[1] *Erdey* és *Bodor*: Magyar Kémiai Folyóirat *56*, 1950, 227.
[2] *Treadwell*: Kurz. Lehrbuch der analitischen Chemie II. 393. Deuticke, Wien, 1949.
[3] *Hendrixson*: J. Am. Soc. *45*. 1923, 2013.
[4] Z. anal. Chemie *26*, 1887, 295.
[5] Chem. Zeitung *25*, 1901, 727.
Z. anal. Chem. *45*, 1906, 532.
Rupp: Z. anal. Chemie *56*, 1917, 580.
[6] Z. angew. Chem. *17*, 1904, 1883.
Chem. Zeitung *36*, 1912, 635.
[7] *Carnot*: Compt. rend. *122*, 1896, 449.
Phelps: Am. J. Sci. (4.) *17*, 1904, 201.
[8] *Kikuchi*: J. Chem. Soc. Japan. *43*, 1922, 173.
Brallier: Ind. Eng., Chem. *19*, 1927, 846.

malitású oldatokba 20,00 ml 0,1 n aszkorbinsavat mértünk, majd 15 percnyi állás után 0,1 n jódoldattal titráltuk. A vizsgálatokat 20 C°-on és 60 C°-on, valamint széndioxid-atmoszférában, ill. anélkül végeztük. 4 n savkoncentráció esetében megismételtük a meghatározást úgy is, hogy a jóddal való visszatitrálást azonnal elvégeztük. Eredményeinket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

Hőfok	Savkoncentráció	Levegőn titrálva: visszatitrálásra fogyott 0,1 n J_2-oldat ml	Levegőn titrálva: eltérés az elméleti 20,00 ml-től %-ban	CO_2-ban titrálva: visszatitrálásra fogyott 0,1 n J_2-oldat ml	CO_2-ban titrálva: eltérés az elméleti 20,00 ml-től %-ban	Megjegyzés
20 C°	1 n	20,01	+ 0,05	19,98	— 0,10	A jóddal való visszatitrálás 15 percnyi savas kezelés után történt
	2 n	19,81	— 0,95	19,91	— 0,45	
	4 n	19,65	— 1,85	19,84	— 0,80	
	6 n	18,38	— 8,10	19,07	— 4,65	
	8 n	6,09	— 69,50	7,94	— 60,30	
60 C°	1 n	19,57	— 2,15	19,89	— 0,55	
	2 n	19,20	— 4,00	19,74	— 1,30	
	4 n	19,16	— 4,20	19,73	— 1,35	
	6 n	17,54	— 12,30	19,14	— 4,30	
	8 n	6,09	— 69,50	8,70	— 56,50	
20 C°	4 n	19,81	— 0,95	19,79	— 1,05	Azonnal visszatitrálva
60 C°	4 n	19,81	— 0,95	19,76	— 1,20	

E meghatározások eredményeiből láthatjuk, hogy az aszkorbinsav mérőoldat 4 n kénsavas közegben 60 C°-on végzett titrálásoknál még alkalmazható. Vizsgálataink során némi hatóértékcsökkenést észleltünk ugyan, de normális térfogatos elemzés során ilyen nagy aszkorbinsavfelesleg soha sincs jelen, és a mérőoldat akkor is csak 1—2 másodpercig érintkezik ilyen erős savval. — Ugyancsak elhanyagolható a levegő oxigénjének hatására esetleg bekövetkező hatóértékcsökkenés is, mivel lényegtelen különbség mutatkozott a széndioxid-atmoszférában és anélkül végzett titrálások eredményei között.

Aszkorbinsav-klorát reakció. Az aszkorbinsav-dehidroaszkorbinsav redox-normálpotenciálja—mint azt már idézett előző cikkünkben[1] közöltük — $p_H = 7$-nél kb. + 0,19 Volt. Irodalmi adatok alapján[9] a klorát-klorid redox-normálpotenciál savas közegben + 1,45 Volt. Energetikailag tehát lehetséges klorát-ionokat aszkorbinsavval redukálni:

$$\text{I.}\quad 3\ C_6H_8O_6 \rightleftarrows 3\ C_6H_6O_6 + 6H^+ + 6e \qquad E = \text{kb.} + 0{,}19\ \text{Volt}$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3\ H_2O \qquad E_1 = + 1{,}45\ »$$

$$ClO_3^- + 3C_6H_8O_6 \rightleftarrows Cl^- + 3\ C_6H_6O_6 + 3\ H_2O$$

A klór számos vegyértékkel szerepelhet, ezért elvileg még a következő részletfolyamatok játszódhatnak le savas közegben:

$$\text{II.}\quad ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows \tfrac{1}{2}\ Cl_2 + 3\ H_2O \qquad E_2 = + 1{,}47\ \text{Volt}$$

$$\text{III.}\quad ClO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftarrows HClO + 2\ H_2O \qquad E_3 = + 1{,}41\ »$$

$$\text{IV.}\quad ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows HClO_2 + H_2O \qquad E_4 = + 1{,}23\ »$$

A III. számú redukciós folyamat lejátszódása a klorát-meghatározás szempontjából nem jelent veszélyt, mivel savas közegben melegítve a hipoklórossav sósavra és klórsavra bomlik. A II. és IV. számú folyamatok ellenben a reakció egyértelmű lefolyását megzavarhatják, mert savas közegben ezek szerint — klór és klórdioxid fejlődés miatt — veszteség léphet fel. Tapasztalatunk szerint közepes erősségű savas (4 n) közegben, aszkorbinsav hatására nem észlelhető sem klór, sem klórdioxid fejlődés, és így feltételezhető, hogy az aszkorbinsav közbeeső oxidációs fokozatok kihagyásával kloriddá redukálja a klorát ionokat.

A klorát-redukció katalizátorai. A folyamat reakciósebessége nagyon kicsinek bizonyult, ezért alkalmas katalizátort kellett keresnünk, hogy a közvetlen meghatározást elvégezhessük. — Klorát-meghatározásoknál eddig is számos katalizátort alkalmaztak: Klorát és káliumjodid közötti reakció sebességét vas(II)-ionok jelenléte kedvezően befolyásolja.[10] Ezért alkalmas olyan kiválóan az ismert hatóértékű vas(II)-só-oldat klorát meghatározására. A reakció azonban csak akkor tehető teljessé, ha feleslegben alkalmazzuk a mérőoldatot és ezzel a vizsgálat valójában ferrosó-titrálásra vezet vissza. — Titán(III)-sókkal végzett klorát redukciót molibdenát komplex-ionok katalizálják.[11] Klórsav és oxálsav közötti reakció gyorsítására mangán(II)-ionokat alkalmaztak.[12] Ozmiumtetroxid katalizátor alkalmazható arzéntrioxiddal végzett redukció esetében.[13]

A fenti katalizátorok egyike sem adott kielégítő eredményt az aszkorbinsavas redukciónál. Kiterjedt kutatásaink eredményeképen végül szelénessav bizonyult megfelelő katalizátornak a reakció meggyorsítására. A katalízisben a szelénessav-szelén rendszer vesz részt:

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3\ H_2O \qquad E = + 1{,}45\ \text{Volt}$$

$$H_2SeO_3 + 4\,H^+ + 4e \rightleftarrows Se + 3H_2O \qquad E = + 0{,}65\ «$$

$$3\ C_6H_8O_6 \rightleftarrows 3C_6H_6O_6 + 6H^+ + 6e \qquad E = + 0{,}19\ «$$

Mivel a katalizátorrendszer redox-normálpotenciálja a redukálandó és a redukáló rendszerek redox-normálpotenciálja közé esik, várható, hogy a reakció befejezéséig a szelénessav jelenléte nem okoz aszkorbinsav túlfogyást.

Tisztáznunk kellett, vajjon a redukció folyamán teljes mértékben redukálódik-e a klorát ion? E vizsgálatokhoz *pro anal.* minőségű, 140 C°-on szárított káliumklorátból pontos beméréssel készített 0,1 n oldat 50,00 ml-ét 25,00 ml 0,1 n aszkorbinsavval redukáltuk 2 ml 1 mólos szelénessav oldat

[9] *Gmelins:* Handbuch der anorg. Chemie 8. Aufl. System-Nr 6. 313. (Verlag Chemie, 1927.).

[10] *Bray:* J. Phys. Chem. 7, 1903, 102.

[11] *Boyle, Hughey* és *Casto:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *17*, 1944, 533.

[12] *Débordaux:* Compt. rend., *138*, 1904, 147

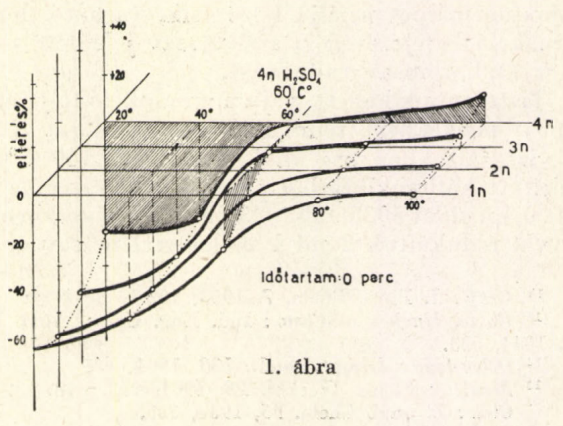
[13] *Meulen:* Chem. Weekbl. *28*, 1931, 258, 348. *Gleu:* Z. anal. Chem. *95*, 1933, 385.

3. táblázat

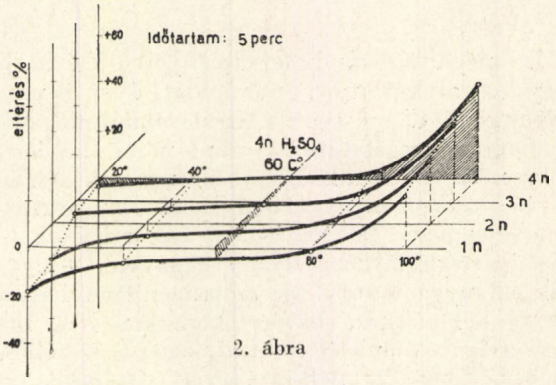
Savkoncentráció	Reakcióidőtartam	20 C°-on		40 C°-on		60 C°-on		80 C°-on		100 C°-on	
		redukált 0,1 n $KClO_3$ ml-ben	eltérés %	redukált 0,1 n $KClO_3$ ml-ben	eltérés %	redukált 0,1 n $KClO_3$ ml-ben	eltérés %	redukált 0,1 n $KClO_3$ ml-ben	eltérés %	redukált 0,1 n $KClO_3$ ml-ben	eltérés %
1 n H_2SO_4-ban	azonnal	8,58	— 65,68	11,76	— 52,96	19,14	— 23,44	24,56	— 1,76	24,78	— 0,88
	5 perc mulva	20,46	— 18,16	23,46	— 6,16	24,12	— 3,52	24,78	— 0,88	30,84	+ 23,36
	10 perc mulva	23,58	— 9,68	24,00	— 4,00	24,56	— 1,76	25,68	+ 2,72	35,34	+ 41,36
	15 perc mulva	24,12	— 3,52	24,36	— 2,56	24,78	— 0,88	26,36	+ 5,44	38,10	+ 52,40
2 n H_2SO_4-ban	azonnal	7,26	— 70,96	12,54	— 49,84	22,08	— 11,68	24,90	— 0,40	25,44	+ 1,76
	5 perc mulva	21,12	— 15,28	24,00	— 4,00	24,24	— 3,04	25,56	+ 2,24	30,00	+ 20,00
	10 perc mulva	23,88	— 4,48	24,12	— 3,52	24,72	— 1,12	27,48	+ 9,92	36,24	+ 44,96
	15 perc mulva	24,24	— 3,02	24,36	— 2,56	24,72	— 1,12	28,68	+ 14,72	40,08	+ 60,32
3 n H_2SO_4-ban	azonnal	9,24	— 63,04	13,20	— 47,20	24,78	— 0,88	25,32	+ 1,28	26,22	+ 4,88
	5 perc mulva	23,88	— 4,48	24,12	— 3,52	24,90	— 0,40	25,86	+ 3,44	33,36	+ 33,44
	10 perc mulva	24,24	— 3,04	24,36	— 2,56	25,02	— 0,08	25,98	+ 3,92	38,22	+ 52,88
	15 perc mulva	24,36	— 2,56	24,54	— 1,84	25,20	+ 0,80	35,82	+ 43,28	42,36	+ 69,44
4 n H_2SO_4-ban	azonnal	13,44	— 46,24	14,16	— 41,36	24,78	— 0,88	25,86	+ 3,44	26,64	+ 6,56
	5 perc mulva	24,24	— 3,04	24,36	— 2,56	24,90	— 0,40	25,86	+ 3,44	35,04	+ 40,16
	10 perc mulva	24,60	— 1,60	24,54	— 1,84	25,02	+ 0,08	26,88	+ 7,52	40,74	+ 62,96
	15 perc mulva	24,72	— 1,12	24,78	— 0,88	25,02	+ 0,08	31,14	+ 24,56	43,50	+ 74,00

jelenlétében, különböző kénsavkoncentráció és hőfok mellett. A végtérfogat valamennyi meghatározásnál 200 ml volt. A redukció során keletkezett klorid-ionok mennyiségét *Volhard* szerint határoztuk meg olymódon, hogy az ismert mennyiségben hozzáadott 0,1 n ezüstnitrát feleslegét 0,1 n ammóniumrodanid oldattal titráltuk vissza vas(III)-ammóniumszulfát jelenlétében. — Ha a klorát-aszkorbinsav reakció során valóban egyenértékű klorid-ion keletkezik, akkor a meghatározások során $25/6 = 4{,}17$ ml 0,1 n ezüstnitrátnak kell elhasználódnia a klorid megkötésére. Ezen meghatározásaink részletes eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze, mindenütt kiszámítva az $AgNO_3$-fogyásból, hogy hány ml 0,1 m $KClO_3$ redukálódott az aszkorbinsav hatására.

Az adatokból látható, hogy legmegfelelőbb eredményeket 60 C°-on és 4 n kénsavkoncentráció esetében értünk el. A meghatározások ilyen körülmények között $\pm 0{,}8\%$ pontosan közelítették meg az elméleti értéket. Ha figyelembe vesszük azt, hogy az ezüstnitrát fogyasztás kb. 4 ml volt és ezt a mennyiséget kellett a titrálások során mérnünk, pusztán a csepphibával (0,03 ml) megmagyarázható ez az eltérés. Ezért kimondható, hogy 60 C°-on szelénessav katalizátor jelenlétében és 4 n kénsavas közegben az aszkorbinsav gyorsan



1. ábra

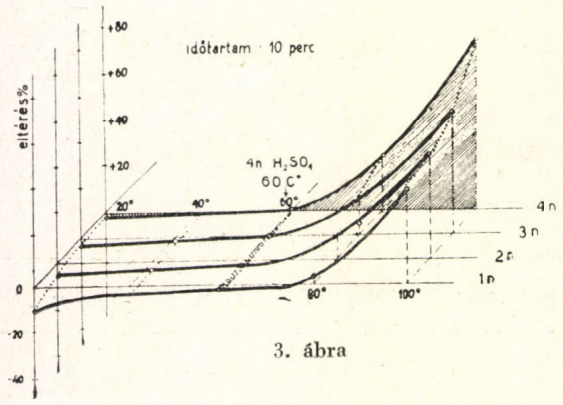


2. ábra

klorid-ionokká redukálja a klorát-ionokat. A reakció alacsonyabb hőmérsékleten lassan játszódik le, magasabb hőmérsékleten viszont az elméletinél több klorát redukálódik, ami azzal magyarázható, hogy ilyen körülmények között a dehidroaszkorbinsav is redukálja a klorátot. Sokkal áttekinthetőbb képet kapunk a szelénessav által katalizált aszkorbinsav-klorát reakcióról, ha a redukált klorid-ionoknak az elméletitől való százalékos eltérését olyan térbeli koordinátarendszerben tüntetjük fel, melynek másik két tengelyén a savkoncentrációt és a hőfokot adjuk meg.

Ezekből az ábrákból láthatjuk, hogy: 1. 4 n kénsavas közegben a leggyorsabb a reakció; 2. 60 C°-on még nem megy tovább az aszkorbinsav oxidációja és a dehidroaszkorbinsav nem redukál jelentős mennyiségű klorátot kloriddá, ha szelénessav katalizátort alkalmazunk.

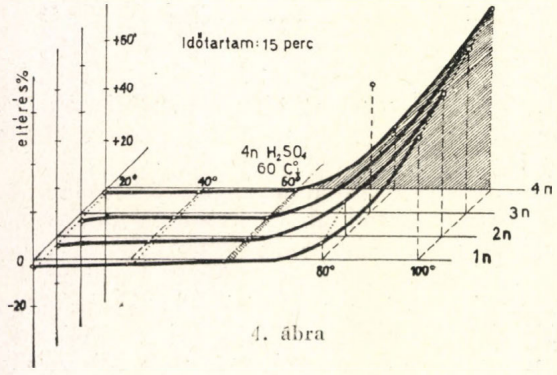
Indikátor-kérdés. A közvetlen titrálások feltétele, hogy a vizsgált reakció elég gyorsan játszódjék le és a végpontot az alkalmazott indikátor a valóságnak megfelelően jelezze. — A reakciósebességet szelénessav megfelelő módon növeli és alkalmas módon végezve a titrálást, a végpontot



3. ábra

kolloid szelén kiválása jelzi. A szelén-indikátor mellett való titrálás nagy gyakorlatot és a kísérleti körülmények pontos megtartását igényli, ezért egyéb indikátorok után néztünk.

Az erősen savas közeg miatt a szerves redoxindikátorok közül csak a difenilamin és ferroin jöhetne számításba. A klorát-meghatározásoknál azonban az oxidáló ion passzivitása miatt mindkettő alkalmatlan: a klorát-ionok nem képesek az oxidáló közeget jelző színt előidézni a fenti indikátorokkal elegyített oldatban. — A számításba jövő szervetlen vegyületek sorából a vas(III)-rodanid elszíntelenedése sem alkalmas a végpont jelzésére, mivel ilyen erősen kénsavas közegben



4. ábra

egyrészt a rodanid kis mértékben már hidrogéncianidra bomlik, másrészt a megmaradt vas(III)-rodanid redukcióját nagyon lelassítja a nagy szulfátion koncentráció és a színváltozás csak jóval az ekvivalenciapont után következik be. — *Szebellédy*[14] bromát meghatározásánál 0,01 mólos ozmiumtetroxid-oldatot alkalmazott indikátor gyanánt. A klorát meghatározásoknál azonban ezt a reagenst sem tudtuk alkalmazni, mert az ozmiumsav redukciója sokkal gyorsabban következik be, mint a kloráté és jóval a végpont előtt kiválik a kolloid fém ozmium, melyet már az erősen oxidáló közeg sem tud újra oldatba vinni. — Így nem maradt más hátra, mint alaposan megvizsgálni és körülírni azokat a kísérleti körülményeket, melyek mellett a szelénkiválás pontosan a végpontban következik be.

A kérdés tisztázásában az irodalmi adatok kevés támpontot nyujtanak. *Szebellédy*[15] használt ugyan szelénessavat a végpont jelzésére bromatometriás titrálásoknál, de az ő tapasztalatai egészen más kísérleti körülményekre vonatkoztak. — *Brintzinger*[16] vizsgálatai viszont csak azt az általunk is tapasztalt tényt szögezik le, hogy az aszkorbinsav kolloid szelént választ ki szelénessav oldatból.

Kísérleteink során 20,00 ml 0,1 n káliumklorát oldatot 100 ml 4 n kénsavkoncentrációjú végtérfogat mellett több kísérletben az ekvivalenssel közel megegyező mennyiségű 0,1 n aszkorbinsavval elegyítettünk 1 ml 1 mólos szelénessav jelenlétében. A különböző aszkorbinsav-mennyiségek esetében a 4. táblázatban összefoglalt színeződéseket észleltük.

60 C°-on tehát csak akkor észleltünk opalizálást, ha az oldathoz adott aszkorbinsav mennyisége 0,04 ml-el több volt, mint amennyi a klorát redukálásához kellett. Az ekvivalensnél 0,06 ml-el kevesebb aszkorbinsav adagolása esetében az oldat még teljesen tiszta és színtelen volt. 20 C°-on a szelénkiválás már valamivel előbb következett be. — 60 C°-on tehát a szelénessav a reakció végpontjában redukálódik szín-szelénné és így felhasználható a titrálás befejezésének észlelésére.

A titrálást célszerű 55—60 C° hőmérsékleten úgy végezni, hogy a mérőoldat főtömegét gyorsan

[14] *Szebellédy* és *Madis*: Magy. Gyógyszertud. Társulat Értesítője, *13*, 1937, 81.
Szebellédy: Mikrochem. Acta. *1*, 1937, 226.
[15] *Szebellédy* és *Schik*: Z. anal. Chem. *97*, 1934, 186.
[16] *Brintzinger*: Koll. Zeitschrift, *78*, 1937, 22.

4. táblázat

20 C°-on			60 C°-on			Megjegyzés
0,1 n $KClO_3$ ml	0,1 n A ml	Végleges szín	0,1 n $KClO_3$ ml	0,1 n A ml	Végleges szín	
	19,50	Színtelen		19,84	Színtelen	
	19,60	Színtelen		19,94	Színtelen	
	19,70	Halvány sárga, opalizál		**20,04**	Gyenge opalizálás	Se kiválással észlelhető végpont
20,00	19,80	Halvány narancs, kissé zavaros	20,00	20,14	Halvány narancs, kissé zavaros	
	19,90	Halvány narancs, kissé zavaros		20,24	Narancs, zavaros	
	20,00	Narancs, zavaros		20,34	Erős narancs, erős zavarodás	
	20,09	Erős narancs, erős zavarodás		20,44	Erős narancs, erős zavarosodás	
	20,58	Erős narancs, erős zavarodás		20,53	Erős narancs, erős zavarosodás	

adjuk a vizsgálandó oldathoz, ezután azonban csak cseppenként adagoljuk a mérőoldatot, mivel a lokálisan fellépő aszkorbinsav felesleg esetleg a klorát teljes redukciója előtt szelénkiválást eredményezhet. Ez a jelenség arra mutat, hogy a reakció igen kis klorát-ionkoncentráció esetében már annyira lelassul, hogy relatíve gyorsabb lesz a szelénessav redukciója és emiatt a szelénkiválás megindulhat. Az egyszer már kivált szelént az akkorra már nagyon legyengült oxidáló közeg nem képes feloldani és ezért az ekvivalencia-pont előtt következik be a végpont jelzése.

A különböző zavaró ionok hatásának vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy Mn(II)-sók jelenlétében a végpont jelzése sokkal határozottabb, mint Mn(II)-só nélkül: E hatás azzal magyarázható — mint azt egyéb kísérleteinkkel igazoltuk is —, hogy a mangán(II)-ionok az egymás mellett folyó két reakció közül az aszkorbinsav-klorát reakciósebességet lényegesen nem befolyásolják, az aszkorbinsav-szelénessav-reakciót viszont lassítják. Ennek következtében a végpontban gyorsabban és határozottabban következik be az opalizálás, ill. a halvány narancsszín megjelenése és a mérések szórása is kisebb.

A továbbiak során a klorát-ionok meghatározásának lehetőségeit 60 C° hőmérsékleten, szelénessav katalizátor és indikátor segítségével, mangán(II)-ionok jelenlétében vizsgáltuk.

A klorátredukció optimális körülményei. Vizsgálatokat végeztünk az optimális savkoncentráció, katalizátor- és indikátormennyiség megállapítására, valamint a higítás mértékének lehetőségeire. Erre vonatkozó titrálásainknál az oldatot úgy higítottuk, hogy a végtérfogat 100 ml legyen. Kísérleti adatainkat az 5., 6., 7. és 8. táblázatban foglaltuk össze.

Legjobb eredményeket 4 n kénsavas közegben kaptunk. Kisebb savkoncentrációjú oldatban a klorát redukciója annyira lassú, hogy a szelén jóval az ekvivalencia-pont előtt kiválik. Erősen savas oldatból viszont 60 C°-on már klór fejlődik és e miatt veszteségek lépnek fel.

5. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	H_2SO_4 koncentráció	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %-ban
20,00	0,1 n	1,48	— 92,60
20,00	1 n	11,85	— 41,25
20,00	2 n	18,53	— 7,35
20,00	4 n	19,98	— 0,10
20,00	6 n	20,30	+ 1,50
20,00	8 n	20,45	+ 2,25

1 ml 1 mólos szelénessav bizonyult 100 ml végtérfogat esetében legmegfelelőbb indikátorkoncentrációnak. Mivel a szelénessavkoncentráció lényegesen befolyásolja az észlelt végpontot, célszerűbb 10 ml 0,1 mólos oldatot használni, mivel így a szelénessavkoncentráció pontosabban betartható.

6. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	ml 1 mólos H_2SeO_3 pro 100 ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %-ban
20,00	0,1	28,13	+ 40,65
20,00	0,5	20,71	+ 3,55
20,00	1,0	19,98	— 0,10
20,00	2,0	18,83	— 5,85
20,00	5,0	17,60	— 12,00

Azt tapasztaltuk, hogy 5 ml 20%-os mangánszulfát-oldat 100 ml végtérfogat esetében még nem okoz hibát.

7. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	$MnSO_4$ pro 100 ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %-ban
20,00	0,2 g	20,48	+ 2,40
20,00	0,5 g	20,21	+ 1,05
20,00	1,0 g	20,01	+ 0,05
20,00	2,0 g	19,87	— 0,65
20,00	4,0 g	10,83	— 45,85

A meghatározás kielégítő pontossággal elvégezhető 10—50 mg $KClO_3$/100 ml oldat koncentráció esetében.

8. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %-ban
5,00	5,00	0,00
10,00	10,02	+ 0,20
15,00	15,03	+ 0,20
20,00	19,98	— 0,10
25,00	24,98	— 0,07
30,00	30,16	+ 0.53

Kísérleti adataink alapján a klorát-ionok meghatározása a következő módon végezhető el pontosan:

8—40 mg klorát-iont tartalmazó oldathoz 250 ml-es titráló lombikban annyi 8 n kénsavat és desztillált vizet adunk, hogy a titrálás várható végpontjában a savkoncentráció kb. 4 n és az oldat térfogata 100 ml legyen. Az így előkészített oldatot legfeljebb 60 C°-ra melegítjük, majd 10 ml 0,1 mólos szelénessavat és 5 ml 20%-os mangán(II)-szulfátot adunk hozzá. Ezután az ekvivalensnél kb. 1 ml-rel kevesebb 0,1 n aszkorbinsavat csurgatunk büretából a titráló lombikba erős rázás közben, majd a kissé lehült oldatot ismét 60 C°-ra melegítjük. Ezután lassan titrálva tovább adagoljuk a mérőoldatot a narancsszín határozott megjelenéséig.

Ha nem ismerjük előre közelítőleg sem a meghatározandó klorát mennyiségét, akkor egy-két közepes sebességű titrálással megállapítjuk a várható végpontot, majd a tulajdonképpeni pontos titrálást a fentiek szerint végezzük. — 1 ml 0,1 n aszkorbinsav egyenértékű 2,043 mg $KClO_3$-al, vagy 1,774 mg $NaClO_3$/-al.

Az aszkorbinsavas klorátmeghatározás pontossága. Módszerünk használhatóságának megvizsgálására a

fenti leírás alapján 20 párhuzamos titrálást végeztünk ismert mennyiségű klorát-oldattal. Eredményeinket a 9. táblázat tünteti fel.

9. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	Fogyott 0,1 n A ml		Középérték	Eltérés	Középhiba	Középérték középhibája
	20,12	20,05				
	19,99	20,20				
	20,00	20,08				
	20,08	19,82				
20,00	19,94	20,06	20,02	+ 0,10%	± 0,112	± 0,04%
	20,00	19,99				
	20,00	19,91				
	20,05	19,84				
	20,35	19,96				
	20,02	19,98				

Ha a módszer precizitását a 20 mérés eredményéből vett középértéknek az elméletitől való eltérésével jellemezzük, akkor az + 0,10%-nak adódik. A reprodukálhatóságot a középérték középhibájából ítélhetjük meg, amely 0,04%.

Idegen ionok befolyása a titrálásra. Az erősen oxidáló és redukáló anyagokon kívül zavarják a meghatározást a következő ionok: Br^-, J^-, sok NO_3^-, ClO^-. Nem zavarnak: Cl^-, ClO_4^-, F^-, SO_4^{2-} PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, NH_4^+, K^+, Na^+, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}. Erre vonatkozó vizsgálatainkat a 10. táblázatban foglaltuk össze.

Gyakorlati alkalmazás lehetőségei. A fenti klorátmeghatározási módot többek között hipoklorit-oldatoknak vizsgálatánál alkalmazhatjuk. A lúgos hipoklorit-oldat állás közben részben kloráttá alakul. A keletkezett klorát mennyiségének meghatározására aszkorbinsavas eljárásunkat alkalmaztuk. Az aszkorbinsavas titrálást az oldatban levő még bomlatlan hipoklorit-ionok zavarják, azokat tehát előzőleg el kell bontani.

A hipoklorit-oldat elbontását célszerű lúgos közegben hidrogénhiperoxiddal végezni. Erre vonatkozó vizsgálataink igazolták, hogy ilyen körülmények között a hipoklorit-oldatból nem keletkezik mérhető mennyiségű klorát-ion. Ezeknek a figyelembevételével a kereskedésbeli hipoklorit-oldat kloráttartalmának meghatározását a következő módon végezhetjük: A vizsgálandó oldatot ötszörösére higítva törzsoldatot készítünk és ebből 25 ml-t 5 ml 30% hidrogénhiperoxid-oldattal főzünk, az oxigén teljes eltávozásáig. A lehűtött vizsgálandó oldathoz 50 ml 8 n kénsavat adunk, majd az ismertetett módon előkészítjük és megtitráljuk. Párhuzamos vizsgálatokat végeztünk általunk frissen készített, majd különböző ideig tárolt hipoklorit-oldatokkal és kereskedésben beszerzett hipoklorit-oldattal. Eredményeinket a 11. táblázatban foglaltuk össze. Az ismertetett módszer segítségével meghatároztuk klórosmész és alkálikorid elektrolízis anyalúg kloráttartalmát is. Klórosmész esetében az anyagot közvetlenül mértük be, és a meghatározás során kivált gipsz a végpont észlelését nem zavarta.

11. táblázat.

Vizsgált anyag	Aktív klór-tartalom %	Fogyott 0,1 n A ml	Talált $NaClO_3$ g/liter	Talált $Ca(ClO_3)_2$ g/kg
Frissen készített 100 ml NaOCl	0,79	0,15	0,0027	—
Frissen készített 100 ml NaOCl + 5 ml 0,1 n $NaClO_3$	0,79	5,17	0,0917	—
Frissen készített 100 ml NaOCl + 10 ml 0,1 n $NaClO_3$	0,79	10,20	0,1809	—
Frissen készített 100 ml NaOCl + 20 ml 0,1 n $NaClO_3$	0,79	20,12	0,3569	—
100 ml 14 napos NaOCl..	5,92	2,86	0,0507	—
Kereskedésbeli hipoklorit-oldat, 10 ml	3,63	33,50	5,943	—
Többhónapos NaOCl-oldat, 5 ml	5,38	45,55	16,163	—
1,00 g klóros-mész	27,80	17,80	—	36,64

Vizsgálatainkat a Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszékén végeztük. E helyen is köszönetünket fejezzük ki *Buzás Lajosné*-nak, aki a kísérletek elvégzésében segítségünkre volt.

Összefoglalás

Az ismertetett közvetlen klorátmeghatározási módszer szelénessavnak az aszkorbinsav-klorát reakcióra gyakorolt katalitikus hatásán alapszik. Az erősen kénsavas közegben végzett titrálás vég-

10. táblázat.

0,1 n $KClO_3$ ml	Idegen ion	$KClO_3$: : idegen ion mól aránya	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %	Megjegyzés	0,1 n $KClO_3$ ml	Idegen ion	Mólarány	0,1 n A ml	Eltérés %	Megjegyzés
	NaCl	1 : 10	20,14	+ 0,7			KNO_3	1 : 1			erősen zavar
	NH_4Cl	1 : 10	20,11	+ 0,55			Na_2HPO_4	1 : 10	19,99	— 0,05	
	KCl	1 : 10	20,02	+ 0,1			NaF	1 : 10	20,19	+ 0,95	
	$KClO_4$	1 : 10	19,95	— 0,25			$AlCl_3$	1 : 10	20,11	+ 0,55	
	KBr	1 : 1			erősen zavar		$ZnSO_4$	1 : 10	20,13	+ 0,65	
20.00	KJ	1 : 1			jódkiválás miatt nem titrálható	20,00	$HgCl_2$	1 : 10	20,06	+ 0,3	
	Na_2SO_4	1 : 50	20,04	+ 0,2			$CdSO_4$	1 : 10	20,05	+ 0,25	
		15 : 1	20,09	+ 0,45			$Na_2B_4O_7$	1 : 10	20,12	+ 0,60	
	HNO_3	3 : 1	20,32	+ 1,6			NaOCl	1 : 10			erősen zavar
		1 : 1			erősen zavar						

pontját az első feles csepp aszkorbinsav hatására kiváló kolloid szelén jelzi. A végpont észlelését kétértékű Mn-ionok jelenléte elősegíti, mivel a végpont közelében a szelénessav aszkorbinsav reakciót lassítja. A meghatározást legcélszerűbb 60 C°-on végezni. A szerzők gyakorlati alkalmazási lehetőségeket is közölnek.

Anwendungen der Askorbinsäure in der analytischen Chemie II. Direkte massanalytische Chloratbestimmung. *L. Erdey und A. Bodor.*

Das hier beschriebene Verfahren zur direkten Bestimmung der Chlorate gründet sich auf der katalytischen Wirkung der selenigen Säure auf die Chlorat-Askorbinsäure Reaktion. Den Endpunkt der in stark schwefelsäurigen Milieu durchgeführten Titration gibt das bei dem ersten Tropfen überschüssiger Askorbinsäure ausscheidende kolloide Selen bekannt. Zur besseren Wahrnehmung des Endpunktes werden Mn^{II}-Ione hinzugefügt, welche in der Nähe des Endpunktes die Askorbinsäure-selenige Säure Reaktion verzögern. Die Bestimmung ist am besten bei 60° C durchzuführen. Verfasser geben auch praktische Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens an.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1950. XII. 27.

Alkalimetriás nitrátmeghatározás rézzel katalizált redukció által

SZABÓ ZOLTÁN ÉS BARTHA LAJOS

A nitrát-ionnak ammónia alakjában történő meghatározása a legkülönbözőbb redukciós módszerekkel valósítható meg. Általában a lúgos redukciók használatosak, ezek közül is a Dewarda-módszer a legelterjedtebb. Általános hátránya e módszereknek, hogy az átdesztilláló lúg gyakran nagy hibákat okozhat és ez a lehetőség a Dewarda-módszernél az erős hidrogénfejlődés miatt fokozott mértékben fennáll. E nehézséget igyekszik kiküszöbölni *Cotte* és *Kahane* módszere,[1] amelynél ferrohidroxid a redukáló ágens. Bár a redukció ennél a módszernél is erősen lúgos közegben történik, a szerzők szerint a lúg nem desztillál át.

A ferrohidroxidot *Baudisch* és *Mayer* alkalmazta először nitrátok redukciójára[2]. Vizsgálataik szerint 28%-on felüli lúgkoncentráció szükséges ahhoz, hogy a nitrát kvantitatíve redukálódjék. A redukció még így is igen hosszú ideig, több órán át tart. *Cotte* és *Kahane* (1. c.) kísérletei kiderítették, hogy a redukció folyamata ezüstszulfát hatására erősen meggyorsul. Ők hasonlóképpen nagy lúgkoncentráció mellett dolgoztak, azonban a desztillálás csak mintegy 20 percet igényelt.

E katalitikus redukció alapján, de nem a szokásos ammónia-desztilláció és savfelesleg-visszaméréssel, hanem az el nem oxidálódott ferro-só permanganátos visszatitrálása révén egy igen gyors és rendkívül pontos módszert sikerült kidolgoznunk. Erről a módszerről előbbi közleményekben már beszámoltunk[3].

Az egyes idegen ionok hatásának vizsgálata közben kiderült, hogy a réz éppen úgy katalizálja a redukciót, mint az ezüst. Mégis rézkatalizátor alkalmazásával sohasem kaptunk kielégítő eredményeket; ugyanis a réz által katalizált próba $KMnO_4$ fogyasztása kevesebb volt, mint az ezüst által katalizált próbáé. Megállapítást nyert, hogy a kisebb permanganát-fogyásnak igen egyszerű magyarázata van. A kétvegyértékű rezet a ferrohidroxid egyvegyértékűvé redukálja. Ez még nem okozna zavart, mert az ilyen módon oxidálódott Fe^{2+}-ionokkal egyenértékű Cu^{+}-ion keletkezik, amelyet a $KMnO_4$ kvantitatíve Cu^{2+}-vá oxidál. A hiba onnan származik, hogy megsavanyításkor a Cu^{+}-ionokat a kénsav feleslege részben oxidálja, maga pedig kénessavvá redukálódik. A kénessav az erősen savanyúvá vált oldatban kéndioxidra és vízre bomlik, a kéndioxid pedig forralás közben eltávozik az elegyből. A folyamat a következő egyenlettel írható le:

$$Cu_2SO_4 + 2\ H_2SO_4 = 2\ CuSO_4 + 2\ H_2O + SO_2$$

Ezt a reakciót olymódon sikerült igazolni, hogy a kénsav bevezetésével egyidejűen a kiáramló gőztérbe tömény káliumjodát-oldattal és keményítővel megnedvesített szűrőpapírt helyeztünk. A szűrőpapírcsík jódkiválás következtében intenzív kék színt mutatott.

A kénsavnak ez az oxidáló hatása megakadályozta a rézkatalízis felhasználását a permanganometriás módszernél. Azonban kézenfekvőnek látszott a réz katalizáló hatását a szokásos desztillációs módszernél hasznosítani, — tekintettel a rézkatalízis csekélyebb érzékenységére az idegen ionokkal szemben, — ahol a kénsav zavaró reakciója nem jöhet számításba. Ezt a feltevést kísérleteink valóban igazolták.

A redukció folyamata a következő reakcióegyenlettel írható le:

$$KNO_3 + 8\ Fe(OH)_2 + 6\ H_2O = NH_3 + 8\ Fe(OH)_3 + KOH$$

E szerint 8 mól $Fe(OH)_2$ szükséges a redukcióhoz. A valóságban ennél sokkal többet kell alkalmaznunk, mert a keletkezett ferrihidroxid a még el nem reagált ferrohidroxiddal ferroferrioxidot képez,

[1] *J. Cotte* és *E. Kahane*: Bull. soc. chim. 1946, 542—4.
[2] *O. Baudisch* és *P. Mayer*: Bioch. Z. *107*. 1920, 1.
[3] *Z. G. Szabó* és *L. Bartha*: Analytica Chimica Acta, *5*. 1951, 33—45.

s ehhez újabb 4 mól ferrohidroxid szükséges. Mivel pedig a ferroferrioxid Fe(II)-Fe(III)-tartalma nagyon ingadozó[4], a ferrohidroxidot még nagyobb feleslegben kell alkalmazni. Vizsgálataink szerint 13,5—14 mól ferrohidroxid szükséges egy mól nitrát redukciójához.

Ezzel kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy *Cotte* és *Kahane* közleményében (1. c.) a megadott 25 ml 10%-os $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ legfeljebb 40 mg nitrát redukciójára elegendő, de semmiképpen sem 150 mg nitráthoz, amennyit szerzők, mint legnagyobb mennyiséget még meghatároztak a fenti mennyiségű ferroszulfátból leválasztott ferrohidroxiddal. *Karsten* és *Grabé*[5], akik *Cotte* és *Kahane* módszerét újra átdolgozták, számszerűen is megadják — kristályos ferroszulfátban — a szükséges ferro-só mennyiségét: szerintük 1 mól nitrát redukciójára 2,7 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ elegendő. Ez a mennyiség azonban még mindig csak tízszerese 1 mól nitrátnak, tehát ugyancsak kevés a teljes redukcióhoz.

Már a permanganometriás módszer kidolgozásánál megállapítást nyert, hogy a rendkívül nagy lúgkoncentráció alkalmazása egyáltalában nem indokolt. *Baudisch* és *Mayer* szükségszerűen még 30%-os szabad lúgkoncentráció mellett végezték a redukciót: katalízis nélkül valóban erősen lúgos közegre van szükség. *Cotte* és *Kahane* figyelmét ugyancsak elkerülte az a körülmény, hogy a katalízis nemcsak meggyorsítja a redukció folyamatát, hanem lehetővé teszi azt is, hogy kevésbbé lúgos közeget alkalmazzunk. Kétségtelenül igaz az, hogy a lúgkoncentráció emelése a redukció sebességét növeli. Másrészről azonban a növekedő lúgkoncentráció az átdesztillált lúg mennyiségét is növeli, amely a meghatározás pontosságát veszélyezteti. A lúgátdesztillálás lehetősége ugyanis ennél a módszernél is fennáll, bár sokkal kisebb mértékben, mint a Dewarda-módszernél, ahol azt a hidrogénfejlődés segíti elő. Kísérleteink szerint az átdesztilláló lúg mennyisége arányos a lúgkoncentrációval. Az átdesztillált lúg mennyisége, ha a bevitt nátriumhidroxid a reakcióelegyben kb. 20% lúgkoncentrációt eredményez, — amelynél *Cotte* és *Kahane* is dolgoztak, — 1—2%-os hibát okozhat.

A meghatározáshoz szükséges oldatok és készülék

21%-os $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, amely literenként 2 ml koncentrált kénsavat tartalmaz a ferro-ionok oxidálódásának csökkentése végett.

4%-os $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, vagy 2,7%-os $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$-oldat (ml-ként 10 mg Cu^{++}).

30%-os NaOH-oldat.

0,1 n HCl és 0,1 n karbonátmentes NaOH-mérőoldat.

A meghatározás 500 ml-es Kjeldahl-lombikban történik. A lombik egyfuratú gumidugóval van ellátva, a furatba közönséges cseppfogó feltét nyúlik, amely a másik végén Liebig-hűtőhöz kapcsolódik. A hűtő vége Erlenmeyer-lombikba ér, amelybe előzően 25 vagy 50 ml (a meghatározandó nitrát mennyiségétől függően) 0,1 n sósavat mértünk.

A meghatározás kivitelezése

A desztilláló lombikba bemérjük a meghatározandó nitrát-oldatot, amely 30—150 mg nitrátot tartalmazhat. Ezután a katalizátor-oldatból 5 ml-t (50 mg Cu), a 21%-os ferroszulfát-oldatból 50 ml-t, végül a 30%-os nátriumhidroxid-oldatból 30 ml-t viszünk a lombikba. Bár a redukció teljesen csak forralás közben játszódik le, igen lassan már hidegen is megindulhat, ezért a lúg bevezetése után nyomban összeállítjuk a desztilláló berendezést és megkezdjük az elegy melegítését. A forrás megindulása után mintegy 5 percen át gyenge lángon főzve az elegyet, a rendszerből kiűzzük a levegőt, amely az ammónia jó abszorpcióját megakadályozná. E kb. 5 perces előforralás után a lángot kissé erősebbre állítjuk és a desztillálást 30 percen keresztül folytatjuk. A lángot úgy állítjuk be, hogy a rendszerben néhány cm vízoszlopnak megfelelő nyomáscsökkenés uralkodjék; a szedőben levő sósav ennek megfelelően egy-két cm-re felemelkedik a hűtő alsó részébe. A desztillálás befejezése után a feleslegben levő savat 0,1 n karbonátmentes nátriumhidroxiddal metilvörös indikátor jelenlétében megtitráljuk.

A meghatározáshoz vakpróba alkalmazásának szükségessége az alkalmazott reagensek tisztaságától függ. *Pro analysi* tisztaságú vegyszerekkel végzett vakpróba titrálásánál a bemért teljes sósavmennyiséget visszamértük, tehát *pro analysi* vegyszereket használva vakpróba alkalmazása nem szükséges. A kapott eredményeket a következő táblázatban foglaljuk össze:

Bemért NO_3 mg	Bemért 0,1 n HCl ml	0,1 n NaOH fogyás ml	Talált NO_3 mg	Eltérés %
31,61	25,31	20,20	31,69	+ 0,24
31,61	25,31	20,18	31,81	+ 0,62
56,05	25,31	16,25	56,24	+ 0,34
56,05	25,31	16,28	55,99	— 0,10
82,95	25,31	11,88	83,28	+ 0,40
82,95	25,31	11,88	83,28	+ 0,40
112,10	50,68	32,63	111,93	— 0,16
112,10	50,68	32,55	112,42	+ 0,29
131,11	50,68	29,50	131,34	+ 0,17
131,11	50,68	29,48	131,46	+ 0,27
146,54	50,68	26,92	147,33	+ 0,54
146,54	50,68	26,97	147,01	+ 0,33

Megjegyzések a meghatározáshoz

A 30 ml 30%-os nátriumhidroxid — az összes vas és réz leválasztása, valamint a ferroszulfáttal bevitt kevés sav semlegesítése után — kb. 5,5%-os szabad NaOH koncentrációt eredményez, feltéve, ha a nitrát-oldatot nem több, mint 15 ml térfogatban vittük be. Ez az érték mintegy harmadrésze

[4] *L. A. Welo* és *O. Baudisch*: Phil. Mag. (7) *3*, 1927, 399.
[5] *P. Karsten* és *C. A. J. Grabé*: Chem. Weekblad, *44*. 1948, 237—8.

a *Cotte* és *Kahane*, valamint a *Karsten* és *Grabé* által alkalmazott lúgkoncentrációnak. (*Karsten* és *Grabé*: 100 ml térfogatra 20 g szilárd NaOH.) Ezzel szemben a desztillálás csak 10 perccel tart hosszabb ideig, mint a fenti szerzőknél.

Ha a bevitt nitrát-oldat térfogata meghaladja a 20 ml-t, a megfelelő lúgkoncentráció biztosítására 10 g szilárd nátriumhidroxidot viszünk be a lombikba.

A desztillálás lefolytatásához alkalmas forrkő használata nélkülözhetetlen. A nagytömegű csapadék forrás közben erősen lökdös, gyakran átfrecscsen az elegy a hűtőn át a szedőbe is. Forrkő alkalmazása biztosítja az elegy egyenletes forrását. Erre a célra porózus sinter-üveg használható.

A meghatározást csak az As^{3+}-, Sb^{3+}- és Sb^{5+}-ionok zavarják. Ha a háromvegyértékű arzént hidrogénperoxiddal ötvegyértékűvé oxidáljuk, az oxidálószer feleslegének elfőzése után a meghatározás arzenát jelenlétében elvégezhető. Az Sb^{3+}- és Sb^{5+}-ionokat szulfid alakban leválaszthatjuk.

Redukció és desztillálás vízgőzzel

Nagymértékben meggyorsíthatjuk a meghatározást, ha az ammónia átvitelét vízgőzdesztillációval hajtjuk végre. Ilyenkor a meghatározás ideje 8—10 percre csökken. Vízgőzdesztillációval elérhetjük azt is, hogy 1—2%-os szabad nátriumhidroxid-koncentráció mellett lefolytatható a meghatározás. 5 g szilárd nátriumhidroxid bevitele esetén is elegendő 10 perc a teljes redukcióhoz. Megfelelően hosszabb ideig folytatva a desztillálást, minimális lúgkoncentráció mellett is teljes a redukció. Egy kísérletben 10,2 p_H mellett végeztük a meghatározást és 20 perces vízgőzdesztilláció után kvantitatív eredményt kaptunk. Ez a körülmény arra mutat, hogy nem a redukció folyamatát, hanem a keletkezett ammónia átdesztillálását gyorsítja meg a nagyobb lúgkoncentráció. A vízgőzdesztilláció biztosítja az ammónia gyors áthajtását, ekkor tehát a lúgkoncentráció nagysága teljesen közömbös.

Ez utóbbi kísérlet lehetővé tette a

$$KNO_3 + 8\ Fe(OH)_2 + 6\ H_2O = NH_3 + 8\ Fe(OH)_3 + KOH$$

egyenletnek, mint a redukció bruttófolyamatának egy más oldalról való igazolását is. A redukció előtt 10,2 volt az elegy p_H-ja, míg redukció után 11,3. Figyelembevéve a 20 perces vízgőzdesztilláció alatt megnövekedett térfogatot, közelítőleg megkaptuk azt a káliumhidroxid-mennyiséget, amely a bevitt káliumnitrát redukciója nyomán keletkezett. Egy nitrát nélküli próba p_H-ja ezzel szemben 10,1-ről 9,6-ra esett — a desztillálás alatti hígításnak megfelelően. E két próba alapján nyilvánvaló, hogy a folyamat során lúg is termelődik.

Összefoglalás

A ferrohidroxid a nitrát-iont gyengén lúgos közegben réz katalizáló hatására ammóniává redukálja. A redukció kvantitatív és a képződött ammónia átdesztillálása révén nitrátmeghatározásra alkalmas. Vízgőzdesztillációt alkalmazva, a meghatározás 8—10 percet igényel. A meghatározást csak az As^{3+}-, Sb^{3+}- és Sb^{5+}-ionok zavarják.

Alkalimetrische Nitratbestimmung mit Hilfe einer kupferkatalysierten Reduktion. *Z. Szabó und L. Bartha.*

Das Nitrat-Ion wird im schwach alkalischen Medium durch Eisen(II)-hydroxyd unter der katalysierenden Wirkung des Kupfer-Ions zu Ammoniak reduziert. Der Vorgang ist quantitativ und kann durch das Überdestillieren des gebildeten Ammoniaks zur Bestimmung des Nitrat-Ions verwendet werden. Eine Wasserdampfdestillation verkürzt die zur Ausführung der Bestimmung nötige Zeitdauer auf 8—10 Minuten. Das Verfahren wird nur von As^{3+}-, Sb^{3+}- und Sb^{5+}-Ionen gestört.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. I. 5.

A szabad szénsav korrekciós meghatározása természetes vizekben, különös tekintettel a vizek magnéziumtartalmára

ALMÁSSY GYULA

Vizek szabad szénsavtartalmának meghatározására általában kétféle módszer használatos. Az egyik *Tillmann* és *Heublein*[1] módszere, melynél nátriumhidroxidot használunk a szabad szénsav megkötésére. A másik meghatározás *Winkler*-től[2] származik. Ez a módszer nátriumkarbonátot ír elő a szabad szénsav meghatározására és az előbbinél pontosabb, mert a szabad szénsav megkötésénél kétszeres térfogat nátriumkarbonát használódik el szemben a nátriumhidroxidos módszerrel.

Az elhasznált mérőoldat azonban nem mutatja pontosan a kérdéses víz szabad szénsavtartalmát, hanem a kapott értéket korrigálni kell. Egy ilyen korrekció több tényezőtől függ. Az ekvivalenciapont körül hidrolízis jelenségekkel kell számolni. A meghatározás folyamán keletkezett nátrium-

[1] *Tillmann* und *Heublein*: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel *24*, 1912, 429. *33*, 1917, 289.

[2] *Winkler L.*: Zeitschrift für analitische Chemie. 53, 1914, 476.

hidrokarbonát lúgos kémhatású, minek folytán a titrálásnál kevesebb lúg, illetve nátriumkarbonát használódik el, mint amennyi a sztöhiometriai számításoknak megfelel. Ebből következik, hogy a szabad szénsav meghatározásánál alkalmazott korrekció függ a víz hidrokarbonát-tartalmától, függ továbbá a víz szabad szénsavtartalmától, mert hiszen a titrálás folyamán az is hidrokarbonáttá alakul. *Winkler Lajos* ezt a korrekciót, mint a karbonátkeménység és a titrálásnál elhasznált nátriumkarbonátmennyiség függvényét állapította meg.

Winkler három fajta kísérletet végzett:

1. Ismert töménységű káliumhidrokarbonát oldatokat készített és ezek savfogyasztását mérte fenolftalein mellett.

2. Ismert töménységű káliumhidrokarbonát-oldatokban ismert mennyiségű szabad szénsavat állított elő és nátriumkarbonáttal mérte.

3. Csak szabad szénsavat tartalmazó vizeket készített és a szénsavat nátriumkarbonáttal titrálta.

E három méréssorozat alapján korrekciós táblázatot szerkesztett, melyben figyelmen kívül hagyta a vizek kalcium- és magnéziumtartalmát.

Papp Szilárd[3] nagyszabású szabad szénsavmeghatározásokat végzett a *Winkler* által átdolgozott nátriumkarbonátos titrimetriás módszerrel. A meghatározások folyamán azonban oly nagymértékű szénsavhiányok mutatkoztak, hogy a hiányok felderítése kutatásokat igényelt. *Winkler* a szénsavhiányokat korrekciós táblázattal igyekszik kiküszöbölni, korrekciói azonban nem kielégítőek. *Strohecker*[4] a hibákat abban látja, hogy a különböző kötött szénsavtartalmú vizek egyenértékpontja más és más. *Papp Szilárd* ezen elgondolásból kiindulva, különböző töménységű hidrokarbonát oldatok semleges pontjának p_H-értékeit pontosan meghatározta. Meghatározásait nátrium- és kalciumhidrokarbonátoldatokkal végezte. Vizsgálatai kiderítették, hogy a kalciumhidrokarbonátoldatok p_H-értékei magasabbak, tehát lugosabbak, mint az azonos kötött szénsavtartalmú alkálihidrokarbonátoké. Minthogy a fenolftalein színváltozásának kezdete a kemény vizek semleges pontjának p_H-értéke alatt van, érthető, hogy a szabad szénsav titrimetriás meghatározásánál szénsavhiányok mutatkoznak. A titrálás folyamán ugyanis csak a fenolftalein színváltozásáig ($p_H = 7{,}70$) titrálunk, a színváltozás p_H-ja és a kérdéses víz semleges pontja közötti szabad szénsavat nem tudjuk mérni.

Hogy a meghatározásoknál a fenolftalein halvány rózsaszínének megjelenése után még marad meg nem kötött szabad szénsav, *Papp Szilárd* budapesti vízvezetéki vízen igazolta. A vízhez fenolftaleint adott és szénsavmentes levegőt vezetett rajta keresztül. A levegőztetés időtartama alatt a fenolftalein vörös színe mind jobban erősödött. A folyamatot megfordítva, tehát szénsavat vezetve a levegőztetett vízbe, a fenolftalein vörös színe elhalványult, majd eltűnt. A fenolftalein halvány rózsaszínének visszaállítására ($p_H = 7{,}70$) tehát szabad szénsavra volt szükség, mely szabad szénsavmennyiséget a fenolftalein színátcsapása ($p_H = 7{,}70$) miatt sem lúggal, sem nátriumkarbonáttal nem tudjuk mérni. Fenolftalein helyett olyan indikátort kellene használni, melynek színváltozása éppen a semleges pontban következik be. Ilyen indikátor azonban nincs, úgy hogy *Papp Szilárd* javító értékek alkalmazásához folyamodott. Javító értékeit számítással, majd kísérleti úton is meghatározta. Különböző töménységű alkáli- és kalciumhidrokarbonátoldatokat állított elő és fenolftalein mellett 0,1 n sósavval titrálta. Az elhasznált sósavmennyiségekkel egyenértékű szabad szénsav mennyiségek képezték korrekcióit. A korrekciós táblázatokat[3] itt mellőzöm, csupán alkalmazásukat említem meg. A kérdéses víz összetétele szerint a korrekciók használatára három eset lehetséges:

1. A vizsgált víz alkálihidrokarbonátokat nem tartalmaz. Ilyen esetben a titrálással talált, mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzáadjuk a víz változó keménységét és a talált szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét, ha az a 30 mg/l-t meghaladta, hogy ezáltal a titrálás folyamán keletkezett nátriumhidrokarbonát befolyását is figyelembe vegyük.

2. A vizsgált víz változó keménységű sókat nem csak alkálihidrokarbonátokat tartalmaz. Ilyenkor a titrálással nyert szabad szénsavtartalomhoz (mg/l) hozzáadjuk a víz kötött szénsavtartalmának 1/10 részét (mg/l) és a talált szabad szénsavnak is 1/10 részét (mg/l), még 1—30 mg/l szabad szénsavtartalom között is.

3. A víz változó keménységet okozó sókat és alkálihidrokarbonátokat is tartalmaz. Ebben az esetben a talált szabad szénsavhoz (mg/l) hozzáadjuk a víz változó keménységét és szabad szénsavtartalmának 1/10 részét (mg/l), még 1—30 mg/l szabad szénsavtartalom között is Azonkívül növelni kell a korrekciót az alkáli fémekhez kötött szénsav 1/10 részével is, amit a ténylegesen talált lúgosság és a változó keménységnek megfelelő lúgosság különbségéből 2,2-vel való szorzással számíthatunk ki. Nátriumhidroxiddal történő titrálás esetén azonban csak a szabad szénsav 1/20 részével szabad a korrekciót növelni, mivel ilyen esetben csak félannyi kötött szénsav képződik, mint a nátriumkarbonátos meghatározásnál.

Papp Szilárd korrekciós értékei valóban helyesek, azonban csak olyan vizekre vonatkoznak, melyek alkáli- és kalciumhidrokarbonátot tartalmaznak. Ilyen vizek azonban a természetben nem fordulnak elő, mert bennük több-kevesebb magnéziumhidrokarbonát is van oldva, aminek mennyisége nagy hibákat okozhat a szabad szénsav-meghatározásoknál.

A továbbiakban a magnézium okozta hibákról és azok korrigálásáról kívánok beszámolni.

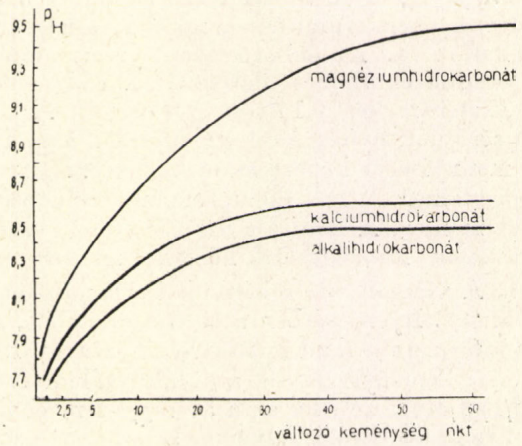
Különböző töménységű magnéziumhidrokarbonátoldatokat készítettem és ezek semleges pontjának p_H-értékeit meghatároztam. A vizsgálat eredményeit grafikonban tüntettem fel, mely a magnéziumhidrokarbonát p_H-értékein kívül a *Papp Szilárd* által megállapított alkáli- és kalciumhidrokarbonát p_H-értékeket is tartalmazza.

[3] *Papp Szilárd:* Magyar Chemiai Folyóirat XLVIII. 1942. 9—12. füzet.

[4] *Strohecker:* Zeitschrift für analitische Chemie *107*, 1926, 321.

A grafikonból látható, hogy a magnéziumhidrokarbonátoldatok p_H-értékei magasabbak, tehát jóval lúgosabbak, mint a nekik megfelelő kötött szénsavtartalmú alkáli- és kalciumhidrokarbonátoldatok.

Ezután különböző töménységű magnéziumhidrokarbonátoldatokat 0,1 n sósavval megtitrál-



tam, s ezáltal meghatároztam a fenolftalein halvány rózsaszínét (p_H = 7,70) előidéző szabad szénsavtartalmat mg/l. Indikátorként 100 ml oldathoz 0,75 ml 2%-os alkoholos fenolftaleint használtam, melyet lúggal a kezdődő halvány rózsaszín megjelenéséig közömbösítettem. A magnéziumhidrokarbonát oldatokat magnéziumkarbonátból állítottam elő szénsavas vízben oldva, majd a fölös szénsavat levegőztetéssel eltávolítva. A levegőztetésnél 100 ml vízhez 5—5 ml fenolftaleinre közömbösített 10%-os Seignette-sóoldatot és 5%-os nátriumcitrátoldatot használtam, miáltal megakadályoztam az oldat megzavarosodását. A vizsgálatok eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

Korrekciós értékeim helyességéről meg is győződtem azáltal, hogy különböző változó keménységű magnéziumhidrokarbonátoldatokban 0,1 n sósav hozzáadásával ismert mennyiségű szabad szénsavat állítottam elő, majd az így előállított szénsavat fenolftalein jelenlétében 0,1 n nátriumkarbonáttal mértem. A kapott szabad szénsav mg/l mennyiségéhez hozzáadtam a megfelelő korrekciót (1. táblázat) és a kapott szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét (30 mg/l szabad szénsav alatt nem), miáltal tekintetbe vettem a titrálásnál keletkezett nátriumhidrokarbonátot. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

Változó keménység Mg $(HCO_3)_2$ német fokokban	100 ml víz titrálásánál elhasznált n/10 HCl ml	Korrekció, 7,70 p_H-t előidéző szabad szénsav mg/l
1	—	—
2	0,04	1,9
3	0,12	5,4
4	0,21	9,5
5	0,30	13,5
6	0,35	15,6
7	0,40	17,8
8	0,45	19,9
9	0,50	22,0
10	0,55	24,3
11	0,63	27,8
12	0,71	31,2
13	0,78	34,7
14	0,86	38,2
15	0,95	41,8
16	0,99	43,6
17	1,02	45,2
18	1,06	46,9
19	1,10	48,5
20	1,13	50,0
25	1,49	65,8
30	1,85	81,4
35	2,24	98,7
40	2,51	110,8
45	2,85	125,8
50	3,06	138,0

2. táblázat

Változó keménység nkf. $Mg(HCO_3)_2$	100 ml vízhez adagolt n/10 HCl ml	Titrálással kapott szabad CO_2 mg/l	Korrekciók	Számított szabad CO_2 mg/l	Korrigált szabad CO_2 mg/l
2,78	0,5	15,9	4,4	21,3	20,3
5,57	0,5	8,1	14,7	21,3	22,8
11,14	2,0	49,1	28,2+4,9	85,2	82,2
22,28	5,0	138,6	57,2+13,9	213,0	209,7
11,14	0,5	0,18 ml HCl	28,2—7,9	21,3	20,3
22,28	2,0	19,8	57,2+2	85,2	81,0
30,63	5,0	119,0	83,4+11,9	213,0	214,3
36,2	0,5	1,8 ml HCl	101,6—79,2	21,3	22,4
36,2	2,0	0,45 ml HCl	101,6—19,8	85,2	81,8
36,2	5,0	99,0	101,6+99,0	213,0	210,5

Ezután olyan oldatokban állítottam elő és vizsgáltam szabad szénsavat, melyekbe előzőleg ismert mennyiségű alkáli-, magnézium- és kalciumhidrokarbonátot adagoltam. A mérések eredményeit a 3. táblázatban foglaltam össze.

A 3. táblázat alapján, vizek szabad szénsavtartalmának meghatározásánál a következőket kell szem előtt tartanunk:

1. Ha egy víz alkáli- és kalciumhidrokarbonátot nem, csak magnéziumhidrokarbonátot tartalmaz, akkor a titrálással talált és mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzáadjuk a víz magnéziumhidrokarbonát tartalmának megfelelő, 1. táblázatból leolvasott korrekciót és a talált szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét, ha az a 30 mg/l-t meghaladta.

2. Ha egy víz magnéziumhidrokarbonát mellett alkálihidrokarbonátot is tartalmaz, úgy a titrálásnál talált és mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzáadjuk az 1. táblázatból leolvasott korrekciót, a megmaradt alkáliákhoz kötött szénsav (mg/l) 1/10 részét és 30 mg/l szabad szénsav felett a talált szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét.

3. Ha egy víz magnéziumhidrokarbonát mellett kalciumhidrokarbonátot is tartalmaz, a titrálással talált, mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzá-

adjuk az 1. táblázatból leolvasott korrekciót, a megmaradt kalcium változó keménységet és 30 mg/l szabad szénsav felett a talált szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét.

4. Ha egy víz magnéziumhidrokarbonátot, kalciumhidrokarbonátot és alkálihidrokarbonátot is tartalmaz, úgy a titrálással talált, mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzáadjuk az 1. táblázatból leolvasott korrekciót, a megmaradt alkáliákhoz kötött szénsav (mg/l) 1/10 részét, a megmaradt kalcium változó keménységet és 30 mg/l szabad szénsav felett a talált szabad szénsav (mg/l) 1/10 részét.

Papp Szilárd és az általam megállapított korrekcióknak használhatósága megkívánja a víz alkáli-, kalcium- és magnéziumhidrokarbonát tartalmának ismeretét. Tehát pontos szabad szénsav meghatározásoknál előzőleg hosszadalmas vizsgálatokat kellene végezni.

McKinney és *Amorosi*[5] ezen a hibán a következőképpen segítettek: A kérdéses vízmintából két próbát vettek és mindkettőt ismert mennyiségű sósavval savanyú p_H-ra állították be, majd az egyiket kifőzés után, a másikat minden további kezelés nélkül lúggal visszatitrálták. A két titrálás különbségéből a szabad szénsav kiszámítható. A meghatározás pontos, de hátránya, hogy csak a helyszínen végezhető.

Van azonban egy lehetőség, melynek felhasználásával, az említett három só ismerete nélkül, nemcsak helyszínen, hanem laboratóriumban is határozhatunk meg szabad szénsavat.

Heide és *Dietl*[6] módszerével meghatározzuk a kérdéses víz szabad szénsavtartalmát és 30 mg/l szénsavtartalom felett korrekcióként hozzáadjuk a talált szabad szénsav (mg/l) 1/20 részét (a titrálás alkalmával keletkezett nátriumhidrokarbonát figyelembe vétele végett).

Ezután végzünk egy vakpróbát, mely jelenteni fogja a meg nem határozható, 7,70 p_H-t előidéző szabad szénsavat. Evégből a kérdéses vizet szénsavmentes levegővel 2—3 órát levegőztetjük és fenolftalein jelenlétében 0,1 n sósavval elszíntelenedésig titráljuk. A kapott érték lesz a korrekció, melyet ezek

3. táblázat

Változó keménység (n. k. f.)		Alkáliákhoz kötött CO_2 mg/l	100 ml vízhez adagolt n/10 HCl ml	Megmaradt		Talált korrigálatlan szabad CO_2 mg/l (hiba %)	Korrekciók	Korrigált szabad CO_2 mg/l (hiba %)		Számított szabad CO_2 mg/l	Elszíntelenedésig fogyott n/10 HCl ml
$Mg(HCO_3)_2$	$Ca(HCO_3)_2$			Ca változó keménység	Alkáliákhoz kötött CO_2 mg/l						
5,57		44	0,5		33,3	4,5—78%	14,6+3,3	22,4	+5,1%	21,3	
5,57		44	2,0		1,4	63,4—26%	14,6+6,3+0,1	84,2	—0,9%	85,2	
5,57		44	3,0			107,6—16%	14,6+10,8	133,0	+4,1%	127,8	
11,14		88	0,5		77,3	∅ 100%	(28,1+7,7)—15	20,8	—2,4%	21,3	0,3
11,14		88	2,0		45,4	45,8—46%	28,1+4,6+4,5	83,0	—2,5%	85,2	
11,14		88	5,0			176,1—17%	28,1+17,6	221,8	+4,1%	213,0	
16,71		132	0,5		121,4	∅ 100%	56,8—35,2	21,6	+1,4%	21,3	0,8
16,71		132	2,0		89,4	30,1—64%	44,7+8,9+3,0	86,7	+1,7%	85,2	
16,71		132	5,0		25,5	156,1—26%	44,7+15,6+25	218,9	+2,7%	213,0	
5,2	5		0,5	3,6		4,3—79%	13,9+3,6	21,8	+2,3%	21,3	
5,2	5		2,0			62,7—26%	13,9+6,3	82,9	—2,7%	85,2	
5,2	5		5,0			189,3—11%	13,9+18,9	221,1	+3,8%	213,0	
11,05	10		0,5	8,6		∅ 100%	(28+8,6)—15	21,6	+1,4%	21,3	0,35
11,05	10		2,0	4,4		47,7—13%	28+4,4+4,8	84,9	—0,3%	85,2	
11,05	10		5,0	8,6		172,3—19%	28+17,2	217,5	+2,1%	213,0	
15,1	15,3		0,5	13,9		∅ 100%	(42+13,9)—33	22,9	+7,5%	21,3	0,75
15,1	15,3		2,0	9,7		35,2—58%	42+3,5+9,7	80,4	—5,6%	85,2	
15,1	15,3		5,0	1,3		164,0—23%	42+1,3+16,4	223,7	+5,0%	213,0	
5,4	9,8	44	0,5	9,8	33,3	∅ 100%	27,4—4,4	23,0	+7,1%	21,3	0,1
5,4	9,8	44	2,0	9,8	1,4	53,5—37%	29,5	83,0	—2,5%	85,2	
5,4	9,8	44	5,0	5,8		176,0—17%	14,3+17,6+5,8	213,7	+0,3%	213,0	
3,6	14,0	66	0,5	14,0	55,3	∅ 100%	27,3—3,5	23,8	+11%	21,3	0,08
3,6	14,0	66	2,0	14,0	23,4	57,4—32%	29,8	87,2	+2,3%	85,2	
3,6	14,0	66	5,0	11,4		184,0—13%	37,6	221,6	+4,0%	213,0	
7,2	20,0	110	0,5	20,0	99,3	∅ 100%	48,1—26,4	21,7	+1,8%	21,3	0,6
7,2	20,0	110	2,0	20,0	67,4	40,0—53%	48,9	88,9	+4,3%	85,2	
7,2	20,0	110	5,0	20,0	3,0	165,0—22%	55,0	220,0	+3,2%	213,0	

[5] *McKinney* and *Amorosi*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *16*, 315—16 1944.

[6] *Heide, Dietl*: Handbuch der Lebensmittelchemie VIII, 1941,146.

4. táblázat

Változó keménység		Alkáliákhoz kötött CO_2 mg/l	Számított szabad CO_2 mg/l	Talált szabad szénsav (korrigált) mg/l			
Mg	Ca			*Papp Szilárd* korrekciós módszerével		Vakpróbás módszerrel	
	10		88	84	hiba: —4,5%	86	hiba: —2,2%
	20	88	176	171	» —2,8%	179	» +1,8%
10			88	55	» —37%	81	» —7%
20			176	139	» —21%	181	» +2,7%
10	10		88	70	» —20%	83	» —5%
20	20		176	146	» —17%	179	» +1,7%
10	10	44	88	61	» —30%	88	» Ø %
	50		1760	1740	» —1,1%	1781	» +1,2%
	50	1320	2200	2118	» —3,7%	2292	» +3%
50			880	771	» —10%	911	» +3%
84			1760	1648	» —6%	1792	» +2%
50		440	1320	1207	» —8%	1345	» +1,5%
84		1320	2200	2145	» —2,5%	2261	» +2,7%
55	45	1320	1760	1671	» —5,5%	1810	» +2,8%
55	45	1760	2640	2562	» —2,8%	2700	» +2,5%

után úgy használunk, mint ahogy azt már a magnéziumhidrokarbonát-oldatok esetében megjelöltem.

A meghatározásoknál 100 ml vízhez 5—5 ml fenolftaleinre közömbösített 10%-os Signette-sóoldatot és 5%-os nátriumcitrátoldatot használtam. Ezenkívül minden 100 ml vízhez 0,75 ml közömbös alkoholos fenoftaleint adtam. Különféle vizeket állítottam elő mesterségesen, ismert mennyiségű szabad szénsavtartalommal. Ezek mérése alapján megállapítottam, hogy a vakpróbás módszer teljesen kielégítő pontosságú, s *Papp Szilárd* korrekciós módszerével szemben óriási előnye, hogy használata nem kívánja meg a víz analízisét, továbbá korrigálja mindazt a hibát, amely a szabad szénsav meghatározásánál eddig előadódott.

Az összehasonlító vizsgálatok eredményeit a 4. táblázatban foglaltam össze, melyből kitűnik, hogy a víz magnéziumhidrokarbonát-tartalma mily nagy mértékben növelheti a 7,70 p_H-t előidéző szabad szénsavat. A táblázatból látható, hogy *Papp Szilárd* korrekciós módszerének pontossága a szabad szénsav növekedtével nő és egy bizonyos értéknél eléri a vakpróbás módszer pontosságát. Ez érthető is, mert hiszen a szabad szénsav növekedtével a korrekciók alig nőnek, értékük csupán a vízben oldott kalcium-, magnézium- és alkálihidrokarbonátok mennyiségétől függ. A vakpróbás módszer használata tehát különösen kisebb szabad szénsavtartalmú vizeknél ajánlatos.

A következő szemléletes példával világítom meg azokat a hibalehetőségeket, melyek szabad szénsav meghatározásoknál, helyes korrekció használata nélkül, előadódnak. Megvizsgáltam a debreceni vízvezetéki víz szabad szénsavtartalmát (10 C°) és korrekció nélkül 7,5 mg/l-nek találtam. *Papp Szilárd* korrekciós táblázata ezt az értéket 26,3-ra, míg a vakpróbás módszer 38,4 mg/l-re emelte.

Die Bestimmung freien Kohlensäure im natürlichen Wässern mit sonderbaren Rücksicht auf den Gehalt an Magnesium. *J. Almássy*

Die bei der freien Kohlensäurebestimmung aufträtende Fähler, die der Gehalt an Hydrocarbonat des Wässers veruhrsacht, streben mehrere Verfasser mit Korrektionstabellen ausschliessen. Die Korrektion beziehen sich nur auf die Alkali-, Calciumhydrocarbonatlösungen und schenken nicht Aufmerksamkeit dem Magnesiumhydrocarbonatgehalt. Ich habe in meinem Korrektionstabelle auf die Magnesiumhydrocarbonat veruhrsachte Fähler hingezeigt. Ich zeigte auch darauf hin, dass zum Verwenden der Korrektionstabellen, die Kentniss des Alkali-, Calcium- und Magnesium-hydrocarbonat gehaltes des Wassers nützlich ist.

Mein Ziel war: ein solches Verfahren aus zuarbeiten, das, ohne die Kentniss dieser drei Salzen auf die Bestimmung freien Kohlensäure ein Mittel findet. Dieses Verfahren basiert darauf, dass man der Bestimmung des freien Kohlensäuergehaltes des Wassers, mit der bekannte Methode eine Blindprobe durchführt. Wir leiten Luft durch 100 cm^3 Wasser, womit wir verjagen diesen CO_2 Menge, der wegen der alkalische p_H der Hydrocarbonaten neben Phenolphtalein Indikator nicht titrierbar ist. Nachdem wird das Wasser neben Phenolphtalein Indikator bis Entfärbung titriert. Die verbrauchten cm^3 der Säure über CO_2 umgerechnet, deuten die mit Lauge nicht messbare freie Kohlensäure.

Debreceni Tudományegyetem Orvosi Vegytani és Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. XII. 5.

A kénhidrogén mikrotitrimetriás meghatározása

ALMÁSSY GYULA ÉS NAGY ZOLTÁN

A jodometriás kénhidrogén-meghatározó módszer,[1] mely a kénhidrogén jódos oxidációján és a fölös jód visszamérésén alapul, alsó határkoncentrációként csak mintegy 4 mg/l kénhidrogén mérésére használható. Ha azonban ezt a jodometriás eljárást módosítjuk, komoly lehetőség kínálkozik igen kis mennyiségű kénhidrogén meghatározására. A módosítás abban nyilvánul meg, hogy nem a fölös jódot, hanem a reakcióban keletkezett jódhidrogént mérjük *Fellenberg*[2] szerint.

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$$

Mérése előtt brómos vízzel jodáttá oxidáljuk:

$$HJ + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = HJO_3 + 6\,HBr$$

majd a keletkezett jódsavból káliumjodiddal szabaddá tett jódot

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

nátriumtioszulfáttal titráljuk. Az egyenletek szerint egy mol H_2S-t 12 egyenérték jóddal mérünk, miáltal a jodometriás módszer pontossága hatszorosára nő.

A reakcióhoz fölös jódra van szükség, melyet a reakció végén valamilyen úton el kell távolítani. Főzést nem alkalmazhatunk, mert a jód vizes oldatban disszociál és a disszociáció a hőmérséklet emelésével nő.[3]

$$J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-$$

$$J_2 + J^- \rightleftarrows J_3^-$$

Ezáltal a mérési eredményeink is a valódinál magasabb értékeket mutatnának, mert hiszen a reakcióban keletkezett jodidot mérjük, melynek mennyisége a jód disszociációja folytán megnő. Főzés helyett kivonást kell alkalmaznunk, éppen ezért a vizes oldatot széntetrakloriddal többször kirázzuk.

A meghatározáshoz szükséges reagensek:

1. 1%-os alkoholos jódoldat. (50 ml abszolút alkoholban 0,5 g jodum resublimatum-ot oldunk).
2. Telített brómos víz.
3. 10%-os sósav.
4. n/100 $Na_2S_2O_3$.
5. 1%-os keményítőoldat.
6. Szilárd KJ.

A meghatározás menete:

100 ml-s rázótölcsérbe bemérünk 10 ml desztillált vizet, 0,5 ml 10%-os sósavat és 5 csepp 1%-os jódoldatot. Jól összerázzuk, hozzámérjük a szulfidot tartalmazó oldatot (maximum 5 ml,) majd ismét alaposan összerázzuk. Ezután a fölös jódot széntetrakloriddal négyszer kivonjuk. Az utolsó kivonás után a széntetraklorid színtelen legyen. A rázótölcsér tartalmát 100 ml-s Erlenmeyer lombikba öntjük és néhány ml desztillált vízzel kétszer utánamossuk. Adunk hozzá 3—4 csepp telített brómos vizet, majd a brómfelesleget azbesztlapon forrbot jelenlétében elfőzzük (5 perc). Az oldat lehűtése után néhány kristály káliumjodidot, egy-két csepp keményítőoldatot adunk hozzá és n/100 nátriumtioszulfáttal 0,01 beosztású bürettából megtitráljuk. Az elhasznált ml-ket 26,7-l szorozva, gammákban kapjuk a szulfidtartalmat.

A meghatározás előtt vakpróbát végzünk és lényeges, hogy a vakpróba negatív legyen. Itt hibaforrásként szolgálhat a rosszul elkészített jódoldat. Lényeges, hogy a jódot abszolút alkoholban oldjuk, mert vizes oldatban a jód rövid idő alatt disszociál. Célszerű a jódoldatot naponta frissen készíteni.

A meghatározásban hibát okozhat a túl hosszú ideig tartó széntetrakloridos kivonás, mert a sokáig tartó rázogatás alatt a levegő oxigénje a keletkezett jodidot jóddá oxidálhatja, miáltal alacsonyabb eredményeket kapnánk.

Meghatározásokat végeztünk kénhidrogénes vizekkel, valamint nátriumszulfidoldatokkal is. A szulfidoldatok szulfidtartalmát az ismert jodometriás módszerrel ellenőriztük, majd a módosított eljárással is meghatároztuk. A kétfajta mérési eredményeket táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Jodometriás módszerrel talált szulfid %	Módosított jodometriás módszerrel talált szulfid %	Hiba %
0,01	0,0105	+ 5
0,015	0,0149	— 0,6
0,005	0,0049	— 2

A táblázatból látható, hogy a két módszer a hibahatáron belül megegyező eredményeket ad. Az így ellenőrzött oldatokat higítottuk és bennük a szulfidtartalmat a módosított jodometriás eljárással meghatároztuk. A vizsgálatok eredményeit a következő táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Bemért szulfid γ	Talált szulfid γ	Hiba %
110	105,8	— 3,8
95	94	— 1
84	86,2	+ 2,6
60	58	— 3,3
28	30	+ 7,1
12	11,4	— 5
5,7	5,6	— 1,7
2,8	3,1	+ 10,7
1,2	1,3	+ 8,3

[1] *Treadwell:* Anal. Chem., 1940, 589.

[2] *Straub János:* Erdélyi gyógyvizek (ásványvizek) kémiai összetétele, 1950, 86.

[3] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil 8, 1931: Jód, 121, 174, (1931).

A táblázatból látható, hogy a módosított jodometriás eljárással valóban igen kis szulfidmennyiségek is pontosan meghatározhatók. A módszer előnye, hogy gyors; egy meghatározás 15—20 percig tart.

Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes. *J. Almássy und Z. Nagy.*

Die bekannte jodometrische Schwefelwasserstoffbestimmung, die auf die Oxidation des Schwefelwasserstoffes mittels Jod und auf die Zurückmessung des überflüssigen Jods beruht, verbessert, γ Sulfid Menge ist bestimmbar. Die Modifizierung ist das, dass der Schwefelwasserstoff, nach dem Extrahierung des überflüssigen Jods mit CCl_4, nach *Fellenberg* zur Jodat oxidiert wird. Den Jod, der aus dem Jodat mit KJ befreit ist, messen wir mit n/100 $Na_2S_2O_3$.

Die Bestimmung ist nicht nur für H_2S, sondern auch für andere Sulfidstoffe brauchbar. Mit dieser Method kann man noch 1 γ Sulfid/5 ml messen.

Debreceni Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai és Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1950. XII. 13.

Vízmentes oldószerek alkalmazása az analitikai kémiában

N. A. IZMAJLOV

A vízmentes közegek alkalmazása az analitikai kémiában napról-napra tágabb teret nyer. Ugyanakkor azonban a nemvizes oldószerek-adta új lehetőségek távolról sincsenek kimerítve. A nemvizes oldószerekben lényegesen különbözők mind az erős, mind a gyenge elektrolitok tulajdonságai. Még *Kabljukov* 1891-ben[1] hívta fel a figyelmet a nemvizes oldatok anomális tulajdonságainak egész sorára.

1916-ban *Szachanov*[2, 3] az elektromos vezetőképességben mutatkozó anomáliákat komplexképződéssel magyarázta. A későbbiek során az elektrolitok nemvizes oldatainak tulajdonságait *Plotnyikov*[4], *Walden*[5], *Szemencsenko*[6], *Brodszkij*[7] és mások tanulmányozták részletesen. *Szachánov* elméletét továbbfejlesztve, *Fous* és *Kraus*[8] rámutattak arra, hogy az erős elektrolitok nemvizes oldatainak rendellenességei kettős és hármas ionok képződésével magyarázhatók, kis dielektromos állandójú közegekben. A nemvizes oldószerek hatása változatosabb és individuálisabb, mint ahogy ez az asszociációs elméletből következnék. Egyazon dielektromos állandójú oldószerek, melyeknek azonban kémiai szerkezete különböző, különbözőképpen hatnak a sók tulajdonságaira. A hidroxil-csoportot tartalmazó oldószerekben a sók elektrolit-tulajdonságai nivellálódnak.

A hidroxil-csoportot nem tartalmazó oldószerekben (ketonok, nitrilek, nitrovegyületek, halogénszármazékok) az egyenlő erős (egyenlő mértékben disszociáló) sók éles különbséget mutatnak disszociáló képességükben — az előbbi, nivelláló oldószerekben tanusított viselkedésükhöz képest; egyesek tökéletesen disszociálnak, mások alig, vagy egyáltalában nem.

Ezek az oldószerek tehát különbözőképpen változtatják meg az erős elektrolitok disszociációs állandóját.

Az oldószerek hatásának előbbi sajátságait az analitikai feladatok egész sorának megoldására lehet felhasználni: sókeverékek konduktometriás analízisénél, csapadékos analízisnél, a polarográfiában és az analitikai kémia sok más területén.

Még specifikusabb a nemvizes oldószerek hatása a gyenge elektrolitok tulajdonságaira, minthogy ebben az esetben az elektrolit-oldatok létrejötte a gyenge elektrolit és az oldószer kölcsönhatásával áll összefüggésben. Itt teljesen meglepő jelenségekkel találkozhatunk. Például tipikus nemelektrolitok (alkoholok, ketonok stb.) jól vezető oldatokat adnak olyan oldószerekben, mint a folyékony halogénezett szénhidrogének. A fordítottja is lehetséges: olyan erős savak, mint a triklórecetsav és mások, rosszul disszociálnak ecetsavban stb. Sok anyag az oldószertől függően élesen változtatja tulajdonságait. Így a karbamid, mely vízben semleges, folyékony ammóniában savtermészetű, ecetsavban pedig bázikus.

A nemvizes oldószerekben lényegesen változik a savak és bázisok erőssége, változik a savak és bázisok egymáshoz viszonyított erőssége, változik a savak és bázisok erősségének az oldószer ionszorzatához való viszonya. Mindez sajátságok eredménnyel használhatók fel és eredménnyel használtatnak is fel az analitikai kémia egyes területei határainak kibővítésére. Az 1936-os évtől

[1] *Kabljukov*, ZSRF—ChO *23*, 391, 1891;

[2] *A. N. Szachanov*, Nemvizes oldatok elektrokémiája, Moszkva 1913;

[3] *A N. Szachanov*, Kutatások az elektrokémia területén, Odessa 1916;

[4] *V. A. Plotnyikov*, Elektrokémiai kutatások nemvizes oldatokban, Kiev 1903;

[5] *Walden*, A jubiláris Mendelejev-Kongresszus munkái, A. N. CCCP, I. köt., 513, 1936;

[6] *V. K. Szemjencsenko*, Az oldatok fizikai elmélete, Goszizdat, 1941;

[7] *A. I. Brodszkij*, Az elektrokémia és termodinamika újabb eredményei, Techvidav URSR, Dyepropetrovszk, 1931;

[8] *Ch. A. Kraus*, J. of the Franklin Inst. *225*, 687, 1938;

kezdődően sok munkát szenteltünk a nemvizes oldószerek analitikai felhasználására.[9–16]

Brönsted[17] feltevése szerint a savak disszociációja a protonnak a HA savtól az oldószer M molekulájához való átmenete eredményeképpen jön létre, az alábbi szkéma szerint.

$$HA + M \rightarrow MH^+ + A^-$$

E kettős protolitikus egyensúly állandója jellemzi a sav erősségét, $K_{AM} = \frac{C_{MH^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} \cdot C_M}$ és két kapcsolt folyamat:

$$HA \rightarrow A^- + \oplus \text{ és } M + \oplus \rightarrow MH^-$$

egyensúlyi állandójától függ, melyek az előbbi komponensek saját savasságát (proton-megkötő képességét) jellemzik. Bevezetve az elektrosztatikus aktivitási koefficienseket *Born* szerint, *Brönsted* az oldószernek a sav erősségére gyakorolt hatását kifejező következő egyenlethez jut:

$$\ln K_{AM} = \ln K_a - \ln K + \frac{e^2}{2DkT}\left[\frac{2Z_{HA} - 1}{r_{A^-}} - \frac{2Z_{MH^+} - 1}{r_M}\right]$$

ahol K_{AM} = a kettős protolitikus folyamat egyensúlyi állandója, K_a és K_{aM} = a két saját savassági állandó, Z_{HA} és Z_{MH^+} = a sav és a proton-oldószermolekula komplexum töltése, D = dielektromos állandó, r_{A^-} és r_M = ionrádiuszok és T jelentése a szokásos. Az oldószer hatása a savak egytöltésű típusára tehát meg van határozva az oldószer lúgossági (savassági) állandója és dielektromos állandója által.

Az egyenletből következik, hogy

1. Különböző töltés-típusú savakra az oldószer hatása különböző, egy-típusúakra pedig azonos.

2. Lineáris összefüggés áll fenn $pK = -\lg K_{AM}$ mennyiségek között (hajlásszög = 45°) két oldószerben. Különböző töltéstípusú savak különböző egyeneseken helyezkednek el.

3. Egymáshoz közelálló dielektromos állandójú oldószerek sorozatában (organikus oldószerek vizes oldatai) a kation-savak nem változtatják erősségüket, ellentétben a semleges savakkal.

4. Két, azonos töltéstípusú sav disszociációs állandójának viszonya, $\lg K_r$ ($K_r = K_{Ax}/K_{A_0}$) lineárisan függ egy, a dielektromos állandóval fordítottan arányos mennyiségtől.

Jelenleg már meglehetősen részletes adatok állnak rendelkezésre a savak erősségéről nemvizes oldószerekben és ezek vízzel való elegyében. Részletesen tanulmányozták a savak disszociációs állandóit: 1. amfotér oldószerekben (metanol, etanol, butanol, m-krezol stb.), melyek a vízhez hasonlóan donor és akceptor tulajdonságúak a protonnal szemben; 2. amfotér oldószerek vizes elegyeiben (alkoholok és dioxán vizes oldatai); 3. savanyú oldószerekben (ecetsav, hangyasav stb.), melyek túlnyomóan protogén tulajdonságúak; 4. bázikus oldószerekben (ammóniák, hidrazin, piridin stb.) melyek túlnyomóan protofil tulajdonságúak.

Az előbbieken kívül tanulmányozás tárgyát képezték a savak tulajdonságai olyan oldószerekben, mint a nitrometán, acetonitril, formamid, aceton és aceton vizes oldatai. Ezek az oldószerek nem viselkednek proton-donorként, ugyanakkor nem mutatnak észrevehető bázikus sajátságokat sem. Különleges tulajdonságuk, munkáink tanulsága szerint abban áll, hogy különböző hatást gyakorolnak a különböző gyököket tartalmazó savak erősségére (ú. n. differenciáló hatás). Végül tanulmányozták a viszonylagos disszociációs állandókat aprotonos oldószerekben (benzol, klórbenzol stb.). A savak erősségének igen részletes tárgyalása megtalálható *Izmajlov* disszertációjában és *Satejnstein* monográfiájában.[18]

Ezek a kutatások bebizonyították, hogy a legegyszerűbb esetekben, vagyis azonos töltés-típusú és azonos természetű savak és azonos felépítésű oldószerek esetén *Brönsted* elméletéből előbb levont következtetések megfelelnek a valóságnak. Ilyen a helyzet karbonsavak alkoholos, vagy alkohol-, illetve dioxán + vizes oldatai esetén. Az előbbi következtetések azonban használhatatlannak bizonyulnak különböző oldószerek különböző szerkezetű és természetű savakra való hatása esetén.

Kutatásaink tanulságai szerint[10, 11] *Brönsted* elméletével ellentétben, számos nemvizes oldószerben és egymással alkotott elegyeikben éles különbség mutatkozik az ásványi és a szerves savak viszonylagos erőssége között, vagyis azonos töltéstípusú savak között.

A 2. táblázatból, mely az idevágó adatokat tartalmazza, következik, hogy az előbb említett savak viszonylagos erőssége tízszeresen, sőt százszorosan változik. A legerősebb differenciáló hatást a ketonok mutatják. A disszociációs állandóknak ketonokban és ketonok vizes oldataiban való tanulmányozása[19] megmutatta, hogy itt *Brönsted* elméletének egyetlen következtetése sem állja meg a helyét: pK_r lineáris függése 1/D-től csak azonos töltés-típusú és azonos jellegű gyököt tartalmazó savak esetében igaz; minden más esetben az összefüggés nem lineáris. Tehát a $pK_{acet.} - f(pK_{víz})$ összefüggés grafikus ábrázolásánál az azonos töltés-típusú savak nem egy, hanem egynéhány egyenesen fekszenek. A karbonsavak egy egyenest képeznek, a fenolok másikat, a szulfosavak harmadikat. Ugyanilyen az aceton hatása a kationsavakra is.

Hasonló hatást gyakorolnak más differenciáló oldószerek is: formamid, acetonitril, nitrometán, diklóretán stb. Az irodalmi adatok általunk tör-

[9] *N. A. Izmailov* és *A. Svarcmann*, Ukr. Chim. Zsurn. 7, 375, 1937;
[10] *N. A. Izmailov* és *M. A. Belygova*, ZsOCh *9*, 453, 1931;
[11] *N. A. Izmailov*, *M. B. Susztova* és *N. Vodorez*, ZsOCh *9*, 598, 1931;
[12] *N. A. Izmailov* és *Tartülo*, Farmacija *9*, 1, 1939;
[13] *I. Ja. Saferstejn*, *Ju. Sz. Chavkin* és *N. A. Izmailov*, Az ukrán Kis. Farmaceut. Int. munkái, *1*, 122, 1938;
[14] *N. A. Izmailov*, *M. A. Belygova*, Fiz. Kém. munkák gyűjteménye, A. N. CCCP, 311, 1947;
[15] *N. A. Izmailov*, Az össz-szövetségi Mendelejev Társaság bulletin-je, *9*, 2, 1939;
[16] *N. A. Izmailov* és *V. D. Bezuglüj*, Gyógyszeripar CCCP, 2, 1949;
[17] *I. N. Brönsted*, Z. Phys. Chem., Abt. A. *169*, 52, 1934;
[18] *A. I. Sattenstejn*, Sav-bázis elméletek, Goszchimizdat, 1949;
[19] *N. A. Izmailov* és *I. F. Zabara*, Fiz. Kém. munkák gyűjteménye, A. N. CCCP, 1947, 301. old.

tént összeállítása megmutatta, hogy ilyen differenciáló hatással nemcsak a sók erejét differenciáló oldószerek bírnak, hanem a nivelláló hatásúak is. Így határozott differenciáló hatást mutatnak olyan oldószerek, mint a metanol és etanol. Ezek esetén is külön egyenesen fekszenek a karbonsavak és a fenolok.

Kísérleti adataink és az általunk összeállított, a savak erősségét nemvizes oldószerekben leíró egyéb adatok alapján a következő általános megállapításokra juthatunk.

1. A nemvizes oldószerek többségében a karbonsavak disszociációs állandói kisebbek, mint a vízben. Ez még a víznél nagyobb dielektromos állandójú oldószerekre is vonatkozik. Csak a nagy dielektromos-állandójú, bázikus oldószerben nő a savak erőssége. Különösen nagy mértékben erősödnek bázikus oldószerekben az igen gyenge savak. Példának hozzuk fel a benzoésav disszociációs állandóját néhány oldószerben (1. táblázat).

2. A gyenge bázisok disszociációs állandója jelentősen nő nagy dielektromos állandójú savas oldószerekben.

3. Az oldószerek a savak erősségére gyakorolt befolyásuk alapján az 1. táblázatban feltüntetett sorrendbe állíthatók. Ebben a táblázatban megtalálható a karbonsavak erősség-változásának középértéke is, vizes közegből a nemvizes oldószerbe való átmenetre vonatkoztatva. Az 1. táblázatból következik, hogy a savi tulajdonságokat legnagyobb mértékben az aceton és az ecetsav csökkenti; ez oldószerekben a savak erőssége 10-, sőt 100.000-szeresen csökken.

4. Azonos természetű gyököt tartalmazó savak (pl karbonsavak) erejének megváltozása körülbelül azonos. A középértéktől való legnagyobb eltérés az o-oxikarbonsavaknál lép fel.

5. Különböző természetű csoportokat tartalmazó savak disszociációs állandójának megváltozása nagyságrendileg különböző és az egyes csoportokra nézve párhuzamos.

6. Az ásványi savak erősségének megváltozása viszonylag kicsi és individuális. Példának a sósav pK-ját hozzuk fel, különböző oldószerekben (1. táblázat).

1. táblázat

Különböző oldószerek hatása a savak erősségére

Oldószerek	Dielektromos állandó	A közeg ionszorzata (pK)	p^{K}_{A} (benzoésav)	$\lg K_i/K_A$	A sósav pK-ja	△ pK=pK oldószer—pK víz (karbonsavakra számított középérték)
Ammónia .	21,0	33,7	3,82	29,88	2,90	— 0,38
Víz	78,5	14,0	4,02	9,80	0,80	0,00
Formamid	90,0	16,7	6,23	10,47	—	1,54
Dioxán 78%	15,0	18,3	8,60	9,70	—	4,13
Acetonitril	36,7	—	8,50	—	—	4,45
Aceton 50%	24,0	20,3	9,80	10,50	2,47	4,99
Metanol...	31,5	16,8	9,40	7,47	1,05	5,01
Etanol ...	24,0	19,3	10,13	9,13	1,95	5,67
m-Krezol .	13,0	14,5	10,29	4,16	—	5,76
Butanol...	17,0	—	10,24	—	—	5,86
Aceton ...	19,1	—	11,95	—	4,00	7,75
Ecetsav ..	6,1	12,1	—	—	9,10	10,76

7. Az oldószereket változtatva nemcsak a savak erőssége változik, hanem egymáshoz viszonyított erősségük is. Ezt a hatást differenciáló hatásnak nevezzük. A 3. táblázatból következik, hogy vizes oldatban egyenlő erősségű savak ecetsavban ezerszeresen is különbözhetnek egymástól.

8. A differenciáló hatásnak négy típusát különböztetjük meg:

Első (alap-) típus a különböző természetű savak egymáshoz viszonyított erősségének megváltozása (különböző csoportokat tartalmazó, proton-átadó savak). Ilyen hatást mutatnak fel az *összes* oldószerek, különösen pedig a sók erősségét differenciáló oldószerek. Példának a 2,4-dinitrofenol-benzoésav viszonylagos erősségének és a sósav-triklórecetsav viszonylagos erősségének megváltozását említjük meg, melyek vízben közel egyforma erejűek (2. táblázat).

A 2. táblázatból következik, hogy a 2,4-dinitrofenol-benzoésav erősségének viszonya ezerszeresen változik. Még erősebben, milliószorosan változik az ásványi savak-karbonsavak viszonylagos erőssége. A táblázatban felsoroljuk összehasonlítás céljából néhány só disszociációs állandóját.

Második típus az erős savak viszonylagos erejének változása savas oldószerek hatására. A nivelláló (amfolit)- és bázikus oldószerektől eltérőleg a savas oldószerek sok erős sav disszociációját meggátolják és ezáltal egyben felszínre hozzák individuális tulajdonságaikat.

Az előbbiek igazolására mellékeljük ecetsavas oldatokra vonatkozó vizsgálataink adatait (3. táblázat). Differenciálván a savak erősségét, az előbb említett oldószerek egyben a bázisok erősségét is nivellálják, növelik a bázikus tulajdonságot mutató anyagok és az erős bázisok számát.

Harmadik típus a savak viszonylagos erősségének változása kis dielektromos állandójú, bázikus oldószerekben. Szabályként említhetjük meg, hogy a bázikus oldószerek még a gyenge savak teljes disszociációját is lehetővé teszik, tehát egyidejűleg növelik és nivellálják azok erősségét. A kis dielektromos állandójú oldószerekben azonban a keletkezett ionok asszociálnak. Az asszociáció mértékét anionjaik mérete szabja meg, ami viszonylagos erősségük megváltoztatásához vezet (3. táblázat, piridin).

Negyedik típus a savak viszonylagos erősségének olyan megváltozása, mely az oldószer molekuláinak a savmolekula bizonyos szubsztituenseire való sajátos hatásaként jön létre. Ilyen kölcsönhatásba lép a hidrazin és az ammónia a nitro-

3. táblázat

Sav	pK piridinben	pK ecetsavban
Fluorhidrogén	8,53	—
Sósav	5,4	8,85
Brómhidrogén	4,	6,4
Jódhidrogén	2,53	—
Perklórsav	3,23	5,8
Triklórecetsav	—	11,64
Salétromsav	4,3	9,38
Kénsav	—	8,2

csoportot tartalmazó fenolokkal és karbonsavakkal; ez a kölcsönhatás növeli a savak erejét. Ilyen hatással van a formaldehid az aminosavak erejére, minthogy reagál azok amino-csoportjaival; csökkenti bázikus sajátságaikat és fokozza savas sajátságaikat.

Brönsted elmélete alapján nem lehet megmagyarázni az oldószerek differenciáló hatását a különböző természetű savakra (első alaptípus). *Brönsted* elméletének használhatatlansága közvetlenül az általa alapul vett

$$HA + M \rightarrow MH^+ + A^-$$

egyenletből következik.

Mendelejev-vel[20] kezdődően, sok kutató bebizonyította, hogy az oldószer molekulái kölcsönhatásba lépnek a savakkal, addiciós vegyületeket alkotva.[21-26] Ezek az addiciós vegyületek pedig különböznek egymástól az oldószer különböző szerkezete és tulajdonságai, valamint a savak különböző természetű gyökei miatt. Optikai vizsgálatok arra mutatnak, hogy e vegyületek keletkezése hidrogénkötéssel magyarázható.[27, 28]

A különböző természetű savakra gyakorolt differenciáló hatás avval magyarázható, hogy a keletkező addiciós vegyületek disszociáló képessége nemcsak a sav saját savasságától és az oldószer saját bázikusságától függ, hanem az addiciós termék szerkezetétől és polaritásától is. Különösen élesen változik a savak viszonylagos erőssége, ha olyan oldószerekből, melyek proton-donorként és-akceptorként viselkednek (víz, alkoholok), olyan oldószerekbe megyünk át, melyek csak proton-akceptorként viselkednek (ketonok, nitrovegyületek, nitrofenolok), minthogy eközben megváltozik az addiciós termékek szerkezete. A hidroxiltartalmú oldószerekben a keletkező két hidrogén-kötés folytán (COOH-csoport) a karbonsavak viszonylagos erőssége a fenolokhoz képest nő. Lényegében az előbbiekből tevődik össze az oldószereknek a savak erősségére gyakorolt hatása.

2. táblázat

Különböző oldószerek differenciáló hatása savak és sók erősségére

Dielektromos állandó	Oldószerek*								
	Víz	Formaldehid	Acetonitril	Metanol	Etanol	Aceton 90%-os	Aceton	Metiletilketon	Diklór-etán + + 25% etanol.
	81,0	90,0	36,7	31,5	24,0	24	19,1	18	19,0
pK-benzoesav	4,2	6,23	8,5	9,4	10,13	9,8	11,95	—	8,22
pK-2, 6-dinitrofenol	4,18	4,55	6,6	7,85	8,21	6,45	8,70	—	5,02
ΔpK	0,18	1,68	1,9	1,55	1,92	3,35	3,19	—	3,2
K-benzoésav / K-2, 6 dinitrofenol	1,15	50,0	80,0	35,0	83,0	2200,0	1500,0	—	1600,0
K-sósav / K—$CH_2ClCOOH$	631,0	—	—	500.000,0	150.000,0	—	900.000,0	10 000.000,0	—
K-sósav / K—CCl_3COOH	3,3	—	—	—	—	—	6000,0	50.000,0	15000,0
$^{\alpha}R_4NPi$	0,99	—	—	0,95	0,89	—	0,88	0,85	0,47*
$^{\alpha}R_2NH_2Pi$	0,97	—	—	—	—	—	0,76	0,52	0,005*
$^{\alpha}R_2NH_2Cl$	0,97	—	—	0,92	0,88	—	0,10	0,5	0,00*

Krioszkópiai méréseink bebizonyították, hogy a karbonsavak és fenolok (HA) differenciáló oldószerekkel — aceton, acetonitril — HAM vegyületeket alkotnak. Méréseink továbbá azt bizonyítják, hogy a karbonsavak metanollal HAM és HAM_2 vegyületeket, a fenolok pedig HAM típusú vegyületeket alkotnak. Addiciós vegyületek keletkezését állapítottuk meg más hidroxil-tartalmú oldószerek, köztük a víz esetén is. Az addiciós vegyületek keletkezése elsősorban azt jelenti, hogy a savak disszociációja nem *Brönsted* előző egyenlete, hanem az

$$HA + M \rightarrow HAM \rightarrow HM^+ + A^-$$

szkéma szerint megy végbe, vagyis nem maguk a savak, hanem addiciós vegyületeik disszociálnak.

A különböző oldószereknek a gyenge elektrolitokra gyakorolt hatása lehetővé teszi a savak és bázisok erősségének megváltoztatását, a savak és bázisok viszonylagos erősségének megváltoztatását és a savak (bázisok), valamint a közeg ionszorzata közötti viszony megváltoztatását, — ennélfogva új utakat nyit meg az analitikai kémiában.

Véleményünk szerint a nemvizes oldatok eddigi gyér alkalmazása avval magyarázható, hogy az uralkodó Brönsted-elmélet elfedi az oldószerek hatásának a valóságban meglevő individualitását és nem mutat rá a savak viszonylagos erősségének megváltoztathatóságára.

[20] *D. I. Mendelejev*, Vizes oldatok fajsúlyának vizsgálata, Goszchimizdat, 4. köt., 113, 1934;
[21] *A. A. Glagolyeva*, ZSOCH *6*, 685, 1769, 1935; *9*, 765, 898, 1940; *15*, 1, 1945; *16*, 1, 1946;
[22] *Uszanovics* és *Szumarokova*, Acta Phys. Chim. URSS. *21*, 836, 1941;
[23] *M. Rabinovics*, Ukr. Chim. Zs. *3*, 430, 1928;
[24] *I. Sz. Galyinker*, Ukr. Chim. Zs. *12*, 212, 1937;
[25] *D. Kendal*, J. Am. Chem. Soc. *36*, 222, 1922, 2496 1914; 37, 149, 1915; *45*, 1462, 1916;
[26] *V. V. Udovenko*, ZsOCh, *9*, 1162, 1512, 1564, 1731, 1769, 1938; *16*, 336, 1942;
[27] *M. I. Batujev*, DAN *40*, 365, 1945; *47*, 100, 1945; 53, 321, 519, 1941; *52*, 405, 1946; *54*, 707, 1947; *58*, 611, 1947;
[28] *P. Kateswarama*, Ind. J. Phys. *14*, 336, 341, 1941.

* Tiszta diklóretán.

Charkov, Állami Gorkij-egyetem fizikai-kémiai intézete.

Az analitikai kémiában a nemvizes oldószereket mindazon esetekben felhasználhatjuk, amikor szükséges :

1. az anyag oldékonyságának növelése (hozzávéve ehhez az oldószer sajátosságait) ;
2. a savak (bázisok) erősségének növelése, vagy csökkentése ;
3. az anyag átvitele a gyenge savak (bázisok) csoportjából az erős savak (bázisok) csoportjába, vagy fordítva ;
4. az anyag átvitele ionizálatlan alakjából az ionizáltba ;
5. a savak (bázisok) viszonylagos erősségének megváltoztatása ;
6. a savak (bázisok) disszociációs állandója és a közeg ionszorzata közötti viszony megváltoztatása.

A nemvizes oldószerek előbbi tulajdonságait sikerrel használtuk fel az acidi-alkalimetriás titrálások területének kiszélesítésére. Több munkánkban megmutattuk, hogy a nemvizes oldatokban *a)* jelentősen megnövekszik a savak és bázisok titrálásának lehetősége, mivel az igen gyenge savakra és bázisokra is kiterjed ; *b)* jelentősen megnövekszik a sav (bázis) keverékek titrálásának lehetősége ; *c)* jelentősen megnövekszik a kiszorításos módszer alkalmazási területe, sók közvetlen titrálására. Ezirányú munkáink konkrét eredményeivel külön cikkben foglalkozunk. A nemvizes oldószerek alkalmazása a kémiai analízis más ágainál is új lehetőségeket jelent, így a csapadékos analízisnél, a polarográfiánál, a komplexképzésen nyugvó analízisnél, a gázanalízisnél stb.

Fordította : *Gyenes Péter*

Új könyvek

А. Ахиезер И. Гомеранчик : Некоторые вопросы теории ядра.
Гостехиздат М.—Л. 1950.

A. Ahijezer, I. Pomerancsik : A magelmélet néhány kérdése.
Gosztechizdat 1950. Ár : 15.25 rubel.

С. П. Балезин : Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии.
Госхимиздат М.—Л. 1950.

Sz. P. Balezin : Kézikönyv a fizikai- és kolloid-kémia gyakorlati alkalmazására.
Goszchimizdat 1950. Ár : 4.65 rubel.

С. Д. Бесков : Техно-химические расчеты.
Госхимсдат М.—Л. 1950.

Sz. D. Beszkov : Kémiai-technológiai számítások.
Goszchimizdat 1950. Ár : 44.26 rubel

И. М. Гойхрах, Н. Б. Пинягин : Химия и технология искусственного жидкого топлива.
Гостоптехиздат М.—Л. 1950.

I. M. Gojhrah, N. B. Pinjagin : A mesterséges folyékony tüzelőanyag kémiája és technológiája.
Gosztoptechizdat 1950. Ár : 29.25 rubel.

Н. Д. Грицев : Углеадсорбционный способ получения бензина из газа.
Гостоптехиздат М.—Л. 1950.

N. D. Gricev : Benzín meghatározása gázban szenes adszorbcióval.
Gosztoptechizdat 1950. Ár : 5.0 rubel.

М. Х. Карапетянц : Сборник примеров и задач по химической термодинамике.
Госхимиздат М.—Л. 1950.

M. H. Karapetyanc : Példák és feladatok gyüjteménye a kémiai termodinamikában.
Goszchimizdat 1950. Ár : 11.70 rubel.

К. М. Малин, Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько : Технология серной кислоты.
Госхимиздат М.—Л. 1950.

K. M. Malin, N. L. Arkin, G. K. Boreszkov, M. G. Szlinyko : A kénsav technológiája.
Goszchimizdat 1950. Ár : 20.20 rubel.

В. В. Некрасов : Руководство к малому практикуму по органической химии.
Госхимиздат М.—Л. 1950.

V. V. Nyekraszov : Kis szerves kémiai praktikum.
Goszchimizdat 1950. Ár : 7.80 rubel.

И. Б. Раппопорт : Искусственное жидкое топливо.
АН. СССР. М.—Л. 1950.

I. B. Rappoport : Mesterséges folyékony tüzelőanyag.
Akad. kiadása 1950. Ár : 15.75 rubel.

Синтезы органических соединений. Сборник 1.
АН. СССР. М.—Л. 1950.

Szerves vegyületek szintézise. 1 gyüjtemény.
Akad. kiadása 1950. Ár : 9 rubel.

Е. М. Хейфец : Новые методы определения химического состава топлив и масел.
Гостоптехиздат М.—Л. 1950.

E. M. Hejfec : A fűtőanyagok és olajok kémiai összetételének új meghatározási módszerei.
Gosztoptechizdat 1950. Ár : 3 rubel.

Я. И. Френкель : Введение в теорию металлов.
Гостехиздат М.—Л. 1950.

J. I. Frenkel : Bevezetés a fémek elméletébe.
Gosztechizdat 1950. Ár : 14.40 rubel.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő : Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó : Solt Sándor
Szerkesztőség : Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő : 135-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2 — 10623/51 — Felelős vezető : ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. április

Tőzegszénelőállítás kis hamutartalmú hazai tőzegbriketteből

RETEZÁR ÁRPÁD

Magyarország tőzegvagyonának mintegy 25%-a szálas, 75%-a pedig szalonnás tőzeg. Hamutartalmuk átlagban nagy, és így tőzegszénelőállításra tőzegkincsünknek csak egy töredéke használható fel. Ez a töredék azonban, a hazai faszénfogyasztást figyelembevéve, még mindig tekintélyes mennyiségű és sok évtizedre tudná biztosítani egy jövőben felállítandó tőzegszénüzemünk nyersanyagellátását.

A hazai tőzegek minőségi vizsgálatára az ország különböző területéről beszerzett tőzegmintákat Fischer—Schader-féle 200 cm^3-es alumínium lepárló készülékben 500°-ig pároltuk le. E vizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Tőzeg	Nedvesség	Hamu	Bomlásvíz	Kátrány	Koksz	Gáz+veszteség
Ősi	14,0	7,4	17,1	9,1	44,0	15,8
Lengyeltóti ...	12,9	23,1	13,9	7,0	49,5	17,5
Kalocsa, szálas tőzeg	12,9	8,8	14,1	12,0	42,0	19,0
Feketebézsény alomtőzeg ..	17,6	8,0	16,4	10,0	39,0	17,0
Feketebézsénytőzegkorpa ..	16,3	13,8	14,7	10,0	43,0	16,0
Izsák	5,5	56,8	9,5	5,6	71,1	8,3
Kisvárda	4,9	33,8	9,6	5,1	63,0	17,1
Kecel	11,9	26,6	10,1	8,7	55,0	14,3
Fonyódliget ...	10,3	16,9	6,1	9,5	50,0	24,9
Somogyszentpál	4,7	48,3	6,3	4,0	73,2	11,8
Öntés	8,2	39,5	9,3	5,0	63,0	14,5
Balatonlelle ...	5,4	41,0	9,6	4,5	66,5	14,0
Nádasladány ..	8,5	36,6	10,5	4,3	65,0	11,7

A fenti vizsgálatokkal egyidejűleg szükségszerűen még kellett határozni a kokszosításhoz beadagolt tőzeg nedvesség- és hamutartalmát is.

Puchner[1] szerint a 10%-nál nagyobb hamutartalmú tőzegek már nem alkalmasak tőzegszén vagy tőzegkoksz előállítására, mivel a kokszosítás után nyert termékben a hamualkotórész annyira feldúsul, hogy a koksznak már nem lesz számottevő szilárdsága. A gyakorlati élet számára nem az a körülmény hátrányos, hogy az ilyen tőzegből előállított tőzegszén vagy tőzegkoksz égésmelege túlkicsi, hanem az a tapasztalati tény, hogy az ilyen sok meddő anyagot magábazáró koksz nem lehet alaktartó. Eddigi kísérleti adataink azt bizonyítják, hogy 50—60% meddő anyagot tartalmazó tőzegszén vagy tőzegkoksz rendkívül porlékony.

Az 1. táblázat adataiból kitűnik, hogy a hazai tőzegféleségek között is vannak olyanok, melyek légszáraz állapotra vonatkoztatott hamutartalma 10% alatt van.

[1] *Puchner:* Der Torf. Stuttgart, 1920, 251. oldal.

Vizsgálataink alapján ilyen az ősi, kalocsai és feketebézsényi tőzegtelepekről kitermelhető kis hamutartalmú tőzeganyag.

A Magyarországon végzett eddigi tőzegkokszosítási kísérletek azért nem vezettek eddig a remélt eredményekhez, mert a kutatók mindig valamely nagyobb tőzegtelepülés anyagát kívánták tőzegkoksszá feldolgozni és nem igyekeztek olyan települést megkeresni, amelynek tőzeganyaga kis hamutartalmú.

Alaktartó és szilárd tőzegszén vagy tőzegkoksz előállítására a nyers tőzeget a kokszosítás előtt formázni kell, hogy a kokszosítás után nyert termék tetszetős alakot kapjon, szilárdsága pedig a gyakorlati követelményeknek megfeleljen.

A tőzeg gyakorlati formázására két eljárás jöhet szóba: a brikettezés vagy a géptőzeggyártás. E két lehetőség közül kísérleteink megkezdésekor csak a tőzegbrikettkészítés lehetősége állott rendelkezésünkre és csak a későbbiek folyamán egészítettük ki kísérleteinket géptőzeg laboratóriumi előállításával. Jelen tanulmányban csak azokat a kísérleteket ismertetjük, amelyeket laboratóriumban készített tőzegbriketteken végeztünk, laboratóriumi kokszosító berendezésben.

Tájékoztató tőzegbrikettkokszosítási kísérleteinknél kitűnt, hogy a tőzegbrikett kokszosításával is lehet alaktartó, szilárd kokszot előállítani, noha *Puchner* e tárgyra vonatkozólag az alábbiakat közli: »A tőzegbrikett még abban az esetben sem alkalmas tőzegkoksz előállítására, ha az a jóminőségű géptőzeggel azonos, vagy annál nagyobb tömörségű anyagként kerül feldolgozásra. Ugyanis a tőzegbrikett alkotórészecskéinek összetartását a meleg teljesen fellazítja és végeredményben darabokra széteső, végtelen lazaszerkezetű szenet nyerünk.« A fenti megállapítással ellentétben, az ősi tőzegből készített tőzegbrikett nemcsak az előkísérletek alatt, hanem, amint azt az alábbiakban közölni fogjuk, a rendszeres kokszosítási kísérleteknél sem esett szét.

Tájékoztató kokszoló kísérleteinkkel egyidejűleg az ősi és kalocsai tőzeg brikettezésére vonatkozólag *Tarján Gusztáv* műegyetemi tanár támogatását kértük annak megállapítására, hogy a fenti két anyagból milyen körülmények között állítható elő kifogástalan minőségű tőzegbrikett. A brikett gyártásánál két tényező játszik fontos szerepet: a brikettezendő anyag szemnagysága, valamint az a nedvességtartalom, amellyel a brikettek készítve a legnagyobb szilárdsági adatokat adják. Ezt a nedvességet nevezzük optimális nedvességnek.

Az ösi tőzeg 16,86% optimális nedvességtartalommal került brikettezésre. A 2. táblázatban közöljük *Tarján Gusztáv* adatait, amelyek a különböző hengermagasságú brikettek nyomószilárdságát adják meg, minden esetben 820 atm. présnyomást használva. A 3. táblázat különböző présnyomások mellett készült, többé-kevésbbé azonos nagyságú brikettek nyomószilárdságát tünteti fel.

2. táblázat

Brikett						
Présnyomás atm.	Magasság mm	Átmérő mm	Súlya g	Térfogata cm^3	Fajsúly	Nyomószilárdság kg/cm^2
820	16,5	50	35,5	32,4	1,094	500
820	22,0	50	48,0	43,1	1,112	244
820	27,5	50	59,0	54,0	1,092	167

3. táblázat

Brikett						
Présnyomás atm.	Magasság mm	Átmérő mm	Súlya g	Térfogata cm^3	Fajsúly	Nyomószilárdság kg/cm^2
820	27,5	50	59,1	54,0	1,093	167
510	29,5	50	57,5	57,9	0,994	69
385	31,5	50	55,9	61,8	0,904	23

A kísérleti adatokból kitűnik, hogy azonos tőzegbrikett-méretek mellett az 1 cm^2 felületre vonatkoztatott törési szilárdságérték annál nagyobb minél nagyobb volt az alkalmazott présnyomás.

A kalocsai tőzeg ezzel szemben nem mutat ilyen egységes képet. Az erre vonatkozó adatokat nem közöljük, mivel a kalocsai tőzeg annyira rugalmas anyag, hogy a belőle készített látszólag kifogástalan minőségű brikettek pár percnyi állás után már repedezni kezdenek és ez a repedezés adott esetben a a tőzegbrikett teljes széteséséhez is vezethet. Ezzel magyarázható az a körülmény, hogy általános érvényű szabályt a kísérleti adatokból a kalocsai tőzeg brikettezésére felállítani nem lehetett.

A laboratóriumi kis brikettek kokszosításának kedvező eredményei alapján indítottuk meg a tőzegbrikett kokszosítására vonatkozó rendszeres kísérleteinket.

A laboratóriumi kis brikettek készítésénél nem volt módunkban a présnyomás nagyságának megállapítása. Mégis, a nagyalakú brikettek elkészítése előtt meg kellett állapítanunk kísérlettel, hogy mekkora lehetett ezek elkészítésénél a valószínű présnyomás, hogy a nagy brikettek készítésénél lehetőleg ugyanazt a présnyomást alkalmazhassuk. Ezzel a művelettel reméltük, hogy az azonos módon tömörített anyag a nagyalakú tőzegbrikett kokszolása esetén is ugyanolyan koksztermékét fog szolgáltatni, mint amilyet a laboratóriumi kis brikettek adtak.

Ösi tőzeget mintegy 16% nedvességtartalomra szárítottunk, és ezt őrlőberendezésben felaprítottuk. Az őrölt termék szitálási adata a következő volt:

100-as szitán visszamaradt	12,5%
100-as szitán átesett	8,6%
300-as szitán átesett	23,6%
560-as szitán átesett	12,3%
900-as szitán átesett	41,9%

Ebből az anyagból 10 db. laboratóriumi kis brikettet készítettünk el. Mértük a brikettek súlyát, valamint azok térfogatát és megállapítottuk, hogy ezen anyag 1 cm^3-ében 1,073 g tőzeganyag van összepréselve. A továbbiakban minden egyes esetben 70 cm^3 fentemlített őrölt tőzegből 35,6 mm átmérőjű brikettet gyártottunk le különböző présnyomással és kiszámítottuk, hogy a brikettek egy cm^3-ében mennyi tőzeganyag van összetömörítve. E kísérletsorozat mérési adatait a 4. táblázat tünteti fel.

4. táblázat

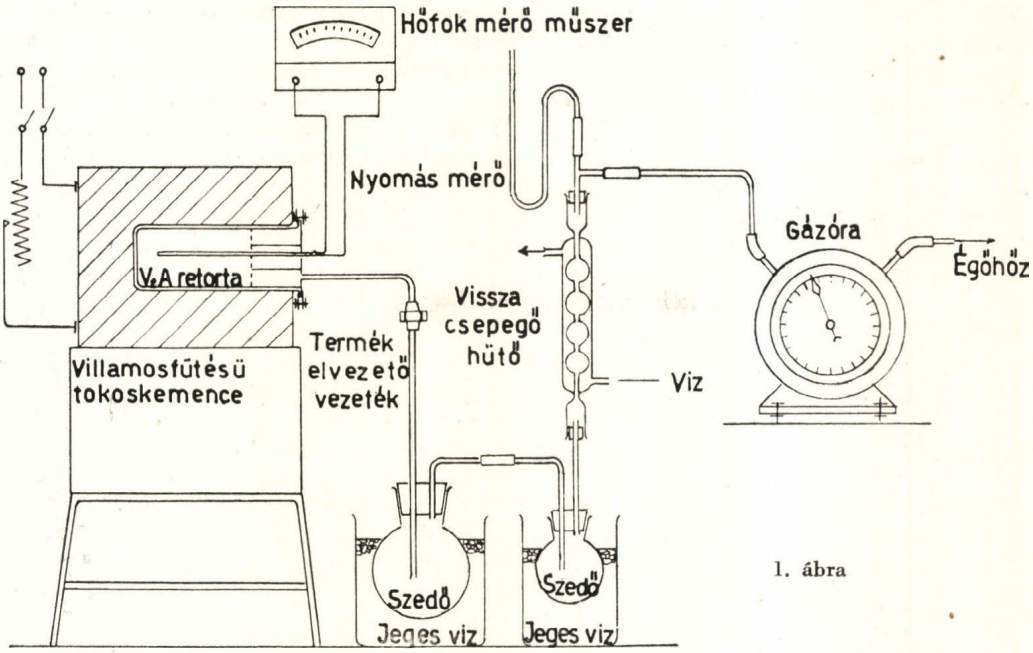
Nyomás atm.	300	250	200	150	100	50
Brikettek :						
Átmérő mm ..	35,65	35,60	35,90	35,90	35,90	35,90
Felület cm^2 ...	9,95	9,90	10,13	10,13	10,13	10,13
Magasság mm .	23,00	24,60	25,00	25,10	26,40	29,20
Térfogat cm^3 .	22,90	24,30	25,30	25,35	26,80	49,58
Súly g	28,34	29,80	29,25	27,66	26,98	24,84
Nyomás kg/cm^2	1450	1210	950	710	475	238
1 cm^3 brikettanyagban lévő tőzeg g	1,235	1,223	1,255	1,093	1,004	0,842

A fenti táblázat adataiból kitűnik, hogy a laboratóriumi kis brikettekben levő 1,073 g/cm^3 anyagmennyiség abban a nagyalakú tőzegbrikettben van, amelyet cm^2-enként mintegy 700 kg nyomáson készítettünk. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a laboratóriumi kis brikettek vagy ezen a nyomáson, vagy pedig ennél kisebb nyomáson készülhettek. A fenti számadat tájékoztatott bennünket arról, hogy a nagy laboratóriumi brikettek készítésénél legalább 700 kg/cm^2 présnyomást alkalmazzunk, vagypedig, ha annak akadálya nincs, a tőzeganyagból nagyobb présnyomással tömörebb anyagot állítsunk elő.

A tőzegbrikett kokszosítására ősi kis hamutartalmú tőzegből nagyobb mennyiségű 36 mm-szer 25 mm nagyságú tőzegbrikettet gyártottunk le. Egy-egy tőzegbrikett súlya mintegy 29 g volt. A brikettezéshez felhasznált tőzeg nedvességtartalma 17% és ezen nedvességtartalom mellett mért hamutartalom pedig 5,9%. Az alkalmazott présnyomás cm^2-ként 1200 kg volt.

Tájékoztató kísérleteinknél a brikett kokszosítását levegőtől elzárt térben 800° körüli hőmérsékleten végeztük el és azt tapasztaltuk, hogy ezen a hőmérsékleten alaktartó, jó szilárdságú és kokszra emlékeztető színű tőzegkoksz-brikettet nyerünk.

A tőzegbrikett kokszosítására (l. 1. ábra) V. 2. A nemes vaslemezanyagból készített retortát használtunk, melynek mérete 150 ×80 ×260 mm volt. A retorta tömören záró fedelére meghajlított, mintegy 60 cm hosszú, függőleges gáz- és gőzelvezető cső volt szerelve. A gázelvezető csőre egy kétfuratú parafadugót illesztettünk, amelyre azután egy szélesnyakú, egy 1-es gömblombikot helyeztünk a lecsapódó termék felfogására A parafadugó másik nyílásába egy U-alakú gázelvezetőcsövet helyeztünk, melynek másik végződésére egy ugyancsak kétfuratú parafadugót illesztettünk A parafadugó másik nyílásába egy visszacsepegő hűtőt szereltünk be, a parafadugóba pedig egy ½ l-es gömblombikot szereltünk a visszacsepegő cseppfolyós termékek felfogására A visszacsepegő hűtő tetejére parafadugóba egy T-alakú csövet szereltünk, melynek



1. ábra

egyik végződése egy vízzáras nyomásmérőbe csatlakozott, másik végződését pedig nedves gázórával kötöttük össze.

A fémretorta zárófedelére egy pirométercsonk volt szerelve, amelybe Hoskins-hőelem pirométerszálat helyeztünk, a retorta fűtésének és a kokszosítás hőmérsékletének ellenőrzésére A szedő üveglombikokat jéggel hűtött vizes edénybe merítettük, a tökéletesebb hűtés elérésére A fémretortát villanyfűtésű tokos kemencében helyeztük el.

A kokszosítás optimális hőmérsékletére vonatkozólag adatok nem álltak rendelkezésünkre, így kísérleteink megkezdésekor önkényesen választottuk a 800 C° kokszosítási hőmérsékletet, valamint a 3 óra kokszosítási időt A későbbiekben azonban kitűnt, hogy ezen hosszú kokszosítási időre nincs szükség, mivel a kokszosítás optimális hőmérsékletének elérése után az anyag kokszosodása majdnem percek alatt befejeződik.

Az ösi brikettel végzett magas hőmérsékletű kokszosítási kísérletek adatait az 5. táblázatban foglaltuk össze

5. táblázat

Az ősi tőzeg összetétele: Nedvesség 10,84%
Hamu 9,56%
Összes kén 3,15%
Égésmeleg ..... 4545 kal/kg
Fűtőérték ..... 4482 kal/kg

Kísérleti hőfok	C°	750	765	775	800	800	800	850
Kokszosítandó tőzegbrikett súlya	g	230	225	227	230	173	616	230
Brikett térfogata	cm^3	215,1	196,1	206,7	200,2	—	560,2	203,5
1 cm^3 brikettben levő anyag súlya	g	1,06	1,14	1,09	1,15	—	1,09	1,13
Felfűtés ideje a kokszosítás hőfokára	perc	300	295	260	285	—	105	235
A kokszosítás hőfokán fűtve	perc	5	5	5	5	30	190	5
Termelt koksz	g	10,0	85	85	86	65	224	80
Termelt koksz térfogata	cm^3	108,9	103,3	102,5	94,9	—	286,8	91,65
1 cm^3 kokszban levő anyag súlya	g	0,92	0,825	0,84	0,895	—	0,79	0,85
Kokszbr. átl. átmérő ..	mm	27,3	27,3	27,3	27,3	27,3	27,3	27,3
Kokszbr.átl. vastagsága	mm	20	20	20	20	20	20	20
Kokszbr. átl térfogata, tőzegbr. vonatkoztatva	%	50,7	49,8	49,6	45,0	—	—	45,1
Kihozatal:								
Koksz	%	43,4	37,8	37,9	36,9	37,6	36,5	34,8
Víz	%	24,3	24,3	24,7	21,9	—	—	23,5
Kátrány	%	10,45	9,7	9,8	9,15	—	—	11,3
Gáz/1000 kg tőzeg	m^3	125,5	128	127	130	—	—	183
Koksz összetétele:								
Nedvesség	%	2,76	—	2,52	2,57	—	—	3,49
Hamu	%	19,16	16,45	16,45	19,83	—	—	15,44
Kén, összes	%	4,65	—	3,92	4,98	—	—	4,01
Égésmeleg	kal/kg	6464	—	6749	6343	—	—	6672
Fűtőérték	kal/kg	6448	—	6735	6322	—	—	6652

A fenti táblázat adataiból kitűnik, hogy az ösi tőzegbrikett kokszosításának optimális hőfoka 765—775° között van A kokszosodó anyagot ezen a hőfokon huzamosabb ideig hevíteni vagy azt magasabb hőmérsékletre felfűteni nem szükséges, mert a kokszosítás folyamata az optimálisnak megállapított hőfokon majdnem pillanatok alatt megy végbe. A táblázat adataiból kitűnik továbbá az is, hogy a magasabb hőmérsékleten végrehajtott kokszosítás után nyert termékek kihozatali adatai úgy kokszra, mint a desztilláció egyéb termékeire vonatkozólag alig különböznek egymástól, ami azzal magyarázható, hogy az illótermékek eltávozásával — ami már alacsonyabb hőmérsékleten is végbemegy — a kokszanyag további lebontást már nem szenved.

A termelt koksz külső felülete gyengén fényes, fémesszürke színű, a belső törési felülete sötétszürke vagy fekete színű.

A tőzegbrikett eredeti alakját a kokszosítás után is változatlanul megtartotta. Ezzel szemben azonban térfogata az eredeti tőzegbrikett térfogatához viszonyítva 50%-os csökkenést, illetőleg zsugorodást mutat A tőzegkokszbrikett szilárd anyag és csak nagyobb nyomóerő hatására törik szét.

A hengeralakú kokszbrikettnek mind palástján, mind zárólapjain a kokszosítás után repedések keletkeztek E repedésekre az alábbiakban még részletesebben óhajtunk kitérni.

Szubjektív megítéléssel a legszebb és legjobb minőségű kokszot 775 C°-on kokszosított anyag adta. Az ezen a hőfokon kokszosított tőzegbrikett hamutartalma 16,45%, és fűtőértéke 6735 kal 775 C°-nál magasabb hőmérsékleten, valamint ennél alacsonyabb hőmérsékleten kokszosított anyag kisebb szilárdságot mutat, mint a 775 C°-on nyert termék Meg kell jegyeznünk, hogy ezt szubjektív méréssel állapítottuk meg, mivel a szilárdsági adatok pontos megállapítására kellő mennyiségű anyag nem állott rendelkezésünkre.

A kokszosításhoz beadagolt tőzegbrikettre vonatkoztatott tőzegkokszkihozatal a 775 C°-os kokszosításnál 37,9%, ami gyakorlatilag azt jelenti, hogy 270 kg tőzegbrikettből kereken 100 kg tőzegkokszbrikett gyártható le. A 750 C°-os kokszosításnál kitermelt anyagmennyiség 43,4%, de ez az anyag erősen porlékony, és szilárdsága sem megfelelő. A 775 C°-nál magasabb hőmérsékleten végzett kokszosításnál a kokszra vonatkoztatott kihozatali adatok nem mutatnak lényeges csökkenést, mégis 775 C°-nál magasabb hőmérsékleten dolgozni azért nem kívánatos, mert a kokszosító rendszert jobban igénybe vennénk, és a koksz minősége sem mutatna a hozott áldozatoknak megfelelő javulást.

Az ösi tőzegbrikettből gyártott tőzegkokszbrikett még mindig tekintélyes mennyiségű éghető ként tartalmaz. Az elemzési adatokból kitűnik, hogy a tőzegben levő kénnek mintegy 40%-a jutott át a kokszosítás folyamán a kokszba. A tőzegkokszbrikettek — ha ezekre a levegő nedvessége hat — kellemetlen kénhidrogénszagot árasztanak, tehát ebből arra következtethetünk, hogy a kokszban levő kén valószínűleg a hamu kalciumához szulfid alakban van kötve, melyről közismert, hogy nedvesség hatására megbomlik.

Az ösi tőzegkokszbrikett megközelítő hamuösszetételére vonatkozólag e településtől nem messze fejtett nádasladányi tőzeg hamuelemzését közöljük.

6. táblázat

Nedvesség	0,16%
SiO_2	26,94%
TiO_2	0,55%
Al_2O_3	19,30%
Fe_2O_3	9,06%
CaO	31,65%
MgO	6,07%
K_2O	1,01%
Na_2O	0,69%
P_2O_5	0,21%
Összes kén	2,48%
Izzítási veszteség	1,25%

A hamuösszetételből látható, hogy az javarészben kalcium-, magnézium-, kovasav- és vas-alumíniumoxidból tevődik össze. Káliumoxidtartalma valamivel meghaladja az 1%-ot.

A kokszosítás melléktermékei közül a kátrány mennyisége alig nagyobb, mint az alumíniumretortából kitermelt kátrányé. Ezzel szemben a víz, mely a nedvességvíz és bomlásvíz együttes mennyiségét adja, minden alkalommal kisebb volt, mint az alumíniumretortából kitermelt kétféle víz együttes mennyisége. Ennek oka, hogy a nagyobb méretű laboratóriumi kokszosító retorta azbeszt tömítőanyaga e vízből tekintélyes mennyiséget szív magába és tart vissza.

Az ösi tőzegbrikett-kokszosítás másik két melléktermékét — a vizet és a lepárlási gázt részletesen nem vizsgáltuk.

A hengeres kokszbrikett palástján, valamint a zárólapokon képződött repedések okainak megállapítására külön vizsgálatokat végeztünk. Teljesen kifogástalan tőzegbriketteket a retortában csupán a száradás hőfokáig hevítettünk fel, majd azokat lehűlés után abból kivettük és megvizsgáltuk. Ezek a brikettek 100—130 C° körüli hőmérsékleten kivétel nélkül megrepedtek, sőt a repedések nyílása jóval nagyobb volt, mint amilyeneket a kész kokszon észleltünk. Ennek magyarázata, hogy a kokszosítás folyamán előálló térfogatcsökkenés alkalmával a repedések összeszűkülnek, de teljesen nem tűnnek el. Tehát azt mondhatjuk, hogy légszáraz tőzegbrikettből repedésmentes kokszbrikettet előállítani nincs sok remény. Ezzel szemben azonban ha teljesen száraz tőzeganyagot briketteznénk fel — ha erre mód lenne — vagy óvatos szárítással nedvességmentesített brikettet kokszosítanánk, vagy pedig egy előpárolt anyagot használnánk fel a brikettezésre és azt kokszosítanánk, minden remény megvan arra, hogy a repedések számát csökkentsük vagy esetleg megszüntessük.

Puchner által közölt megállapítás tőzegbrikettek kokszosítására vonatkozólag tehát az ösi tőzegbrikett esetében nem áll fenn, mivel kísérleteinkkel bebizonyítottuk, hogy a tőzegbrikettből is lehet alaktartó, jó szilárdságú tőzegkokszbrikettet előállítani.

A tőzegkokszbrikett alaktartósságára vonatkozólag felvetődik a kérdés, hogy vajjon ennél az anyagnál a jól kokszolható szenek kokszosításához hasonló folyamat játszódik-e le, vagypedig a koksz alaktartósságát csak a tőzegszemek és szálak kohéziójával kell-e magyarázni. Véleményünk szerint az

ösi tőzegbrikettek magas hőmérsékleten való összeállása kokszosodási folyamattal magyarázható. Feltevésünket az alábbi kísérleti adatok igazolják. Azt tapasztaltuk ugyanis, hogyha laboratóriumi kis briketteket alumíniumretortában 350—400—450—500 C°-on kokszosítunk, akkor a kis tőzegfélkokszbrikettek alakjukat megtartják, de szilárdságuk annyira kicsi, hogy már gyenge morzsolóerő hatására szétesnek. A tőzegfélkokszbrikettek színe fekete, felületükön még nyoma sem volt észlelhető a meginduló kokszosodásnak. Ezzel szemben a 750 C°-on kokszosított tőzegbrikett már fényes szürke színű és szilárdsága a félkokszbrikettekkel szemben tetemesen megnövekedett. E hőmérséklet körül a koksszá való átalakulás igen gyors, majdnem pillanatokra tehető. De amint azt a fentiekben már említettük, 750 C°-nál alacsonyabb hőmérsékleten és e hőmérséklet alatt már észrevehetően csökken a koksz szilárdsága.

Eddig végzett kísérleteknél gondosan kerültük, hogy a tőzegkoksz előállításánál idegen anyagot vigyünk be a tőzegbe, amellyel annak kokszosodását elősegíthettük, vagy a termelt koksz szilárdságát növelhettük volna. Mégis, a fentiekben közölt repedések megszüntetésére igen érdekesnek látszott megvizsgálni kötőanyag hatását a kokszosodásra. Ezirányú kísérleteinkhez a tőzegbe brikettezés előtt 1—2—3%kőszénszurkot kevertünk be és azután briketteztük. A briketteket az előbbi kokszosodáshoz hasonlóan 775 C°-on 5 percig kokszosítottuk. A kitermelt tőzegkokszbrikettek ilyen körülmények között is be voltak hálózva repedésekkel, a repedések nyílásai talán kisebbek voltak, mint a nem szurkos tőzegbriketteké, de a kapott eredmények nem voltak olyan kiugrók, hogy ezzel a kérdéssel a továbbiakban érdemes lett volna foglalkozni.

A fenti kísérletekhez kapcsolódik a következő kísérletsorozatunk, amelyben meg kívántuk állapítani, hogy a tőzegkokszbriketteken képződő repedések nem csökkenthetők-e abban az esetben, ha a brikettek készítésénél az eddig alkalmazott 1200 kg/cm² nyomás helyett kisebb nyomásokat alkalmazunk. Ugyanis arra gondoltunk, hogy ha a brikettek gyártását kisebb présnyomással végezzük, ami által a szemek egymás közti távolságát növeljük, nem remélhető-e a száradás periódusában a brikettanyagban kisebb méretű elválás. Ennélfogva az ösi tőzegből 950—710 és 475 kg/cm² présnyomással készült briketteket gyártottunk le. Ezeket a briketteket 775 C°-on 5 percig kokszosítottuk. E kísérletsorozat adatait a 7. táblázatban gyüjtöttük össze.

7. táblázat

Kísérlet hőfoka	C°	775	775	775
Présnyomás	kg/cm²	475	710	950
Kokszosítandó tőzeg súlya	g	105	105	105
Brikettek térfogata .	cm³	111,3	105,5	94,9
1 cm³ brikettben anyag	g	0,93	1,05	1,11
Felfűtési idő 775°-ra .	perc	285	285	285
Kokszosítási idő 775°-on	perc	5	5	5
Termelt koksz súlya .	g	40	40	40
Termelt koksz térfogata	cm³	50,25	48,85	46,35
1 cm³ kokszban anyag	g	0,798	0,822	0,867
Kitermelés koksz ...	%	38,1	38,1	38,1

Noha a szárítás hőmérsékletére igen óvatosan és hosszadalmasan melegítettük a tőzegbriketteket, azokon mégis számtalan repedés keletkezett. A legyártott kokszbrikettek szilárdsága gyengébb volt, mint azoké a briketteké, amelyeket 1200 kg/cm² présnyomással készítettünk el. Tehát a présnyomás megfelelően való megválasztása a jóminőségű tőzegkokszbrikett készítésének fontos előfeltétele.

Külön kísérletet végeztünk annak megállapítására, hogy ha a szobahőmérsékletű tőzegbriketteket 800 C°-ra előre felmelegített kemencébe visszük be, milyen alakváltozással kell számolnunk. E kísérletnél a tőzegbrikettek kivétel nélkül darabokra hullottak szét és a darabok külön-külön kokszosodtak el. Legnagyobb meglepetésünkre azonban még ilyen kíméletlen kezelés mellett sincs porképződés. E kísérletsorozat elvégzésére azért volt szükség, hogy tájékozódást nyerjünk arra vonatkozólag, milyen tőzegkoksz állítható elő abban az esetben, hogyha esetleg nagyüzemi kísérleteinket egy retortás lepárló berendezésben kellene lefolytatnunk.

A kalocsai tőzeg brikettezésénél észlelt nehézségek arra figyelmeztettek bennünket, hogy a tőzegnek a kokszosításhoz való előkészítését csak adott esetben lehet brikettezéssel megoldani és csak abban az esetben, ha olyan anyaggal van dolgunk, mely a brikettezés után nem hajlamos alakváltoztatásra. Ez a kérdés vezetett továbbá a géptőzeg gyártásának tanulmányozására és a géptőzegnek kokszosítására. A géptőzeg kokszosítására vonatkozólag külön kísérletsorozatot állítottunk be, melyeknek eredményeit önálló tanulmány keretében óhajtjuk ismertetni. E tanulmány végén kívánjuk a tőzegkokszgyártás gazdasági kérdését is összefoglalni.

Coking of low-ash peat briquettes. *Á. Retezár*

Of the peat bogs of this country those near Ősi and near Kalocsa yield peats of low ash content. These peats, however, still contain ashes varying from 5 to 10 per cent when air-dry. Nevertheless, the ash content does not exceed the limit by Hausding as the maximum vaule.

The possibilities of briquetting peats of the Ősi bog had been investigated, and the optimum conditions were determined under which the most solid briquettes may be produced. These briquettes of the size of 36 mm × 25 mm and weighing about 29 grams were used to the coking experiments. The coking temperatures of 750 to 850 degrees C were chosen arbitrarily lacking corresponding data in the literature. The optimum temperature of coking was found to be between 765 and 775 degress C. The carbonization taking place practically instantaneously at the temperature found to be optimal, it is needless to heat the material to be coked at this temperature for any longer time or to a higher temperature. Depending on the temperature used, the output of coke varied between 34,4 per cent by weight. The yield of coke of the material carbonized at 755 degrees C was 37,9 per cent. The ash content of the coke thus produced was found to be 16,45 per cent, and its heat of combustion was 26,800 B. t. u. The production of peat

coke by the way of briquetting seems to be disadvantageous from a practical point of view, havig to improve the raw material first by briquetting, and then coking this already improved material to a product thus twice improved.

The coke briquettes, though brittle on their surfaces as could be expected, had a reasonably great strength and could be well transported and stored.

The experiments proved that the carbonization of peat is a coking process taking place at temperature between 500 and 600 degrees C.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1950. VII. 12.

Az ónszennyezés közvetlen polarográfiás meghatározása élelmiszerekben

CIELESZKY VILMOS ÉS LINDNER KÁROLY

Az ónbevonat alkalmazása az élelmiszerek ipari feldolgozására, tárolására, valamint az ételek készítésére szolgáló edényzetnél igen elterjedt. Az ónbevonatból az élelmiszerekbe jutó ónszennyezés mennyisége a különböző behatások következményeként igen tág határok között mozoghat. Az ónszennyezés megítélését illetően tudnunk kell a természetes óntartalom nagyságrendi értékét. Az irodalomban viszonylag kevés adatot találunk erre vonatkozólag. Felemlítjük *Ivanov*[1] állati és növényi eredetű élelmiszerekre egyaránt kiterjedő részletes vizsgálatait. Adatai szerint a természetes óntartalom általában nem haladja meg a 2—3 mg/kg értéket, egyedül a májaknál talált 8—17 mg/kg-ot, míg voltak — különösen növényi eredetű — élelmiszerek, melyek kg-kénti óntartalma még az 1 mg-ot sem érte el.

Az élelmiszerek — különösen konzervek — által kioldódó ónszennyezés mennyiségét és hatásait illetően már számtalan irodalmi adat áll rendelkezésünkre. Az ónszennyezés különösen konzerveknél bír jelentőséggel, mert itt nem kívánatos elszíneződéseknek, fémes íz és szag keletkezésének lehet okozója. Ezenkívül az ónszennyezés az élelmiszer biológiai károsodását is előidézheti, sőt mértéke oly nagy lehet, hogy az élelmiszer (konzerv) fogyasztása egészségi ártalmakhoz, mérgezésekhez is vezethet[2].

Az élelmiszerekben a még megengedhető legmagasabb ónszennyezés felső határát, mint egyéb káros fémi szennyezéseknél, egészségügyi törvények szabályozzák. Biológiai vizsgálatok alapján a még megengedhető ónszennyezés felső határa 200—300 mg/kg Sn[3].

Az élelmiszerek ónszennyezésének meghatározására használatos eljárások általában hosszadalmasak és nehézkesek. Többek között ennek tudható be, hogy konzervkészítményeink óntartalmát is csak a legritkább esetekben vizsgálták meg. A konzervek óntartalmának rendszeres ellenőrző vizsgálata azonban úgy belföldi, mint export szempontok figyelembevételével egyaránt fontos. Ezért célul tűztük ki egy gyors, a gyakorlati követelményeknek megfelelő pontosságú, lehetőleg egyszerű eljárás kidolgozását, melynek megvalósítására legalkalmasabbnak látszott az ón polarográfiás meghatározása.

Az általunk kidolgozott eljárás lényege a következő: néhány g vizsgálati anyagot a legújabb kutatások eredményeinek felhasználásával[4] gyors kénsav+salétromsavas roncsolással elroncsolunk. Az 1—2 ml térfogatú kénsavas roncsolási oldatot 1 : 2 higítású sósavval (kb. 12%) mérőlombikban meghatározott térfogatra egészítjük ki. Ez oldatot minden további kémiai művelet nélkül polarografáljuk. Egyes élelmiszereknél (pl. sűrített paradicsom) sikerült a sósavban szuszpendált anyag óntartalmának roncsolás nélküli, közvetlen meghatározása is.

Vizsgálatok tiszta ónoldatokkal

A régebbi közlemények, melyek az ón polarográfiás meghatározásával foglalkoztak — főleg fémötvözetekben — kihangsúlyozták, hogy csak az előzetesen kémiai úton redukált és a polarografáló edényben is sztanno(II)-alakban tartott ón adja a kvantitatív meghatározáshoz megfelelő hullámot —0,47 voltnál[5]. *Alimarin* és munkatársai[6] mutattak rá először, hogy a sztanni(IV)-ón sósav+kénsavas elektrolitben is arányosan mérhető hullámot ad. Itt említjük meg *Godar* és *Alexander*[7] dolgozatát, kik a fenti szerzők tapasztalatai alapján ugyancsak polarográfiás módszert dolgoztak ki élelmiszerek és egyéb biológiai anyagok óntartalmának meghatározására.

[1] *Ivanov, N. Z.*: Vopr. Pitanija III (9), 1940, 78.

[2] *Schormüller J.*: Z. f. Lebensmitt. Unters. u. Forsch., *88*, 1948, 154.

[3] *Kenwood, H. R.* és *Kerr H.*: Hygiene and Public Health, 1929, London.

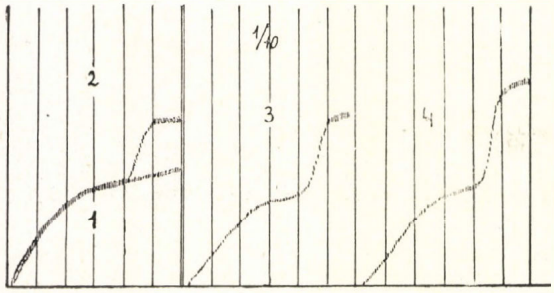
[4] *Szép Ö.* és *Grusz É.*: Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 1950, 318.

[5] *Heyrovsky J.*: Polarographie, 1941, Wien.

[6] *Alimarin, J. P., Ivanov-Emin, B. N.* és *Pevzner, S. M.*: — Trudy Vsesoyuz Konferentsii Anal. Khim. *2*, 1943, 471—492.

Mi a következő vizsgálatokat végeztük :*

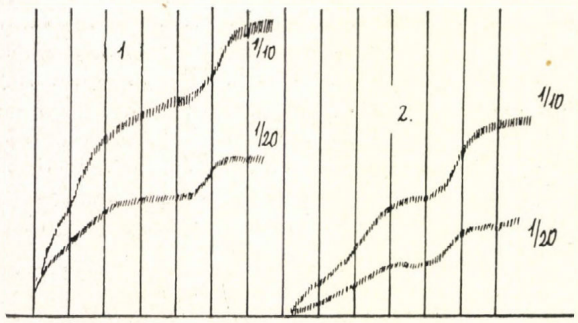
1. Ón-törzsoldatból (18%-os HCl-os oldat) különféle mennyiségeket pipettáztunk 50 ml-es mérőlombikba, alapoldattal (kb. 12%-os sósav) jelig feltöltöttük és az így nyert oldatot közvetlenül polarografáltuk (1. ábra).



1. ábra

Az alapoldat (1) és 20 gamma/ml Sn-oldat (2), 25 gamma/ml Sn- (3), valamint 35 gamma/m Sn-oldat (4) polarogrammjai 1/10 érzékenységgel.

2. Az előbbivel azonos önmennyiségek kénsav-salétromsavas roncsolási oldatát alapoldattal 50 ml-es mérőlombikban jelig feltöltöttük és egy részletét közvetlenül polarografáltuk. Másik részletét 0,2 g alumíniumdarával, bunsenventil alkalmazásával, vízfürdőn redukáltuk, majd a levált ón tökéletes feloldódásáig ismét melegítettük. Lehűtés után — eltávolítva a ventilt — hidrogéngáz élénk átáramoltatása közben öntöttük az oldatot az elektrolizáló edénybe és — ilymódon a levegő teljes kizárásával — polarografáltuk (2. ábra).



2. ábra

20 gamma/ml (0,002%) Sn-tartalmú roncsolási oldat egyik részletével közvetlenül (1), valamint ugyanazon oldat redukált részletével (2) felvett polarogrammok 1/10 és 1/20 érzékenységgel.

A fenti vizsgálatok eredményeiből a következőket állapíthattuk meg : a sósavas ónoldatból, a kénsav+salétromsavas roncsolási oldatból, valamint a roncsolás után redukált oldatból ugyanazon önkoncentráció esetén nyert második, illetve egyedüli hullámmagasságok gyakorlatilag különbséget nem mutatnak. Ebből még az is következik, hogy az ón polarografálásánál fellépő második, illetve oxidált oldatból egyedüli hullám az ónfém leválási hullámja. Az 1. továbbá a 2. ábra baloldali polarogrammjainál látható kezdeti emelkedést az oxigén redukciója okozza, mely az ón leválási potenciál-területére már nem terjed ki. Ennek következtében a polarogramm — különösen kisebb önmennyiségeknél kihasználhatóan — jellegzetessé válik. Sorozatos méréseknél elegendő a polarogramm felvételét —0,35 és —0,6 volt között végezni.

* Vizsgálatainkat Leybold-féle polarográffal végeztük. (Galvanométer érzékenysége $6{,}15 \times 10^{-9}$ A, kapocsfeszültség 2 V.)

Közvetlenvizsgálatok élelmiszerek kénsav+salétromsavas roncsolási oldatában

Godar és *Alexander*[7] ugyancsak kénsav+salétromsavas roncsolást alkalmaz perklórsavval. A roncsolás után a vízzel higított oldatot alumíniumkloriddal elegyítik, majd az ónt centrifugacsőben ammóniumhidroxiddal választják le. Centrifugálás után a csapadékot sósavban oldják és telített ammóniumkloridoldattal meghatározott térfogatra egészítik ki. Ez oldatból a polarografálást *Lingane* kéthidas kalomelcellájában, nitrogénatmoszférában végzik.

A tiszta oldatokkal végzett vizsgálataink eredményei alapján megkíséreltük az élelmiszerek (konzervek) óntartalmát a roncsolási oldatban közvetlenül és redukálás nélkül meghatározni. Vizsgáltunk gyümölcs-, főzelék- és húsféleségeket, különös tekintettel ezek konzervált, ónozott konzervdobozban tárolt készítményeire. Az eredeti óntartalom meghatározása után különféle önmennyiségeket adtunk az élelmiszerhez. A roncsolási oldatból közvetlenül és a redukált roncsolási oldatokból felvett polarogrammok az óntartalom széles skálájában gyakorlatilag megegyező, illetve arányos lépcsőmagasságokat adtak (1. táblázat).

1. táblázat

Paradicsomsűrítményhez (36,5 mg/kg Sn) hozzáadott különféle önmennyiségek roncsolt oldatából közvetlenül és a redukálás utáni oldatból visszakapott önértékek.

Sorszám	Hozzáadott Sn mg/kg	Összes Sn mg/kg	Visszakapott Sn			
			Közvetlenül		Redukálva	
			mg/kg	különbség %	mg/kg	különbség %
1.	—	36,5	36,5	—	37,0	+ 1,4
2.	30	—	—	—	—	—
	30	66,5	69,2	+ 4,0	65,5	— 1,5
	30	—	65,5	— 1,5	66,2	— 0,5
3.	90	—	131,5	+ 4,0	129	+ 2,0
	90	126,5	133,0	+ 5,0	128	+ 1,2
	90	—	131,5	+ 4,0	125	— 1,2
4.	180	—	208	— 3,7	204	— 5,8
	180	216,5	212	— 2,1	200,5	— 7,3
	180	—	218	+ 0,7	201	— 7,1
5.	300	—	323	— 4,0	352	+ 4,6
	300	336,5	312	— 7,3	347	+ 3,1
	300	—	326	— 3,1	342	+ 1,6

Ámint az 1. táblázat értékeiből is láthatjuk, a roncsolási oldatból szükségtelen az ón különféle kémiai műveletekkel való elválasztása : a roncsolási oldatból az ón közvetlenül polarografálható.

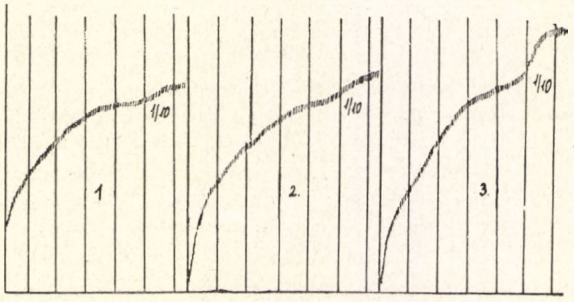
[7] *Godar Edit M.* és *O.R. Alexander :* Ind. Eng Chem. Anal. Ed. *18*, 1946 ; 681 ref. Z. f. anal. Chem. *129*, 1949, 458.

Közvetlen vizsgálatok élelmiszerek sósavas szuszpenzióiban

Dobozolt paradicsomsűrítmény különféle rétegeiben végzett ónmeghatározások azt mutatják, hogy a doboz faláról leoldódó óntartalom fokozatosan vándorol a doboz belseje felé (3. ábra). A darabos részeket is tartalmazó leveses készítményeknél megfigyeltük, hogy az ónbevonat kioldódásának növekedésével az ónszennyezés mértéke a darabos részekben fokozatosan növekszik, és a kezdetben a lében mutatkozó viszonylagos óntöbblet a tárolási idő előrehaladásával a szilárd részek felé tolódik el.

Ezen megfigyelések vezettek bennünket arra a meggondolásra, hogy az ón a paradicsomsűrítményekben és a konzervkészítmények levében mobilizálható formában van jelen, illetőleg olyan kötésben, melyből egyszerű hideg sósavas kezeléssel a polarográfiás meghatározás számára hozzáférhetővé válik. Elgondolásunkat bablé, borsólé, káposztalé, spárgalé, valamint sűrített paradicsommintákkal végzett vizsgálataink eredményei teljes mértékben igazolták.

Különösen nagy gyakorlati jelentőséggel bír ez a tény dobozolt paradicsomsűrítmények minőségi ellenőrzésénél, melyek hazai néptáplálkozási, valamint export fontossága közismert.



3. ábra

Ónozott konzervdobozban tárolt paradicsomsűrítmény (28—30%) dobozfal melletti részletéből (3), a doboz közepe és széle közötti részletből (2) és a doboz közepéről (1) vett minták polarogrammjai 1/10 érzékenységgel. (207,5 mg/kg 67,5 mg/kg és 47,5 mg/kg Sn.)

A 2. táblázatban 46,2 mg/kg Sn, illetve 282,0 mg/kg Sn-tartalmú paradicsomsűrítmények 1—5 g/j ával, 12%-os sósavval készített szuszpenzióból (50 ml) közvetlenül (roncsolás nélkül) végzett meghatározások eredményeit adjuk, összehasonlítva a roncsolt oldatból végzett meghatározások eredményeivel.

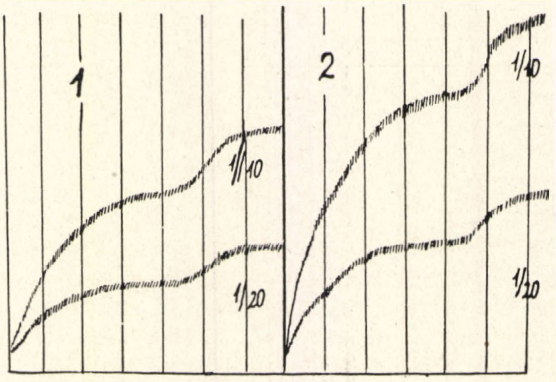
2. táblázat

Közvetlen meghatározások 1—5 g paradicsomsűrítmény sósavas szuszpenziójából.

Sorszám	Bemért anyag g	Roncsolt oldatban Sn mg/kg	Közvetlen úton visszakapott Sn mg/kg	Különbség %
1.	1	46,2	43,0	— 7,0
	2	46,2	30,0	— 35,0
	5	46,2	28,4	— 38,5
2.	1	282,0	256,0	— 9,2
	2	282,0	180,0	— 28,0
	5	282,0	174,0	— 30,2

A 2. táblázat eredményeiből láthatjuk, hogy 1 g sűrítmény bemérése esetén (50 ml) az óntartalom —10% alatti hibával határozható meg. Hasonló eredményeket kaptunk különféle ónmennyiségek hozzáadásával is. 1 g-nál nagyobb mennyiségű sűrítmény (28—30%-os) bemérése esetén a negatívhiba növekszik és a lépcső magasságának hasonló mértékű csökkenését figyelhetjük meg a sűrítményhez hozzáadott, ismert ónmennyiségeknél is. Tehát a negatív hibát a sűrítményben jelenlevő idegen anyagok hullámmagasság-csökkentő hatása okozza.

Leveses készítményeknél a lé óntartalmának meghatározására 5 ml (5 g) is felhasználható anélkül, hogy a hiba a 10%-ot meghaladná (4. ábra).



4. ábra

Polarogrammok 5 ml spárgakonzervlé sósavas szuszpenziójából közvetlenül (1) és 5 ml roncsolt oldatából (2) 1/10 és 1/20 érzékenységgel (190 mg/kg Sn).

Ha nemcsak tájékoztató jellegű, hanem roncsolás nélküli pontos meghatározásokat akarunk közvetlenül végezni, úgy anyagfajtánként külön kalibrációs görbék felvételével állapíthatjuk meg a korrekció mértékét.

*

Az élelmiszereknél előforduló fémszennyezések közül a vas és réz nincs befolyással az ónlépcső kialakulására. Ugyancsak elhanyagolható az ólomszennyezés okozta ónhullám-növekedés is, ha a szennyezés alatta van az 5 mg/kg ólomtartalomnak. A meghatározást nem zavarja az esetleg jelenlevő nátriumklorid jelenléte sem.

A vizsgálati anyag előkészítése

a) Előkészítés a roncsolásnélküli, közvetlen meghatározáshoz.

Paradicsomsűrítményből és egyéb kenhető konzisztenciájú gyümölcskészítményből (pl. íz) 1 g átlagmintát kb. 3 ×4 cm-es keményített szűrőpapíron érzékeny táramérlegen lemérünk. Ujjunk között a szűrőpapírt hengeralakúra formáljuk és 50 ml-es mérőlombikba dobjuk. Kevés alapoldattal jól összerázzuk, majd jelig kiegészítjük. Az oldatot a polarografáláshoz közvetlenül használjuk fel.

b) A vizsgálati anyag roncsolása.

5—10 g átlagmintát 100 ml-es Kjeldahl-lombikba mérünk és 5 ml salétromsavat adunk hozzá. Szabad lángon állandó rázogatás közben mindaddig melegítjük, míg egyenletes pépet nyerünk. Ezután

1 ml tömény kénsavat csepegtetünk az elegyhez, majd a lombikot ismét melegítjük. Ha az anyag barnulni (feketedni) kezd, néhány tized ml salétromsavat csepegtetünk hozzá és a roncsolást tovább folytatjuk. A roncsolás befejezését színtelen vagy gyengén sárgásszínű oldat keletkezése mutatja, mely további melegítésre színét nem változtatja. Az oldatot 2 ×5 ml vízzel kiforraljuk és a melegítést kénsavgőzök megjelenéséig folytatjuk.

A kihült oldatot az alapoldattal célszerűen 50 ml-es mérőlombikba mossuk és jelig feltöltjük. Az oldat a polarografáláshoz közvetlenül felhasználható.

Meghatározás

Az elektrolizáló edénybe kb. ½ cm vastagságú rétegben higanyt öntünk, majd az alapoldattal 50 ml-re kiegészített oldatból (a, vagy b) 10—15 ml-t. A csepegő higanykatódul szolgáló kapillárist gumidugó segítségével úgy helyezzük az oldatba, hogy annak vége a higany felett 0,5—1,0 cm távolságban legyen. A kezdeti oxigénhullám tompítására célszerű olyan polarografáló edény alkalmazása, melyben az oldaton át hidrogént lehet átáramoltatni. Az oxigénhullám csökkentésére a polarogramm felvétele előtt 2—3 percig hidrogéngázt áramoltatunk az oldaton keresztül, majd beállítva a megfelelő érzékenységet, a polarogrammot felvesszük.

A polarogramm kiértékelését az önlépcső érintőkkel meghatározott végpontjai között végezzük és a lemért hullámmagasságból (mm) kalibrációs görbe segítségével állapítjuk meg az ón mennyiségét. A kalibrációs görbét ismert ónmennyiségekkel felvett polarogrammokkal készítjük el. Természetesen csak egy és ugyanazon kapillárissal (azonos higanyoszlopmagassággal), azonos hőmérsékleten felvett polarogrammok hullámmagasságai hasonlíthatók össze.

Összefoglalás

1. Az ónszennyezés meghatározására általánosan használt eljárások hosszadalmasok és nehézkesek és így különösen sorozatos minőségi ellenőrzésre kevésbbé alkalmasak.

Az általunk kidolgozott polarográfiás meghatározás lehetőséget nyujt arra, hogy igen kevés kémiai művelettel, kevés vegyszer felhasználásával, rövid idő alatt, a gyakorlati követelményeknek megfelelő pontossággal határozzuk meg élelmiszerek (valamint egyéb biológiai anyagok) ónszennyezését.

2. Tiszta, roncsolt, valamint roncsolás után redukált, ismert mennyiségű ónt tartalmazó oldatokban végzett vizsgálataink rámutattak arra, hogy a redukció a polarografálás előtt fölösleges. A mért hullám az ónfém leválási hullámja. A kezdeti oxigénhullám következtében a polarogramm az ón számára, a leválási potenciál mérése nélkül is, jellegzetes.

3. Az élelmiszerminták 5—10 g-nyi mennyiségét 1—2 ml kénsavval és legfeljebb 50 cm³ salétromsavval 20—40 perc alatt roncsoljuk el. A roncsolási oldat közvetlenül szolgál a polarografáláshoz. Az óntartalom szobahőmérsékleti ingadozások (±2 C°) mellett is átlagban ±3% pontossággal határozható meg.

Sűrített paradicsomkészítményeknél (valamint egyes leveses készítmények levében) az óntartalom meghatározása roncsolás nélkül, közvetlenül is lehetséges (+10% hibakorrekcióval) és így egy munkaerő egy munkanap alatt (8 óra) 25—30 meghatározást végezhet el.

Die unmittelbare polarographische Bestimmung der Zinnverunreinigung in Lebensmitteln. *W. Cieleszky* und *K. Lindner.*

1. Die allgemeinen Methoden zur Bestimmung der Zinnverunreinigungen sind langwierig und schwerfällig und sind für serienmässig durchgeführte Qualitätsbestimmungen wenig geeignet.

Die von uns ausgearbeitete polarographische Methode ermöglicht die praktisch hinreichend exakte Bestimmung der Zinnverunreinigung von Lebensmitteln (und anderen biologischen Substanzen) mit der wenigsten chemischen Operation, mit Mindestaufwand an Chemikalien und Zeit.

2. Mit reinen, dann auf nassem Wege zerstörten und weiter nach Zerstörung reduzierten, bekannte Zinn-Mengen enthaltenden Lösungen durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Reduktion von dem Polarographieren unnötig sei. Die gemessene Stufe ist die Abscheidungsstufe des metallischen Zinns. Die Sauerstoffstufe am Anfang des Polarogramms bewirkt, dass Polarogramm des Zinns auch ohne die Messung des Abscheidungspotentials karakteristisch ist.

3. 5—10 g der Lebensmittelproben werden mit 1—2 ml Schwefelsäure und höchstens 50 ml Salpetersäure in 20—40 Minuten zerstört. Die Lösung wird direkt zur Polarographie benützt. Die Zinnkonzentration wird auch bei Schwankungen der Zimmertemperatur (±2°C) mit einer Genauigkeit von ±3% bestimmt.

In Tomatenkonzentraten (und in flüssigen Teilen einiger suppigen Konserven) kann die Bestimmung der Zinnkonzentration auch ohne Zerstörung, direkt stattfinden (mit einer +10%-igen Korrektion) und so kann ein Arbeiter in 8 Stunden 25—30 Bestimmungen durchführen.

Budapest, Élelmezéstudományi Intézet.

Érkezett: 1950. VII. 29.

Oxidációs színreakciók a fenolok csoportjában

ALMÁSSY GYULA

A fenolok legtöbb tagja levegő és fény hatására többé-kevésbbé színeződik. Ammónia és ammónium sók[1], valamint néhány fém, mint a réz[2], még inkább a vas[3], e színreakciót még nyomokban is gyorsítják. Az üvegedény ólomtartalma[4] ugyancsak befolyással van a színeződésre.

A színképződés oxidációra vezethető vissza[5], mert levegő és nedvesség hatására a fenol még sötétben is színeződik, míg a fény e két faktor nélkül hatástalan. Nitrogén, hidrogén, vagy széndioxid atmoszférában rázva a fenolt, nem színeződik.[6] Az oxidáció termékei fenol esetében főleg kinon és pirokatechin.

Különböző oxidáló anyagok hatására más-más színű és összetételű termékek keletkeznek. A fenolt erősen savanyú oldatban hidrogénperoxiddal oxidálva, pirokatechin és hidrokinon, vas-só jelenlétében még kinon is keletkezik.[7] A rezorcin ammónia jelenlétében hidrogénperoxiddal lakmusz-szerű festékké oxidálódik.[8] A fenol krómsav hatására fenokinonná alakul;[9] ammóniás oldatban, szóda, hidroxilaminsó és hidrogénperoxid hatására mély kék indofenollá oxidálódik.[10]

A hidrokinont oxidálószerek előbb zöldszínű kinhidronná, majd kinonná alakítják. A fenolok nátriumperoxidos reakcióit *Alvarez* közölte.[11] Salétromsav tömény kénsav jelenlétében megnitrálja a fenolokat, miáltal a fenololdat sárgára színeződik. A nitro-származékok mellett azonban sok esetben oxidációs termékek is keletkeznek, mint például oxálsav.[12]

A továbbiakban néhány oxidációs fenolreakcióról kívánok beszámolni, melyeket egy-, két-, és háromértékű fenolokra megvizsgáltam.

I. Oxidáció H_2O_2-dal

A reakció kivitele: 2—3 ml tömény kénsavat egy csepp 3%-os hidrogénperoxiddal összerázunk, majd pár csepp fenololdatot rétegzünk rá. A szín észlelése után az egész oldatot pár csepp 1 : 1 higított salétromsavval összerázzuk.

A reakció eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Megjegyzem, 1%-osnál töményebb fenololdatok tisztán tömény kénsavval is képeznek színreakciót (2. táblázat), s a szín hidrogénperoxid hatására változik.

1. táblázat

	Konc. $H_2SO_4 + H_2O_2$	HNO_3	Kimutatási határ γ	Határhígítás
Fenol	zöld gyűrű	narancssárga	10	10.000
Pirokatechin	zöld gyűrű	narancssárga	10	10.000
Rezorcin	zöld gyűrű, tömény oldatban ibolya szegéllyel	narancssárga	10	10.000
Hidrokinon	zöld gyűrű	narancssárga	10	10.000
Pirogallol	ibolyavörös gyűrű	narancssárga	20	5.000
Floroglucin	zöld gyűrű ibolya-szegéllyel	narancssárga	15	7.000
Oxihidrokinon	zöld gyűrű	narancssárga	10	10.000

2. táblázat

	Konc. H_2SO_4	H_2O_2
Fenol	zöld	sárga
Pirokatechin	zöld	narancsvörös
Rezorcin	ibolya	sötétbarna
Hidrokinon	zöld	sötétbarna
Pirogallol	ibolya	ibolyavörös
Floroglucin	sárgásbarna	sötétbarna
Oxihidrokinon	zöldesbarna	sötétbarna

A két táblázatból kitűnik, hogy mennyire lényeges a vizsgálathoz felhasznált hidrogénperoxid mennyisége. Kevés hidrogénperoxidot használva (1. táblázat) csak zöld, illetve ibolya színt kapunk, tehát főleg kinhidronok keletkeznek. Több hidrogénperoxid hatására (2. táblázat) a reakciótermékek főtömegét kinonszerű vegyületek képezik. A fenololdatok rétegzése nagy mértékben fokozza a hidrogénperoxidos reakció érzékenységét.

II. Oxidáció arzénsavval

A reakció kivitele: 2—3 ml tömény kénsavhoz pár csepp fenololdatot és 3—4 csepp 2%-os arzénsavoldatot, majd összerázás után egy csepp tömény sósavat adunk. Vizsgálataimhoz 1%-osnál hígabb oldatokat használtam, mert töményebb fenololdatok már tömény kénsavval is színeződnek.

Ezt a reakciót a fenol és a hidrokinon még töményebb oldatban sem adja, legfeljebb halvány sárgulás mutatkozik. Rezorcin esetében csak 0,5%-osnál töményebb oldatban kapunk pozitív reakciót narancssárga színnel. A 3. táblázatban felsorolt fenolokra meglehetősen érzékeny ez a színreakció.

[1] *Hanko:* Chemiker-Zeitung, *19*, 1143.
[2] *R. Schneider:* Pharmazeutische Zentralhalle, *31*, 68.
[3] *Fahlbusch:* Pharmazeutische Zentralhalle, *26*, 6.
[4] *Meyke:* Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, *16*, 2513.
[5] *Hanko:* Chemiker-Zeitung, *19*, 1143.
[6] *W. Gibbs:* Chemisches Zentralblatt, I., 1909, 1092.
[7] *Martinon:* Bulletin de la Société Chimique de France (2), *43*, 156.
[8] *C. Wurster:* Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft *20*, 2938.
[9] *H. Wichelhaus:* Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft *5*, 284.
[10] *C. Wurster:* Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft *20*, 2935.
[11] *E. P. Alvarez:* Chemical News *91*, 125.
[12] *Martinon:* Bulletin de la Société Chimique de France (2), *43*, 158.

3. táblázat

	Konc. H_2SO_4 + H_3AsO_4 + konc. HCl	Kimutatási határ γ	Határhigítás
Pirokatechin	narancsvörös	50	2.000
Pirogallol	halványuló ibolyavörös	50	2.000
Floroglucin	citromsárga	100	1.000
Oxihidrokinon	narancsvörös	50	2.000

III. Oxidáció krómsavval és arzénsavval

A reakció kivitele : 2—3 ml tömény kénsavhoz pár csepp fenololdatot adunk és egy csepp 1%-os káliumbikromát-oldatot rétegzünk rá, majd a szín észlelése után pár csepp 2%-os arzénsavval és egy csepp tömény sósavval összerázzuk.

Ezt a reakciót az egy-, két- és háromértékű fenolok valamennyien adják. Káliumbikromáttal tömény kénsavas közegben zöld gyűrűt képeznek, arzénsavval és sósavval összerázva, az oldat sötétülő barna színt ölt. Vizsgálataimnál 1%-osnál hígabb oldatokkal dolgoztam, hogy a tömény kénsav zavaró hatását kiküszöböljem. A 4. táblázat a reakció érzékenységét tartalmazza különböző fenolokra nézve.

4. táblázat

	Kimutatási határ γ	Határhigítás		Kimutatási határ γ	Határhigítás
Fenol	5	20.000	Pirogallol .	100	1.000
Pirokatechin ..	50	2.000	Floroglucin	100	1.000
Rezorcin .	50	2.000	Oxihidrokinon ...	50	2.000
Hidrokinon	100	1.000			

Az oxidációs reakciókon kívül még egy színreakcióról kívánok beszámolni. A floroglucin tömény sósavas közegben formaldehiddel (aldehidekkel) vörös színt képez.[13] Ha tömény sósav helyett tömény lúgot alkalmazunk, a szín élénkebb, s ezáltal a reakció érzékenysége fokozható.

A reakció kivitele : 2 ml 30%-os NaOH-hoz pár csepp 1 : 20 higítású formaldehidet adunk, majd pár csepp floroglucin oldattal összerázzuk.

A reakció igen érzékeny. Kimutatási határ : 1 γ. Határhigítás : 100.000. Több lúgot használva, 100 ml oldatban 20 γ floroglucin is kimutatható.

A reakció kivitele : 100 ml floroglucin oldathoz pár csepp 1 : 20 higítású formaldehidet adunk, majd az oldatot 10 ml 30%-os NaOH-dal elkeverjük és pár perc mulva észleljük a színt.

A floroglucin ezzel a reakcióval fenol és rezorcin mellett is kimutatható. A többi fenol már lúg hatására is színeződik és ezt a lúgos színreakciót a fenolok pár gammányi mennyisége is adja. Így természetesen mellettük a floroglucin az említett reakcióval nem mutatható ki. Maga a fenol és a rezorcin igen tömény oldatban is csak halványsárgára színeződnek lúggal s aránylag kisebb töménységük mellett (1%) a floroglucin igen kis mennyisége is az említett reakció alapján felismerhető.

Oxydationsfarbenreaktion in der Phenolgruppe.

C. Almássy

Ich untersuchte einige Oxydationsphenolreaktionen und behauptete die ziemliche Empfindlichkeit derselben auf einige Phenolen. Die Reaktionsempfindlichkeit nimmt im Falle von Phenolderivaten ab, und die verschiedene Substituenten modifizieren wesentlich die Farbenreaktionen. Ich prüfte ferner die Farbenreaktion des Phlorogluzins mit Formaldehyd und fand, dass diese Reaktion in stark laugiger Lösung sehr empfindlich und schon zum Nachweis von 1 γ Phlorogluzin geeignet ist.

5. táblázat

	I. Konc. H_2SO_4	Konc. H_2SO_4 + H_2O_2	HNO_3	II. Konc. H_2SO_4 + H_3AsO_4 + konc. HCl	III. Konc H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$	H_3AsO_4 + konc. HCl
O-nitrofenol	—	—	—	—	zöldessárga gyűrű	sötétül
Pikrinsav	—	—	—	—	zöldessárga gyűrű	sötétül
Metol	—	sárga gyűrű	sötétsárga	—	zöld gyűrű	sötétül
Tannin	barna	ibolya gyűrű	sárga	ibolya	zöld gyűrű	ibolya
Szalicilsav	—	—	—	—	zöld gyűrű	zöld
Szulfoszalicilsav ..	—	—	—	—	zöld gyűrű	zöld
Fenolftalein	vörös	sötétvörös gyűrű	sárga	sötétvörös	zöld gyűrű	barna
Morfin	ibolya	barna gyűrű	sárga	ibolyásszürke	zöld gyűrű	vörös
β-naftol	barna	ibolyavörös gyűrű	sárga	sötétszürke	zöld gyűrű	szürke
o-Oxikinolin	—	—	—	halványsárga	barna gyűrű	barna
p-Krezol	sárga	ibolya gyűrű	narancsvörös	sárga	barna gyűrű	sötétül
o-Vanillin	sárga	zöldesbarna gyűrű	sárga	sárga	zöld gyűrű	sötétül

Az említett három reakciót néhány fenolszármazékra is megvizsgáltam. Az idetartozó vizsgálatok eredményeit az 5. táblázatban foglaltam össze. A táblázatból kitűnik, hogy az egyes szubsztituensek igen nagy mértékben módosítják a színreakciókat, sőt némely esetben nem is kapunk pozitív reakciót. A fenolszármazékok reakció-érzékenysége jóval mögötte marad a tiszta fenolok reakcióérzékenységének, éppen ezért a táblázat adatai csak 1%-osnál töményebb oldatokra vonatkoznak (5. táblázat).

Debreceni Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett : 1950. VIII. 26.

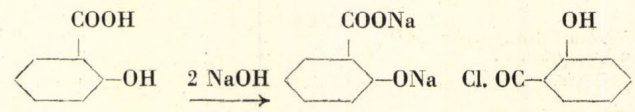
[13] *E. V. Lynn, F. A. Lee :* Chemisches Zentralblatt, 1923, IV. 353.

A szalicilsav didepszidjének néhány újabb nitrogéntartalmú származékáról

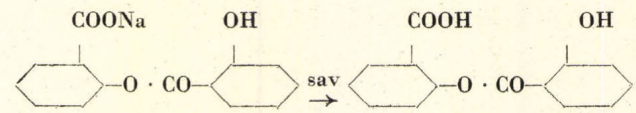
GÉCZY GYÖRGY

Elméleti rész: Az oxikarbonsavak ú. n. belső észtereit depszideknek nevezzük. Az összekapcsolódó molekulák száma szerint ismerünk di-, tri- és tetradepszideket. Egyes depszidek a természetes anyagok közt is megtalálhatók (pl. a tannin) és általában cserző hatásúak, azaz a fehérjeoldatokat kicsapják (»depsid« görögül annyit jelent, mint »csereznі«).

Szintétikus depszideket először *Klepl* állított elő 1883-ban a p-oxibenzoesav száraz desztillációs termékeiből[1]. *Schiff*nek oxikarbonsavakból, erélyes vízelvonás útján szintén sikerült depszideket előállítani[2]. A depszidek valódi értelemben vett szintézisét *E. Fischer* valósította meg[3]. 1943-ban a szalicilsav didepszidjére, a szalicoil-szalicilsavra lett volna szükségem. Ezt a vegyületet régebben *Diplosal* néven gyógyszerként hozták forgalomba, azonban előállítására egy doktori értekezésen[4], néhány gyári szabadalmon[5] és az említett Fischer-féle szintézisen[3] kívül alig állt rendelkezésemre irodalmi adat. Laboratóriumi használatra a Fischer-féle eljárás mutatkozott a legalkalmasabbnak, jóllehet eredeti formájában ez is teljesen elavult. Ezen módszer lényeges egyszerűsítése által új depszid szintézist dolgoztam ki, mely a szalicilsav didepszidjének csaknem kvantitatív kitermelését tette lehetővé, a régi Fischer-féle eljárás útján elérhető max. 70%-al szemben[6]. 1943-ig a szakirodalom, a szalicilsav didepszidjének helyettesített származékai közül csak egyetlen egyről tud, — a szintén gyógyszerül alkalmazott — ú. n. *Jóddiplosal*ról. A fent említett új szintézis segítségével, helyettesített szalicilsav-, ill. szalicilsavkloridokból a diplosal számos különbözőképpen variált új helyettesített származékát is sikerült előállítanom[7]. Az elmúlt években ismét foglalkozni kezdtem a szalicoil-szalicilsavval és néhány új azo-származékát állítottam elő. Az előállítás részletei és az eljárás menete az eredeti publikációban találhatók meg[6, 7]. Az eljárás rövid szkémája a következő:

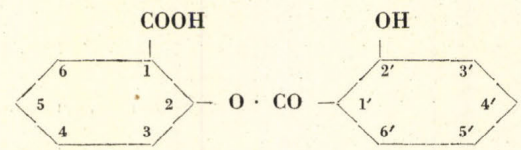


szalicilsav szalicoilklorid



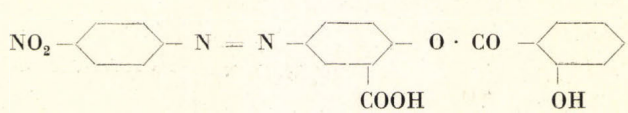
szalicoil-szalicilsav.

Nomenklatura tekintetében az eredeti publikációt tartottam szem előtt. A szalicoil-szalicilsav = 2'-oxibenzoil- (2-oxibenzoesav).

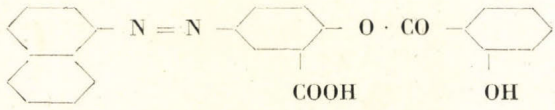
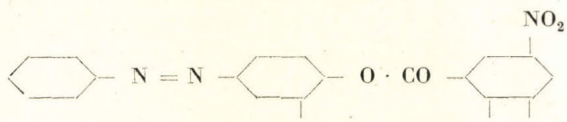
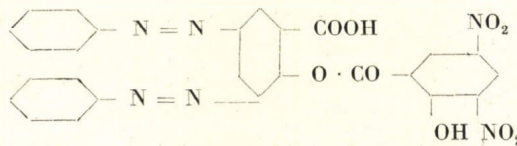
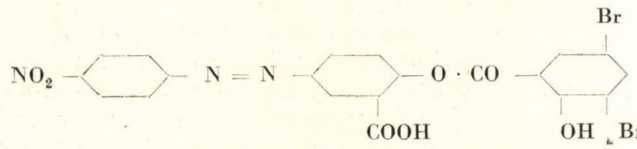
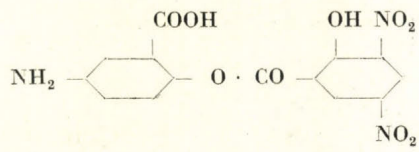


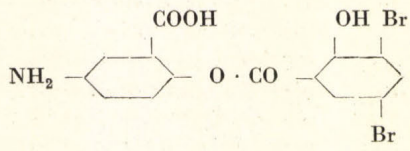
Kísérleti rész:

1,1 mól helyettesített szalicilsavat 2,2 mól 2 n NaOH-ban oldunk. Az oldatnak csak gyengén lúgosnak szabad lenni, mert ellenkező esetben a savklorid egy része elbomlik. A hűtőkeverékben —10°-ra hűtött oldatba 1 mól helyettesített szalicilsavklorid, vízmentes acetonos oldatát csepegtetjük állandó keverés közben, vigyázva, hogy a hőmérséklet alig emelkedjen. A reakció végeztével az elegyet felhígítjuk kb. ötszörös térfogatra és híg ásványi savval (HCl, H_2SO_4) gyengén megsavanyítjuk. A kivált csapadékot több órai állás után leszűrjük, híg savval, majd vízzel mossuk. Olyan esetekben, ahol a szubsztituált szalicilsav nátrium sójának oldékonysága a hőmérséklet süllyedésével rohamosan csökken, a reakció általában csak 40—50°-on megy végbe. Ezen eljárás szerint az alábbi új nitrogéntartalmú származékokat állítottam elő:

Kiindulási anyagok	Op.	Termelés	Oldódik	Tulajdonsá gai	Nitrogén (Dumas) Mólsúly (Rast)
2' oxibenzoil-(5-p-nitrobenzolazo-2-oxibenzoesav)					
					
				$C_{20}H_{13}O_7N_3$	M: 407
5-p-nitrobenzolazoszalicilsav Szalicoilklorid —10°	143 C°	99%	Kloroform Aceton Etilacetát	Narancsvörös por	N: 10,47% talált, 10,3% számított

[1] *A. Klepl:* Journ. prakt. Chem. *28*, 1883, 208.
[2] *H. Schiff:* Ber. *4*, 1871, 232.
[3] *E. Fischer:* Ber. *46*, 1913, 3262.
[4] *G. Hess:* Dissertatio (München, 1905.).
[5] *Boehringer & Söhne:* D. R. P. 211, 403. D. R. P. 214, 044.
[6] *Csűrös Z. és Géczy Gy.:* Magy. Chem. Foly. LI—LIII., 1945—47., 3.
[7] *Csűrös Z. és Géczy Gy.:* Magy. Chem. Foly. LI—LIII., 5—11. old.

Kiindulási anyagok	Op.	Termelés	Oldódik	Tulajdonságai	Nitrogén (Dumas) Molsúly (Rast)
2'-oxibenzoil-(5-α-naftalinazo-2-oxibenzoesav)					
 COOH OH $C_{24}H_{16}O_5N_2$ M : 412					
5-α-naftalinazoszalicilsav Szalicoilklorid —10°	67 C°	39,3%	Aceton Benzol Kloroform Etilacetát	Fakó rózsaszínű por	N : 6,72% talált, 6,79 számított
3', 5'-dinitro-2'-oxibenzoil-(5-benzolazo-2-oxibenzoesav)					
 COOH OH NO_2 NO_2 $C_{20}H_{12}O_9N_4$ M : 452					
5-benzolazoszalicilsav 3,5-dinitroszalicoilklorid —10°	179 C°	57,3%	Alkohol Aceton. Éter Jégecet Etilacetát Kloroform	Barna por	N : 12,32% talált, 12,39% számított
3', 5'-dinitro-2'-oxibenzoil-(3,5-dibenzolazo-2-oxibenzoesav).					
 OH NO_2 $C_{26}H_{16}O_9N_6$ M : 556					
3,5-dibenzolazoszalicilsav 3,5-dinitroszalicilsavklorid —10°	155 C°	48,7%	Alkohol Aceton Jégecet. Éter Kloroform Etilacetát Benzol	Sötétbarna por	N : 15,21% talált, 15,10% számított
3', 5' dibróm-2' oxibenzoil-(5-p. nitrobenzolazo-2-oxibenzoesav).					
 COOH OH Br $C_{20}H_{11}O_7N_3Br_2$ M : 564,8					
5-p-nitrobenzolazoszalicilsav 3,5-dibrómszalicilsavklorid —10°	181 C° (barnul)	31,3%	Alkohol Éter. Aceton Hig NaOH	Sárgásbarna por Színátcsapási p_H köz : 6—7,2 (sárga—bíbor)	M : 557 talált
3', 5' dinitro-2' oxibenzoil-(5-amino-2-oxibenzoesav)					
 $C_{14}H_9O_9N_3$ M : 363					
5-aminoszalicilsav 3,5-dinitroszalicilsavklorid 40—50°	111 C° (barnul)	43,8%	—	Zöldesszürke acetamidra emlékeztető szagú por	M : 358,8 talált

Kiindulási anyagok	Op.	Termelés	Oldódik	Tulajdonságok	Nitrogén, (Dumas) Mólsúly (Rast)
3', 5' dibróm-2-oxibenzoil-(5-amino-2-oxibenzoesav).					
					
				$C_{14}H_9O_5NBr_2$	M : 430,8
5-aminoszalicilsav	188 C° (barnul)	84,5%	—	Világosszürke por	M : 434,2 talált
3,5-dibrómszalicilsavklorid 40—50°					

Über einige stickstoffhaltige Derivate des Didepsids von Salycilsäure.

Zur synthetischen Herstellung von Depsiden hat erst *E. Fischer* eine Methode ausgearbeitet[3]. Zur Vereinfachung dieser Methode wurde eine neue Synthese (im Jahre 1943) ausgearbeitet. Diese Methode ermöglicht, die beinahe quantitative Ausbeute des Didepsids von Salycilsäure, gegenüber der — durch die Fischer'sche Synthese erreichbaren 70% — ige Ausbeute[6]. Dieses neuere Verfahren ermöglicht die bis jetzt noch nicht hergestellte substituierte Derivate von Salycoil-Salycilsäure herzustellen[7]. Die kurze Beschreibung des Verfahrens ist folgende :

Man löst 1,1 Mol substituierte Salycilsäure in 2,2 Mol 2 n NaOH. Die Lösung darf nur schwach alkalisch reagieren, weil sonst ein Teil der Säurechlorid sich zersetzt. In die — auf — 10° C abgekühlte-Lösung tropft man unter fortwährendem Umrühren, vorsichtig 1 Mol in wasserfreies Aceton aufgelöste Säuerchlorid, so dass die Temperatur kaum steigen soll. Dann verdünnt man stark das Gemisch, und säuert es schwach mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 an. Nach mehrstündigem Stehen wird es filtriert, gewascht und getrocknet.

Budapest Műszaki Egyetem Textilkémiai Intézete (1944), részben Tudor Akkumulátorgyár R. T.

Érkezett : 1950. X. 27.

Pozitív brómionok kimutatása?

KŐRÖSY FERENC ÉS SZÉKELY GYÖRGY

A közelmultban számoltunk be arról,[1,2] hogy sikerült közvetlenül elektrokémiai úton kimutatnunk a pozitív brómionok jelenlétét erősen savanyú hipobrómossav oldatában. Kísérleteink folytatása közben megerősítettük ugyan azt az észleletünket, miszerint az adott kísérleti körülmények között a bróm a katód felé vándorol, azonban meggyőződtünk róla, hogy ezt nem pozitív, brómtartalmú ionoknak a folyadékon belül való vándorlása okozza, hanem a használt kollódiummembránon maga az egész oldat vándorolt elektroendozmózis folytán a katód felé. Így tehát az az állításunk, hogy sikerült a pozitív brómionok létezését közvetlenül ionvándorlás útján kimutatnunk, megdőlt.

Úgy véljük, hogy a téma érdekességére való tekintettel és a tanulság kedvéért nem lesz hiábavaló, ha röviden vázoljuk az utat, mely az elektroendozmózis zavaró hatásának felismeréséhez vezetett. Végül még azokat a kísérleteinket is ismertetni fogjuk, melyeket az elektroendozmózis elkerülésével végeztünk és melyek egyetlen esetben sem mutatták azt, hogy a bróm a katód felé vándorolt volna.

Derbyshire és *Waters*[3] egy újabb közleményéből indultunk ki, melyben szerves szintétikus meggondolások alapján azt tették fel, hogy savanyú H_2O_2-oldatban pozitív OH^+-ionok, illetőleg az analóg $H_3O_2^+$-ionok vannak jelen. Eleinte első cikkünkben ismertetett módszerünkkel próbáltuk e kijelentést bizonyítani, majd, hogy a diffúzió kevésbbé zavarjon, $BaSO_4$-pasztával töltött csövecskéken át elektrolizáltuk a vizsgálandó oldatokat. A kísérlet végeztével hurka alakjában kinyomtuk a pépet a csövekből és $Ti(SO_4)_2$-oldattal ecsetelve azt találtuk, hogy csakugyan a katód felé vándorol a H_2O_2, még hozzá a gyengén savanyú tartományban is! Sikerünkön felbuzdulva arra gondoltunk, hogy a $H_3O_2^+$-, illetve a H_2BrO^+-ion analógiájára nyilván más gyenge savak is képesek protont kapcsolni magukhoz, *Brönsted* elméletének megfelelően. És csakugyan, a pépben való vándoroltatás módszerével egyre másra találtuk meg különböző anyagoknál a keresett jelenséget.

Ezután nekifogtunk, hogy sorjában meghatározzuk az újszerű pozitív ionok »izoelektromos« pontját. A H_2BrO^+-ionnal kezdtük, a pépben való vándorlás módszerével. Kiderült azonban, hogy a

[1] *G. Hunwald K., Gráf Gy., Kőrösy F. :* Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 1950, 203.

[2] *G. Hunwald K., Gráf Gy., Kőrösy F. :* Nature, *166*, 1950, 68.

[3] *Derbyshire, D. H., Waters, W. A. :* Nature *165*, 1950, 401.

vándorlás iránya savanyú tartományban nem a p_H-tól függ, hanem attól, vajjon van-e az oldatban szulfátion vagy sem. Régebbi kísérleteinkben általában kénsavat használtunk a savanyításhoz, ezért találtunk minden vizsgált ionnál katód felé való vándorlást. Foszforsav, sőt perklórsav oldataiban a hipobrómossav, H_2O_2 stb., mindig az anód felé vándorolt!

Nyilvánvaló volt, hogy a szulfátionok negatívra töltik fel a $BaSO_4$-pépet és valószínűnek látszott, hogy elektroendozmózis lépett fel benne. A kollódiummembránról ismeretes, hogy általában negatív feltöltődésű. Külön kísérleteket végeztünk ezután annak a megállapítására, vajjon az adott rendszerben tényleg fellép-e elektroozmótikus folyadékvándorlás és azt találtuk, hogy fellép, mégpedig a katód irányában, amikor a szulfátion van jelen. Megpróbáltuk a kísérletet gázfejlődés nélküli elektródákkal, zárt rendszerben megismételni, hogy az elektroozmózist kizárjuk, azonban oly nagy erők léptek fel, hogy a pép kinyomódott a csövecskékből.

Olyan kísérletet próbáltunk tehát összeállítani, melyben sem membrán, sem pép nem választja el egymástól az elektrolit szakaszait. Egymással nem keveredő folyadékok egymásra rétegezésére gondoltunk, olymódon, hogy a kénsavas hipobrómossav alul, a brómozásra érzékeny szerves folyadék pedig a hipobrómossav oldatába mártott csövecskékben felül helyezkedik el. A feszültséget a szerves folyadékba mártott elektródák vezették a rendszerhez; a feszültséget adó telep középső pontját néha a hipobrómossav oldatához vezettük, hogy mindenképpen biztosítsuk a szimmetriát. Ennél az elrendezésnél a rendszeren alig ment át áram, úgy, hogy nyugodtan alkalmazhattunk aránylag nagy feszültséget, ami csak kedvező lehetett kísérleteinkre nézve. Emellett a feszültségesés a gyakran rövidre vett szerves folyadékoszlopra esett, tehát egészen komoly térerősség állott rendelkezésünkre. Feszültségforrásul 100—500 V erősségű szárazelemtelepeket használtunk.

A brómra érzékeny szerves folyadék tekintetében több megoldást próbáltunk ki. Elsőnek izobutilalkoholban oldott fluoreszceint használtunk. Az oldat 10 mikroamper nagyságrendű áramot engedett át, és egynapos elektrolízis után az anódtérben a fluoreszcein javarésze eozinná brómozódott, míg a katódtérben nem mutatott számottevő változást a kísérlet kezdetéhez képest.

E kísérleteinket zavarta az a körülmény, hogy a katód felé eső oldalon a fluoreszcein mintha eltűnt volna a határrétegből, továbbá az elektródfolyamat is szemlátomást zavarta a reakciót. Teljesen elkülönítettük tehát az elektródteret az indikáló, butilalkoholos fázistól: Három főzőpoharat helyeztünk egymás mellé; a két szélsőbe kénsav volt, és ebbe merültek az elektródák. A középsőbe töltöttük a hipobrómossavat, megfelelően megsavanyítva. A főzőpoharakat csappal ellátott, 2 mm belvilágú fordított U-csövekkel kötöttük össze, és ezekbe töltöttük a szerves oldószert. Célszerűnek mutatkozott ez utóbbit használat előtt összerázni az elektródedényben levő savval, hogy vezetőképessége némiképpen megnőjjön.

Ezzel a berendezéssel kétségtelenül megállapítottuk, hogy savanyú közegben a fluoreszcein a katód felé vándorol, mégpedig nemcsak butilalkoholos, hanem vizes oldatban is. Lúgos oldatban természetesen az anódra vándorol, és p_H 3,5 körül csap át a katódos vándorlás anódossá, azaz itt van a fluoreszcein izoelektromos pontja. Eozinról is megállapítottuk, hogy savanyú oldatban kationként vándorol, és így váratlan módon egészen más vegyületcsoportban találtunk új kationokat, mint amelyben eredetileg kerestük őket. Feltesszük, hogy a gyűrűsen kötött oxigénatom képes oxoniumionná alakulni és tervbevettük, hogy ezt a kérdést behatóbban meg fogjuk vizsgálni. Különösen érdekes volna megtudni, vajjon a furanoid és piranoid cukrok gyűrűsen kötött oxigénje nem képes-e hasonló reakcióra.

Visszatérve a pozitív brómion kimutatását célzó kísérletekre, először is magát az izobutilalkoholt vizsgáltuk meg arra nézve, vajjon az anód vagy a katód felé eső csőben szaporodik-e fel benne a bróm, ha hipobrómossavba mártott U-csőben elektrolizáljuk. Az elektrolízist néhány tized mA árammal 4—16 órán át folytattuk és annak végeztével úgy az anód, katód, mint az ellenőrző diffúziós csőben levő butilalkoholt megvizsgáltuk. Lúggal lehasítottuk a brómot, ecetsavas közegben PbO_2-vel Br_2-vé oxidáltuk és híg fluoreszcein oldatot csepegtettünk hozzá. Egyértelműen azt találtuk, hogy az anód oldalon volt a legtöbb bróm, a diffúziós csőben kevesebb, de jól észlelhető bróm gyűlt össze, míg a katódcsőben a fluoreszceinből észrevehető mennyiségű eozin nem képződött.

Eredményünket más úton is ellenőrizni akartuk, és ezért karotint oldottunk a butilalkoholban, és ezt az oldatot tettük a csapos U-csövekbe. Előzőleg meggyőződtünk róla, hogy maga a karotin savanyú oldatban sem vándorol az árammal, ámbár a kísérő kékeszöldszínű epoxidok (?) a katód felé haladtak. A HOBr hatására 5 órás elektrolízis után a katódcsőben nem volt változás, míg a diffúziós cső 3 mm, az anódcső pedig 10 mm magasságban kifehéredett.

Két független kísérlet mutat tehát arra, hogy még 25%-os kénsavban is az anódra vándorol a HOBr, illetve nyilván a vele egyensúlyban levő OBr-anion. Az az érdekes azonban, hogy a katód felé egyik esetben sem jutott kimutatható mennyiségű HOBr, míg az egyszerű diffúzió a diffúziós csőben jól észlelhető volt. Tehát a katód oldalon a diffúzió ellen kellett, hogy dolgozzék az áram: nyilván olymódon, hogy a nagyon kis számban jelenlevő negatív ionokat állandóan elvitte a katódcső határáról és az egyre újból beálló egyensúly addig pótolta őket, míg gyakorlatilag az egész HOBr az anód felé mozdult el. Ha tekintetbe vesszük, hogy a HOBr disszociációs állandója *A. Silov* legújabb exakt mérései szerint $2{,}1.10^{-9}$, tehát a HOBr-nek csak mintegy milliárdod része van jelen negatív ion alakjában és módszerünkkel ezt még jól ki tudtuk mutatni, nyugodtan állíthatjuk, hogy a netalán mégis jelenlevő pozitív brómionok koncentrációja ennél legalább egy nagyságrenddel még ebben az erősen savanyú oldatban is kisebb, $n/_{19}$ HOBr-ben 10^{-11} alatt van.

[4] *A. Silov:* Zsurnal fizicseszkoj himii. *24*, 1950, 702.

Ily módon azonban nem is remélhető, hogy eddigi módszereinkkel megfoghassuk az anionnál most már bizonyítottan sokkal ritkább kationt, ha fel is tesszük, hogy az csakugyan létezik. Hiszen a relatív többségben levő anionok a fent vázolt mechanizmussal elviszik az egész HOBr-t a katódcső közeléből és ha az egészen kisszámú kationok a katód felé is mennének, hatásuknak el kell maradnia még a diffúzióé mögött is. Ezért egy utolsó kísérletsorozatot végeztünk a következő meggondolás alapján. Olyan brómozandó anyagot kell választanunk, melyet a semleges HOBr vagy a lúgos oldatban levő OBr-anion nem képes megbrómozni, de a savanyú HOBr-oldat mégis megbrómoz. Tehát éppen azokból az anyagokból kell reagensünket kiválasztani, melyeket *Derbyshire* és *Waters* feltevésük alátámasztására felsoroltak.

A feladat azért nem egyszerű, mert az anyagnak még valamennyire az áramot is vezetnie kell, viszont a HOBr által nemcsak brómozódnia nem szabad semleges oldatban, hanem lehetőleg még oxidálódnia sem. Végeztünk kísérleteket xilollal, refraktometrikusan keresve a felhasznált mintegy 0,1 ml folyadékban a brómterméket, de nem sikerült pozitív eredményt kimutatnunk. Ugyancsak nem találtunk az ellenőrző kísérleteknél nagyobb változást a katódosan és anódosan kapcsolt etilbenzoát törésmutatójában sem. Végül a nitrozobenzolban találtunk olyan színes anyagot, mely semleges HOBr-el összerázva változatlan marad, míg erősen savanyúval összerázva kékeszöld színét sárgászöldre változtatja. Butilalkoholos oldatban alkalmaztuk, azonban nem találtunk különbséget a katódos és anódos oldal között.

Ezek után felmerül a kérdés, vajjon el kell-e vetni a kinetikus és szerves szintétikus érvek alapján feltételezett Br^+-ionok hipotézisét? Tekintve, hogy feltételezett közbülső termékről van szó, nem állíthatjuk, hogy ilyen ion tényleg nem létezik, hiszen megfelelően gyors képződés és továbbreagálás mellett szinte tetszőlegesen kis stacionér koncentrációjával is meg lehet magyarázni a szerves reakciókat. Annyit azonban mindenesetre állíthatunk, hogy elektrokémiai vizsgálataink semmilyen jelét nem mutatták annak, hogy a Br^+-ion csakugyan léteznék.

Köszönettel tartozunk a Magyar Tudományos Akadémiának azért, hogy munkánkat támogatásával lehetővé tette és Schay Géza professzornak, amiért intézetébe vendégszeretettel befogadott.

Positive bromine ions? *F. Kőrösy* and *G. Székely.*

Our previous statement concerning the electrochemical evidence in favour of the existence of Br^+ ions proved to be erroneous, due to electroendosmosis across the membrane used in our experiments. After elimination of electroendosmosis there remains no cathodic migration of bromine. New ionic migration experiments, where thereagents which should have detected bromine were dissolved in an organic solvent, inmiscible with and supernatant above the aqueous HOBr solution enabled us to detect the migration of the OBr^- anion even is 25 % H_2SO_4 solution, that is in a concentration of only 10^{-10}. The concentration of Br^+, should it exist at all, is thus certainly below 10^{-11} in this solution.

Flouresceine and eosine are found to exist as cations in acid media, the former having an isoelectric point around p_H 3,5. It is suggested, that the ring O-atom is acting as center of an oxonium ion

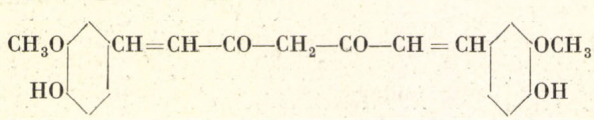
Budapest, Műszaki Egyetem, Ipari Elméleti Kémia Intézet.

Érkezett: 1951. I. 18.

A kurkumin (turmeric) alkalmazása a bór kolorimetriás mikromeghatározásához

HEGEDÜS ANDRÁS

A szabad bórsav hatására a sárga kurkumin, vagy képlete alapján



1,7-bis (4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-3,5-dion, diferuloilmetan,

egy laza közbeeső terméken keresztül, a kurkuminnal izomer, vöröses-barna *rozocianinná* alakul át. Az ezen a reakción alapuló bórkimutatások és meghatározások bőséges irodalmi adatai minőségi vonalon a mult század első feléig, mennyiségi vonalon pedig a századfordulóig nyúlnak vissza. Ez a reakció az, amelyet elsőként használtak fel a bór kimutatására[1], és amely ma is a legmegbízhatóbb bórreakciók közé tartozik[2–6]. De nemcsak

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nummer 13: Bor. 8. Auflage. 1926.

[2] *F. Feigl:* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Auflage. 1938.
F. Feigl: Qualitative Analysis by Spot Tests. 3. English edit. 1947.

[3] *R. Fresenius—G. Jander:* Handbuch der analytischen Chemie. Teil II. Band III. 1944.

[4] *F. J. Welcher:* Organic Analytical Reagents. Vol. IV. 1947.

[5] *F. Feigl:* Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. 1949.

[6] *A. A. Benedetti—Pichler:* Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis. 1942.

minőségi téren, hanem mennyiségi téren is beváltotta a hozzáfűzött reményeket, mert az idők folyamán, az első kezdetleges, nem érzékeny és nagy hibával dolgozó módszerek után[1, 7–9] megbízható, igen érzékeny kolorimetriás mikromeghatározássá fejlődött ki[4, 10–15]. Ez főleg annak tudható be, hogy a többi színreakciók, mint a kinalizarinos és kromotróp 2B-s, az ibolyából kékbe való színátcsapás miatt nem voltak alkalmasak a műszeres kolorimetráláshoz és hogy az alizarinszulfonsavas[17], pentametilkvercetrines[18, 19], 1,1'-diantrimides[20] és kromotróp 2B-s[21] színreakciók és azok felhasználása a bór mennyiségi meghatározásához, csak a legújabb időkben váltak ismeretessé.

A kurkuminos reakciónak a bór mennyiségi meghatározásához való felhasználásánál eddig három irányban végeztek kutatómunkát :

1. a bór meghatározása kurkumapapír segítségével,

2. a bór meghatározása bepárlás nélkül, közvetlenül savanyú kurkuminoldatban előidézett színváltozás segítségével és

3. a bór meghatározása a kurkuminoldattal történő bepárlás folyamán keletkező rozocianin alkoholos oldatainak összehasonlításával[1, 4, 7–16, 22–42].

Az alábbiakban leírt kísérleteknek, amelyek 1943—44-ben kerültek kivitelre, az volt a céljuk, hogy egy megbízható, jól kezelhető, műszeres kolorimetráláshoz alkalmas módszert eredményezzenek, kismennyiségű bór meghatározásához. Az addigi módszerek ugyanis, irodalmi bírálatok alapján[43] nem voltak megbízhatóak.

Egy megbízható módszer kidolgozásához a kurkumapapír, vagy kurkuma-tinktúrával átitatott fonál segítségével történő meghatározások nem látszottak alkalmasaknak, habár ezek a módszerek a legérzékenyebbek. A szemmel történő összehasonlítás, a papír, illetve a fonál használata stb. sok hibaforrást rejt magában. Ezen a téren, egyedül a papíron előidézett foltok, vagy csíkok színintenzitásainak spektrofotometriás kiértékelésében mutatkozik némi lehetőség[44].

Metodikailag a Schäfer-féle, bepárlás nélküli módszer[4, 22] látszott eleinte a legmegfelelőbbnek. A kísérletek folyamán azonban beigazolódott, hogy az eljárás nem elég érzékeny. A vakpróba és a maximális bórmennyiséget tartalmazó próba között igen kevés a fényabszorpcióban mutatkozó különbség, mert a módszernél alkalmazott nagy savkoncentráció már bór nélkül is erősen megvörösíti a kurkuminoldatot. A tapsztalat szerint, csupán két órai állás után áll be mérhető színkülönbség, amikor is a vakpróba vörös színe sárgába megy át. A bórt tartalmazó próba vörös színe csak 7—8 órai állás után sárgul ki. A színintenzitás nagy mértékben függ az állási időtől. Az oldat fluoreszkálása elég erős és csökkenő savkoncentrációval nő, ami a méréseket bizonytalanná teszi. Koncentrált kénsav alkalmazása, koncentrált sósav helyett, csak az oldat fluoreszkálását csökkentette. Ugyancsak gátlólag hatott a szín kialakulására szalicilsav, vagy oxálsav hozzáadása.

A bepárláson alapuló módszerek ellenőrzésénél *Naftel* módszere[27] képezte a kiindulási pontot. Leírásától csupán annyiban történt eltérés, hogy a bepárlás után keletkezett rozocianin színét nem törzsoldatokból készített színskálákkal hasonlítottuk össze, hanem zöld színszűrő alkalmazásával, Lange-Roth-rendszerű fényelektromos koloriméterrel mértük.

Naftel szerint úgy járunk el, hogy a bórsavtörzsoldatból megfelelő mennyiséget platinaedénybe pipettázunk, hozzáadunk 5 ml n/10 kalciumhidroxid szuszpenziót és forró vízfürdőn szárazra pároljuk. Mialatt a szárazmaradék lehül, a vízfürdőt 55 C°-ra állítjuk. A maradékhoz 1 ml oxálsavoldatot (20 ml konc. sósav és 80 ml hidegen telített oxálsavoldat keveréke) és 2 ml 0,1%-os alkoholos kurkuminoldatot adunk, 55 C°-on újból szárazra pároljuk, még 30 percig melegítjük és végül 20 ml 96%-os alkohollal felvéve kolorimetráljuk.

A kísérletek azt mutatták, hogy így eljárva a mérések eredményei erősen ingadoznak.

[7] *A. Hebebrand :* Z. Nahr.-Genussm. *5.* 1902. 55, 721, 1048.
[8] *A. Hebebrand :* Z. anal. Chem. *42.* 1903, 129.
[9] *A. Rüdisüle :* Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. Band VI. 1929.
[10] *A. Hegedüs :* Diss. 50/1944. Debrecen, Tudományegyetem, Bölcsészettudományi Kar.
[11] *G. H. Blackmon, H. W. Winsor :* Proc. Am. Soc. Hort. Sci. *47.* 1946, 149.
[12] *H. A. Bewick, F. E. Beamisch, J. C. Bartelt :* Natl. Research, Council Can., Atomic Energy Project, Div. Research MX—228. (N. R. C. 1594). 1946.
[13] *H. W. Winsor :* Anal. Chem. *20.* 1948. 176.
[14] *R. F. Milton, W. A. Waters :* Methods of Quantitative Microanalysis. 1948.
[15] *W. W. Scott :* Standard Methods of Chemical Analysis. 5. edit. Vol. I., II. 1939.
[16] *J. J. Russel :* Natl. Research Council Can., Atomic Energy Project, Div. Research MC—47 (N. R. C. No. 1596.) 1947.
[17] *D. Dickinson :* Analyst. *68.* 1943, 106.
[18] *C. W. Wilson :* Am. Soc. *61.* 1939, 2303.
[19] *S. Rangaswami, T. R. Seshadri :* Proc. Indian. Acad. Sci. *16/A,* 1942, 129.
[20] *K. Neelakantam, S. Rangaswami :* Proc. Indian. Acad. Sci. *18/A,* 1943, 171.
[21] *Hegedüs A. :* Magyar Kém. Folyóirat. *56.* 1950, 141.
[22] *H. Schäfer :* Z. anal. Chem. *110.* 1937, 11.
[23] *M. D. Foster :* Ind. eng. Chem. Anal. Edit. *1.* 1929, 27.
[24] *Scott, Webb :* Ind. eng. Chem. Anal. Edit. *4.* 1932, 180.
[25] *G. Bertrand :* Bl. *3.* 1936, 875. és *4.* 1937, 1147.
[26] *L. Silberstein :* Ann. Inst. Pasteur. *59.* 1937, 442.
[27] *Naftel :* Ind. eng. Chem. Anal. Edit. *11.* 1939, 407.
[28] *L. Robinson :* Analyst. *64.* 1939, 324.
[29] *Allpert :* Ind. Chemist *17.* 1941, 3.
[30] *Kar :* Metals and Alloys. *9.* 1938, 175.
[31] *F. Laska, B. Rund :* Chem. Listy. *31.* 1937, 406.
[32] *Filippi :* Chem. Abstr. *901.* 1905.
[33] *Cassal, Gerans :* Chem. N. *87.* 1903, 27.
[34] *Cassal, Gerans :* Analyst. *28.* 1903, 36.
[35] *Cassal, Gerans :* Z. anal. Chem. *45.* 1906, 457.
[36] *Gribb, Arnand :* Analyst. *31.* 1906, 147.
[37] *G. Bertrand, Agulhon :* C. r. *157.* 1913, 1433.
[38] *G. Bertrand, Agulhon :* Bl. *7.* 1910, 92.
[39] *Fendler :* Z. Nahr.-Genussm. *11.* 1906, 140.
[40] *Fendler :* Apoth. Z. *20.* 1905, 757, 765, 777.
[41] *Goske :* Z. Nahr. -Genussm. *10.* 1905, 242.
[42] *Skraup :* M. *30.* 1910, 773.
[43] *R. Fresenius—G. Jander :* Handbuch der analytischen Chemie. Teil. III. Band. III. 1942.
[44] *E. H. Winslow, H. A. Liebhafsky :* Anal. Chem. *21.* 1949, 1338.

1. táblázat

Az A% ingadozása Naftel eljárásánál Lange—Roth fotométerrel mérve

Folyószám	Kimért B mennyisége μg-ban	Mért A% Összehasonlító folyadék víz					
1.	0	13,1	12,1	13,0	12,7	12,0	13,3
2.	0,2	16,6	17,3	19,0	16,1	18,9	17,1
3.	0,5	26,9	28,0	27,5	29,7	25,7	29,5
4.	1,0	34,0	39,8	38,2	37,5	35,6	38,0
5.	2,0	49,0	52,4	51,1	49,4	52,7	51,4
6.	4,0	65,0	61,9	64,6	66,3	62,2	65,8
7.	6,0	76,6	75,0	73,9	77,0	75,4	75,7
8.	8,0	83,4	82,0	84,7	84,0	83,0	85,1
9.	10,0	85,0	81,9	83,0	84,6	86,0	85,4

Más oldószerekkel való próbálkozás a rozocianin felvételénél, nem vezetett eredményhez. A 2. táblázat szerint a legjobbnak az etilalkohol bizonyult.

2. táblázat

Oldószerek hatása a színre és fluoreszcenciára. Zöld szűrő

Folyószám	Oldószer	Megjegyzés
1.	Etilalkohol	Vörös szín, gyenge fluoreszcencia
2.	3 sr. alkohol + 1 sr. éter	Narancsvörös szín, fluoreszcencia
3.	50%-os ecetsav ..	Narancs szín, igen erős fluoreszcencia
4.	Széntetraklorid ..	Vörös szín, gyenge fluoreszcencia
5.	Kloroform	Narancs szín, fluoreszcencia
6.	Benzin	Nem oldódik
7.	Petroléter	Nem oldódik
8.	20%-os sósav ...	Narancs szín, igen erős fluoreszcencia
9.	50%-os kénsav ..	Narancs szín, igen erős fluoreszcencia

Goske[41] és *Skraup*[42], valamint *Michel*[45] szerint a reakciót úgy lehet érzékenyebbé tenni, hogy a rozocianint nátriumhidroxiddal, nátriumkarbonáttal, vagy inkább ammoniumhidroxiddal egy zöldeskékszínű vegyületté alakítjuk át. Kvantitatív eljáráshoz ez azonban nem bizonyult jónak, mert a keletkező szín intenzitása nem arányos a hozzáadott bór mennyiségével, a mérések közötti ingadozás nagy, a zöldeskékszínű vegyület jóval labilisabb, mint a rozocianin, a színe igen hamar halványodni kezd, 1—2 óra leforgása után teljesen eltűnik és csak a kurkumin sárga színe marad vissza. A zöldeskék oldat erősen fluoreszkál, sőt legtöbb esetben, már kevés állás után lebegő, pelyhes csapadék keletkezik benne.

A reagens mennyiségének, vagy a festék koncentrációjának növelése nincs befolyással sem a meghatározható bór mennyiségére, sem a hibaeredményekre. Az extinkciós görbe nyolc μg bórnál az adott feltételek mellett telítésbe megy.

A reakció folyamán hozzáadott oxálsav mennyiségének változtatása a reakcióban résztvevő, egyenértékű bórmennyiségek fölött, nem befolyásolja a szín intenzitását. Ebben az esetben már egészen kis mennyiségben is, ugyanazt a hatást váltja ki, mint nagyobb mennyiségben (3. táblázat, 1. és 2. csoport).

Nem csökken a mérések közötti ingadozás akkor sem, ha a kolorimetrálás előtt több ideig centrifugálunk, holott ezzel sikerül a fluoreszcenciát észrevehetően csökkenteni (3. táblázat, 3. csoport).

Lényeges javulás áll be, ha a kurkumin oldásához nem alkoholt, hanem jégecetet használunk. (3. táblázat, 4. csoport.)

3. táblázat

A kísérleti körülmények változtatása 2 μg bór meghatározásánál

1. csoport		2. csoport		3. csoport		4. csoport	
E	Hiba μg B	E	Hiba μg B	E	Hiba μg B	E	Hiba μg B
0,330	+0,010	0,343	—0,010	0,346	+0,053	0,275	—0,019
0,330	+0,010	0,301	—0,052	0,290	—0,003	0,295	+0,001
0,394	+0,054	0,338	—0,015	0,326	+0,033	0,282	—0,012
0,355	+0,015	0,380	+0,027	0,230	—0,063	0,345	+0,051
0,292	—0,048	0,405	+0,052	0,277	—0,016	0,272	—0,022
Középértékben :							
0,340	±0,028	0,353	±0,031	0,293	±0,034	0,294	±0,021
Maximális eltérés :							
0,102 μg B		0,104 μg B		0,116 μg B		0,073 μg B	

Az 1. csoport metodikája : 80 ml hidegen telített oxálsavoldathoz, 20 ml konc. sósavat adunk, pár napi állás után a bőségesen kivált oxálsavat leszűrjük és a szűrletből használunk 1 ml-t a kálciumborát felvételéhez.

A 2. csoport metodikája : A kálciumborát felvételéhez 0,2 ml konc. sósavat és 1 ml hidegen telített oxálsavoldatot használunk.

A 3. csoport metodikája : A meghatározásoknál *Naftel* szerint járunk el, de a kolorimetrálás előtt 15 percig centrifugálunk 3000—3500-as fordulatszámmal.

A 4. csoport metodikája : A meghatározásoknál ugyancsak *Naftel* szerint járunk el, de a kurkumin oldásához alkohol helyett tömény ecetsavat használunk.

Az eredményekből azonnal kiolvasható, hogy a meghatározások pontosabbak, ha *a kurkumint jégecetben oldjuk.*

A vízfürdőnek 55 C°-ra való beállítása a második, kurkuminnal történő bepárlásnál azért fontos, mert magasabb hőmérsékleten a bór, etilborát alakjában elillan. Ez azonban csak akkor lehetséges, ha az etilborát képződéséhez szükséges vegyületek jelen vannak. Jégecetet használva oldószerként ez nem áll fent, úgyhogy ilyenkor a kurkuminnal történő bepárláshoz forró vízfürdőt is használhatunk, ami nemcsak nagymértékben gyorsítja a meghatározást, hanem a hibaszázalékot is csökkenti.

[45] *F. Michel :* Mikrochem. *29.* 1941. 63.

Különböző szerves savak hatását a keletkező vegyületek színének intenzitására a 4. táblázat tünteti fel. A táblázatban feltüntetett méréseknél mindig *Naftel* eljárása szolgált alapul és a feltüntetett szerves savak oxálsav helyett voltak hozzáadva.

4. táblázat

Szerves savak hatása a bór-kurkuminos reakció színintenzitására

Hozzáadott szerves sav	Szín	Kolorimetráláshoz való használhatóság
1. Szalicilsav	Vörös	21,9 F
2. Oxálsav	Vörös	19,2 T
3. Ecetsav	Vörös	10,6 T++
5. Szulfoszalicilsav	Vörös	20,9 F+
8. Borkősav	Vörös	10,3 F
9. Citromsav	Vörös	2,0 F
10. Csersav	Karminvörös	20,9 T+
11. Pirogallussav	Sötétvörös	18,4 T+
12. Almasav	Vörös	12,0 F++
13. Propionsav	Vörös	23,0 T++
14. Malonsav	Karminvörös	16 7 F++
15. Jégecetben oldott kurkuminnal	Sötétvörös	24,0 T+
16. Sav nélkül	Vörös	18,1 T+

Magyarázat: a táblázatban szereplő számok jelentik az A%-különbséget a vakpróba és 2 μg bórt tartalmazó próba között 20 ml 96%-os etilalkohollal való felvétel után. T = tiszta és F = fluoreszkál. Minél több + van a kitevőben annál tisztább, illetve annál inkább fluoreszkál az oldat.

A táblázatból tehát ismételten kitűnik, hogy a legjobb eredményt a jégecetben oldott kurkumin adja.

Mannit vagy glicerin hozzáadása, azaz a bórsav disszociációjának növelése, nincsen befolyással a szín kialakulására.

Naftel az első bepárlást kálciumhidroxid jelenlétében végzi el, hogy a bórsav elillanását megakadályozza. *Robinson*[28] szerint erre a célra nátriumhidroxid nem alkalmas, mert nátriumsók jelenléte csökkenti a színintenzitást. Állandó bórmennyiséget alkalmazva, növekvő nátriumhidroxidmennyiség mellett csupán bizonyos határig észlelt színintenzitás csökkenést. Ha ezen a határon túl növelte a lúg mennyiségét, akkor a szín intenzitása tovább nem változott. Ennél nagyobb nátriummennyiségek tehát nem zavarják a meghatározást, csak érzéketlenebbé teszik. Ugyanez tapasztalható káliumhidroxid esetében is. A báriumhidroxid szintén nem bizonyult olyan jónak, mint a kálciumhidroxid. Igen jó eredményeket kapunk azonban akkor, ha a bórsavoldathoz közvetlenül adunk ecetsavat, vagy még helyesebben oxálsavval telített ecetsavban oldott reagenst, majd forró vízfürdőn bepárlunk és centrifugálás nélkül, 20 ml alkohollal felvéve kolorimetrálunk.

A savanyú bepárláshoz használhatunk platina, kvarc vagy bórmentes üvegedényt, a lúgos bepárláshoz pedig, amikor pl. nagyobb térfogatból kell kiindulnunk platina vagy bórmentes üvegedényt.

Az alkohollal felvett rozocianin színe három óráig állandó, ezután halványodni kezd mindaddig, míg eléri a kurkumin normális sárga színét. Sötétben egy napig is állandó marad.

Vakpróbát minden esetben szükséges beállítani, mert a reagensek szennyezve lehetnek bórral. Sorozat meghatározásoknál egy előzőleg felvett extinkciós görbéről olvassuk le a mért bórmennyiségeket. A kolorimetráláshoz mindig kimosott és kitörült, vagy kiszárított küvettákat használjunk, mert a vizsgálati oldattal való átöblítés, az alkohol gyors párolgása miatt hibákhoz vezethet.

Az eljárás tehát, fentieket figyelembe véve, bórtörzsoldatból a következőképpen alakul: A törzsoldatból 0—8 μg bórnak megfelelő mennyiséget, lehetőleg kiöntővel ellátott kvarctégelybe pipettázunk, 2 ml-re kiegészítjük, hozzáadunk 2 ml reagenst (0,1 g kurkumin oldva 100 ml oxálsavval telített jégecetben) és forró vízfürdőn szárazra párolunk. Lehűlés után 20 ml (lehet kevesebb is) 96%-os alkohollal felveszünk, a készülékben három percig megvilágítunk és azután olvassuk le az A%-ot.

Az így kapott eredményeket tünteti fel az 5. táblázat.

5. táblázat

Szám	Bemért bór μg-ban	Talált bór μg-ban	Eltérés	Hiba %-ban
1.	0,2	0,2	0,0	0,00
2.	0,8	0,8	0,0	0,00
3.	1,5	1,5	0,0	0,00
4.	2,0	2,1	+ 0,1	+ 5,00
5.	3,5	3,7	+ 0,2	+ 5,87
6.	4,3	4,5	+ 0,2	+ 4,65
7.	5,0	4,9	— 0,1	— 2,00
8.	5,6	5,4	— 0,2	— 3,57
9.	6,6	6,9	+ 0,3	+ 4,54
10.	7,8	7,6	— 0,2	— 2,57
		Középértékben	± 0,13	± 2,82

Nagyobbmennyiségű fluor zavarja a meghatározást. Ha a fluor mennyisége a bórhoz viszonyítva ötszörös, vagy ennél nagyobb, elválasztást kell végeznünk.

Oxidálószerek mint nitrát, klorát, bromát, jodát, nitrit stb. elroncsolják a kurkumint és ezért jelenlétükben a meghatározás csak redukálásuk után végezhető el.

Titán, zirkon, molibdén, berillium és volfrám zavarják a meghatározást, mert szintén reagálnak kurkuminnal, mégpedig a

titán feketés-barna színeződéssel, a
zirkon intenzív narancssárga színeződéssel, a
molibdén piszkos narancs színeződéssel, a
volfrám feketés-vörös színeződéssel és a
berillium vöröses-sárga színeződéssel.

A zirkon + kurkumin reakciót alkálifoszfát, vagy fluorid hozzáadásával megakadályozhatjuk, mindenesetre utóbbinál ügyelnünk kell, mert nagyobb mennyiségben alkalmazva zavar. Fluorid segítségével kb. 15-szörös mennyiségű zirkon jelen-

létében elvégezhető a meghatározás. A volfrám és molibdén reakciója kurkuminnal nem érzékeny, ezért csak abban az esetben zavarnak, ha többszörös mennyiségben vannak jelen. A legerősebb zavaró hatást a titán fejt ki, amely ugyan csökken fluorid hozzáadásával, de ami nem vezet tökéletes eredményekhez. A titán elválasztása tehát szükséges.

Fenti zavaró elemektől a legjobb elválasztási mód a metilborát formájában való desztillálás, amely eljárás az irodalomból jól ismeretes[1, 4, 10, 13, 15, 43].

A módszer igen jól alkalmazható kismennyiségű bórt tartalmazó ásványvizek bórtartalmának meghatározásához. Az ásványvizeknél fent felsorolt zavaró elemek csak mint nyomelemek fordulnak elő, ezért a meghatározást nem zavarják. Némelykor előfordul, hogy a nagyobb mennyiségben jelenlevő vas zavarja a meghatározást, de ilyenkor egy egyszerű ammoniumhidroxidos leválasztással segíthetünk magunkon.

Összefoglalás

Jelen dolgozatban leírt kísérletekkel sikerült a bórnak kurkuminnal történő meghatározását azáltal gyorsabbá, érzékenyebbé és pontosabbá tenni, hogy a meghatározásohz oxálsavval telített jégecetben oldott kurkumint használtunk. Az eljárás 0—8 μg bór meghatározására alkalmas.

Versuche zur Mikrobestimmung des Bors mit Curcumin (Turmeric). *A. Hegedüs*

Die wohlbekannte Bestimmung des Bors mit Curcumin wurde mit Hilfe der beschriebenen Versuche dadurch schneller, empfindlicher und pünktlicher gestaltet, dass zu der Bestimmung eine mit Oxalsäure gesättigte konzentrierte Essigsäurelösung des Curcumins angewandt wurde. Die Methode ist für die kolorimetrische Bestimmung von 0—8 μg Bor geeignet.

Debrecen, Tudományegyetem Orvosi Kémiai Intézete.
Érkezett: 1951. III. 28.

Aszimmetrikus szintézis jobbra- és balraforgató kvarcra felvitt katalizátorok segítségével

A. P. TYERENTYEV, E. I. KLABUNOVSZKII és V. V. PATRIKEJEV*

Optikailag aktív vegyületek előállítása aszimmetrikus molekulák közreműködése nélkül nagy érdekességgel bír. Mint ismeretes az ilyen fajta folyamatokat cirkulárisan polarizált fénysegítségével valósították meg. *Schwab*-nak és munkatársának 1932—34. években végzett kísérletei[2] csak kevéssé vonták magukra a figyelmet. *Schwab* számolva azzal a lehetőséggel, hogy kristályok aszimmetrikus rácsa optikai-szelektív katalízisre alkalmazható (amire először 1908-ban *I. I. Osztromiszlenszkij* mutatott rá[1]), kísérleteinél jobbra- és balraforgató kvarckristályokat használt.

A katalizátorokat úgy állították elő, hogy jobbra- és balraforgató kvarcporra rezet, nikkelt és platinát vittek fel. Ezeknek a katalizátoroknak a segítségével végezték a racem 2-butanol dehidratálását és dehidrogénezését. Így megállapították, hogy a d- és l-2-butanol reakciósebessége ezeken a katalizátorokon (500°-on) különböző. A részleges reakció után visszamaradt el nem bomlott butanol észrevehető optikai aktivitású. Ennek maximális értéke 20 cm-es rétegben 0,13° volt.

Ezeket a kísérleteket 1938-ban azonos körülmények között megismételte *Sztankijevics*[3] és megerősítette *Schwab* megfigyeléseit. A 3-metilpentán-3-ol maximális optikai aktivitása 20 cm-es rétegben —0,26°-nak adódott. Pozitív eredményeket kaptak a racem mentol és 3-metilheptán-3-ol esetében is.

Az irodalomban nem található több utalás hasonló munkákra, ha csak nem számítjuk *Tsuhida* és munkatársának 1936-ban végzett eredménytelen kísérletét[4], amellyel *Schwab* kísérleteit igyekezett reprodukálni.

Az aszimmetrikus vegyületek előállításának nagy a metodikai jelentősége. Meg kell azonban jegyezni, hogy *Schwab* továbbá *Sztankijevics* kísérleteiben tulajdonképpen valódi »szintézis« nincsen, mivel ezeknél a folyamatoknál nem képződnek aszimmetrikus molekulák, csupán a kiindulási racemátban lévő két antipóda egyike gyorsabban bomlik el.

Szerzők célként tűzték ki, hogy a jobbra- és balraforgató kvarccal készült katalizátorok hatását racemátok elbontásán kívül valódi szintetikus reakciók megvalósítására is felhasználják.

Jelen közleményben azokat az eredményeket írjuk le, amelyeket fémek hatására végbemenő alábbi típusú reakcióknál értünk el:

1. A racemát antipódáinak elbontása.

* Dokládi Akadémii Nauk *5*. 1950.

[2] *G. N. Schwab u. L. Rudolph:* Naturwiss. *20*. 1932. 363. Koll. Zs. *68*. 1934. 167.

[1] *I. I. Osztromiszlenszkij:* Ber. *41*. 1908. 3.035.

[3] *A. Stankjewiech:* Diss. Königsberg, 1938.

[4] *R. Tsuhida:* Journ. Chem. Soc. Jap. *11*. 1936. 38

2. A racemát elbontása új aszimmetrikus centrum keletkezésével.

3. »Abszolút szintetikus aszimmetrikus szintézis[5]« hidrálással.

A katalizátort gondosan kiválogatott jobbra-, illetve balraforgató kvarckristályokból készítettük. Az őrölt és szitált kvarcporra a fémeket (Cu, Ag, Ni, Pt, Pd) sóoldatokból hidrogénáramban redukálva, valamint vákuumban katódporlasztással vitték fel. Jelentékeny mértékben változtatták a reakció körülményeit, áramló és cirkuláló rendszerben, gőz és folyékony fázisban dolgozva.

Az optikai méréseket Schmidt-Hänsch-féle polariméterrel végeztük (D-vonalra). A mérés 0,8° félárnyékos-szög mellett $\pm$ 0,005° pontossággal volt végezhető. A méréseknél 10 és 20 cm-es hosszúságú polarizációs csöveket használtunk, a táblázatokban azonban az egyöntetűség kedvéért az összes adatok 20 cm-es csőhosszúságra vonatkoznak.

A kísérletek eredményei

I. Racemátok elkülönítése

1. A 2-butanol dehidratációja és dehidrogénezése:

$$CH_3 - CH(OH) \cdot C_2H_5 \rightarrow \begin{cases} CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + H_2 \\ CH_3 \cdot CH = CH - CH_3 + H_2O \end{cases}$$

Az alkoholgőzöket oxigénnyomoktól megszabadított száraz nitrogénáramban vezettük át. Az előkísérleteknél megállapítottuk, hogy a cirkulációs rendszerben kedvezőbbek a hőmérsékleti viszonyok. Az 1. táblázatban az átáramló rendszer néhány tipikus kísérletének jellemző adatai láthatók. A terméket az optikai forgatás meghatározása előtt desztillációval tisztítottuk.

1. táblázat

Sorszám	Katalizátor	Kísérleti hőmérséklet C°	Forgatás 20 cm-es rétegnél °-ban
	2-Butanol (Fp. 99,3° 752 mm)		
	Balraforgató kvarc		
1.	Cu (nitrátból 300°-on redukálva) ...	360	— 0,112
2.	Ag (katódporlasztással)	350	— 0,080
3.	Ni (nitrátból 300°-on redukálva)....	365	— 0,120
4.	Pd (katódporlasztással) a kísérletet O_2-tartalmú N_2-áramban végeztük	280	+ 0,080
	Jobbraforgató kvarc		
5.	Cu (nitrátból)	360	+ 0,160
6.	Cu (katódporlasztással)	460	+ 0,180
7.	Ag (katódporlasztással)	470	+ 0,100
8.	Pd (palládiumkloridból)	360	+ 0,060
9.	Ni (nitrátból 300°-on redukálva) ...	388	+ 0,110
	Propilénoxid (Fp. 36,5° 752 mm)		
	Balraforgató kvarc		
10.	Cu (katódporlasztással)	180	— 0,055
11.	Ag (katódporlasztással)	150	— 0,052
12.	Pd (katódporlasztással)	186	— 0,031
	Jobbraforgató kvarc		
13.	Cu (katódporlasztással)	230	+ 0,031
	1-Metilciklohexán-2-on (Fp. 166° 748 mm)		
	Balraforgató kvarc		
14.	Pt (katódporlasztással)	244	— 0,042
15.	Pd (katódporlasztással)	320	— 0,025
	Jobbraforgató kvarc		
16.	Pt+ (H_2PtCl_6-ból)	320	+ 0,028
17.	Pd (katódporlasztással)	305	+ 0,039
	α-Pinén (Fp. 156—156,5° 755 mm)		
	Balraforgató kvarc		
18.	Ni (nitrátból 350°-on redukálva) ...	135	+ 0,046
19.	Ni (nitrátból 350°-on redukálva) ...	135	+ 0,030
	Jobbraforgató kvarc		
20.	Ni (nitrátból 350°-on)	135	— 0,028
	α-Fenilfahéjsav-etilészter (Fp. 192—194° 13 mm)		
	Balraforgató kvarc		
21.	Ni (nitrátból 350°-on redukálva)	135	+ 0,041
	Jobbraforgató kvarc		
22.	Ni (nitrátból 350°-on redukálva) ...	135	— 0,084
23.	Ni (nitrátból 350°-on redukálva) ...	135	— 0,037

2. Propilénoxid izomerizációja:

$$CH_3 - CH - CH_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3 - CO - CH_3 \\ CH_3 - CH_2 - CHO \end{cases}$$

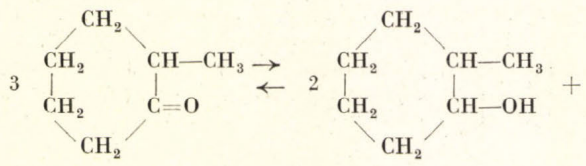
(O)

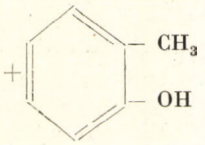
A reakciót cirkulációs rendszerben, nitrogénáramban végeztük. Az izomerizációt hidrogén, olefinek és savak keletkezésével járó mellékreakciók kísérik. A terméket szétdesztilláltuk és az optikai vizsgálathoz forráspont alapján a kiindulási propilénoxidnak megfelelő frakciót használtuk fel.

[5] *N. A. Szemjencov:* Uszpehi himii, 2. 1933. 225.

II. Racemát elbontása új aszimmetrikus centrum keletkezésével

3. Az 1-metilciklohexán-2-ol diszmutációja. Az ilyen típusú reakciókat a szerzők egyike már tanulmányozta.[6]



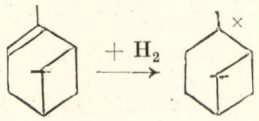


A katalízist Pt és Pd felett átáramló rendszerben nitrogénáramban végeztük. Optikai vizsgálatnak a termék 158—170° forrpontú frakcióját vetettük alá.

[6] *A. P. Tyerentyev* és *A. N. Guszeva*: DAN. *52*. 1946. 2.

III. »Abszolút szintetikus aszimmetrikus szintézis«

4. A pinén hidrálása:



A kiindulási racem α-pinént nitrozókloridon keresztül választottuk el és tisztítottuk. A hidrálást dekalinoldatban kacsában való rázással végeztük, teljes kihidrálásig.

5. α-Fenilfahéjsav etilészterének hidrálása:

$$C_6H_5-CH=C(C_6H_5)CO_2C_2H_5 \xrightarrow{H_2}$$
$$C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

A hidrálást a pinén hidrálásánál leírt körülmények között végeztük. A felvitt fém mennyiségét az egyes kísérletekben variáltuk.

Ilyen módon kísérleteinkben elsőként mutattuk ki, hogy optikailag aktív vegyületek szintézise aszimmetrikus, teljesen anorganikus katalizátorral megvalósítható. A kísérleteket folytatjuk. Megállapítottuk, hogy a kvarc aszimmetrizáló hatása kiterjeszthető más katalizátorokra is, sőt még szobahőmérsékleten is megvalósítható. Feltételezzük, hogy a kvarc nem az egyetlen kristályos anyag, mellyel aszimmetrikus szintézis végezhető.

Fordította: *Molnárfi Sándor*

Új eredmények az adszorpció jelenségének kutatásában

M. M. DUBINYIN*

Az a megtiszteltetés ért, hogy a Szovjetuinó Tudományos Akadémiájának évi ülésén beszámoljak a kutatásaimról. Ez a feladat, melyet a Tudományos Akadémia Elnöksége számomra kijelölt, szokatlanul nehéz, mivel majdnem reménytelen a főbb eredmények teljes összefoglalása, melyek a fizikai-kémiának erre a szűk területére vonatkoznak. Mindazonáltal arra törekszem, hogy lehetőleg világosan és áttekinthetően beszámoljak azokról a szerény eredményekről, melyeket főleg az utóbbi két évben ért el az a kis kollektíva, melyet a következő munkatársaim képeztek: *A. V. Kiszeljov*, *L. V. Raduskevics*, *E. D Zaverina*, *V. V. Szerpinszkij*, *B. P. Bering*, *D. P. Timofejev*, *K. G. Kraszilnyikov* és *V. M. Lukjanovics*. Nagy segítségben részesültünk a moszkvai állami egyetem adszorpciós és felületi jelenségeket vizsgáló laboratóriumaitól és hatékonyan együttműködtünk ezek munkatársaival. Azokkal az érdekes jelenségekkel foglalkoztunk, melyek a szilárd és gáznemű, ill. folyékony testek határfelületén jönnek létre. Ezek a jelenségek nagy szerepet játszanak mind a természetben, mind az ember által megvalósított folyamatokban. A tudomány és ipar sok területén fontosak. Találkoznak ezekkel orvosok, biológusok, agronómusok, geológusok, kémikusok és fizikusok. Ipari eljárások alapszanak a felületi jelenségek gyakorlati alkalmazásán. Aligha tévedés, ha azt mondjuk, hogy az adszorpció a legfontosabb felületi jelenségek egyike.

Adszorpciónak nevezzük általában a gázok, gőzök és oldott anyagok megkötését szilárd és rendszerint pórusos testeken. Az adszorpciós jelenségek tanulmányozása megvilágítja a molekuláris fizika egyik alapvető kérdését — a molekulák kölcsönhatását, egyrészt ugyanarnak az anyagnak a molekulái között (az adszorbeált molekulák egymásközti kölcsönhatása), másrészt pedig különböző anyagok között (a legkülönbözőbb természetű adszorbeált anyag és adszorbens a kölcsönhatás különböző jellege mellett). Az adszorpció kutatása alapján következtetéseket lehet levonni a molekulák szerkezetére nézve (méretek, funkcionális csoportok elhelyezése stb.). Az adszorpciós módszerek alkalmazása lehetőséget nyujt szilárd testek felületének vizsgálatára, nagy diszperziójú vagy porózus testek felületének meghatározására, és végül magának a pórusosság karakterének kimutatására, vagyis a pórus-térfogat méretszerinti eloszlásának meghatározására. Ez röviden az adszorpció jelenségének elméleti jelentősége.

Az adszorpció alkalmazása az iparban évről-évre szélesedik. Aktív szén segítségével kötik meg és nyerik vissza a gyártás számára a levegőbe elpárolgó

*) A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának évi ülésén, 1949. február 2-án elhangzott beszéd. Vesztnik Akademii Nauk, *3*, 1949. 19.

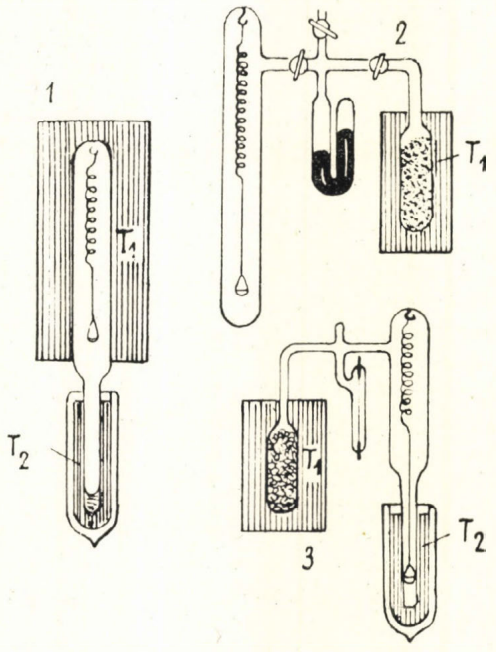
értékes oldószereket. Adszorpciós módszerekkel választják ki a benzint a természetes földgázokból, jelenleg ezzel az eljárással a különböző országokban 10—15 ezer tonnát nyernek ki naponta. Az utóbbi években rohamosan fejlődik a gázelegyek elválasztásának adszorpciós technikája. Példaképpen megemlíthető az etilén kiválasztása földgázból és kokszolási gázból 2,5-ről 98%-ra való dúsítással. Adszorbenseket használnak széles körben az ipar különböző ágaiban folyadékok és oldatok tisztítására. Nem kevésbbé fontos az oldatok szétválasztása komponenseikre adszorpció segítségével. Az úttörő ezen a téren *M. Sz. Cvet* orosz tudós, aki megalapozta az úgynevezett kromatográfiás adszorpciós elemzést, amely jelenleg széleskörű alkalmazást nyer a tudományban és az iparban. Ugyancsak sohasem feledjük el azt a felfedezést, mely az első világháború idején *N. D. Zelinszkij* nevéhez fűződik, aki az első széntöltésű gázálarcot előállította. Kiterjedt vizsgálatainak eredményeképpen, erőfeszítései és kezdeményezése folytán sok tízezer orosz katona életét mentették meg. Jelenleg a gázálarcot széles körben használják a dolgozók védelmére az egészségre ártalmas iparokban. Az elmondottak csak röviden vázolják az adszorpció gyakorlati alkalmazásának néhány példáját.

Az adszorpció tanának fejlődésében fontos szerep jut az orosz tudósoknak. Még a XVIII. században figyelte meg *Tobij Lovic* az oldatok színező szennyeződésének adszorpcióját szénen. A gázok szénen való adszorpciójának és az adszorpciós energiának első pontos mérését *A. Titov* végezte az 1910. évben. Ez a munka jogosan klasszikusnak tekinthető. Közismertek *Zelinszkij*, *Silov*, *Iljin*, *Frumkin*, *Roginszkij* és mások iskoláinak széleskörű kísérleti és elméleti kutatásai az adszorpcióról.

Áttérek saját kutatásaink ismertetésére. Az adszorpció vizsgálatában nagyon fontosak a pontos kutatási módszerek. Sok laboratóriumban, így nálunk is, széles körben alkalmazzák a *szorpciós mérleg* módszerét. Az 1. ábra mutatja ennek a módszernek a vázlatát. Az adszorbenst érzékeny kvarc rúgósmérlegre felfüggesztett kis csészébe helyezik. A rendszer evakuálása után, a cső alsó részében, amely alacsony hőmérsékletű termosztátba merül, egy folyadékkal töltött ampullát törnek szét. A gőzök adszorpciója az alsó termosztát hőmérséklete által meghatározott gőznyomás mellett játszódik le. Az adszorpció mértékét a rúgó katetométerrel mért nyúlásával határozzák meg. Ily módon mérhető az adszorpció nagyságának függése a gáz egyensúlyi nyomásától az edénykét az adszorbenssel együtt körülvevő felső termosztát állandó hőmérsékletén. A módszer relatív érzékenysége rendszerint nem haladja meg az adszorbens súlyának 0,01%-át. Ilyen pontosság nem kielégítő, főleg kis fajlagos felületű adszorbenseknél, ahol az adszorpció következtében beálló súlynövekedés csak kis részét teszi ki az abszorbens önsúlyának.

Laboratóriumunkban kidolgoztunk egy új módszert az adszorbeált anyag független mérésére, mely korábban elérhetetlen pontosságot tesz lehetővé a gőzök adszorpciójának mérésében nemcsak porózus adszorbenseken, hanem nem porózus kristályos porokon, melyeknek átlagos fajlagos felülete mindössze $1 m^2/g$ nagyságrendű. A módszer elve ugyanazon az ábrán van feltüntetve (1. 2.). Az adszorbens nagyobb mennyiségét (50 g-ig) az ampullába helyezzük. A szorpciós mérleg a bemért segédadszorbenssel csak az adagoló szerepét játssza az adszorbeált anyag mérésénél. A vizsgált anyag gőzeivel telített nagy aktivitású porózus segédadszorbenst összekapcsoljuk a vizsgált adszorbenssel töltött, előzetesen evakuált ampullával. Az adszorpció következtében könnyen mérhető súlyveszteség lép fel a segédadszorbensnél. Elkülönítve az adagoló részt a rendszertől, az egyensúly beállta után megmérjük az egyensúlyi nyomást.* Az adszorpció nagyságát megkapjuk, ha az adagoló segítségével közvetlenül mért adszorbeált anyag mennyiségét elosztjuk az ampullában levő adszorbens súlyával. Így ennél a módszernél a kvarc szorpciós mérleg ugyanazon érzékenységének nem 0,05 g bemérés felel meg, mint az adszorpciós mérleg közönséges módszerénél, hanem 50 g-nyi mennyiség. Ennek következtében a módszer relatív érzékenysége három nagyságrenddel, vagyis ezerszeresen nagyobb.

A módszer utolsó változatát is az 1. ábra mutatja (l. 3), amelyben a rendszer csapjait és káros terét minimumra csökkentettük. A szükséges egyensúlyi



1. ábra

Az adszorpciós izotermák vizsgálati módszereinek vázlata: 1. Szorpciós mérleg módszere. 2. Az adszorbeált anyag független mérésének módszere, (csapos készülék). 3. Az adszorbeált anyag független mérésének módszere (csap nélküli készülék)

nyomást megadja a termosztát hőmérséklete, amely az adagolót körülveszi és a nyomást érzékeny elektromos manométerrel mérjük. Ebben a változatban

* A valóságban a közönséges higanyos manométer mellett McLeod-féle vagy más, alacsony nyomások pontos mérésére alkalmas manométert használnak.

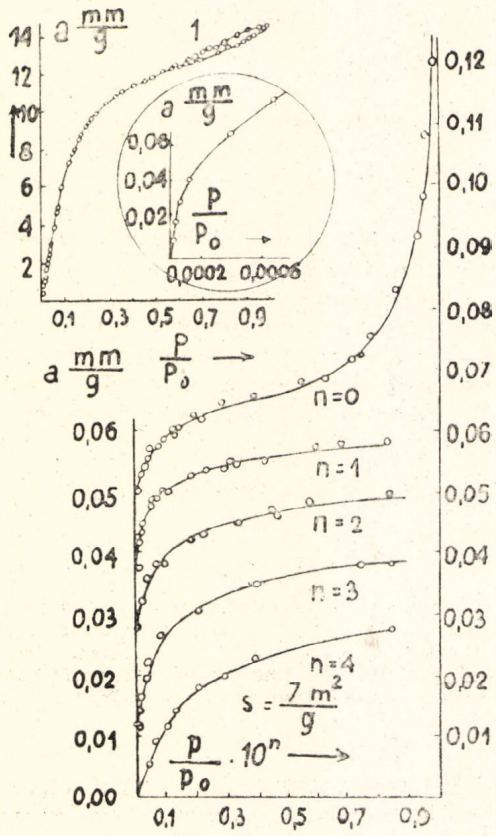
tetszés szerinti gőzalakú vegyületek határozhatók meg, nemcsak azok, amelyek a csapok zsírozására és a higanyra nem hatnak.

A 2. ábra felső felében levő görbe metilalkohol gőzének adszorpciós izotermáját ábrázolja aktív szénen, az adszorpciós mérleg szokásos módszerével mérve. Az izoterma kezdeti részét, amely kis fekete körrel van jelölve, és ahol mérési pontok általában hiányoznak, feloldottuk az adszorbeált anyag független mérésének módszerével és a nagy körben látható görbével ábrázoltuk 10^{-5}-től 10^{-3}-ig terjedő relatív nyomás intervallumban. Barátaink ezt a módszert találóan »adszorpciós mikroszkóp«-nak nevezték.

Az adszorpció nagyságának mérése mellett igen fontos elvi jelentősége van az *adszorpcióhő* közvetlen mérésének. Ez a feladat szokatlanul bonyolult, mivel az adszorpcióhő az esetek többségében igen kicsi és gyakran igen lassan szabadul fel, főleg kis nyomásoknál.

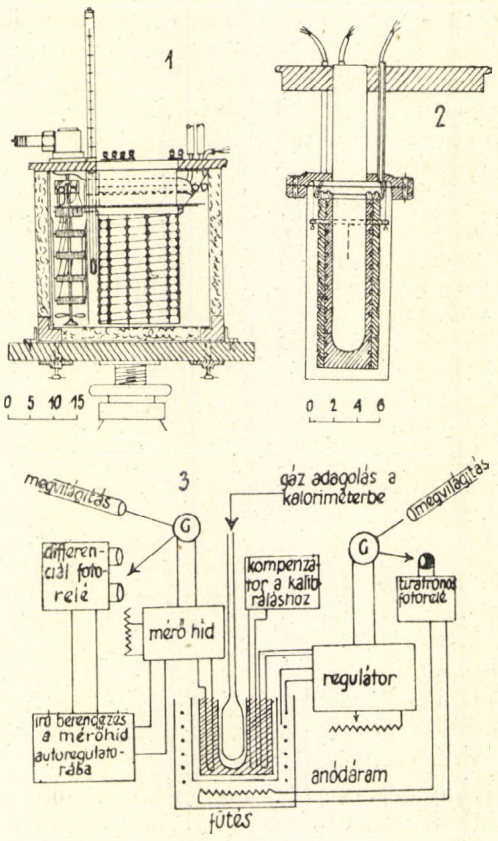
Az adszorpciós kalorimetria terén való 15 évi tapasztalat alapján, amelyet *A. V. Kiszeljov* egyre tökéletesebb készülékek kidolgozásának új kutatási módszerekkel való összekapcsolásával szerzett, páratlan kalorimetrikus készülék szerkesztése vált lehetővé.

Nincs lehetőség arra, hogy ennek a bonyolult automatizált készüléknek (l. 3. ábra) akárcsak vázlatáról is beszéljek, csak szerkezete alapvető elveinek megvilágítására kell szorítkoznom. A kalorimeter réztömbből áll, amelyben az adszorpciós készülékkel összekötött, az adszorbenst tartalmazó ampulla elhelyezkedik. A tömbkaloriméter az állandó hőkicserélődés elve alapján működik. Más szóval a tömb és a köpeny közt automatikusan



2. ábra

Metilalkohol gőzének adszorpciós izotermái 20 C°-on meghatározva. 1. Aktív szénen, 2. báriumszulfát poron



3. ábra

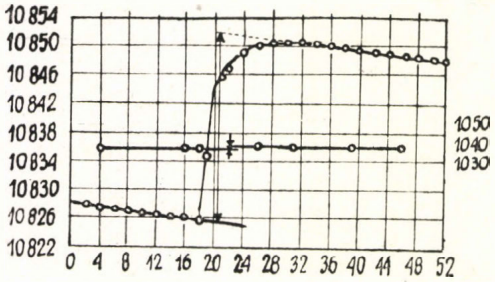
Az állandó hőkicserélésű adszorpciós kalorimetrikus berendezés vázlata: 1. a blokk kaloriméter, 2. a kaloriméter köpenye, 3. a kaloriméter elektromos kapcsolási vázlata

adott hőmérsékletkülönbségeket tartunk fenn. Az ellenálláshőmérő jelzését bonyolult és tökéletes elektromos berendezés útján öníró készülék jegyzi fel 0,00001 C° pontossággal. A tömb nagy méretei a munka megbízhatóságát és az ampullában levő jelentős adszorbensmennyiség nagyfokú kalorimetrikus érzékenységet (0,00005 és 0,0002 kis kalória közt az adszorbens egy grammjára vonatkoztatva) biztosít. Ezek a számok az ismert külföldi kutatás minden teljesítményét felülmúlják.*

* Ez egyedülálló készülék elvéről és szerkezetének részleteiről még a következőket kívánom megjegyezni. A kaloriméter réztömbből áll. Ebbe kerül a gáznak az adszorbens minden szemcséjéhez való gyors és egyidejű beadagolására szolgáló berendezéssel ellátott, az adszorbenst tartalmazó cső. A tömb két szorosan egymásba illesztett, fenékkel ellátott rézcsőből áll. A belső cső felületén négymenetes vájat fut, amelyen bifilárisan tekercselve helyezkedik el a platina ellenálláshőmérő és a kalibrálásra szolgáló fűtés. A külső cső, felületén ugyancsak kétmenetes vájat fut, amelyben a második platinaellenálláshőmérő fekszik, a köpeny hőmérsékletének ellenőrzésére, az állandó hőkicserélődés biztosítására.

A hőmérő termoáramoktól mentes hídba kapcsolódik, amelynek egyik ágával párhuzamosan nagy szabályozó ellenállás van kapcsolva. Ennek az ellenállásnak egy része az írókészülék ellenálláshuzalja. A kezelés vagy a nagy ellenállás kézi szabályozásával (a főperiódus idején való bejátszásnál),

A 4. ábrán összehasonlításképpen grafikonban bemutatjuk a kísérlet főperiódusának mérési eredményeit kaloriméterünkkel, és egy olyan kaloriméterrel, amelyen a hőmérséklet 0,001 C° pontossággal olvasható le. A hőhatás mértéke a »menet« párhuzamos egyeneseinek merőleges távolsága.

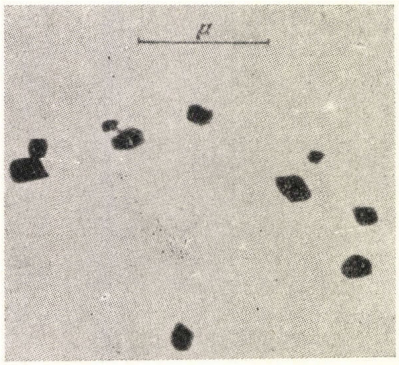


4. ábra

Az adszorpció főperiódusa az állandó hőkicserélésű kaloriméter és egy 0,001 C° pontosságú kaloriméter feljegyzéseiben (a lépték mindkét esetben azonos)

Különösen érdekes a gázok és gőzök adszorpciójának vizsgálata nem porózus, tehát jelentős mértékben egységes felületeken. A diszpergált szilárd testek csekély, 1 m^2/g nagyságrendű fajlagos felülete képezte rendszerint a pontos mérések elérésének alapvető akadályát. Az adszorbeált anyag független mérésének módszere gőzök esetében az összes nehézséget megszüntette.

Tipikus példaként idézem metilalkoholnak igen finom báriumszulfát poron való adszorpciójával



5. ábra

A báriumszulfát készítmény elektronmikroszkópos képe

végzett kísérletek eredményeit. Ez a *Weimarn* szerint előállított készítmény jól kiképzett kristályokból áll, amelyeket elektronmikroszkópiai vizsgálattal alak és méret szerint statisztikusan fel lehet dolgozni. Az 5. ábrán látható az adszorbens elektronmikroszkópikus képe. Statisztikai számítások alapján fajlagos mértani felülete 7 m^2/g-nak adódott 25%-os pontossággal. Más, független módszerek, amelyek a nedvesítési hő mérésén, oldott anyagok adszorpcióján és *Derjágin* szerint gázoknak a porrétegen, knudseni területen való átáramlásán alapulnak, ugyanezt a nagyságot eredményezték az idézett hibahatáron belül.

A 2. ábra alsó felében látható metilalkohol gőzök adszorpciós izotermája 20 C°-on, különböző relatív nyomások mellett. A felső görbe 0-tól 1-ig, azaz a telítettség állapotáig terjedő relatív nyomások intervallumának felel meg. Az alsó görbék sorrendben a 0-tól 0,1, 0,01, 0,001 és 0,0001-ig terjedő relatív nyomás intervallumoknak felelnek meg. Így az alsó görbe teljes kiterjedése a nyomás-tengely mentén a felső görbe 0,0001 részének felel meg. Ilyen az »adszorpciós mikroszkóp« feloldóképessége.

A metilalkohol adszorbeált rétege orientált molekulákból áll, amelyek hidroxilionjai a felülethez kapcsolódnak. Itt tehát az anyag kétdimenziós állapotával találkozunk, miután az adszorbeált réteg monomolekuláris, ha kizárjuk a nyomásoknak a gőz telítettségéhez közvetlenül kapcsolódó területét. A 6. ábrán a kihúzott vonal az adszorpciós kísérletekből számított állapotgörbét ábrázolja. Alacsony nyomások területén, azaz, ha a molekulának nagy felület áll rendelkezésére, ez a görbe egybeesik a szaggatott görbével, amely az ideális kétdimenziós gáz állapotegyenletét fejezi ki :

$$\pi\,\omega = kT \qquad (1)$$

ahol π a felületi nyomás, ω a terület, amely átlagosan egy metilalkohol molekula rendelkezésére áll, k a gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. Ez az egyenlet teljesen analóg *Clapeyron* háromdimenziós ideális gázra vonatkozó egyenletével (a gázállandó mindkét esetben azonos).

Nagy telítettségnél a kísérleti görbe az ideális gáz görbéjénél magasabban fekszik. Ez taszító erőkre mutat a közelebbfekvő, orientált dipolmolekulák közt. Ezek az erők természetesen nőnek a molekulák átlagos távolságának csökkenésével a kétdimenziós adszorbeált rétegben.

Az állapotegyenlet a következő alakot ölti :

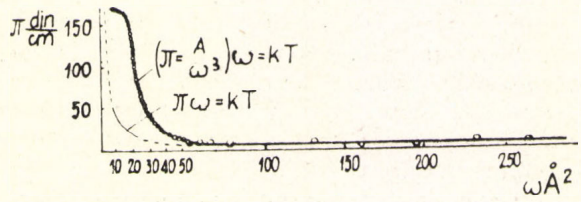
$$\left(\pi - \frac{A}{\omega^2}\right)\omega = kT \qquad (2)$$

ahol a felületi nyomás korrekciós tagja figyelembe veszi a molekulák közötti taszítóerőket. A 6. ábra grafikonjából az is látszik, hogy szélsőséges nyomás-

vagy automatikusan történik az önírókészülékkel. Utóbbi esetben a főgalvanométer (Zernika E.) fénysugara differenciálfotorelére esik ; ez elektroncsöves hidat vezérel, amelybe az ellenálláshuzalt szabályozó írókészülék galvanométere van kapcsolva. Ilyen módon a mérőhíd folytonosan egyensúlyba áll, és a berendezés a hőmérsékletet 0,00001 C° pontossággal feljegyzi. A kaloriméter kalibrálása kompenzációs kapcsolással, elektromos árammal történik.

A köpeny hőfokának szabályozása az állandó hőkicserélődés feltételének biztosítására Wheatstone-híddal történik, amelybe két ellenálláshőmérő van kapcsolva. Ezek közül az egyik a rézkaloriméter külső felületére van tekercselve, a másik a köpenybe merül. A hídba kapcsolt tükrös galvanométer fénysugara fázisszabályozóval ellátott tiratronos fotorelé fényelemére esik, amelynek anódárama közvetlenül táplálja a köpeny fűtőtestét. Ilyen módon gyakorlatilag tehetetlenségmentes, arányos hőszabályozást érünk el. A köpeny hőmérséklete a kaloriméter hőmérsékletét az állandó különbség betartása mellett néhány tízezred fok pontossággal követi. Az egész kalorimetrikus berendezés légtermosztátban van elhelyezve.

nál a molekulára eső felület körülbelül 20 Å²-nél a felületi nyomás változásának széles tartományában állandó marad.



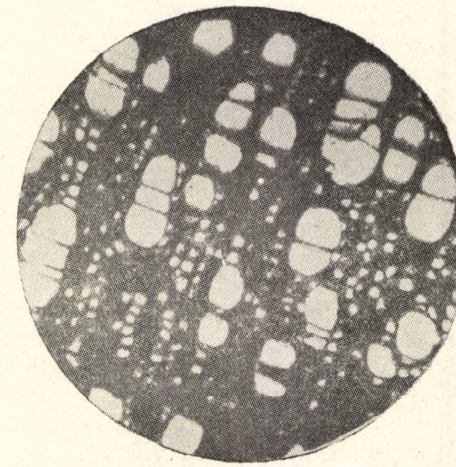
6. ábra
A metilalkohol állapotegyenletének görbéi a kétdimenziós adszorpciós rétegben

Ilyen módon ezek a meghatározások lehetőséget nyujtanak a molekulák közötti kölcsönhatások közvetlen mérésére, a távolság függvényében, adott esetben orientált molekuláknál. Ezenkívül ilyen úton meghatározható a legkisebb felület, melyet a molekula elfoglal, ha tömör monomolekuláris réteget alkot. Ebben az esetben a felületi nyomás 200 dint ér el lineáris centiméterenként az adszorbeált réteg körülbelül 3Å-nyi vastagságánál. Vagyis 200 din-nyi erő hat egy 3.10^{-8} cm² nagyságú felületre, melyben a háromdimenziós nyomás 7000 atmoszféra körül van, az adszorpciós réteg sűrítettségének megfelelően. Ezek a legelemibb következtetések, amelyeket a nem porózus felületeken való adszorpció vizsgálatából és a kétdimenziós adszorpciós réteg állapotának vizsgálatából le lehet vonni.

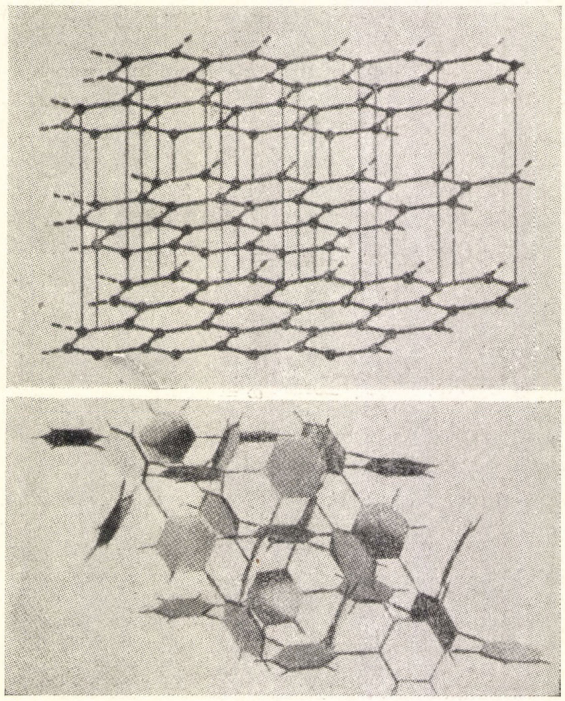
Az adszorpció vizsgálata nem porózus adszorbenseken főleg elméleti jelentőségű, mivel kis fajlagos felületük következtében az adszorpció olyan kis méretű, hogy sok, általánosan használt módszerrel alig hozzáférhető. Sokkal nagyobb gyakorlati jelentőségük van a porózus adszorbenseknek, amelyeknek fajlagos felülete igen kis pórusok jelenléte folytán 700—900 m²/g-ot ér el. Ezek közül legszélesebb alkalmazásuk az aktív szeneknek van, amelyek vizsgálatainknak is fő tárgyát képezték.

Az aktív szenek a grafitszerű testek csoportjába tartoznak. Röntgenográfiai vizsgálatok alapján, szerkezeti sajátságuk a szénatomok szabályos hatszögek csúcsain, egymástól egyforma távolságra való elhelyezkedése. Korábban feltételezték, hogy ezek a hattagú gyűrűk rétegelt kristályrácsot képeznek, amely a C általában 9×23 Å méretű — együttesükben a szenet is alkotó — elemi krisztallitjaira jellemző (a 7. ábra felső része).

Számos aktívszén mintánk *G. V. Szuchov* által végzett vizsgálata valószínűbbé teszi a szén úgynevezett turbóréteges szerkezetéről való feltevést az



8. ábra
Aktív faszén metszetének mikrofényképe



7. ábra
A C szerkezete az aktív szénben. 1. a grafit kristályai, 2. turboréteges modell

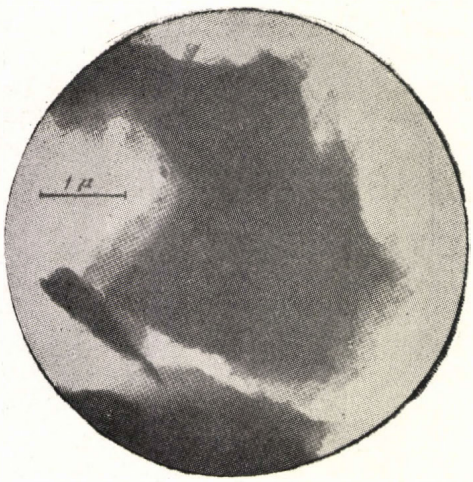
aktív szeneknél (7. ábra alsó része), melyre a hattagú elemi grafitgyűrűk kevésbbé rendezett térbeli elhelyezkedése jellemző.

Az aktív szenek adszorbeáló tulajdonságait jelentékeny mértékben a porozitás jellege határozza meg. Az aktív szenek pórusainak méretei széles határok között fekszenek és nagyítóval látható pórusoktól egészen molekuláris nagyságrendű pórusokig terjednek. Kutatásaink során megállapítottuk, hogy a szenek különféle pórusuak, és sikerült a különböző pórusféleségek térfogatának meghatározására és finom szerkezetének becslésére szolgáló módszerek kidolgozása.

A pórusok legelterjedtebb válfajának látszanak az úgynevezett *makropórusok*, 0,001 cm körüli átlagos átmérővel és tized négyzetméter nagyságrendű összesített felülettel egy gramm szénre vonatkoztatva. Átlagos térfogatuk ritkán haladja meg az 1 ml/g-ot. A makropórusok az optikai mikroszkóppal való vizsgálat számára hozzáférhetők ; példaként a 8. ábrán bemutatjuk a faszén makropórusainak mikrofényképét. A makropórusoknak nincs jelentőségük az adszorpcióban, és csak könnyen hozzáférhetővé teszik a szénszemcsék belső részeit az adszorbeált molekulák számára.

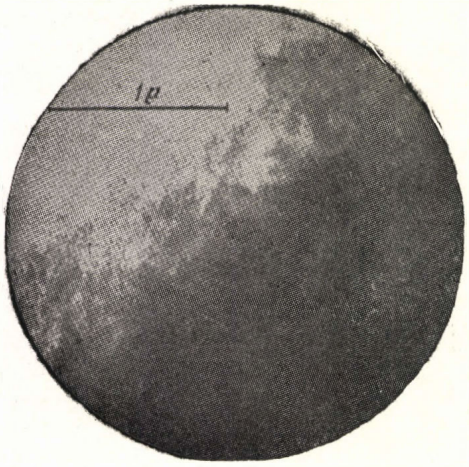
Sokkal kisebb válfaja a pórusoknak az úgynevezett *átmeneti pórusok*, 0,000001 cm nagyságrendű

átlagos átmérővel és 0,2 ml/g-ot általában meg nem haladó térfogattal. Ezeknek a pórusoknak a felülete grammonként néhány négyzetmétert tesz ki. Nekünk sikerült először eléggé jól leolvasható



9. ábra
Aktív szén elektronmikroszkópos felvétele apró átmeneti pórusokkal

elektronmikroszkópiai felvételeket készítenünk az aktív szenek átmeneti pórusairól, amelyek lehetővé teszik nagyságrendjük becslését. Példaképpen a 9. és 10. ábrán két kisebb és nagyobb átmeneti pórusokkal bíró aktívszén mintáról mutatunk be fel-



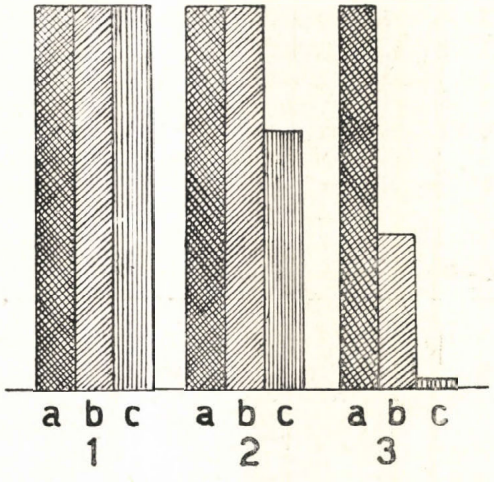
10. ábra
Aktív szén elektronmikroszkópos felvétele nagy átmeneti pórusokkal

vételeket. Ezek a pórusok jól láthatók a szénrészecskék legvékonyabb szélein. Az átmeneti pórusok a szorpciónál cseppfolyósított gőzzel telnek meg, olyan nyomásoknál, melyek közel állnak a telítettséghez, mivel bennük erős görbületű, konkáv meniszkusz keletkezik, melynek felülete felett a telített gőz nyomása csökken. Ezt a folyamatot »kapilláris kondenzáció-«nak nevezzük.

A pórusok legkisebb válfaja a *mikropórusok*. Lehetséges, hogy ezek nem a szénkristálykák rendezetlen halmozódása folytán ezek között keletkező esetleges hézagok, hanem szabad terek valamely túlhűtött folyadékhoz hasonló molekuláris szerkezetben. A mikropórusok nem oldhatók fel elektronmikroszkóp segítségével, és méreteik molekuláris nagyságrendűek. A közepes átmérőjük közelítően $1{,}5.10^{-7}$ cm-re becsülhető. Az aktív szenek mikropórusainak térfogata 0,25-től 0,60 ml/g-ig terjed, és hatékony fajlagos felületük a 350 és 850 m^2/g határok közt fekszik. Ezek szerint az aktív szén egész fajlagos felülete, mely az adszorpció szempontjából jelentőséggel bír, gyakorlatilag a mikropórusoktól származik.

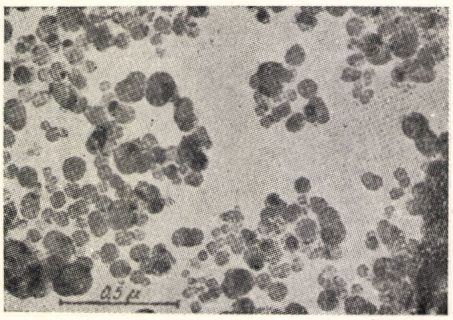
A gázok adszorpciójának eredményeképpen a mikropórusok felületén koncentrált, szélső esetben monomolekuláris gázalakú adszorpciós réteg keletkezik. A gőzök adszorpciójánál az összetömörödés következtében az adszorbeált gőz folyadékká alakul át. Az adszorbeált réteg vastagságának növekedése gyorsan a mikropórusok egész térfogatának cseppfolyósodott gőzzel való feltöltődésére vezet. Kutatásaink szerint, oldott vegyületek adszorpciójánál is az adszorpció határának elérésekor az aktív szén összes mikropórusai gyakorlatilag megtelnek a folyékony állapotú oldott anyaggal. Ez figyelhető meg szerves kapillláraktív vegyületek adszorpciójakor vizes oldatokból.

Mivel a mikropórusok méretei összehasonlíthatók a molekulák méreteivel, a finom szerkezetükről megközelítő elképzelést nyerhetünk az általunk korábban kifejlesztett »molekuláris szonda« módszerrel. A módszer erősen különböző méretű oldott molekulák vagy részecskék adszorpciójának mérésén alapszik. Ilyenkor az apró pórusú szeneknél a legkisebb mikropórusok egy része hozzáférhetetlen a nagy molekulák számára, és az adszorpció arányos csökkenése figyelhető meg. E módszer alkalmazását mutatja be vázlatosan a 11. ábra. Szondaként különböző méretű molekulákat választottunk: fenol — nem nagy molekulák (a), — metilénkék — nagy molekulák (b), és kongóvörös — még nagyobb, szubmikroszkópikus kolloid részecskék (c). 100%-nak vesszük minden esetben a szén mikropórusainak felületét, mely a legkisebb fenol-molekulák számára hozzáférhető. A diagramm világosan



11. ábra
Különböző méretű oldott részecskék viszonylagos adszorpciója aktív szeneken. 1. Durva pórusú szén. 2. Közepes porozitású szén. 3. Finom porozitású szén. *a)* fenol, *b)* metilénkék *c)* kongóvörös

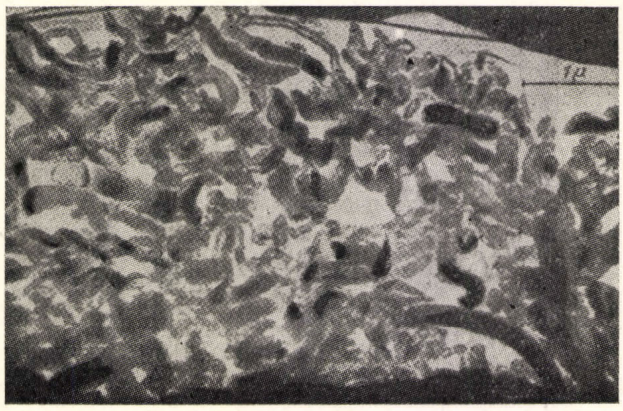
mutatja, hogy a nagypórusú szén mikropórusainak egész felülete teljesen hozzáférhető (1). Közepes porozitású szénnél (2) a mikropórusok egy része már nem hozzáférhető a kongóvörös számára. Még



12. ábra
Gömbalakú részecskéjű korom elektronmikroszkópos felvétele

kisebb porozitású szeneknél (3) az összes mikropórusok méretei kisebbek a kongóvörös részecskék méreteinél, és az adszorpció mértéke mérhetetlenül kicsi. De a metilénkék nagy molekulái számára is hozzáférhetetlennek bizonyul e szén mikropórusainak egy része. Ilyen úton különböző nagyságú oldott részecskék kiválasztásával minőségi becslés végezhető az aktív szenek mikropórusoktól eredő finom porozitásának jellegére nézve.

Alapvető vizsgálataink a gőzök aktív szeneken való adszorpciója terén arra irányultak, hogy megállapítsuk a szenek szerkezetének befolyását adszorbeáló tulajdonságaikra, és hogy megoldjuk a gőzök adszorbeálhatóságának fizikai tulajdonságaikkal való összefüggésének régi kérdését. Az elméleti elemzés alapját gőzök adszorpciójának rendszeres, széleskörű vizsgálata képezte, mind törvényszerűen változó porozitású aktívszén-mintákon, mindpedig

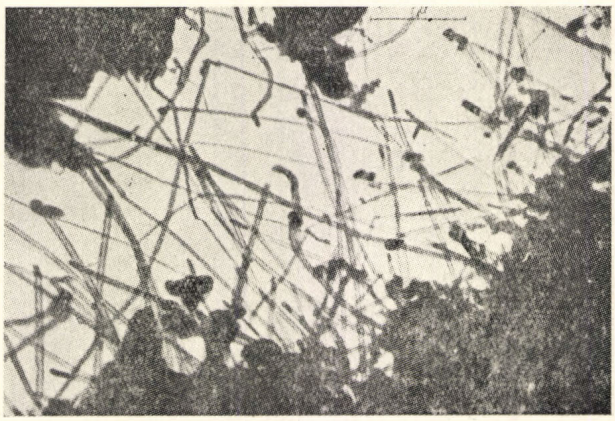


13. ábra
Széndioxidból képződött, vasról lemosott féregalakú korom elektronmikroszkópos felvétele

mikropórusoktól gyakorlatilag mentes szénkészítményeken. Közéjük tartoztak gömbalakú részecskéjű kormok, amilyen az egyik mintának a 12. ábrán bemutatott elektronmikroszkópiai fényképén látható és egy különösen érdekes szénpreparátum, melyet széndioxid 600 C°-on, vaskatalizátoron való bontásával állítottunk elő. Az ebben az esetben keletkezett szénrészecskék szerkezetéről képet adnak elektronmikroszkópiai felvételeink. A vasról lemosott koromrészecskék féregalakúak bonyolult belső szerkezettel (13. ábra), azonban mentesek mikro- és átmeneti pórusoktól, és ennek következtében az ilyen korom a nagydiszperzitású, nem pórusos adszorbensekhez tartozik.

Szerkezetük részletesebb vizsgálata oly módon, hogy a korom részecskéit közvetlenül az elektronmikroszkóp fényreteszének szélén fekvő vasszemcséken állítottuk elő, teljesen váratlan eredményhez vezetett. Jellemző elektronmikroszkópos felvételek láthatók a 14. ábrán (szálas kristályok) és a 15. ábrán (hajfonat alakú szerkezet). Röntgenográfiai vizsgálatok a koromban vaskarbid jelenlétét mutatták ki grafit mellett.

A korom képződéséről széndioxidból és vasból feltehetőleg a következőket lehet mondani. A szén-



14. ábra
Széndioxidból képződött fonalas koromkristályok elektronmikroszkópos felvétele

dioxid és vas egymásrahatása következtében a kezdeti szakaszban vaskarbid képződik. Éppen karbidra jellemző a képeken a növekedés iránya. A növekvő karbidkristályok oldalain a széndioxidból tömören összeálló vékony, lemezalakú grafitrészecskék válnak ki. A »hajfonat« alakok úgylátszik az intenzív Brown-féle mozgás következtében képződnek, amellyel az egyik végüknél rögzített, egymásmellé helyezett fonalalakú karbidrészecskék 600C°-on bírnak. Az összefonódás nem megfordítható folyamat, mivel a fonalakat az összetapadási helyeken erős kohéziós erők kapcsolják össze.

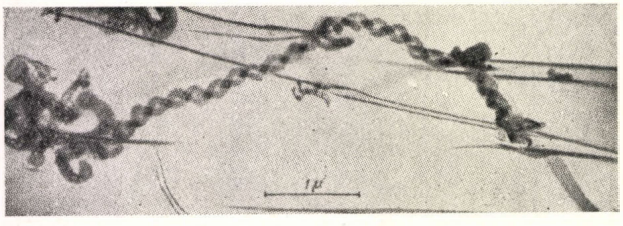
Ilyen módon a vizsgálatokhoz adszorbensként a rendkívül finom pórusostól a szélsőségesen durvapórusúig terjedő aktívszénmintákat és gyakorlatilag pórusmentes, nagy diszperziójú szénkészítményeket állítottunk elő.

Most megkíséreljük megállapítani, hogyan függ össze a szenek porozitásának jellege adszorpciós tulajdonságaikkal a gőzök adszorpciójának fontos esetében. Mivel az adszorpciót a molekuláknak a felülethez való vonzódása okozza, molekuláris erők hatására, a mikropórusok felületének közvetlen közelében adszorpciós erőtér létezik. Erre az erőtérre, melyet adszorpciós potenciálnak nevezünk, az adszorpciós erők munkája jellemző.

A felülettől távolodva a vonzóerők gyengülnek és az adszorpciós potenciál csökken. Folyékony adszorpciós hártya képződése és a mikropórusok térfogatának fokozatos telítődése alkalmával határfelület képződik a folyadék és gőz között, mely első közelítésben ekvipotenciális. Ezek szerint az adszorpció elméletében alapvető jeletősége van a telített adszorpciós tér (W) függésének az adszorpciós potenciáltól (ε), melyet a következő, úgynevezett jellemző egyenlet fejez ki :

$$W = f(\varepsilon) \qquad (3)$$

Mivel a szén apoláris, a gőzök adszorpciójánál alapvető jelentőségű a molekuláris erők diszperziós komponense, amely a hőmérséklettől független. Ennek következtében az adszorpciós erők munkája és a jellemző egyenlet is független a hőmérséklettől. Különböző gőzök adszorpciójánál az adszorbeáló tér egyforma telítődéséig az adszorbeáló erők által



15. ábra
Széndioxidból képződött fonalas koromkristályokból keletkezett »hajfonat«-ok elektronmikroszkópos felvétele

végzett munka, vagy az adszorpciós potenciálok állandó arányban állnak, amelyeket affinitási koefficienseknek nevezünk, ha az összehasonlítást standard gőz munkájával, általában benzollal, végezzük.

Az apró pórusú aktív szenek mikropórusainak méretei az adszorpciós erők hatósugarával kommenzurábilisak. Ilyen pórusokban az átellenes falak terei szuperponálódnak, ami az adszorpciós potenciálok növekedésére vezet, főleg a legkisebb pórusokban. Így tehát az aktív szenek adszorbeáló terének térfogateloszlása az adszorpciós potenciálok szerint, amelyet jellemző egyenlet fejez ki, jelentékeny mértékben függ a porozitás jellegétől, vagyis az adszorbens szerkezetétől.

Miután nem rendelkezünk közvetlen módszerekkel az aktív szenek mikropórusai szerkezetének vizsgálatára, erre közvetett módon lehet következtetni — a jellemző görbe és az azt kifejező jellemző egyenlet alapján. Ennek alapját az előbbi következtetés képezheti, amely szerint az adszorbens szerkezete egyértelműen meghatározza az adszorpciós potenciált, ha a felület természete nem változik.

Röviden összefoglalom vizsgálataink fontosabb eredményeit, amelyek az aktív szenek különböző típusainak meghatározására vezettek és lehetővé tették a gőzök adszorbeálhatósága és fizikai tulajdonságaik közötti összefüggések tisztázását.

Az aktív szenek előállítása általában kispórusú elszenesített anyagok (a mi vizsgálatainkban cukor) és széndioxid, vagy vízgőz magas hőmérsékleten való egymásra hatásával történik. A szén részecskéinek kiégése következtében a szén pórusai kitágulnak, annál nagyobb mértékben, minél nagyobb fokú a kiégés az aktiválás folyamán. Ilyen módon előállított különféle aktivitású szénféleségek szénsorozatát vizsgáltuk mi is, amely szélsőséges aktiválásig terjedt.

A kísérleti eredmények elemzése két szélsőséges aktívszén-típus megállapítását tette lehetővé.

Az első típushoz tartoznak a mérsékelten aktivált szenek, melyeknek kiégése nem haladta meg az 50%-ot. Ezek a szenek aránylag kis mikropórusokkal rendelkeznek, amelyekben az adszorpciós potenciálok magasabbak. E típus görbéje a következő egyenlettel fejezhető ki :

$$W = W_0 e^{-k\varepsilon^2} \qquad (4)$$

ahol W_0 a telített adszorpciós tér szélső térfogata, k az adszorpciós tér adszorpciós potenciál szerinti eloszlási funkciójának paramétere. Ebben az esetben Maxwell-féle eloszlással van dolgunk :

$$f(\varepsilon) = k\varepsilon^2 e^{-k\varepsilon^2} \qquad (5)$$

Tehát a szén első szerkezeti típusának megfelelő adszorpciós izoterma :

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}\left(\lg\frac{P_s}{p}\right)^2}, \qquad (6)$$

amely összhangban van a kísérleti adatokkal a 10^{-5}-től 0,4-ig terjedő relatív nyomások széles intervallumában.

A második szerkezeti típushoz tartoznak a szélsőségesen, 75%-nál rendszerint nagyobb kiégésig aktivált szenek. Ezeknek a mikropórusai sokkal nagyobbak, és az adszorpciós potenciálok növekedése bennük gyakorlatilag nem figyelhető meg. Emiatt a második szerkezeti típus nemcsak a nagypórusú aktív szenekre, hanem a pórusmentes nagy diszperzitású szénkészítményekre is hasonlít. E típus jellemző görbéjét a következő egyenlet fejezi ki :

$$W_0 = W_0' e^{-m\varepsilon} \qquad (7)$$

és az adszorpciós potenciálok eloszlási függvénye :

$$\varphi(\varepsilon) = m\varepsilon e^{-m\varepsilon}, \qquad (8)$$

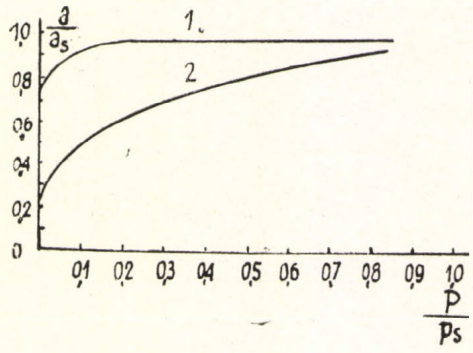
amiből következik, hogy a második szerkezeti típus adszorpciós izotermájának a következő egyenlet felel meg :

$$a = \frac{W_0'}{v} e^{-A\frac{T}{\beta}\lg\frac{P_s}{p}}. \qquad (9)$$

A 16. ábrán bemutatjuk a benzol gőzének adszorpciós izotermáit mindkét szerkezeti típusú szénen. Az adszorpciós potenciálok növekedésének jelensége a mikropórusokban az első szerkezeti típusú szénnél azzal jár, hogy az adszorpció nagysága hirtelen emelkedik kis relatív nyomásoknál, úgyhogy gyorsan éri el a szén telítődésének értékét. A második szerkezeti típusú szén adszorpciós izotermája fokozatosan emelkedik a relatív nyomások egész intervallumában. Az első és második típusú szénre jellemző görbéket a 17. ábra tünteti fel. Az első szerkezeti típusú szénnél az adszorpciós tér

szélső térfogata nagyobb részének az adszorpciós potenciál megnövekedett értékei felelnek meg.

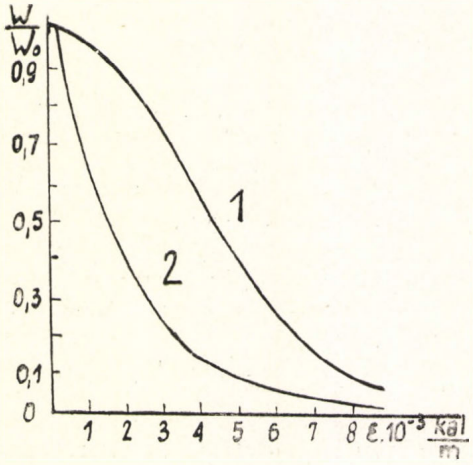
Olyan aktív szenekben, melyek kiégése 50 és 75% között van, az első és második típus szerkezete együtt létezik és különböző mértékben részesedik



16. ábra
A benzol gőzének adszorpciós izotermái 20 C°-on első és második szerkezeti típusú szénen

az adszorpciós tér maximális térfogatában. Ezért az adszorpciós izoterma két tagból, a_1 és a_2, tevődik össze, melyeknek az első, illetve második típus izotermái felelnek meg. Példaképpen az 1. táblázatban összehasonlítjuk egy kevert szerkezetű szénnél a számított és talált adszorpciós értékeket. A megegyezés a kísérleti adatokkal a relatív nyomások egész tartományában fennáll.

A gőzalakú vegyületek fizikai tulajdonságai és adszorbeálódóképessége közötti összefüggés problémája könnyen megoldható első közelítésben mennyiségileg a tárgyalt adszorpciós izotermák



17. ábra
Jellemző görbék az első és második szerkezeti típusú szenekre

alapján. Kimutattuk, hogy az adszorpciós erők elmélete közelítő arányossághoz vezet az affinitási koefficiensek és az adszorbeált gőz molekuláinak térfogata, vagy folyékony állapotbeli v molekuláris térfogata között. Ha például az adszorpciós izoterma egyenletében az első szerkezeti típusnál az affinitási koefficienst a molekuláris térfogattal helyettesítjük, a következő egyenletet nyerjük :

$$a = \frac{W_0'}{v} e^{-B' \frac{T^2}{v^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2}, \qquad (10)$$

1. táblázat

Benzol gőzének adszorpciós izotermája 20 C°-on kevert szerkezetű aktív szénnél

$W_0 = \alpha W_\varepsilon$ $\quad W'_0 = (1-\alpha) W_\varepsilon$

$W_\varepsilon = 0{,}606$ $\quad a = 0{,}577$ $\quad B = 0{,}948.10^{-6}$ $\quad A = 2{,}77.10^{-3}$

$\frac{p}{p_s}$	a_1	a_2	$a = a_1 + a_2$	$a_{kísérleti}$
$7{,}63.10^{-6}$	0,457	0,046	0,50	0,49
$1{,}68.10^{-5}$	0,618	0,061	0,68	0,68
$9{,}75.10^{-5}$	1,06	0,112	1,17	1,10
$1{,}77.10^{-4}$	1,25	0,14	1,39	1,29
$2{,}51.10^{-4}$	1,37	0,16	1,53	1,43
$3{,}51.10^{-4}$	1,46	0,17	1,63	1,61
$6{,}65.10^{-4}$	1,73	0,22	1,95	1,91
$4{,}70.10^{-3}$	2,58	0,44	3,02	2,92
$1{,}25.10^{-2}$	2,93	0,62	3,55	3,61
$3{,}21.10^{-2}$	3,40	0,97	4,37	4,62
0,115	3,67	1,35	5,02	5,15
0,290	3,85	1,87	5,72	5,69
0,687	3,86	2,51	6,37	6,06
0,983	3,94	2,87	6,81	6,82

amely tetszés szerinti gázra érvényes ; a gőz fizikai tulajdonságait két, táblázatokban található állandó fejezi ki : a folyadék v molekuláris térfogata és a telített gőz p_s nyomása. A 2. táblázatban összehasonlítjuk az adszorpció nagyságának számított értékeit különböző gőzöknél, különböző egyensúlyi nyomásoknál a kísérletileg meghatározott értékkel. A kiszámításhoz csak a W_0 és B' állandókat használtuk, melyeket a benzolgőz adszorpciójának kísérleti izotermájából határoztunk meg. A megegyezés a számított és kísérletileg meghatározott értékek között kielégítő.

2. táblázat

Az adszorpció nagysága (milliól/g-ban) 20 C°-on különböző egyensúlyi nyomásokon

$W_0 = 0{,}407$ ml/g $\quad B' = 0{,}0107$

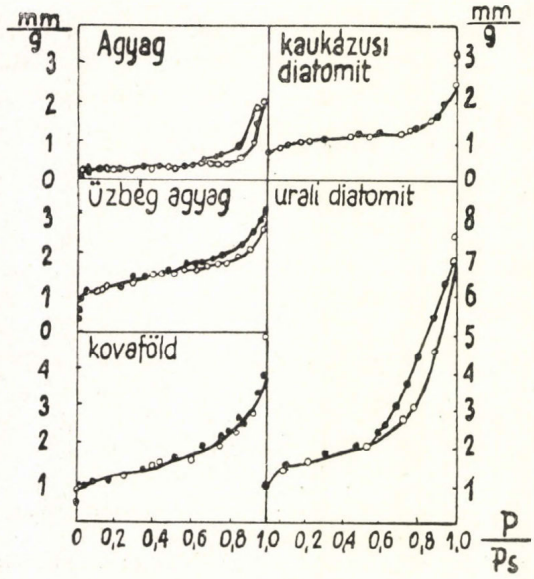
Gőz	p = 0,1 mm		p = 1,0 mm		p = 10 mm	
	kísérleti	számított	kísérleti	számított	kísérleti	számított
Benzol ..	1,87	1,82	3,05	3,09	4,20	4,17
Ciklohexán	1,70	1,98	2,55	2,46	3,30	3,55
Toluol ...	3,52	2,45	3,20	3,31	3,80	3,77
Heptán ..	1,99	2,04	2,46	2,50	2,93	2,75
Etilklorid	0,40	0,33	1,10	1,15	2,55	2,82
Kloroform	1,30	1,23	2,57	2,63	3,90	4,17

Ezek a főbb eredmények a gőzök adszorpciójának kutatása terén aktív szeneken és azok szerkezetének vizsgálata terén. Az idő korlátolt volta nem engedi meg, hogy más természetű adszorbensek, például szilikagélek szerkezete és adszorpciója vizsgálatának akárcsak a legfontosabb eredményeit is ismertessem. Kis mértékben ki lehet tölteni ezt a hiányosságot azzal, hogy a kalorimetrikus vizsgálatokat különböző szerkezetű szilikagélek kísérleti adataival illusztráljuk.

Laboratóriumunkban végeztünk még vizsgálatokat természetes adszorbensek, agyagok, kovaföldek, diatomaföldek és mások szorpciós tulajdonságainak és szerkezetének vizsgálatára. A kapott eredmények sok szempontból érdekesek és nehéz ellenállni a kísértésnek, hogy bemutassam legalább a metilalkohol gőzének szorpciós izotermáját néhány mintán (18. ábra).

A gőzök molekuláris erők hatására bekövetkező adszorpciójával kapcsolatos energiaváltozás vizsgálata fontos a fizikai adszorpció elméletére nézve, mivel lehetőséget ad alapvető feltevések kísérleti igazolására. Általában kísérletileg a differenciális adszorpcióhőt mérik, vagyis az adszorbeált anyag egy móljára számított hőhatást, az adszorpció nagyságának függvényeként. Eléggé egyenletes felületű, nem porózus adszorbenseknél, például báriumszulfát esetében, a metilalkoholgőz differenciális adszorpcióhője fokozatosan csökken az adszorpció növekedésével a monomolekuláris hártya képződésének határán belül. A hőhatásnak ez a csökkenése alapjában megmagyarázható taszító erők fellépésével az adszorbeált réteg molekulái közt. Az első adszorpciós réteg telítődése után a differenciális adszorpcióhő alig különbözik a kondenzáció latens hőjétől, L-től. Ezzel a feltevéssel éltek számos adszorpcióelméletben.

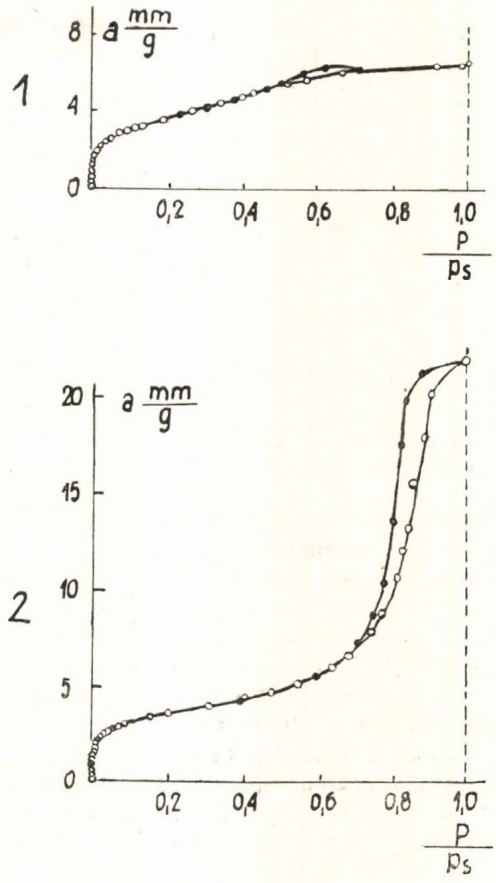
Igen érdekes a differenciális adszorpcióhő vizsgálata nagyon különböző szerkezetű adszorbenseken. Szolgáljanak például finom- és nagypórusú szilikagéllel végzett kísérleteink. A finompórusú szilikagél gyakorlatilag nem tartalmaz átmeneti pórusokat, és az adszorpció felső határának csak a mikropórusok egész térfogatának az adszorpció következtében beálló telítődése felel meg (19. ábra felső része). A durvapórusú szilikagélben az átmeneti pórusok térfogata meghaladja a mikropórusokét. A durvapórusú szilikagélben a mikropórusok telítődése után a gőz kapilláris kondenzációja játszódik le az átmeneti pórusokban, melyet hiszterézis jellemez, vagyis az izoterma szorpciós



18. ábra

és deszorpciós ágainak egymástól való eltérése (19. ábra alsó része).

A differenciális adszorpcióhő görbéi a 20. ábrán láthatók. Mindkét szilikagél-mintánál a felület

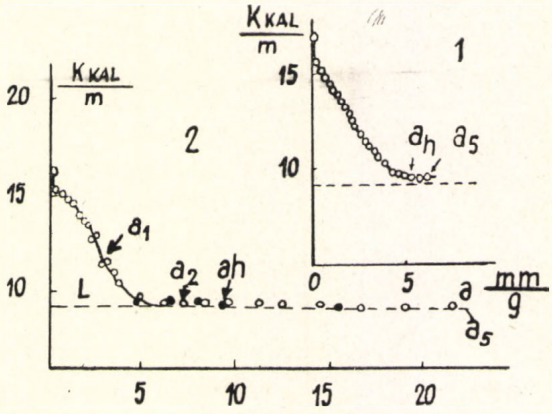


19. ábra

energetikai heterogénitása lényegében csak addig mutatkozik, míg a felület adszorbeált molekulákkal 3—5%-ig telítődik. A kapilláris kondenzáció kezdetéig a mikropórusok felületén két molekula vastagságú adszorpciós hártya képződik, és ez vezet a mikropórusok telítődéséhez. Ebben a tartományban az adszorpció mértékével csökken a differenciális adszorpcióhő, alapjában véve ugyanabból az okból, mint a báriumszulfát esetében. A finompórusú mintánál a kapilláris kondenzáció nem lép fel, és ezen a szorpciós folyamat befejeződik. A durvapórusú szilikagél esetében a kapilláris kondenzáció esetén felszabaduló hő gyakorlatilag megegyezik a közönséges folyadékba való kondenzáció hőjével. Ez a következtetés elvi jelentőségű, mivel megalapozza az átmeneti pórusok fajlagos felülete meghatározásának és a szerkezet analízisének módszereit, amelyek a kapilláris kondenzációról való elképzeléseken alapszanak.

Befejezésül röviden ismertetem az oldatokból való adszorbeálásnál mutatkozó kapilláris rétegeződés általunk felfedezett új jelenségét, mely analóg a gőzök kapilláris kondenzációjával. Egymással korlátlanul elegyedő komponensekből álló

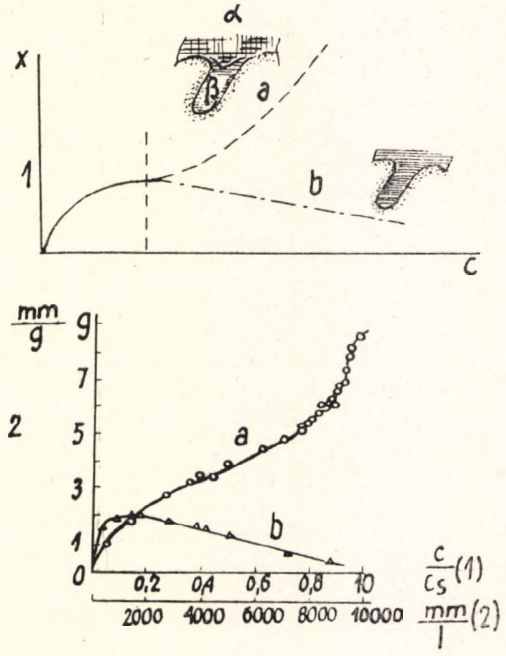
biner-oldatból való adszorpció esetén az adszorpciós izoterma maximumon megy át. Ebben az esetben az adszorpció nagysága az adszorpciós rétegben mutatkozó anyagfelesleget fejezi ki az egyensúlyi fázisban levő ugyanakkora térfogathoz képest. Ha az oldat komponensei korlátoltan elegyednek, vagyis az oldat két folyadékra válik szét, melyek közül az egyik jól nedvesíti a pórusok falait, akkor olyan adszorbensnél, melynek nagyobb térfogatú



20. ábra

átmeneti pórusai vannak, ezeknek a különvált nedvesítő folyadékkal való telítődése figyelhető meg. Ezt ábrázoljuk vázlatosan a 21. ábra felső részén.

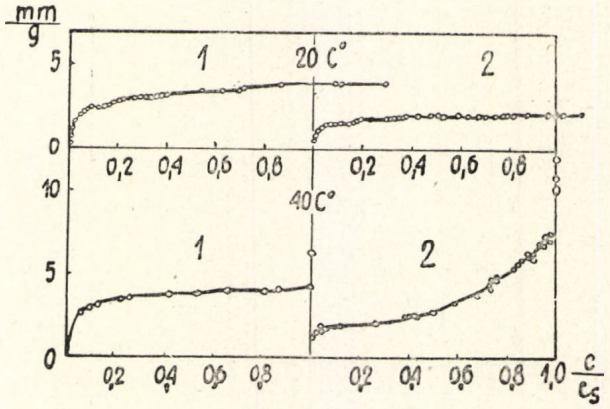
Lejjebb bemutatjuk butilalkohol és propilalkohol adszorpciójának kísérleti izotermáit vizes oldatból ugyanazon az aktív szénen, a fent mondottak illusztrációjára. Eszerint az első esetben az átmeneti pórusok a kiváló folyadékkal telítődnek, mint a kapilláris kondenzációnál cseppfolyósított gőzzel, és ez az adszorpciós izoterma hirtelen emelkedésében nyilvánul meg. A második eset analóg



21. ábra

a gáz adszorpciójával magas nyomáson, amikor az átmeneti pórusok térfogata nem telítődik az adszorbeált anyaggal.

A kapilláris rétegeződés, akárcsak a gőzök kapilláris kondenzációja, szemmelláthatóan nem figyelhető meg finompórusú szilikagélen, mely gyakorlatilag nem tartalmaz átmeneti pórusokat (22. ábra felsőrésze). Ebben az esetben a fenol adszorpciójánál heptán oldatból csak a gél mikropórusai telnek meg, és az adszorpciós izoterma már viszonylag kis koncentrációknál gyakorlatilag eléri az adszorpció nagyságának határát. Jelentékeny átmeneti pórustérfogattal bíró durvapórusú szilikagélnél 40°-on kapilláris rétegeződés figyelhető meg, és az izoterma erősen emelkedik. 20°-on az oldatból kiválnak a pórusok falait nem nedvesítő fenol-kristályok és a kapilláris rétegeződés jelensége kiküszöbölődik. Az adszorpciós izoterma alakjában nem különbözik az apró pórusú mintáknál leírottól (22. ábra alsó része).



22. ábra

Ezek a kísérletek elég meggyőzően alapozzák meg a kapilláris rétegeződés jelenségének fizikai természetét oldatokból való adszorpciónál.

Ezek a főbb eredményei az adszorpció jelenségének területén végzett kutatásainknak.

A kis baráti kollektíva előtt komoly feladatok állnak az adszorpciós jelenségek további kutatásában. Tovább kell tökéletesíteni a szilárd és folyékony testeken való adszorpció kutatásának módszereit. Nagy a legfontosabb, alapvető elméleti és gyakorlati jelentőséggel bíró rendszerek szisztematikus kutatásával összefüggő munkaterület. Sok erőt kell fordítani az adszorbensek és katalizátorok szerkezetének összetett módszerekkel (adszorpció, röntgenstruktúra, elektronmikroszkópia stb.) való vizsgálatára. Tovább kell fejleszteni a gázok, gőzök és oldott anyag adszorpciójára vonatkozó elméleti elképzeléseket. Ugyancsak fontos a molekulák közötti kölcsönhatások vizsgálata.

Az adszorpció gyakorlati alkalmazásáról már beszéltem. A kísérleti és elméleti kutatásoknak az adszorbensek és katalizátorhordozók célszerűbb kiválasztásához, az ipari eljárások tökéletesítéséhez kell vezetniök és új irányokat kell mutatniok az adszorpció jelenségének gyakorlati alkalmazásában.

Fordította: *Telcs Iván*

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 135-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 10821/51 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. május

Fotozselatinok minősítése nefelometriás úton I.

EVVA FERENC

Ismeretes, hogy a fotozselatinokban lévő kismennyiségű, sokszor csak nyomokban jelenlévő szennyezések lényeges befolyást gyakorolnak a fotográfiai emulziók tulajdonságaira. Amióta *Sheppard* felfedezte, hogy az emulziók fényérzékenysége nagy mértékben függ a zselatinokban nyomokban jelenlévő kéntartalmú vegyületektől, hatalmas fejlődés következett be a fotozselatinok kémiájának terén, mely különösen az utóbbi évtizedben vett rohamos fejlődést. Az érzékenyítő kénvegyületek mellett, mint amilyenek a tiozinamin, diallíltiokarbamid, tioszulfátok stb., a hatásos vegyületek újabb csoportjait fedezték fel. Ezek közül a legjelentősebbek az ú. n. gátló vagy késleltető anyagok, melyeknek kémiai természetét és szerepüket az emulziók fizikai érlelésénél *Steigmann*[2] úttörő munkássága derítette fel. Ebbe a csoportba elsősorban aminosavak tartoznak.

Steigmann vizsgálatai szerint a legkarakterisztikusabb gátló anyag a cisztin, de egyéb aminosavak is (metionin, hisztidin, arginin), sőt bonyolultabb vegyületek is (glutation, nukleinsavas nátrium), bár kisebb mértékben, szintén gyakorolhatnak gátló hatást. Ez a hatás jelenlegi feltevéseink szerint abban jelentkezik, hogy az említett vegyületek erősen adszorbeálódnak az ezüsthalogenid szemcsékre és ezeknek a növekedését az emulziók fizikai érlelésénél késleltetik. Mivel a szemcsék nagysága és a szemcsék nagyság szerinti eloszlása nemcsak az érzékenységet befolyásolja, hanem az emulziók gradációjára is lényeges hatással van, felesleges tovább hangsúlyozni ezeknek a vegyületeknek igen nagy szerepét az emulziók készítésénél.

Noha a fotozselatinok kémiája az utóbbi évtizedekben ilyen rohamos fejlődésnek indult, mégis — eltekintve *Steigmann*[3] gátlóanyag vizsgálati módszerétől (mely azonban csak összehasonlító módszer és nem elég általános), csupán a legújabb irodalomban jelent meg egy olyan fiziko-kémiai módszer, amelyik laboratóriumi méretekben teszi lehetővé, hogy az említett két vegyületcsoportra, az érzékenyítőkre és a késleltetőkre az emulziókészítés szempontjából vonhassunk le messzemenő következtetéseket. Ezt a módszert a svájci, fribourgi fotográfiai intézet magántanára, *Ammann-Brass* dolgozta ki több munkatársa segítségével.[4]

A fotográfiai gyárak általában, amikor egy új zselatin használatára térnek rá, vagy mikor egy speciális emulzió készítésére alkalmas zselatint óhajtanak kiválasztani, próbaemulziót készítenek, vagyis kis mennyiségekkel az egész gyártási folyamatot elvégzik. Kétségtelen, hogy ez a legközvetlenebb és a leggyakorlatibb ellenőrzése annak, hogy a nevezett zselatin alkalmas-e a kijelölt célra, és ezt az eljárást megkönnyíti az is, hogy a zselatingyárak többé kevésbbé a speciális céloknak megfelelő (pl. pozitív-, negatív-, Röntgen-, ammoniákos stb. emulziókhoz) zselatint tudnak szállítani, mégis ez a módszer sötétbe ugrás, és még a legkitünőbb gyakorlati szakembert is néha kínos meglepetések érhetik. Ezek többnyire a még azonos célra szolgáló zselatinok közt is gyakran megnyilvánuló, igen nagy egyéni különbségekből származnak. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azt a tényt sem, hogy míg kisérzékenységű emulziókhoz a zselatin választása aránylag könnyű, nagyérzékenységű emulziókhoz sokszor igen nehéz megfelelő zselatint találni, s a sorozatos próbálkozások próbaemulziófőzéssel nemcsak időt rablók, hanem anyagpocsékolással is járnak. Bár *Ammann* módszere nem teszi teljesen nélkülözhetővé a próbaemulziót, mégis a zselatinok érlelőképességére nagymérvű tájékoztatást ad, mely nemcsak exakt tudományos alapokon nyugszik, hanem kvantitatív is. Segítségével nemcsak a zselatinok kiválasztása könnyebbül meg, hanem a zselatinok típusok szerinti beosztása is exaktabb módon válik lehetővé.

Az Ammann-Brass-féle vizsgálati mód ismertetése:

Ammann számos előkísérlet után egy olyan, emulziót készített, melynek érlelését az érzékenyítő, illetve késleltető anyagok igen érzékenyen befolyásolják. Ez a következő:

I.	deszt. víz	(120—a) g,
	zselatin	a g,
	klorid törzsoldat	10 ml,
II.	0,1 n $AgNO_3$	20 ml,

A klorid törzsoldat összetétele a következő:

NaCl	35 g,
$CdCl_2.2H_2O$	12 g,

1000 ml desztillált vízre oldva.

Fenti recept szerint 8 különböző keveréket állítunk elő, melyekben *a* 0,75-től 15-ig nő, tehát az oldatok zselatinkoncentrációja 0,5%-tól 10%-ig terjed.

[1] *S. E. Sheppard:* Photogr. Journ. *65.* 1925, 380.
[2] *A. Steigmann:* Sci. Ind. Photogr. *18.* 1947, 162.
[3] *A. Steigmann:* Sci. Ind. Photogr. 6. 1935. 1—3.
[4] *H. Ammann-Brass:* Kolloid Ztschft. *110.* Heft 2, 1948. 105, *110.* Heft 3, 1948. 161.

Az emulzifikálás technikája a következő :

Az emulzió össztérfogata	150	ml,
Az emulzifikálás hőfoka	77±0,5	C°

Keverési és érlelési technika :

II. gyors beöntése az I.-be	I. = 130 II. = 20	ml, ml,
Érlelési idő	1—32	perc,

Kémiai összetétel : (1 l emulzióban) :

zselatin	a	g,
$NaCl+CdCl_2$	47,2	milliekv.
$AgNO_3$	13,3	»
kloridfelesleg	33,9	»
(*a* 5, 10 stb.	100-ig.)	

Az I. oldatot 300 ml-es szélesszájú Erlenmeyer-lombikban, a II. oldatot 50 ml-es keskenynyakú Erlenmeyer-lombikban melegítjük a kívánt hőfokra. Fölösleges párolgási veszteségek elkerülésére a 300 ml-es lombikot lefelé fordított 50 ml-es Erlenmeyer-, vagy gömblombikkal fedjük le.

Ammann keverővel és hideg-meleg víz bevezetésével szabályozott termosztátban végezte az érlelési kísérleteket 77 C°-on. Ezen, a gyakorlati emulziófőzés szempontjából aránylag magas hőmérsékleten az érlelés többnyire már 32 perc alatt lejátszódik.

Az ezüsthalogenid kicsapása után az időt stopperral mérjük s az 1, 2, 4, 8, 16, és 32 percben veszünk pipettával 5 ml emulziópróbát, s ezt gyorsan hideg desztillált vízbe csorgatjuk, mikoris az érlelés pillanatszerűen megszakad.

Ammann ezután két lépcsőben 200-szorosra higítja az emulziópróbát :

1. 5 ml emulziós próba + 95 ml deszt. víz,

2. 10 ml 1. higítás + 90 ml deszt. víz.

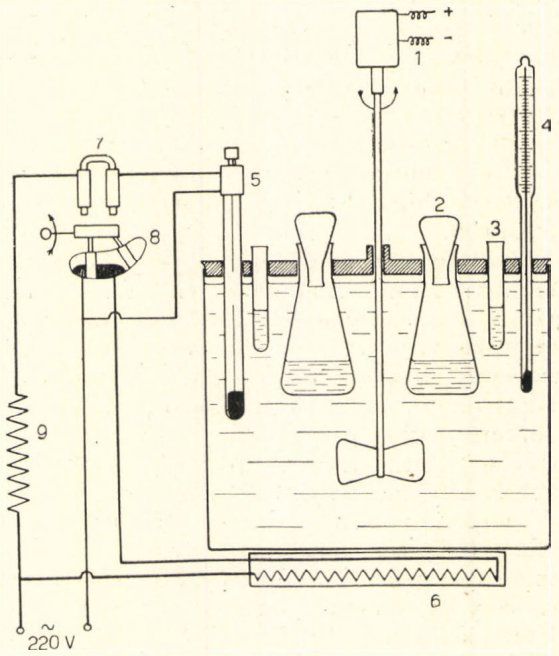
Az ilyen módon higított oldatok zavarosságát Zeiss-Pulfrich nefelométerrel mérjük meg. Színszűrőnek az L 2 zöldszűrőt használjuk, összehasonlításra pedig a legvilágosabb mattüveg (Nr. 4) zavarosságát 100-nak tekintjük, s ehhez viszonyítjuk az ezüsthaloid kolloidoldat zavarosságát. Tekintve azt a tényt, hogy a zavarosság a szemcsenagyság függvénye, az ismertetett módon nyomon követjük a szemcsék növekedését a fizikai érlelés alatt.

A teljesség kedvéért megjegyezni kívánom, hogy *Ammann* a kétlépcsős higítás nehézkessége miatt, mely nemcsak időt rabló, hanem az edények tömkelegének használatát igényli, később egy fényelektromos nefelométer használatára tért rá, melyet házilag állított össze. A módszer lényegét a méréstechnikának ez a változtatása nem érinti, így rövidség kedvéért utalok az eredeti közleményre.[4]

A gyakorlati kiértékelést saját méréssorozataim ismertetése kapcsán fogom ismertetni, előbb azonban röviden vázolom azt a néhány egyszerű méréstechnikai változtatást, melyet a módszerrel kapcsolatban alkalmaztam. Ezek, noha a módszer lényegét nem érintik, mégis nagy időmegtakarítást eredményeznek, ami az eljárás üzemi jellegét illetően nem lebecsülendő javítás.

Saját méréseim :

Az emulziókísérletekhez vízfürdőnek kb. 10 l-es fazekat használtam, melyet elektromosan fűtöttem. A hőfokszabályozást relé segélyével végeztem, melyet egy Höppler ultratermosztához való elektromos kontakt hőmérő vezérelt. (1. ábra.)



1. ábra

1. Motor keverővel, 2.300 ml-es Erlenmeyer-lombik lefedve, 50 ml-es lombikkal, 3. kémcső az $AgNO_3$-oldat számára, 4. hőmérő, 5. elektromos kontakthőmérő, 6. fűtőtest, 7. elektromágnes, 8. higanyos szakító, 9. védőellenállás.

Így nemcsak lényegesen jobb hőfokállandóságot sikerült elérnem, mint *Ammannak* (±0,1 C°), hanem egyszeri beállítással a hőmérsékletet az összes vizsgálat során üzembiztosan sikerült beszabályozni. A hőmérsékletet még külön is ellenőriztem higanyos hőmérővel.

Az oldatok koncentrációját nem súly%-ra mértem, mint *Ammann*, hanem g/100 ml-re. A két koncentrációszámítás között az eltérés jelentéktelen, s a módszer eredményét nem befolyásolja. Ezzel szemben az én eljárásom előnye az, hogy 8 külön bemérés helyett 12,5 g/100 ml-es oldat megfelelő higításával állítottam elő a szükséges zselatinoldatokat. Az oldás előtt a zselatinokat egy óráig duzzasztottam desztillált vízben szobahőfokon.

A 200-szoros higítást literes normál lombikokban egy lépésben végeztem olymódon, hogy 500 m. desztillált vízhez csorgattam az emulziópróbákatl A jelig töltéshez 10 l-es Deville-palackból csapon engedtem a desztillált vizet. Ezekkel az egyszerű rendszabályokkal több órai időmegtakarítás volt elérhető.

Az ezüstnitrátoldatokat szélesátmérőjű kémcsőben melegítettem. Ezek sokkal könnyebben voltak elhelyezhetők a vízfürdőben és a kezelésük is könnyebb volt, mint az 50 ml-es Erlenmeyer-lombikoké.

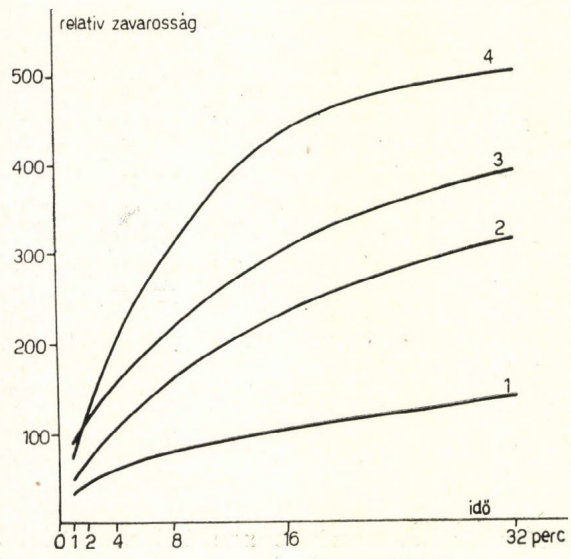
Az érleléseket vörös fénynél végeztem, úgyszintén a nefelometriás méréseket is. Egyszerre négy emulziókísérletet állítottam be, s megfelelő menetrend szerint a négy kísérlet 61 perc alatt végrehajtható volt. Az első minta ezüsthaloidjának lecsapása a 0, a másodiké a 10., a harmadiké a 20., a negyediké pedig a 29. percben történt. A további mintavételek, mint már arról szó volt, a fenti időpontok után rendre az 1., 2., 4., 8., 16., illetve a 32. percben történtek. A mintavételt 20 mp-cel a kitűzött időpontok előtt kezdtem. A pipettával néhányszor megkevertem az emulziót. Ezzel a jó átlagmintavételt biztosítottam. A térfogat beállítása után az 5 ml-nyi emulziós próba $\pm$ 5 mp eltéréssel mindig a jelzett időpontban lett a hideg desztillált vízhez csorgatva.

A nefelometriás méréseket Zeiss-Pulfrich nefelométerrel teljesen hasonlóan végeztem, mint *Ammann*. Az oldatokat egy 100 ml-es hengerpohárba öntöttem és így mértem meg zavarosságukat. Az előző oldatot, mivel elegendő oldatmennyiség állott rendelkezésre, mindig a rákövetkező oldattal öblítettem ki, így időt rabló mosogatási műveletektől szabadultam meg, amellett minden oldat ugyanabban az edényben került nefelometrálásra.

Magasabb koncentrációjú (6—10%) zselatinoldatoknál kis ezüsthaloid zavarosságok esetén negatív korrekcióként figyelembe vettem a zselatinoldatok saját zavarosságát. A korrekció *Ammann* által megadott értéke 6—10%-os oldatokban 200-szoros higításnál 3—5 relatív egység.

A zavarosságmérések kiértékelése :

Ismeretes, hogy a fotográfiai emulziók első, vagy más néven fizikai érlelése alatt az ezüsthalogenidszemcsék növekedése következik be. Ismeretes az is a közismert Raleigh-féle összefüggés alapján, hogy ezeknek az oldatoknak a zavarossága a beeső fény intenzitásától, hullámhosszától, az oldott kolloid részecskék számától és nagyságától függ. Jelen vizsgálatoknál minden tényező állandó, kivéve, a részecskék nagysága, mely az érlelés alatt nő. Ilyen formán kimondhatjuk, hogy az oldatok zavarossága olymértékben nő, amint a benne levő ezüsthaloidszemcsék növekszenek. A zavarosság mérésével tehát a részecskék növekedését követjük.



2. ábra

1. Atlantic 16976. 2. Stoess 8788, 3. Ewald 7505, 4. Hasselt & Vilvorde XR 0,5%-os oldatok.

A részecskék növekedése, ha fotográfiailag aktív anyagok nincsenek a zselatinban, vagy ha igen híg (0,5—1%) zselatinkoncentrációkban dolgozunk, elég szabályosan történik. A növekedés kezdetben rohamos, majd egyre lassul, s asszimptotikusan egy végérték felé közelít, melyet egy bizonyos idő mulva, tekintettel az oldatban lévő anyagmennyiség véges voltára, el is ér (2. ábra).

A növekedés tehát, ha a folyamatot a zavarosság-idő függvényében ábrázoljuk, logaritmikus. *Ammann* a három paraméternek, az oldatok relatív zavarosságának, az időnek és a koncentrációnak az összefüggését háromdimenziós koordináta rendszerben ábrázolja. Az y-tengelyen van a relatív zavarosság, az x-tengelyen a zselatinkoncentráció és a z-tengelyen az idő, valamennyi logaritmikus mértékben, hogy nagyobb értékhatárok legyenek áttekinthetők.

Az eredményeket két dimenzióban is jól ábrázolhatjuk. Ekkor az időparamétert a hat különböző időpontban vett próbának megfelelően hat egymás felett futó görbe ábrázolja. Ezeknek a görbéknek az alakját a zselatinban levő érzékenyítő és késleltető anyagok karakterisztikusan befolyásolják. Különböző zselatinoknál más és más jellegzetes alakú görbéket kapunk, melyeknek alapján az egyes zselatintípusok identifikálhatók.

A vizsgálatokhoz az egyes zselatinokat aktivitásuk alapján választottam ki, melyet a Feigl-reakcióval határoztam meg.[5]

Steigmann szerint a zselatinokat a következőképpen csoportosíthatjuk :

I. Inert zselatinok, melyek lehetnek :

a) teljesen (total) inertek,

b) csaknem (fast) inertek.

II. Aktív zselatinok.

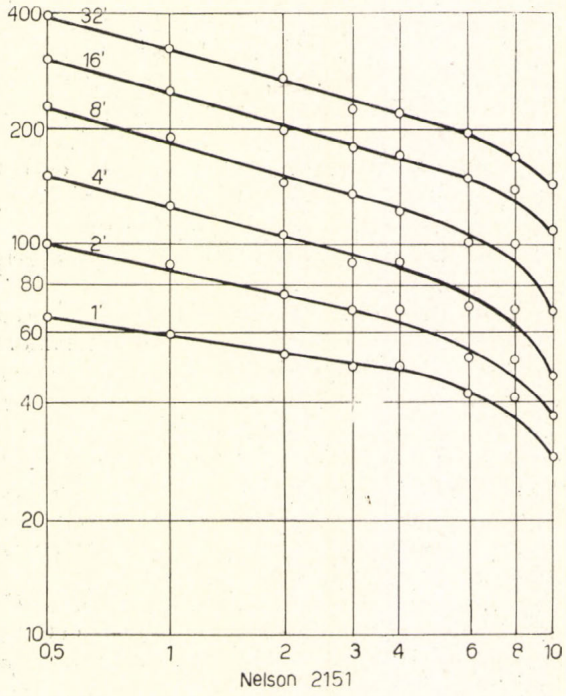
A total inert zselatinok Feigl-száma 0, a csaknem inerteké 0 és 1 között van. Mindezek a zselatinok lehetnek gátlóanyagokban dúsak vagy szegények, vagy gátlóanyag-mentesek.

Ehhez a csoportosításhoz járul még számos átmeneti típus. Az általam vizsgált zselatinok közül egy amerikai, 4 angol, egy belga és 12 német eredetű volt. Ezek Feigl-szám szerint csoportosítva a következők voltak :

Feigl-szám 0 : Nelson 2151,
0—1 : Atlantic 16076, D. G. F. 7597, Stoess 487, Byco 476, Hasselt & Vilvorde XR,
1—2 : D. G. F. 7289,
2 : Stoess 8788, D. G. F. 7470, Ewald 8042,
2—3 : P. G. 3,
3 : Stoess 8790,
4—5 : Ewald 7505,
5 : Stoess 9030, 9032, Koepff 4434, Byco 487,
10 : Koepff 4716.

[5] *A Steigmann :* Photogr. Korresp. *71*, 1935. 39.

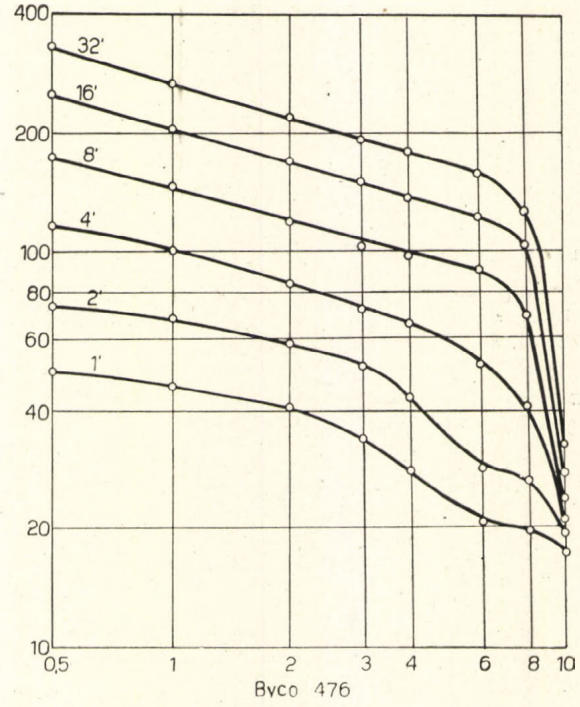
A továbbiakban a felsorolt zselatinok közül a jellegzetesebb típusok kiértékelését ismertetem.



3. ábra

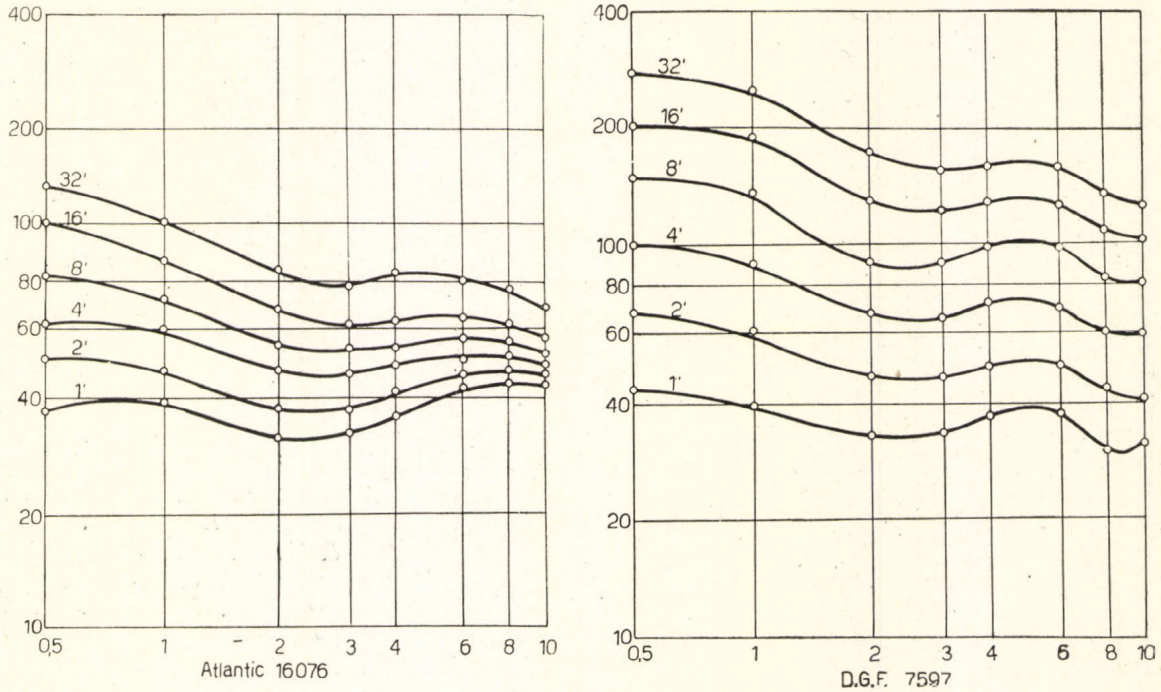
Az első példa, a Nelson 2151 zselatin (3. ábra) a total inert zselatinokra jellemző szabályos érlelést mutat. Nagyobb koncentrációknál az érlelés lassúbb. A meredek lehajlás a görbék végén bizonyos gátlóanyagmennyiségre enged következtetni.

Ez a jelenség annyira jellegzetes és érzékeny, hogy még az igen csekély labilis kenet tartalmazó (1 g/100 kg zselatin) »csaknem« inert zselatinoknál is megmutatkozik.



5. ábra

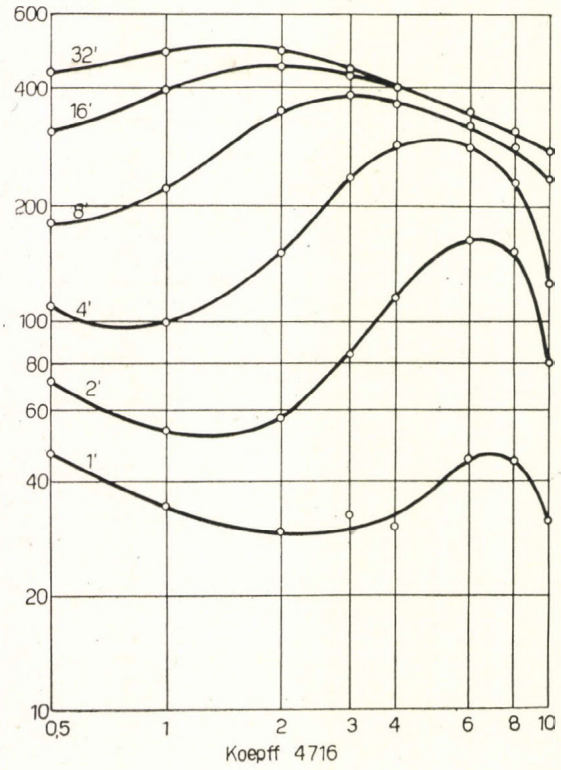
Az említett minimumképződés csak akkor marad el, ha nagymennyiségű gátlóanyag is jelen van.



4. ábra

A 4. ábrán látható 2 zselatin »csaknem« inert. Az érlelési kép a total inert zselatinokéhoz hasonló szabályos menetet mutat, jelentkezik azonban az érzékenyítő anyagokra jellemző minimumképződés. Erre látunk példát a szintén »csaknem« inert Byco 476 zselatinnál (5. ábra). A gátlóanyagok hatása elsősorban a nagyobb koncentrációknál mutatkozik meg (6—10%). Különösen feltűnő ez a Byco 476

zselatinnál a 10%-os oldat esetén, ahol a zavarosság 32 percnyi érlelés után is csak alig haladja túl a kezdeti zavarosságot.



6. ábra

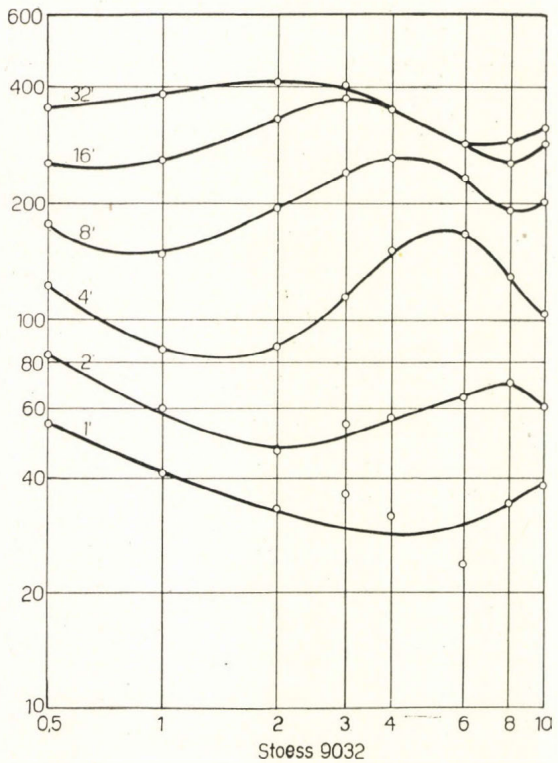
Az Atlantic 16076 és a D. G. F. 7597 zselatinok fotográfiailag hasonló képet mutatnak, mégis az Atlanticnál feltűnő az igen lassú érlelés. Ez a jelen esetben valószínűleg nem gátlóanyaghatás, hanem a zselatin struktúrájának a következménye. Ez a zselatin ugyanis igen magas viszkozitással tűnik ki.

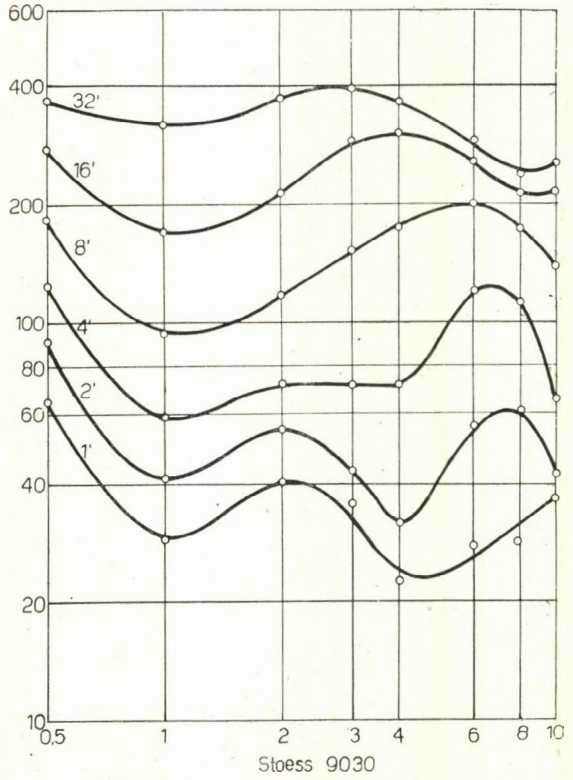
Nevezett zselatinok általában kisérzékenységű klórezüst emulziókhoz vagy megfelelő fizikai tulajdonságok esetén, védőrétegnek használatosak.

Egészen más képet kapunk az eddigiekkel szemben az aktív zselatinoknál. Ezeknek jellegzetes érlelési képét mutatja a Koepff 4716 zselatin, mely Röntgen-emulziókhoz alkalmas (6. ábra). A minimumképződés extrém módon jelentkezik. Az idő előrehaladtával a miniumok helyzete egy egyenes mentén az y tengely felé tolódik el. A rendkívüli gyorsító hatásra jellemző az érlelés gyors befejeződése, melyet az ábráról leolvashatunk. 2 és 10%-ok között az érlelés már 16 perc alatt, 3 és 8% között már 8 perc alatt lejátszódik. A görbék itt ennek megfelelően egymásra simulnak. Ennek jelentőségét akkor értjük meg igazán, ha figyelembe vesszük, hogy kevésbbé aktív zselatinok sokszor csak több órai érlelés után jutnak hasonló stádiumba.

Az Ammann-Brass módszer egyik legszebb teljesítményének számít a Stoess 9032, Stoess 9030, Koepff 4434 és Byco 487 zselatinok érlelési képe (7. ábra). Valamennyinek a Feigl-száma 5, és mégis igen nagy különbségek mutatkoznak közöttük az érlelésben. A Stoess 9032 jellegzetes képét mutatja a nagy aktivitású, csekély gátlóanyagtartalmú zselatinoknak. A Stoess 9030 az előbbihez hasonló, de több a gátlóanyagtartalma. Ez az 1., 2. és 4 percben mutatkozik meg a görbék betűrődéseivel.

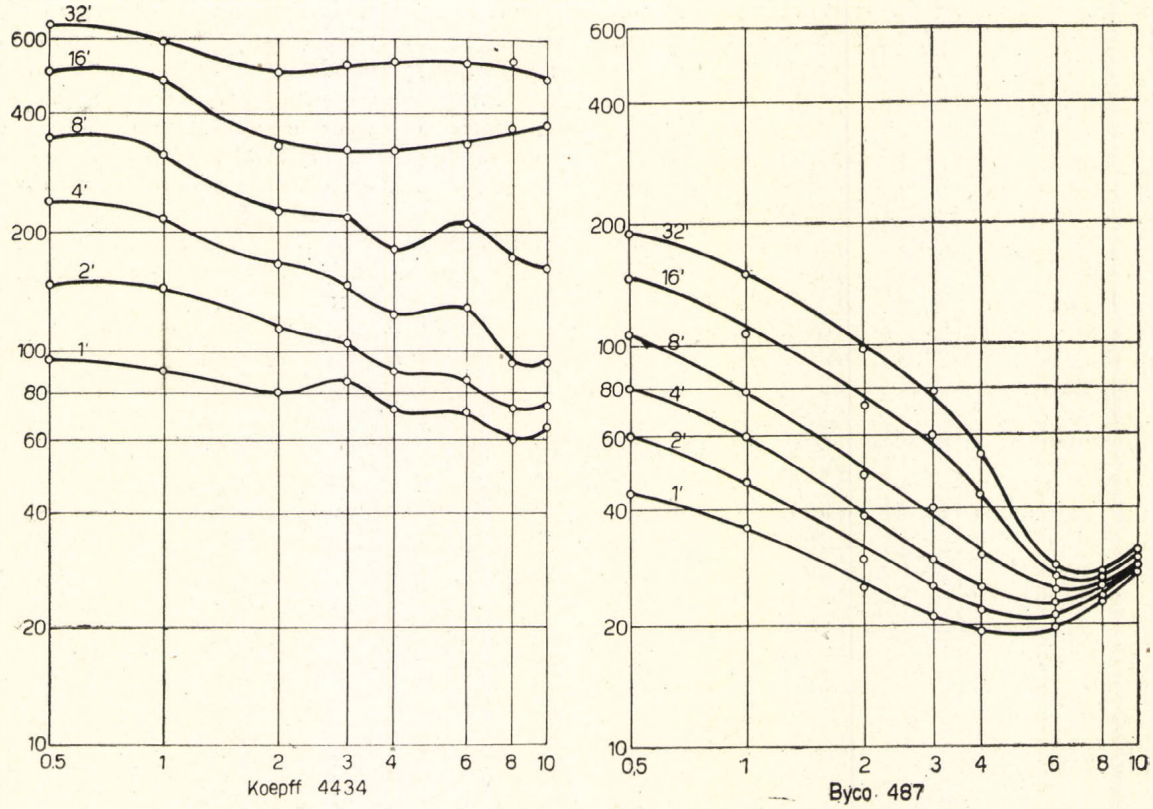
Egészen más képet mutat a Koepff 4434 zselatin, mely, annak ellenére, hogy a 32 perces érlelés alatt igen nagy zavarosságokat érünk el (pl. a 0,5%-os oldatnál 667), mégis csak közepesen érlel. Ez utóbbit egyébként az üzemi megfigyelések is





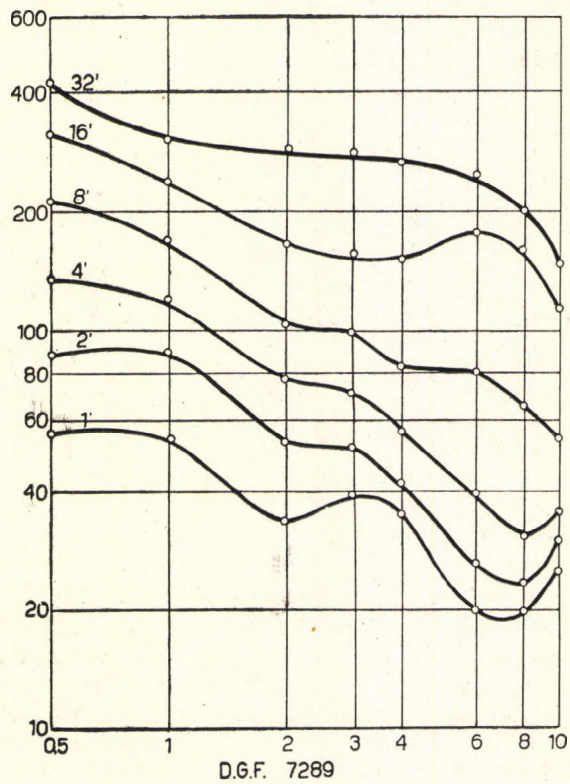
7. ábra

(A 7. ábra folytatását lásd a következő oldalon)



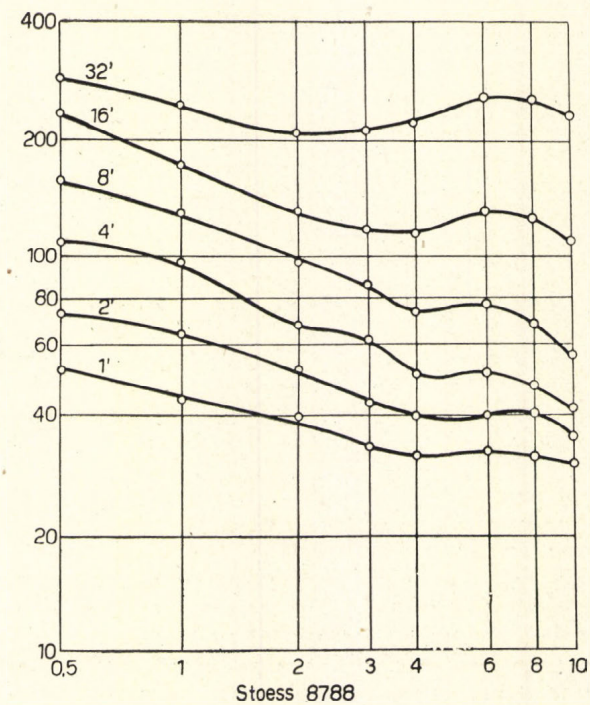
7. ábra

alátámasztják. Nevezett zselatin pozitív klór- és klórbróm-emulziók készítésére alkalmas.



8. ábra

Igen érdekes a Byco 487 zselatin, mely rendkívül nagy gátlóanyagtartalmával tűnik ki. A magasabb koncentrációknál alig haladja túl a 32 perces zavarosság a kezdeti zavarosságot. Az érlelőanyagok nem tudják kifejteni hatásukat a nagyfokú késleltető hatás miatt, csupán a 2 és 3% koncentrációknál lehet 8 és 16 perc között bizonyos gyorsulást észlelni.



9. ábra

Az átmeneti típusok között érdekes képet mutat a D. G. F. 7289 zselatin (8. ábra), mely jellemző a közepesen érlelő, de nagy gátlóanyag-tartalmú

zselatinokra. Kezdetben a gátlóanyagok hatása erősebb, de a 8. és 16. percek között már erősen hatnak az érlelőanyagok, ami az érlelés meggyorsulásában jut kifejezésre. A nevezett zselatin kemény gradációjú, pozitív emulziókhoz alkalmas.

A Stoess 8788 zselatin (9. ábra) jól érlelő. Gátlóanyagtartalma igen csekély. Gyakorlati megfigyelés szerint lágy gradációjú emulziók képzésére hajlamos. Fentihez hasonló az Ewald 7505 érlelési képe. Ez még lágyabban dolgozik. A Stoess 8790 zselatin érlelés szempontjából úgy viselkedik, mint az előző kettő, de több a gátlóanyagtartalma. Ez gyakorlatilag abban nyilvánul meg, hogy kemény gradációra hajlamos.

Az eredmények összefoglatása :

Az ismertetett eredményekből látjuk, hogy az Ammann-Brass módszer már a jelenlegi stádiumban is, milyen hasznos segédeszköze a fotográfiai emulziógyártásnak. Feltűnő és nevezetes, hogy a Feigl-szám, mellyel eddig a zselatinok aktivitását mérték, igen sok esetben teljesen megbízhatatlan és teljesen hamis képet ad a zselatinok érlelőképességére vonatkozóan, sokszor még oly esetekben is, mikor kevés a gátlóanyag. Itt nyilvánul meg különösen, hogy milyen nagy haladást jelent az Ammann-Brass módszer a zselatinok érlelőképességének a megállapításánál. Mutatkoznak anomáliák is, melyek a problémák seregét vetik fel. Ezeknek a megoldására azonban minden remény megvan a nagy variációs lehetőségek miatt.

Igen fontos és elengedhetetlen a módszer továbbfejlesztésénél a p_H befolyásának a vizsgálata, továbbá azoknak a kiegészítő kísérleteknek a bevezetése, melyeket *Steigmann* ajánl.[6] Ezek abban állnak, hogy a zselatinokat majd érzékenyítőiktől mosással, majd késleltetőiktől aktív szénen való szűréssel, végül a műveletek kombinálásával, mind a kétfajta vegyületeiktől megszabadítjuk, és így vizsgáljuk meg az érlelőképességüket minden egyes esetben. Megvan annak is a lehetősége, hogy hasonló vizsgálatot más típusú emulziókra is kiterjesszünk.

A módszerben rejlő nagy fejlődési lehetőségek tehát ott is sikerrel kecsegtetnek, ahol a vizsgálatok jelenlegi formájukban még nem elég egyértelműek.

[6] *A. Steigmann :* Journ. Photogr. Zürich 1949. ápr. 20.

Anwendung der nephelometrischen Photogelatineprüfung von Ammann-Brass. *F. Evva*

Die Reifungsfähigkeit von 18 verschiedenen Photogelatinen wurde nach der Methode von *Ammann-Brass* (Koll. Z. 110, Heft 2. 1948, 105. und Heft. 3 1948, 161.) studiert.

Die Trübungsmessungen wurden mit Zeiss-Pulfrich Nephelometer durchgeführt. Es wurde, ähnlich zu *Ammann*, das Mattglas Nr. 4 und das L 2-Filter angewandt.

Die Messtechnik wurde verbessert durch 1. eine bessere Temperaturbeständigkeit ($\pm$ 0,1° C), mit elektrischer Heizung und Regulierung, 2. Verdünnung in einer Stufe, (5. ml Emulsionsprobe + 995 ml dest. Wasser in Normalkolbe), 3. mit einer besseren Einrichtung und Probenahme, was bequeme Arbeitsbedingungen versicherte.

Die Auswertung von charakteristischen Gelatineproben und die grossen Vorteile der Methode wurden diskutiert. In gewisser Hinsicht ist die Methode noch nicht ganz einwandfrei. Infolge der vielseitigen Variationsmöglichkeit ist eine weitere Entwicklung zu erwarten.

Vác, Optikai Kutató Intézet Fotokémiai Osztálya.

Érkezett : 1951. I. 12.

A magyar ásványolajból származó szénhidrogénminták vizsgálata fizikai-kémiai módszerekkel II.

Szénhidrogénminták tisztaságának meghatározása

KERÉNYI ERVIN és KOVÁTS GÁBOR

Ásványolajfeldolgozó iparunk fejlődésének elengedhetetlenül szükséges feltétele a magyar ásványolaj és ezen belül a benzinfrakciók tüzetes, tudományos vizsgálata. E vizsgálatok egyik legfontosabb iránya a benzinfrakciók összetételének megállapítása, szétválasztásuk szűk párlatokra, esetleg egyes komponensekre. Az említett feladatokat elsősorban frakcionálás segítségével lehet megoldani. A finomfrakciálással nyert, sok esetben túlnyomórészt egyetlen komponensből álló szénhidrogénminták tisztasága — számszerűen ezt a túlsúlyban levő alkotórész mólszázalékban, vagy móltörtben megadott mennyiségével fejezzük ki — értékes adata a párlatok megismerésére irányuló törekvésünknek. Egyben azonban a frakcionálás hatásfokának is lényeges jellemzője. A benzinekből származó szénhidrogénminták tisztaságának meghatározását éppen ezek a tényezők teszik jelentős problémává.

Elvileg minden olyan jelenség mennyiségi tanulmányozása alkalmas az említett feladat megoldására, mely függvénye a koncentrációnak. A számtalan lehetőség közül a legegyszerűbbek és leghasználatosabbak azok a módszerek, melyeknek

alapja egyes fizikai állandóknak, pl. törésmutatónak, fajsúlynak a meghatározása. Pontosabb adatok birtokába jutunk az összetétellel eltolódó termodinamikai egyensúlyok tanulmányozásával. Szénhidrogénminták tisztaságának meghatározására az itt számításba jövő módszerek közül a gőznyomás és forráspontviszonyok megfigyelése mellett a fagyáspont mérését találtuk legalkalmasabbnak.

Folyadékok fagyáspontja és tisztasága között bizonyos esetben egyszerű összefüggés áll fenn. Az összefüggés levezetésének alapjául olyan többkomponensű rendszert választunk, mely kielégíti a következő feltételeket:

1. A folyadék — fagyáspontja közelében — ideálisan viselkedik.

2. A folyadék túlnyomó részét egyetlen komponens alkotja, vagyis a szennyezés mennyisége nem jelentékeny. Az a koncentrációhatár, melyet meghaladó szennyezés a tisztaság számított értékében érzékeny hibát okoz, anyagonként erősen eltérő.

3. Lehűtéskor kizárólag a túlsúlyban levő, ezentúl *A*-val jelölt komponens fagy ki, míg a többi összetevő a szilárd fázisban oldhatatlan.

A levezetés kiindulópontjául *A* következő reverzibilis átalakulását tekintjük[1]:

$$\text{A (szilárd)} \rightleftarrows \text{A (folyékony)} \qquad (1)$$

A folyamatra alkalmazható a tömeghatás törvénye:

$$\frac{n_1}{n_2} = K \qquad (2)$$

melyben K a folyamat egyensúlyi állandója, n_1 *A* móltörtje a folyadékban, n_2 pedig ugyanennek móltörtje a szilárd fázisban. Az említett harmadik feltétel bevezetésével egyenletünk módosul:

$$n_1 = K \qquad (3)$$

Felhasználva az egyensúlyi állandónak a Le Chatelier—Braun-féle elvben kifejezett eltolódását a hőmérséklettel, írhatjuk:

$$\frac{d\log_{nat} \cdot K}{dT} = \frac{d\log_{nat} n_1}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (4)$$

Az egyenletben ΔH az olvadáshőt az adott hőmérsékleten, T és R a szokásos mennyiségeket jelenti. A folyadék tisztasága és fagyáspontja Kirchhoff tételének alkalmazásával hozható összefüggésbe, mely a

$$\Delta H = \Delta H_0 + (C_p^f - C_p^{sz})\,(T - T_0) \qquad (5)$$

alakban az olvadáshőt a hőmérséklet függvényében fejezi ki. Az egyenletben ΔH_0 az olvadáshőt jelenti, a tiszta *A* olvadáspontján, $T_0 K°$ hőmérsékleten, C_p^f és C_p^{sz} pedig a folyékony és szilárd *A* mólhője az olvadásponton. Az utóbbi egyenletet (4)-be helyettesítve, integrálva, sorbafejtve, továbbá alkalmazva azokat az elhanyagolási lehetőségeket, melyeket 2. feltételünk nyújt, kapjuk a következő összefüggést:

$$-\log_{nat} n_1 = \qquad (6)$$

$$= \frac{\Delta H_0}{RT_0^2}(T_0 - T) + \frac{\Delta H_0}{RT_0^3}(T_0 - T)^2 + \frac{C_p^f - C_p^{sz}}{2RT_0^2}(T_0 - T)^2$$

[1] *Farkas Á.*: Physical Chemistry of Hydrocarbons, 1950.

Az összefüggés formailag lényegesen egyszerűsíthető az ú. n. krioszkópos állandók és a mólszázalék fogalmának bevezetésével[2]:

$$\log_{10} x_1 = 2{,}0000 - \frac{a}{2{,}3026}(t_0 - t)\,[1 + b\,(t - t)] \qquad (7)$$

ahol: $a = \frac{\Delta H_0}{RT_0^2}$, $b = \frac{1}{T_0} + \frac{C_p^f - C_p^{sz}}{2\Delta H_0}$, $x_1 = 100 n_1$.

a és b a két krioszkópos állandó, x_1 a folyadék tisztasága mólszázalékban, t_0 és t pedig a T_0-nak, ill. T-nek megfelelő, C°-ban kifejezett hőmérséklet. x_1 a két krioszkópos állandó, továbbá t_0 segítségével könnyen kiszámítható. A benzinek forrási területébe tartozó, alacsony molekulasúlyú szénhidrogéneknél a értéke szerkezettől függően 0,004—0,06 fok^{-1} között ingadozik, b viszont 0,005 fok^{-1}-nál kisebb. b értéke számos esetben olyan kicsi, hogy a (7) egyenlet szögletes zárójelében lévő mennyiség egytől való eltérése elhanyagolható, tehát:

$$\log_{10} x_1 = 2{,}0000 - \frac{a}{2{,}3026}(t_0 - t) \qquad (8)$$

Ha t kevéssé tér el t_0-tól, még egyszerűbbé válik az egyenlet:

$$x_1 = 100\,[1 - a\,(t_0 - t)] \qquad (9)$$

illetve

$$n_1 = 1 - a\,(t_0 - t) \qquad (10)$$

Ha n_2-vel jelöljük ugyanilyen feltétel mellett a mintát szennyező összes komponens móltörtjét:

$$n_2 = a\,(t_0 - t) \qquad (11)$$

A fentiek alapján szénhidrogénminták tisztaságának meghatározása két lépésből tevődik össze:

1. A minta fagyáspontjának pontos meghatározása.

2. Ennek ismeretében a tisztaság kiszámítása.

Folyadékok fagyáspontja kísérleteink szerint jól meghatározható a lehülési, illetve felmelegedési görbék felvételéből és kiértékeléséből álló dinamikus módszer alkalmazásával. A fagyáspont meghatározásának kísérleti technikáját és a kísérletek kiértékelésének módját a Magyar Kémiai Folyóiratban megjelent I. közleményünkben foglaltuk össze.

A tisztaságmeghatározás pontosságát számos hibaforrás befolyásolja:

1. Elsősorban az egyes mintáknál a fagyáspont közelében fellépő nagy viszkozitást említjük meg, mely néha teljesen lehetetlenné teszi a fagyáspont mérését. Minden esetben gátolja azonban a gyors hőkicserélődést, mely feltétele annak, hogy az észlelt és a valódi hőmérséklet azonos legyen. Nagy viszkozitása a magas molekulasúlyú parafinokból álló és erősen szennyezett mintáknak lehet. Az utóbbi esetben a tisztaság kiszámítására szolgáló összefüggésünk amúgysem érvényes.

2. Hibát okoz a minta vizsgálata alatt bekövetkező összetételváltozás, mely a komponensek bomlékonyságából, vagy tenziókülönbségéből származ-

[2] *A. R. Glasgow, F. D. Rossini, A. J. Streiff*: J. Research NBS *35*, 1945, 355.

hat. Tekintve, hogy a finomfrakcionálással nyert szűk párlatok komponenseinek forráspontja és tenziója közel azonos, tenziókülönbség okozta összetételváltozást általában nem kell figyelembe vennünk.

3. A hőmérsékletmérő rendszer pontatlansága szintén érzékenyen befolyásolja az eredményeket. A kísérleteinknél használt ellenálláshőmérő a hozzátartozó ellenálláshíddal és galvanométerrel általában 0,02 C° pontosságot enged meg, ami a minta tisztaságában anyagi minőségtől függően 0,10—0,02 mólszázalék bizonytalanságot jelent.

4. Valótlan tisztaságértéket kapunk minden olyan esetben, ha a minta nem felel meg a levezetésben említett feltételeknek.

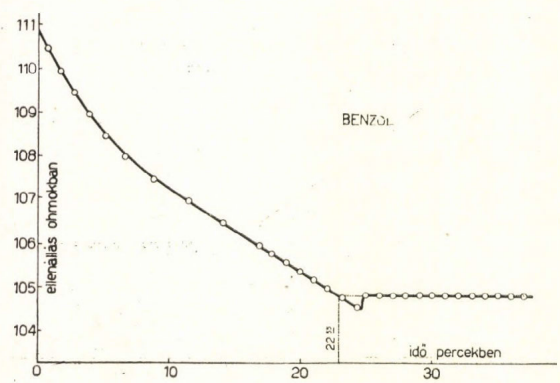
5. Meghamisítja az eredményt a komponensek adszorpciója a kiváló kristályok felületén. A szennyezés adszorpciója esetén a szennyezés aktivitásának csökkenésével kell számolnunk.

6. Fontos végül az anyag sajátságainak pontos ismerete. Sok esetben ugyanis az egyenletben szereplő ΔH_0, T_0, és $C_p^f - C_p^{sz} = \Delta C_p$ ismeretlen, vagy nem ismeretes kellő pontossággal. Ezek közül H_0 és T_0 megfelelő módon lehülési görbék segítségével is meghatározható. $\triangle C_p$ bizonytalanságát csak nagyon szabatos méréseknél érdemes figyelembevenni.

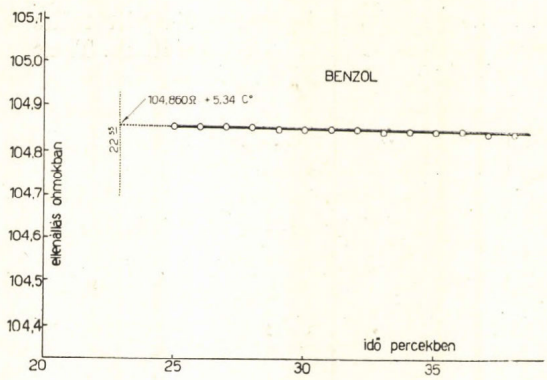
A magyar ásványolaj benzinfrakcióinak tudományos vizsgálata során többízben sikerült részben finomfrakcionálás, részben más módszerek segítségével túlnyomórészt egyetlen komponensből álló szénhidrogénmintát elkülönítenünk. Azokat a kísérleteket, melyeket a továbbiakban folyadékok tisztaságmeghatározására bemutatunk, legnagyobbrészt ilyen szénhidrogénmintákkal végeztük. Megjegyezzük, hogy hőmérsékletmérő rendszerünk korlátozott pontossága fölöslegessé tette a *b* állandó felhasználását a számításoknál. A példák mindegyikénél összefoglaljuk a meghatározás kísérleti körülményeit, valamint a számítások elvégzéséhez szükséges adatokat.

1. minta : benzol :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőkeverék : szénsavhóval —40 C°-ra hűtött benzin.
Fűtőfeszültség : 30 V.



1. ábra



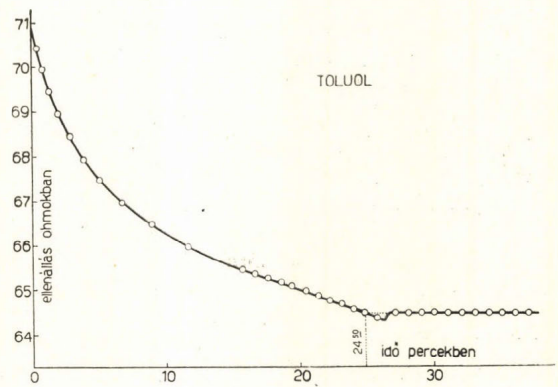
2. ábra

A lehülés sebessége : 0,40 C° percenként.
Olvadáshő : 2350 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,01523 fok^{-1}.
A tiszta benzol fagyáspontja : + 5,53 C°.

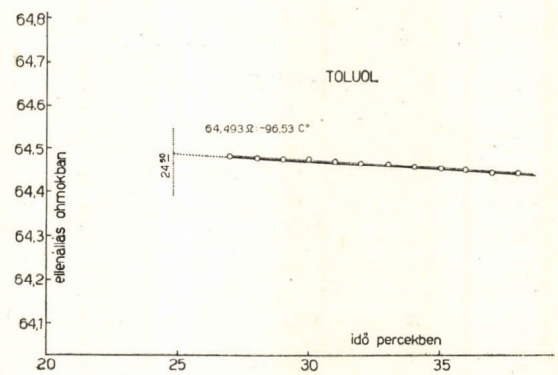
A benzolminta lehülési görbéjét és a kísérletek kiértékelésének módját az 1. és 2. ábra mutatja be. Ezek alapján a vizsgált minta fagyáspontja + 5,34 C°, tisztasága pedig a 8. egyenlettel számolva 99,71 ± 0,04 mólszázalék.

2. minta : toluol :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőkeverék : cseppfolyós levegő.
Fűtőfeszültség : 28 V.
A lehülés sebessége : 0,30 C° percenként.
Olvadáshő : 1587 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,0251 fok^{-1}.
A tiszta toluol fagyáspontja : —95,00 C°.



3. ábra

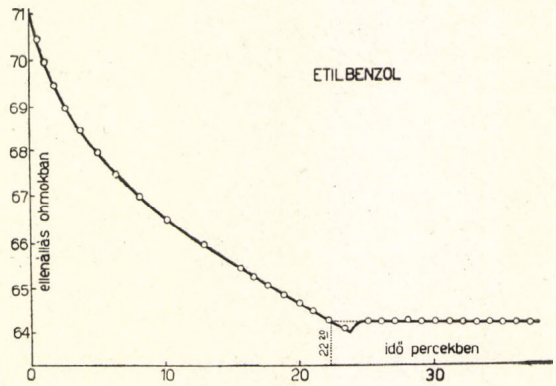


4. ábra

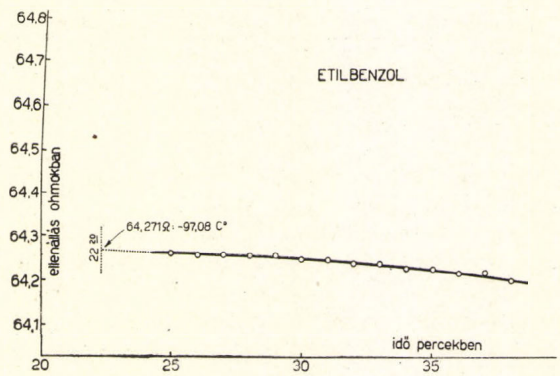
A 3. és 4. ábra alapján a vizsgált toluolminta fagyáspontját —96,53 C°-nak találtuk. Tisztasága : 96,23 ± 0,06 mólszázalék.

3. minta : etilbenzol :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőkeverék : cseppfolyós levegő.
Fűtőfeszültség : 25 V.
A lehülés sebessége : 0,40 C° percenként.
Olvadáshő : 2180 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,0347 fok^{-1}.
A tiszta etilbenzol fagyáspontja : —94,95 C°.



5. ábra



6. ábra

Az 5. és 6. ábrán vázolt kísérleti adatok szerint a vizsgált, többségében etilbenzolt tartalmazó minta fagyáspontja : —97,08 C°, tisztasága : 92,88 ± 0,07 mólszázalék.

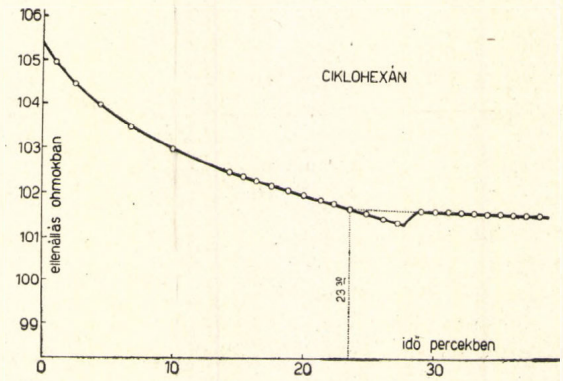
4. minta : ciklohexán :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőfolyadék : szénsavhóval —40 C°-ra hűtött benzin.
Fűtőfeszültség : 33 V.
A lehülés sebessége : 0,20 C° percenként.
Olvadáshő : 635 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,00408 fok^{-1}.
A tiszta ciklohexán fagyáspontja : + 6,67 C°.

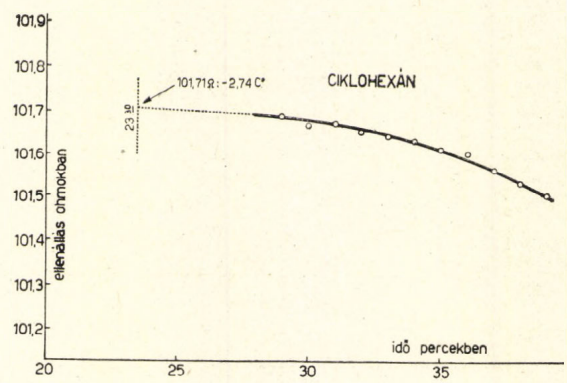
A ciklohexán lehülési görbéjét a 7. és 8. ábrán láthatjuk. A görbék kiértékeléséből a fagyáspont —2,74 C°-nak adódott. A minta tisztasága 96,23 ± 0,02 mólszázalék

5. minta : normál heptán :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőfolyadék : cseppfolyós levegő.
Fűtőfeszültség : 25 V.
A lehülés sebessége : 0,50 C° percenként.
Olvadáshő : 3358 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,0599 fok^{-1}.
A tiszta normál heptán fagyáspontja : —90,60 C°



7. ábra

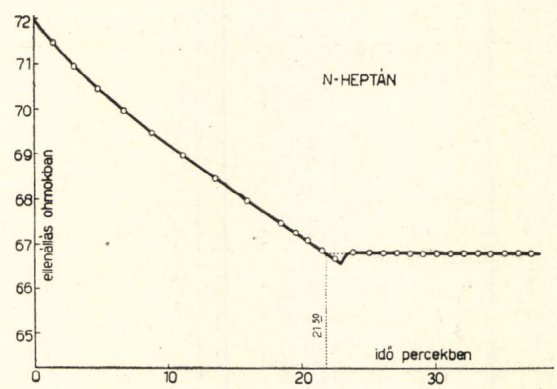


8. ábra

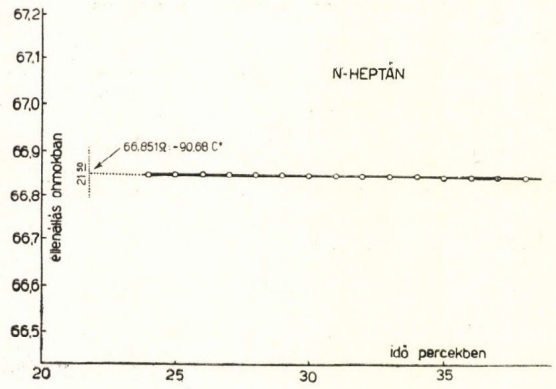
A vizsgált normál heptánminta fagyáspontja a 9. és 10. ábra szerint —90,68 C°. A minta 99,52 ± 0,10 mólszázalék normál heptánt tartalmaz.

6. minta : normál oktán :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőfolyadék : cseppfolyós levegő.
Fűtőfeszültség : 35 V.

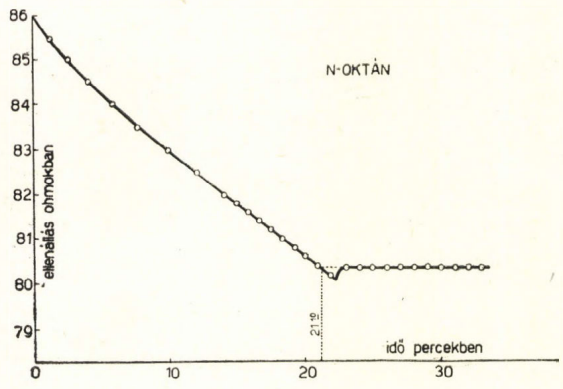


9. ábra

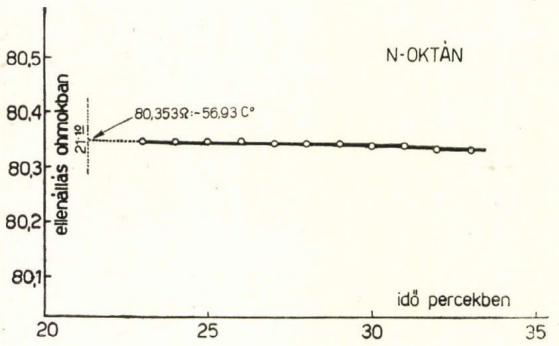


10. ábra

A lehülés sebessége : 0,60 C° percenként.
Olvadáshő : 4931 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,0530 fok^{-1}.
A tiszta normál oktán fagyáspontja —56,80 C°.
A minta fagyáspontja, mint a 11. és 12. ábra alapján megállapítható, —56,93 C°. A minta normál oktántartalma 99,31 ± 0,10 mólszázalék.



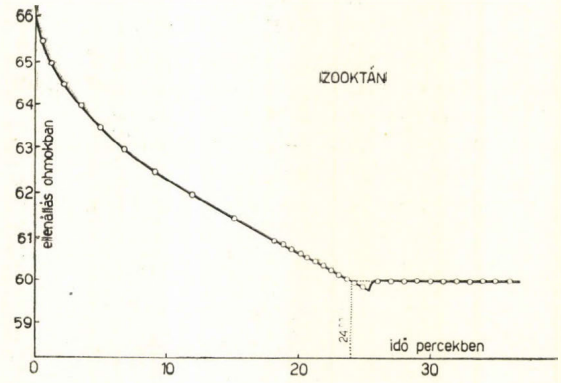
11. ábra



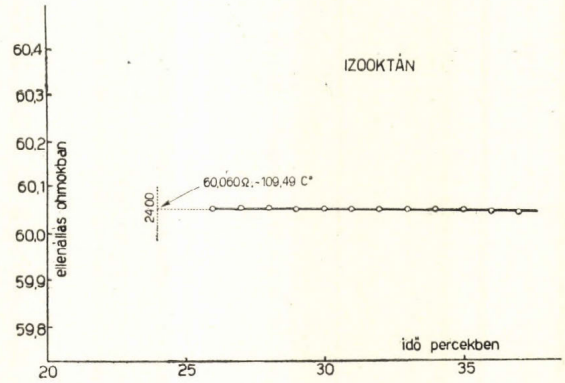
12. ábra

7. minta : izooktán :

A kísérlet típusa : lehülési kísérlet.
Hűtőfolyadék : cseppfolyós levegő.
Fűtőfeszültség : 20 V.
A lehülés sebessége : 0,40 C° percenként.
Olvadáshő : 2160 kalória/mól.
Krioszkópos állandó : a = 0,0403 fok^{-1}.
A tiszta izooktán fagyáspontja : —107,37 C°.
Az izooktánnal végzett kísérletek adatait a 13. és 14. ábra foglalja össze. A lehülési görbéket kiértékelve, fagyáspontul —107,49 C°-ot kaptunk. Ennek alapján a minta tisztasága 99,52 ± 0,08 mólszázalék.



13. ábra



14. ábra

Összefoglalás

A magyar ásványolaj benzinfrakcióinak tudományos vizsgálatánál gyakran felmerülő feladat a szénhidrogénminták tisztaságának meghatározása. E célra legalkalmasabbnak találtuk a fagyáspontmérés módszerét. Bemutattuk a folyadékok fagyáspontja és tisztasága között fennálló, a tisztaság kiszámítására alkalmas összefüggést, mely bizonyos feltételek mellett könnyen levezethető és egyszerű alakban használható. Összefoglaltuk a mérések pontosságát befolyásoló fontosabb tényezőket és kiemeltük azokat a hibákat, melyeket a minták nagy viszkozitása, az összetétel mérésközbeni megváltozása, a hőmérsékletmérés pontatlansága és az anyag sajátságainak helytelen ismerete okoz. A továbbiakban bemutattunk kísérleteink közül néhány példát szénhidrogénminták tisztaságának meghatározására.

Определение чистоты образцов углеводородов

Е. Керени и Г. Ковач

При научных исследованиях состава венгерских бензиновых фракции часто приходится определить чистоту образцов углеводородов.

Для этой цели наиболее премлимым нашлось нами измерение точки замерзания посредством исследования кривой охлаждения.

Нами была установлена пригодна для вычисления чистоти математическая взаимосвязь между точкой замерзания житкости и ее чистотой.

Это термодинамическое уравнение можно при определенных условиях легко привести и применить в простой форме.

Нами были показаны важнейшие факторы влияющие на точность измерении и подчеркнули те возможносты погрешносты опытов, которые возникают вследсвии большой вяазкосты образцов при низких температурах, вследствии изменения состава образцов во времени исследования, вследствии неточносты измерения температуры и т. д.

Установленные закономерности мы поддерживали несколкими примерами из наших опытов по определению чистоты образцов различных углеводородов.

Budapest, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Érkezett: 1951. II. 9.

A megoszlásos papírkromatográfia alkalmazása a mesterséges élelmiszerfestékek elválasztására és felismerésére

JASCHIK SÁNDOR és KRÁMER MIHÁLYNÉ

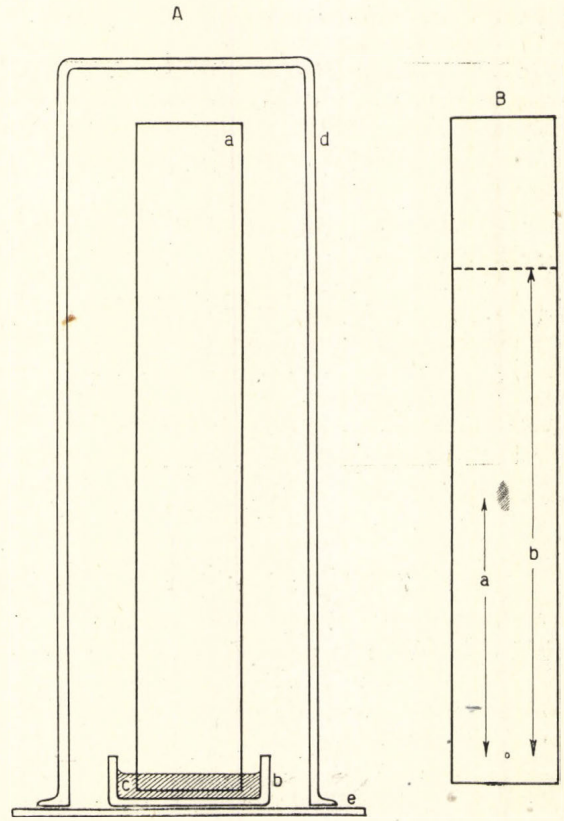
A megoszlásos papírkromatográfia, amely *Synge* és *Martin*[1], majd *Consden*, *Goron* és *Martin*[2] alapvető munkái nyomán különösen az aminosavak, cukrok, szerves savak és egyéb anyagok elválasztása és felismerése terén oly jelentős utat futott be a festékkeverékek szétválasztására, illetve az egyes komponensek felismerésére is igen jól felhasználható.

Ebben a dolgozatunkban csupán a hazai engedélyezett mesterséges festékekkel, ezek keverékével, továbbá néhány, más országokban engedélyezett mesterséges festékkel, és egy pár kimondottan mérgező festékkel foglalkozunk.

A megoszlásos papírkromatográfia elméletét illetőleg hivatkozunk fentnevezett szerzők munkáira. Itt csak a gyakorlati megoldáshoz feltétlenül szükséges részt ismertetjük.

A megoszlásos felfelé irányuló papírkromatográfia lényege az, hogy a vízben oldott anyag egy igen kis részét — a mi esetünkben egy kis csepp festékoldatot vékonyra kihúzott üvegkapilláris segítségével alkalmas szűrőpapiros alsó részére cseppentjük — (a festékfolt átmérője ne legyen 3 mm-nél nagyobb) — és megszáradás után egy szerves oldószer áramló kivonásának tesszük ki, azaz a papír alját az oldószerbe mártjuk; az oldószer a kapillaritás következtében a papírban állandóan emelkedik, eléri a cseppet és tovább halad fölfelé. A folyamat bura alatt az oldószer gőzével telített térben megy végbe (1. ábra A). A festékfolt a festéknek vízben, illetve az oldószerben való oldási viszonyaitól függően a papíron bizonyos magasságra emelkedik. Az oldószert 18—20, esetleg 20—30 cm magasra hagyjuk futni. A festékfolt elmozdulásának és az oldószer elmozdulásának aránya minden festékre jellemző szám. A festékfolt elmozdulása és az oldószer elmozdulása a papíron mm-ben lemérhető. Előbbit az utóbbival osztva, kapjuk az Rf értékét (1. ábra B; $a/b = R_F$).

Mint már említettük, elsősorban az engedélyezett élelmiszerfestékek elválasztásával és azonosításával foglalkoztunk, másodsorban ezeknek néhány közkézen forgó, illetve kimondottan mérges festéktől való megkülönböztetésével. Legelőször olyan oldószerkeveréket kellett keresni, mely az engedélyezett festékek elválasztására a legalkalmasabb. Több kísérlet után legmegfelelőbbnek bizonyult az amilalkoholból, etilalkoholból és vízből álló keverék. Amilalkohol és etilalkohol 1 : 1 arányú keverékéhez apró részletekben rázogatás közben annyi vizet adtunk, amennyit fel tudott venni, azaz amíg összerázás után gyengén zavaros maradt. Ekkor 1—2 csepp etilalkoholt adtunk még hozzá, amíg az oldat kitisztult. A keverék összetétele így 38 súlyrész amilalkohol, 38 súlyrész etilalkohol és 24 súlyrész víz volt. Használhatónak találtuk az 5 súlyrész amilalkoholból, 3 súlyrész etilalkoholból álló, vízzel telített oldószerkeveréket



1. ábra

1. *Martin A. J. P. Synge R. L. M.:* Biochem. J. *35*, 1941., 91.

2. *Consden R., Gordon A. H., Martin A. J. P.:* Biochem. J. *38*, 1944., 224.

is. Ezzel az oldószerrel a kisebb R_F értékű festékek jobban szétválnak.

A használt oldószeren kívül a papiros minősége is befolyásolja az R_F értéket. Ritkább papíron az oldószer gyorsan halad fölfelé, a festékfoltok azonban kissé szétfolynak és erősebben megnyúlnak. Sűrűbb papíron az oldószer haladása lassúbb, a festékfoltok kerekebbek, a kromatogramm szebb. Mi egy hazai gyártmányú, sima, sűrű papíron dolgoztunk, az alább közölt R_F értékeket is erre a fajta papírra számítottuk. Használhatónak találtuk a Macherey, Nagel Co. 617, 619, 619 EH. és 637 sz. papírokat is.

Legjobb, ha a használatba vett papíron az elkészített oldószerkeverékkel újra megállapítjuk az egyes festékek R_F értékeit és megfigyeljük az egyes festékfoltok jellegzetességeit. Ez nem nagy munka, mert egy 25 cm széles és 30 cm hosszú papírt hengerformára hajlítva, fent gombostűvel összetűzve, alul egy vonal magasságban rácseppentünk 10—15 festékfoltot, beállítjuk egy Petri csészébe öntött oldószerbe, ahol állvány nélkül is megáll. Pár óra mulva így egyszerre 10—15 festék kromatogrammját kapjuk meg.

Megállapítottuk, hogy 0,1%-nál nagyobb koncentrációjú festékoldat kromatogrammja elmosódott, viszont igen híg oldatok — különösen keverékek esetében — túl halvány kromatogrammot adnak. Ezért célszerű a vizsgálandó festékből többféle higítást készíteni és azokat egymás mellett kromatografálni. Ha egy festékkeverékben egy bizonyos festék jelenlétét keressük, úgy célszerű a festékkeverék mellett a keresett tiszta festéket is kromatografálni. Ha a keverékben a kérdéses festék jelen van, akkor a megfelelő foltok egy magasságban jelennek meg. Meg kell jegyezni, hogy az R_F értéket a már említett körülményeken kívül a festékkeverék komponenseinek bizonyos mértékű egymásra hatása is befolyásolja. Így keverékeknél az R_F értékek kismértékű növekedését, vagy kisebbedését figyeltük meg.

A kész kromatogrammal további vizsgálatokat is végezhetünk, így elsősorban megvizsgáljuk ultraibolya fényben, amikor is úgyszólván minden festék jellegzetes színű, illetve fluoreszcenciájú. A festékfolt eredeti színe, ultraibolya fényben való színe és R_F értéke rendszerint elegendő az identifikálásra. A következő táblázatban közöljük a vizsgált festékek R_F értékeit az adott oldószerkeverék és az általunk használt papiros esetében.

Sárga festékek	R_F	Narancs festékek	R_F	Piros festékek	R_F
Savsárga	0,13	Oranzs I.	0,60	Neukokcin	0,083
Naftolsárga	0,308	Oranzs L	0,70	Bordó	0,161
Tartrazin	0,028	Oranzs II.	0,60	Amarant	0,028
Martius-sárga	0,81	Oranzs GG	0,26	Ponszó	0,20
Viktória-sárga	0,795	Tropeolin 0	0,533	Fuxin	0,935
Auramin	0,87	Tropeolin 00	0,76	Savfuxin	0,167
Aurancia	0,89			Floxin	0,695
Fluoreszcein	0,90			Eozin	0,37
Krizoidin	0,89			Eritrozin	0,75
				Rokcellin	0,68
				Rodamin	0,91

Zöld festékek	R_F	Kék festékek	R_F
Fényzöld	0,264	Patentkék	0,74
Brillantzöld	0,930	Vízkék	0,513
Malahitzöld	0,945	Indigókármin	0,064
Metilzöld	0,940	Indulin	
		Nigrozin	
		Metilénkék	0,278

Festékkeverékek esetében megfigyelhető, hogy az egyes komponensek R_F értékeik nagysági sorrendjükben hagyják el a közös foltot. Az engedélyezett festékek között lehetségesek olyan keverékek, melyeknek szétválása gyakorlatlanabb szem számára kevéssé észlelhető. Ezekre az esetekre külön útmutatást adunk.

A három engedélyezett sárga festék jól szétválik. Alul helyezkedik el a tartrazin, ez igen kevéssé mozdul el 0 helyzetéből, utána a savsárga, majd a naftolsárga. A savsárgánál meg kell jegyeznünk, hogy mono- és diszulfosav keveréke lévén, esetleg két foltot képez. A Martius-sárga, melynek a naftolsárgával csaknem azonos kémai reakciói vannak, tehát azzal könnyen összetéveszthető mérges festék, a papiroson igen magasan helyezkedik el, tehát a naftolsárgától minden kétséget kizáróan elkülönithető (lásd 2. ábra, S = savsárga, T = tartarzin, N = naftolsárga, M = Martiussárga, 1 = az előbbi négy festék keverékének kromatogrammja). Ugyancsak magas R_F értékű a többi itt felsorolt nem engedélyezett sárga festék.

A narancs festékeknél nem ilyen kedvező a helyzet. Itt a tropeolin O, a tropeolin OO és az oranzs GG a többitől határozottan elkülönül, de az oranzs I. az oranzs II. és oranzs L igen közel esnek egymáshoz. Ha a vizsgálandó festékkeverék az oranzs I., oranzs II. és oranzs L R_F értékeinek megfelelő helyen ad foltot, azaz csak oranzs festékekről van szó, úgy célszerű azt ammóniás kromatografálásnak alávetni, vagy az általunk régebben leírt[3] kapilláranalízist alkalmazni a festékek szétválasztására. Előbbi esetben a következő oldószerkeveréket használjuk: 2 súlyrész amilalkohol, 1 súlyrész etilalkohol, 1 súlyrész 10%-os ammóniaoldat. Ebben az esetben az oranzs I. sokkal alacsonyabb R_F értékű, mint az említett másik két oranzs, a kapott folt piros, kiszáradás után narancssárga lesz.

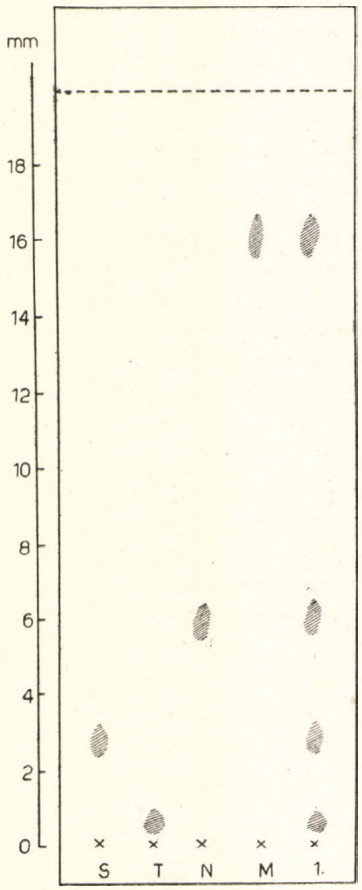
Az engedélyezett három piros festék jól elválik egymástól.

A fényzöld R_F értéke erősen eltér a többi, nem engedélyezett zöld festékekétől. A folt alakja némileg jellemző, de különösen kvarclámpa alatt ismerhető fel tejfehér fluoreszcenciája révén.

A felsorolt kékszínű festékek jól elválaszthatók. Látszólagos nehézséget okoz az indulin és nigrozin megkülönböztetése. Ezek ugyanis az említett oldószerrel kromatografálva nem mozdulnak el 0 helyzetükből. Elválasztásuk elérhető olyan oldószerkeverékek használatával, melynek 100 ml-éhez 1 ml 25%-os sósavat adunk. Ezzel végezve a kroma-

3 *Jaschik S.* és *Krámer M.*: Magyar Kémiai Folyóirat *9*, 309—318, *10*, 342—351, *11*, 402—404, 1950.

tografálást a nigrozin helyben marad, az indulin R_F értéke pedig 0,164. A vízkék nem egységes anyag lévén a kromatogrammon hosszú, elmosódott csíkot képez, melynek három súlypontja van. A csík 0,1% körüli koncentráció esetében elég halvány és a többi foltok észlelését nem zavarja.



2. ábra

Áttekintve az engedélyezett festékeket, láthatjuk, hogy az amarant, indigókarmin és tartrazin R_F értékei közel azonosak, ezért identifikálásuk egymásközti keverékeikben bizonyos gyakorlatot igényel. Az indigókarmin hosszabb kromatografálás után kissé fentebb helyezkedik el mint az említett másik két festék, így jelenléte biztosan megállapítható. Mindenesetre célszerű a kapott keverékfoltot kivágni, és a festék leoldása után az oldattal ammóniákos kapilláranalízist végezni[3], ily módon e komponensek kvantitatíve szétválnak.

Meganalizáltuk az élelmiszer- és cukrásziparban használatos festékkeverékeket. A kapott kromatogrammok R_F értékei, a foltok színe és ultraibolya fényben való színe alapján az egyes komponensek minden további reakció elvégzése nélkül azonosíthatók voltak. Készítettünk egy 8 komponensből álló festékkeveréket, amely nigrozin, amarant, neukokcin, savsárga, bordó, fényzöld, oranzs I. és patentkék összetevőkből állt. Itt mind a 8 alkotórész elkülönült. Összekevertünk 14 engedélyezett élelmiszerfestéket. Itt az oranzs I. és oranzs L közös foltban jelentkezett az indigókármin felső pereme tisztán, alsó része a tartrazinnal és amaranttal közös foltban jelent meg, ahol a tartrazin jelenléte nem volt minden további nélkül megállapítható. A két kritikus foltot kivágva és a leoldott festéket ammóniával kapilláranalizálva mind a 14 komponens identifikálható volt.

A koncentráció változása a festékek R_F értékeit nem befolyásolja jelentősen. 1%-os és 0,1%-os festékoldat esetében az R_F értékek azonosak. Festékkeverékekben az egyes komponensek R_F értéke általában kissé magasabb mint az egyedülálló festéké, az eltérés azonban oly csekély, hogy az identifikálást nem zavarja.

Festék neve	R_F érték	R_F érték keverékben
Tartrazin	0,028	0,036
Savsárga	0,13	0,167
Naftolsárga	0,308	0,350
Amarant	0,028	0,033
Bordó	0,161	0,178
Neukokcin	0,083	0,095
Indigókármin ...	0,064	0,077
Vízkék	0,513	0,513
Patentkék	0,740	0,740

Mesterségesen festett élelmiszerek vizsgálatánál a festéket gyapjúszálra kifestjük, a gyapjúszálról 50%-os alkohollal, vagy híg ammóniával leoldjuk, az oldatot szárazra pároljuk és a maradékot vízben felvesszük. Az így nyert festékoldattal végezzük a kromatografálást. Tapasztalataink szerint cukortartalmú oldatok sok esetben kromatografálhatók közvetlenül, a cukor jelenléte a folyamatot nem befolyásolja. Közvetlenül vizsgálhatók legtöbb esetben az úgynevezett festőszerek is, melyekben a festéket nátriumklorid, illetve nátriumszulfát kíséri.

Összefoglalás

A megoszlási papírkromatográfia segítségével élelmiszerek festésére engedélyezett, továbbá ártalmas kátrányfestékkeverékek jól szétválaszthatók komponenseikre. Az egyes komponensek R_F értékük, színük és ultraibolya fényben való színük alapján legtöbb esetben minden további reakció nélkül identifikálhatók.

The use of partition paperchromatography to separate and identificate artificial food-dyes. *S. Jaschik and Mrs. M. Krámer.*

With the aid of partition paperchromatography mixtures of tardyes are easily separable. The individual components are as it were without any further reactions identificable through their R_F factors, colours and their tints in an U. V. light source.

Budapest, Élelmezéstudományi Intézet.

Érkezett: 1951. II. 15.

Jódtriklorid egyszerű előállítása

MANN GYÖRGY

Bizonyos szerves klórozás céljából szükségem volt nagyobb mennyiségű jódtrikloridra. Előállítása általában jód és klór egymásrahatása vagy jódsav és sósav reakciója útján történik. Az első eljárás kényelmetlen és körülményes volta, a második drága nyersanyaga miatt nem látszott célravezetőnek.

Bevált a következő egyenleten alapuló eljárás :

$$2KClO_3 + 2HCl = 2HClO_3 + 2KCl$$
$$2HClO_3 + J_2 = 2HJO_3 + Cl_2$$
$$2HJO_3 + 10HCl = 2JCl_3 + 6H_2O + 2Cl_2$$
$$J_2 + 3Cl_2 = 2JCl_3$$

$$2KClO_3 + 12HCl + 2J_2 = 4JCl_3 + 2KCl + 6H_2O$$

Előnye, hogy könnyen tisztítható és olcsó anyagokból kiindulva vizes közegben jóformán szagtalanul vihető végbe.

Egyszer átkristályosított káliumklorátot finoman elporítunk, és 1500 ml-es Erlenmeyer-lombik aljára rétegezünk 250 g-ot. Föléje ugyancsak finoman elporított 500 g jódot viszünk. 250 ml deszt. víz hozzáadása után kb. $^3/_4$ óra alatt 950 ml konc. sósavat adunk hozzá apró részletekben, állandó kevergetés mellett. A hőmérséklet ne emelkedjék 40° fölé, nehogy jelentős mennyiségű klór szabaduljon fel. A reakció vége felé esetleg enyhe melegítés szükséges. A kapott sárga oldatot üvegszűrőn szűrjük és csap alatt — célszerűen hűtőkeverékben — lehűtjük. A sárga tűkben kivált jódtriklorid kristályokat — amelyek kis részben KCl. JCl_3-al vannak szennyezve — üvegszűrőn leszívatjuk és kevés hideg vízzel mossuk. Klórozáshoz az így kapott anyag közvetlenül felhasználható.

További tisztítás céljából a kristályokat forró abszolút metil- vagy etilalkoholban szuszpendáljuk, amikor a káliumklorid és esetleges káliumklorát visszamarad. Erős lehűtéskor kiválik a jódtriklorid legnagyobb része. Leszívatás után kalciumkloridos vákuumexszikkátorban szárítjuk.

Termelés : jódra vonatkoztatva tiszta JCl_3-ra 72—75%.

Simple preparation of iodine trichloride. *G. Mann.*

A cheap method for preparation of iodine trichloride is described grounding on the action of a mixture of potassium chlorate, iodine, hydrochloric acid and recrystallising the product from absolute alcohol.

Készült : szerző laboratóriumában.

Érkezett : 1951. II. 22.

Új módszer az alumínium alkalimetriás meghatározására

BECK MIHÁLY és SZABÓ ZOLTÁN

Az alumínium acidi-alkalimetriás meghatározására számos módszert dolgoztak ki. Az eljárások egy csoportjának közös alapelve, hogy meghatározzák az $Al(OH)_3$ leválásának kezdő és végpontját. Savas oldatot nátriumhidroxiddal,[1] lúgos oldatot sósavval[2] titrálnak. Mindkét esetben a két titrálás alkalmával fogyott mérőoldat ml-ek különbsége arányos az $Al^{\cdots}$ mennyiségével. Ezek az eljárások igen nagy hibával dolgoztak és a meghatározást a kationok nagyrésze zavarja.

Lényeges haladást jelentett ezen a téren az $Al^{\cdots}$ fluorid-ionnal lefolyó reakciójának analitikai alkalmazása[3]. Ezek az eljárások azon alapulnak, hogy az amfoter jellemű $Al^{\cdots}$ a fluorid-ionnal neutrális komplex alakjában leválik :

$$AlCl_3 + 6\,NaF = Na_3\,AlF_6 + 3\,NaCl \qquad (1)$$

Tehát, ha fluorid-ion jelenlétében titrálunk, akkor csak a »szabad« savat, ha a nélkül, akkor a »szabad« és a »kötött« sav összegét határozzuk meg. A két titrálás alkalmával fogyott NaOH mérőoldat ml-nek különbsége az $Al^{\cdots}$ mennyiségével arányos.

Az (1) reakciót *Tananaev* és *Levina*[4] az $Al^{\cdots}$ közvetlen — »fluorometriás« — meghatározására használják fel. Indikálásra az FeF_6''' és AlF_6''' komplex ionok stabilitásbeli különbsége szolgál : a NaF mérőoldat mindaddig nem színteleníti el az i-butilalkoholba átrázott $Fe(SCN)_3$-ot, amíg $Al^{\cdots}$ van jelen.

Megkíséreltük az FeF_6''' és AlF_6''' ionok stabilitásbeli különbségét a (2) reakció alapján az $Al^{\cdots}$ meghatározására értékesíteni.

$$FeF_6''' + Al^{\cdots} = AlF_6''' + Fe^{\cdots} \qquad (2)$$

A fenti egyenlet értelmében tehát az $Al^{\cdots}$ meghatározása visszavezethető az $Fe^{\cdots}$ meghatározására. Előzetes kísérleteink nem hozták meg a kívánt eredményt, mert az FeF_6''' komplex

[1] *Gatenby :* Chem. News, *55*, 1887., 278.
[2] *Bayer :* Z. anal. Chem. *24*, 1885., 542.
[3] *Th. J. J. Craig :* Chem. Ztb. *82*, I. 1911., 1443.
W. W. Scott : Chem. Ztb. *87*, I. 1916., 488.
A. H. Bushey : Anal. Chem. *20*, 1948., 169.
O. Glemser és *L. Thelen :* Angew. Chem. *62*, 1950., 269.

[4] *L. V. Tananaev—M. I. Levina :* Zav. Lab. *11*, 1945., 804

spontán, illetve a hidrogén-ion hatására történő bomlása nem volt elválasztható a (2) reakciótól. Mivel az ismertetett elv az Fe··· és Al··· egymásmelletti meghatározása problémájának jó megoldását igéri, kísérleteinket ebben az irányban még tovább folytatjuk.

Újabban a következő egyenletekkel leírható folyamatokat alkalmazták az Al··· alkalimetriás meghatározására :

$$AlCl_3 + 3\,NaOH = Al(OH)_3 + 3\,NaCl \quad (3)$$

$$Al(OH)_3 + 6\,NaF = Na_3AlF_6 + 3\,NaOH \quad (4)$$

A különböző szerzők megállapításai nem egyszer szöges ellentétben állnak a meghatározás körülményeit illetően. Míg *Kühn*[5] szerint a Ba·· már nyomokban is zavar, addig *Vieböck* és *Brecher*[6] szerint a (3) reakció alkalmával az indikátorként alkalmazott fenolftalein a valódi végpont előtt mintegy 10%-kal előbb jelez és ezt a zavaró hatást $BaCl_2$-oldat hozzáadásával küszöbölik ki. *Snyder*[7] pedig az előbbi szerzők tapasztalatait felhasználva és módszerüket továbbfejlesztve, az $Al(OH)_3$ leválasztására $Ba(OH)_2$-ot használ. Megállapításai szerint a SO_4" és a SiO_3" zavar. A szulfát zavaró hatása az igen erős adszorptív hatásokkal rendelkező $BaSO_4$ csapadék képződésével magyarázható, a szilikáté pedig azzal, hogy az SiO_3" a fluorid-ionnal az $Al(OH)_3$-hoz hasonlóan reagál. *Hale*[8] annyiban módosítja *Snyder* eljárását, hogy a szulfát zavarás kiküszöbölése céljából, az $Al(OH)_3$ leválasztására LiOH-ot alkalmaz. Az alumíniumhidroxid oldatban tartására valamennyi szerző Seignette-sót használ.

A *Snyder* előírásai szerint végzett Al··· meghatározások rossz és reprodukálhatatlan értékeket eredményeztek, aminek magyarázata a már említett körülményeken kívül a Seignette-só tompító hatásában is keresendő.

Kissé részletesebben ismertettük az irodalomban közölt Al··· meghatározási eljárásokat, hogy jobban kitűnjenek az eddig javasolt eljárások zavaró körülményei. Elsősorban a bázisos só képződésének a lehetősége okoz hibát, ha a savanyú oldalról a bázisos oldal felé titrálunk, pl.:

$$AlCl_3 + 2\,NaOH = Al(OH)_2Cl + 2\,NaCl \quad (5)$$

Ez egyaránt zavarja a csapadékleválás kezdő és végpontjának megállapításán alapuló módszereket és a fluoridkomplex képződését hasznosító eljárásokat is. Az utóbbi esetben a bázisos sókból az alkálifluorid természetesen kevesebb OH'-t szabadít fel és így nagy negatív hibák kialakulását eredményezheti :

$$Al(OH)_2Cl + 6\,NaF = Na_3AlF_6 + 2\,NaOH + NaCl \quad (6)$$

A meghatározás kivitelezésénél tehát az a feladat, hogy az Al···-mal egyenértékű bázist szabadítsunk fel, tehát megakadályozzuk a negatív hibát okozó bázisos Al··· sók képződését, és az $Al(OH)_3$ oldatban tartására szerves sók alkalmazását — zavaró pufferhatásuk miatt — elkerüljük. Ezek a követelmények kielégíthetők akkor, ha a meghatározást a következőképpen rendezzük be[9].

Az Al···-ot fölös mennyiségű NaOH-val kezeljük, és az így nyert aluminátoldatból egyenlő mennyiségeket titrálunk 0,1 n HCl-el alkálifluorid jelenlétében és anélkül, indikátorul mindkét esetben olyan indikátort alkalmazva, melynek exponense megegyezik az $Al(OH)_3$ kvantitatív kiválásának p_H értékével. A két titrálás alkalmával fogyott 0,1 n HCl ml-ek különbsége egyenértékű az Al··· mennyiségével. (1 ml 0,1 n HCl 0,899 mg Al···-t mér). Ilyen körülmények között a viszonyokat az alábbi egyenletek tükrözik :

$$Na_3AlO_3 + 3\,HCl = Al(OH)_3 + 3\,NaCl \quad (7)$$

$$Na_3AlO_3 + 6\,NaF + 3\,H_2O = Na_3AlF_6 + 6\,NaOH \quad (8)$$

Az Al···, illetve az $Al(OH)_3$ helyett tehát az AlO_3"'-ot reagáltatjuk a fluoriddal. Ebben az esetben sincs teljesen kizárva a bázisos sók képződése, de a viszonyok ebből a szempontból is jóval kedvezőbbek.

A meghatározás kidolgozásánál az első feladat az indikátor kiválasztása volt. Elvileg az $Al(OH)_3$ izoelektromos pontjára kell titrálnunk. Az irodalmi[10] érték — $p_H = 11$ — kísérleteink szerint nem bizonyult megfelelőnek és erre a célra a fentemlített eljárások is mind alacsonyabb exponensű indikátort alkalmaznak. Ez az érték kétségtelenül igen magas, és az $Al(OH)_3$ leválását, valamint aluminát alakban való feloldódását követő titrálási görbék alapján az izoelektromos pontot $p_H = 7$—8 között kell felvennünk. Legmegfelelőbb indikátornak tehát a neutrálvörös bizonyult, amelynek átcsapási tartománya $p_H = 6{,}8$—8,0.

Igen lényeges volt a fluoridszükséglet megállapítása és annak minimálisra szorítása. Ugyanis egyrészt a nagyobb mennyiségben alkalmazott fluorid elmosódottá teszi az indikációt, másrészt pedig — részint irodalmi adatok,[11] részint pedig saját kísérleteink szerint is — a fémhidroxidok nagy része $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, stb. kismértékben szintén reagál a fluorid-ionnal, ha az nagy koncentrációban van jelen. A fluoridszükséglet megállapítását célzó kísérleteink eredményét az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Számított F' x-szerese	Al mg		%
	számított	talált	
1	4,571	4,402	96,26
1,2	4,571	4,576	100,01
2	4,571	4,585	100,30
5	4,571	4,582	100,24

A fenti táblázat adatai szerint a (8) egyenletből számított fluoridmennyiség csaknem elegendő a reakció kvantitatív lefolytatásához. Ez csak látszólag áll ellentétben a (8) reakció egyensúlyravezető voltával, mert a titrálás közben a p_H csökkenésével eltolódik az egyensúly a jobboldali irányba.

[5] *Kühn I.* : Disszertáció. Bp. 1928.
[6] *F. Vieböck* és *C. Brecher* : C. A. *26*, 1932., 3474.
[7] *L. J. Snyder* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *17*, 1945. 37.
[8] *N. M. Hale* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *18*, 1946., 568.
[9] *Beck M.* : Magyar Kémiai Folyóirat *56*, 1950., 367.
[10] *Riesenfeld* : Lehrb. der anorg. Chem. Zürich, 1950., 473.
[11] *Jacobson* : Encyclopedia of Chemical Reactions III. 1648.

Ha a fluoridfelesleg ötszörösnél kisebb, akkor a titrálás elhúzódik, mert az egyensúly lassan tolódik el. További kísérleteinknél ötszörös fluoridfeleslegge dolgoztunk, mivel ilyen arányú fluoridfeleslegnél még nem jelentkeznek az említett zavaró hatások.

A meghatározáshoz szükséges oldatok :

0,1 n HCl. A mérőoldatot alumíniumra állítjuk be. A beállításra szolgáló standard $Al^{\cdots}$ oldatot célszerűen p. a. fémalumíniumnak sósavban való feloldásával készítjük el. Amennyiben megbízható alumínium nem áll rendelkezésünkre, az oldat alumíniumtartalmát az oxichinolátos módszerrel ellenőrizzük. 1 liter standard $Al^{\cdots}$-oldat készítéséhez 0,899 g fém Al-ot mérünk be.

Kb. 0,2 n karbonátmentes NaOH (parafinozott edényben tartjuk el).

7%-os neutrális KF- vagy 4%-os neutrális NaF-oldat (parafinozott edényben tartjuk el).

A meghatározás kivitelét a következőkben adjuk meg :

Parafinozott és kalibrált 100 ml-es mérőlombikba beviszünk 20—100 mg $Al^{\cdots}$-t. Annyi kb. 0,2 n karbonátmentes NaOH-ot adunk hozzá, hogy a kezdetben képződő $Al(OH)_3$ ismét feloldódjék. (Ha a lúg feleslegében nem oldódó fémhidroxidok is vannak jelen, természetesen a csapadék feloldódása nem indikál. Ilyenkor annyi NaOH-ot adunk a mérőlombikba, hogy az oldat a szabad lúgra nézve kb. 0,1 n legyen.) Az oldatot 100 ml-re kiegészítjük és 20 ml-es próbákat titrálunk. Az első titrálásnál neutrálvörös indikátort használva, éppen az átmeneti színig titrálunk. A második titrálásnál az oldatot előbb 20 ml KF oldattal elegyítjük és ugyancsak neutrálvörös indikátor jelenlétében ugyanarra a színre titráljuk, mint az első próbát. A két titrálásnál fogyott 0,1 n sósav ml-ek különbsége arányos az $Al^{\cdots}$ mennyiségével. 1 ml 0,1 n HCl 0,899 mg $Al^{\cdots}$-al egyenértékű.

A fenti előírások szerint készült alumíniummeghatározások eredményét a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

Al mg számított	Fogyott 0,1 n HCl		Al mg talált	Különbség	
	I.	II.		mg	%
4,571	6,04	11,21	4,592	+ 0,021	+ 0,46
4,571	6,05	11,20	4,580	+ 0,009	+ 0,20
4,571	6,07	21,20	4,563	— 0,008	— 0,18
9,142	12,09	22,39	9,163	+ 0,021	+ 0,23
9,142	12,07	22,38	9,164	+ 0,022	+ 0,24
9,142	12,11	22,36	9,120	— 0,022	— 0,24
18,284	24,18	44,79	18,332	+ 0,048	+ 0,26
18,284	24,17	44,77	18,326	+ 0,042	+ 0,23
18,284	24,20	44,79	18,324	+ 0,040	+ 0,22

A táblázat adataiból látható, hogy az ismertetett eljárással az alumíniumot az acidi-alkalimetriás módszerek szokásos hibájával lehet meghatározni.

Megvizsgáltuk az idegen ionok hatását. A meghatározások eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Idegen ion mennyisége mg		Al mg		Különbség	
		számított	talált	mg	%
$Fe^{\cdots}$	5	4,571	4,582	+ 0,011	+ 0,24
	0,5	4,571	4,560	— 0,011	— 0,24
	0,05	4,571	4,579	+ 0,008	+ 0,17
$Zn^{\cdot\cdot}$	5	4,571	4,583	+ 0,012	+ 0,26
	0,5	4,571	4,580	+ 0,009	+ 0,20
	0,05	4,571	4,581	+ 0,010	+ 0,22
$Mg^{\cdot\cdot}$	5	4,571	4,582	+ 0,011	+ 0,24
	0,5	4,571	4,579	+ 0,008	+ 0,17
	0,05	4,571	4,559	— 0,012	— 0,26
$Cr^{\cdots}$	5	4,571	4,558	— 0,013	— 0,28
	0,5	4,571	4,560	— 0,011	— 0,24
	0,05	4,571	4,581	+ 0,010	+ 0,22
$Ba^{\cdot\cdot}$	5	4,571	4,582	+ 0,011	+ 0,24
	0,5	4,571	4,559	— 0,012	— 0,26
	0,05	4,571	4,583	+ 0,012	— 0,26
$SO_4^{\cdot\cdot}$	5	4,571	4,581	+ 0,010	+ 0,22
	0,5	4,571	4,560	— 0,009	— 0,20
	0,05	4,571	4,582	+ 0,011	+ 0,24
$NO_3^{\cdot}$	5	4,571	4,580	+ 0,009	+ 0,20
	0,5	4,571	4,581	+ 0,010	+ 0,22
	0,05	4,571	4,559	— 0,012	— 0,24
$CO_3^{\cdot\cdot}$	5	4,571	4,352	— 0,219	— 4,79
	0,5	4,571	4,482	— 0,069	— 1,51
	0,05	4,571	4,547	— 0,024	— 0,52

A táblázatból látható, hogy az alumíniumot leggyakrabban kísérő ionok nem zavarják lényegesen a meghatározást. A vizsgált ionokon kívül nagymértékben zavar a szilikát. Ez teszi szükségessé, hogy a titrálást parafinozott edényekben hajtsuk végre és a vegyszereket is parafinozott edényekben tartsuk el.

Összefoglalás

Az $Al^{\cdots}$ meghatározásánál a titrálást lúgos oldalról hajtjuk végre és két mérést végzünk. Az aluminát törzsoldat egy részletét 0,1 n HCl-el megtitráljuk az $Al(OH)_3$ teljes kiválásáig, melyet a neutrálvörös indikátor színének átcsapása jelez. A törzsoldat másik részletét alkálifluorid oldattal elegyítve titráljuk meg ugyanerre a p_H-ra. A két titrálás különbsége szorozva 0,899-el megadja az $Al^{\cdots}$ mennyiségét mg-ban.

Neue Methode zur alkalimetrischen Bestimmung des Aluminiums. *M. Beck und Z. G. Szabó*

Bei der alkalimetrischen Bestimmung des Aluminiums titriert man von der alkalischen Seite her und zwei Messungen werden ausgeführt. Ein Teil der Stammlösung wird mit zehntelnormaler Salzsäure bis zur völligen Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds titriert, wobei der Endpunkt durch den Farbenumschlag von Neutralrot angezeigt wird. Ein anderer Teil der Stammlösung wird mit Alkalifluorid versetzt und auf dasselbe p_H, wie vorher, titriert. Die Differenz beider Titrationen multipliziert mit 0,899 gibt dei Menge des Aluminiums in mg an.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett : 1951. III. 30.

Adatok az adenilsav előállításához

TANKÓ BÉLA

Az izomra vonatkozó enzimológiai vizsgálatokban, amint az legújabban pl. *Petrova* és *Lebedeva*,[1] valamint más szovjet kutatók közleményeiből kitűnik, nem nélkülözhető az adenilsav szerepének tanulmányozása. Éppen ennyire szükség van e készítményre általában a cukorbomlás foszforilálással kapcsolatos fázisainak tanulmányozásában (v. ö. pl. *Oparin* és *Evreinova*[2]), vagy akár a magasabb zsírsavak anyagcseréjében végzett kutatásokban is (*Jacob* és *Pascand*[3]). Az intézet munkaterületébe eső kísérletekhez szükséges volt tiszta adenilsav előállítása, de többször fordultak hozzánk más intézetek, klinikák tiszta adenilsavért, amelyet az izomkontrakcióra, vagy a szövetlégzésre, vagy egészséges és rákos szövetek glikolizisére vonatkozó kutatásaikban alkalmaztak, vagy a szív gyógyászatában használtak fel.* Az előállításra kidolgozott módszer ismertetését mégsem ez az érdeklődés indokolja, hanem az, hogy ez az eljárás már figyelembe veszi az adenozintrifoszfát növekvő fontosságát s éppen az ATP-ból indul ki, míg *Parnas* lvovi iskolája az alapvető kísérletekben még közvetlenül adenilsavra dolgozta fel az izmot (v. ö. *Ostern*[4]). Az adenozintrifoszfát (ATP) kémiai átalakítását adenilsavvá (AP) részletesen leírta *Kerr*,[5] eljárásának azonban olyan hibáira mutatunk rá, amelyek kiküszöbölésével sikerült sokkal tisztább termékhez, jobb hozammal eljutni.

Látszólag bonyolultabbnak tűnik fel, hogy először külön előállítjuk az izomból az ATP-t és ebből nyerjük az AP-t. Vegyük azonban figyelembe azt, hogy az adenilsav-rendszer teljesen foszforilált állapotában, azaz mint ATP van legnagyobbrészt az izomban: AP alakjában könnyen dezaminálódik enzimatikusan inozinsavvá. Ez utóbbi veszteség ugyan a közvetlen feldolgozáskor csökkenthető az enzim gyors megbénításával, de így is csak a preformált AP-t kapjuk meg a szokásos módszerekkel, az ATP elvész. Érthető tehát, hogy a kiindulásul szolgáló izomra számítva nagyobb a hozam, ha előbb izoláljuk az ATP-t és csak azután, kémiailag alakítjuk át AP-vá. Kétségtelenül gazdaságos volna a kiindulási anyagból úgy az ATP-t, mint az AP-t egyidejűleg kinyerni, de ez az eljárást bonyolultabbá teszi. Egyszerűbb volna az adenilsav-rendszert vagy teljesen AP-vá, vagy teljesen ATP-vá átalakítani feldolgozás előtt. Az első lehetőség azonban — a baritos hidrolízis — csak az ATP-nak legalább nyerstermékként való elkülönítése után sikerülne, míg a második lehetőség megközelíthető még *in vivo*, az adenozintrifoszfátnak Mg-mal való gátlásával (intraperitoneális $MgSO_4$-injekció).[6]

Más döntő érvek is szólnak amellett, hogy az izmot közvetlenül ATP-ra dolgozzuk fel. E készítmény amúgyis nélkülözhetetlen az izombiokémiai kutatásokban (v. ö. *Engelhardt* és *Ljubimova*, valamint *Straub F. B.* és iskoláik eredményeit), viszont bármikor állítható elő belőle kémiai úton AP, vagy enzimatikusan adenozindifoszfát (ADP), míg ennek ellenkezője az AP-ből kiindulva a megoldott ATP-szintézis[7] után sem jön még szóba a laboratóriumi gyakorlatban. Ugyanezek a megfontolások érvényesek gyógyszerkémiai szempontból is, akár az ATP (Atriphos), akár az AP (korábban pl. a Henning-féle MAP) előállítása a cél.

Az ATP előállítására kielégítő részletességű, bevált leírások állnak rendelkezésre[6, 8], úgy hogy erre itt nem is térünk ki, hanem csak az ATP—AP átalakításra szorítkozunk. A módszer lényege az, hogy forró baritos közegben két P-t mint anorganikus pirofoszfátot lehidrolizálunk, utóbbitól a keletkező AP-t vízben oldható Ba-sója alakjában elválasztjuk, majd Hg-són át tisztítva végül a Hg eltávolítása után mint szabad adenilsavat kristályosítjuk. Kiindulásul úgy a laboratóriumunkban előállított, mint gyári készítésű ATP-preparátumokat felhasználtunk, vagy a vízben rosszul oldódó semleges Ba-só, vagy az oldható savanyú Ca-só alakjában. Rendszerint 2—4 millimólt dolgoztunk fel egyszerre, ami megfelel légszáraz állapotban 2—4 g neutr. Ba-sónak, vagy 1,5—3 g savanyú Ca-sónak. (Egy millimól 93 mg organikus P-t tartalmaz, amelyből a HCl-ban 7 perc alatt 100 C°-on 2/3-része hasad le szervetlen formában.)

Az anyagot millimólonként 50 ml vízben oldjuk, amihez azonban a Ba-só esetén kevés híg HCl is kell. Ezután szobahőfokon barit-oldattal fenolftaleinre meglúgosítjuk, az így frissen kicsapott ATP-Ba szuszpenziót gömblombikban forró vízfürdőbe állítjuk, és bürettából mmólonként kb. 2 ml normál oldatnak megfelelő baritot adunk hozzá apró részletekben, mintegy 20 perc alatt. Ezt olyan ütemben végezzük, mint a pirofoszfátcsoport lehasadása, ami savanyodással jár, tehát egy újabb baritrészlet (egyszerre 0,2—0,4 ml kb. n/3 oldat) hozzáadása előtt megvárjuk, amíg a kapillárissal, vagy üvegbottal kivett próba a fenolftalein-papírt már csak gyengén színezi. Igyekszünk tehát a közeget állandóan lúgosnak tartani, felesleg elkerülésével. A lombikot sűrűn felrázzuk egész idő alatt, majd a 20 perc elteltével még 10 percig tartjuk a lombikot a forró vízfürdőben:

[1] *Petrova* és *Lebedeva*: Biohimija *15*, 1950. 277: a régebbi kutatások összefoglalását l. *Tankó*: A biológiai cukorbomlások kémiája. Debrecen, 1937.

[2] *Oparin, A. I.—Evreinova, T. N.*: Malliand Textilber. *29*, 1948, 310. (idézve Chem. Zentralblatt, Orosz Zóna kiadás, 1948, II. 1090 után).

[3] *Jacob, A.* et *Pascand, M.*: Compt. Rend. Soc. Biol. *143*, 1476.

* Köszönet illeti önzetlen fáradozásáért *Nánási Pál* egyet. tanársegédet, aki e kidolgozott módszer szerint több ízben készített adenilsavat más intézmények megkeresésére.

[4] *Ostern, I.*: Biochem. Zeitschr. *254*, 1932. 65.

[5] *Kerr, S. E.*: J. Biol. Chem. *139*, 1941. 131.

[6] Biochem. Preparations: *1*, 1949, 5.

[7] *Michelson, A. M.* and *Todd, A. R.*: J. Chem. Soc. 1949. 2487.

[8] *Bielschowsky, M.*: Biochemic. J. *47*, 1950. 105.

még ekkor is fogyaszthat kevés baritot. Ezután az anyagot lehütjük és mmólonként 150 ml-re higítjuk vízzel: a lehasadt szervetlen pirofoszfát magával ragadta a csapadékba az AP-t is, elválasztásukhoz tehát előbb a csapadékot feloldjuk óvatosan kevés 20%-os HCl-val: az oldat 3 p_H-nál már kitisztul. Ha újra meglúgosítjuk fenolftaleinre barittal (állandó rázás közben cseppenként adjuk hozzá), a tisztájába kerül az AP. A csapadékot lecentrifugáljuk, a tisztáját kevés ecetsavval 5—6 p_H-ra savanyítjuk és jégszekrénybe helyezzük további feldolgozásig.

A pirofoszfátcsapadék még jelentős AP-t tartalmaz s ezért ezt az előzőhöz hasonló művelettel (feloldás vízben HCl-val, majd újra kicsapás barittal) igyekszünk kinyerni, az AP azonban akkor nyerhető jó hozammal, ha ezt a műveletet nemcsak egyszer, hanem háromszor is megismételjük. Éppen ebben van egy lényeges újítás *Kerr*[5] eljárásához képest, aki a baritos hidrolízis utáni csapadékot mmólonként nem 150, hanem 700 (!) ml-re higítva oldja fel s ilyen híg állapotban csapja ki újból a barittal. Ilyen nagy higításban természetesen jóval kevesebb AP maradna csapadékban (amivel *Kerr* nem is törődik tovább), de sokkal előnyösebbnek bizonyult a szétválasztást töményebb oldatban többször megismételt kicsapással végezni. Így ugyanis az AP nem szennyeződik be pirofoszfát-, vagy bomlatlanul maradt szerves polifoszfát-nyomokkal, amelyeket pedig éppen ebben a fázisban kell elválasztani, mert következő lépésben, a Hg-acetátos kezeléskor ezek már az AP-val együtt csapódnának ki. Az is előny, hogy a megismétlések dacára az egyesített, AP-tartalmú oldatok végső térfogata még mindig csak kb. fele annak, amit *Kerr* egyszeri kicsapás után kap, ezért a Hg-os kicsapáskor kevesebb AP marad oldatban. A baritos kicsapás háromszori megismétlésekor már nem 150 ml-re oldunk mmólonként, hanem előbb 60, majd 30 és még egyszer 30 ml-re. A feloldást és barittal fenolftaleinre való lúgosítást azonnal követi a centrifugálás, és így ez a szakasz hamar végrehajtható. Az AP-tartalmú oldatok egyesítve, 6 p_H-ra savanyítva ecetsavval, a további feldolgozásig jégszekrényben tarthatók el, ha arra nem kerülhet sor azonnal.

A következő lépésbe szintén jelentős újítást vezettünk be: *Kerr* 0,2% jégecetet ad a baritos kicsapás tisztájához, majd 0,05 térfogatnyi Hg-acetátot ad hozzá egy 20%-os oldatból, amely (nyilván a hidrolízis visszaszorítására) 2% ecetsavat is tartalmaz. Millimólonként tehát a kb. 700 ml oldathoz 35 ml 20%-os Hg-acetátot használ el, pedig ez kb. 2.200%-os felesleg ahhoz képest, amennyi a várt AP-mennyiséghez kellene. Ezt a nagy felesleget csakugyan el kellene pazarolnunk, ha az adott savanyítás mellett akarnók kicsapni az AP-t (a p_H-ról *Kerr* nem ír). Elméletileg 1 mmól AP-hez csak 1,6 ml 20%-os Hg-acetát kellene a neutrális só képzéséhez: kísérleteink szerint a kicsapás praktice teljessé tehető már mmólonként 60% felesleggel, azaz 2,7 ml reagenssel is, ha utána a p_H-t NaOH-dal 7,6-ra állítjuk be. Ezért millimólonként 2,7 ml 20%-os Hg-acetátot veszünk a kicsapáshoz.

A Hg-os csapadékot több órán át jégszekrényben ülepítjük, majd a tisztáját leöntve a csapadékot centrifugáljuk. *Kerr* a csapadékot egyszer kimossa 0,5%-os Hg-acetáttal, majd (mmólonként 20 ml vízzel) szuszpendálva, a Hg-t H_2S-nel leválasztja, a H_2S elűzése után már acetonnal kristályosítani próbálja a szabad adenilsavat. A termék tisztaságát rendkívül fokozza, ha a Hg-os kicsapást megismételjük: az eltávolítandó ionok (Ba, Ca, Na) így sokkal biztosabban elválaszthatók az AP mellől, s maga ez a művelet egyszerű. A HgS csapadék azonban sok AP-t köt meg, ezért a centrifugán háromszor is kimossuk mmólonként 5—5 ml forró vízzel, amelynek hozzáadása előtt 1—1 ml vízzel a HgS-ot szuszpendáljuk. A H_2S-nak levegőárammal való elűzése után a kicsapás megismétlésére olyan Hg-acetátot használunk, amely ecetsav nélkül készül: a Hg-acetát melegítéssel gyorsan feloldható, s még mielőtt sárgulni kezdene, már hozzáadjuk az oldathoz. A csapadékot H_2S-nel megbontjuk (ilyenkor mindig fontos az alapos, fínom szuszpendálás, előbb kevés vízzel), a lecentrifugált HgS-ot mossuk, mint előbb, s az egyesített, H_2S-től mentesített oldatból kikristályosítjuk az adenilsavat.

Itt adódnak ki igazán az újítások előnyei. *Kerr* 1,5-szörös térfogat aceton hozzáadása után egy éjtszakán át jégszekrényben csak egy kevés (az egésznek 7%-a) anyagot tudott kikristályosítani s az is nagymértékben szennyezett volt: az anyag zöme csak 3-szoros aceton hozzáadására, hosszabb állás után vált ki. Ezzel szemben laboratóriumunkban már 1-szeres aceton hozzáadására, szobahőfokon is megindult a bőséges kristályosodás, majd pár órai jégben állás után az anyag túlnyomó része már kivált.

Kerr a főtermék olvadáspontját csak 6—8-szori vízből való átkristályosítás után találta megfelelőnek, ezzel szemben a mi termékünk már egyszeri átkristályosítás után elérte a kellő tisztaságot. *Kerr* a nyerstermékben az elméletinek 50%-át kapta meg, de a 6—8-szori átkristályosítás után — mint erre adataiból következtethetünk — a tiszta adenilsav hozama a 30—35%-ot nem mulhatta felül, még ha figyelembe vesszük is az anyalúgokból kinyerhető mennyiségeket. Ezzel szemben az itt leírtak szerint eljárva a tiszta termék hozama eléri a 60%-ot. Ezek után összehasonlíthatjuk hozam szempontjából az izomból közvetlenül való AP-előállítást az ATP-n át vezető módszerrel. Optimális körülmények között *Ostern* 1 kg húsból 350 mg adenilsavat nyert.[4] A különböző állatok haráncsikolt izmából kg-onként átlagban 400 mg P izolálható mint ATP.[6] Minthogy az ATP-ből az adenilsav előállításakor 3 atom P közül 2 lehasad mint pirofoszfát, a 400 mg-ból harmada, azaz 133 mg P volna az elméleti hozam. Ennek *Kerr* 30%-át nyeri ki, azaz 40 mg P-t, ami 0,5 g adenilsavnak felel meg, a mi módszerünkkel a hozam 60%, azaz kereken 1 g tiszta adenilsav.

Az itt leírt eljárás jó hozama a termék tisztaságával van szoros kapcsolatban: az AP kristályosításakor egyáltalán nem észleltünk olyan, polifoszfátoktól eredő tisztátalan frakciókat, amelyek könnyebb hidrolizálhatóságukkal tűnnek ki, míg

Kerr jelentős elő- és utófrakciókat kapott, amelyekben a 15 perces hidrolízisérték (100 C°, n HCl) 24% körül volt (a tiszta adenilsavra ez az érték csak 2%). Az ilyen szennyezésektől való elválasztás ebben a fázisban csak nehezen és sok veszteséggel lehetséges. A helyes megoldás az, ahogy itt leírtuk: töményebb oldatok alakjában mint Basót kell már megtisztítani az AP-t. Ahogy a kristályosodás megindult, már mutatta, hogy itt egy homogén anyagról van szó. Kétségtelenül része van ebben a kationok alapos eltávolításának is (Hg-os kicsapás megismétlése).

A termék tisztaságát az állandó op.-érték mellett (194 C°) a helyes P- és N-tartalom bizonyította. A $C_{10}H_{14}N_5O_7P \cdot 2H_2O$ összetételnek megfelelő számított P-tartalmat, 8,10%-ot mértük, a N : P arány pedig (Kjeldahl meghatározások alapján) pontosan 5,0 : 1,0-nak adódott.

A tisztaság jele volt az is, hogy a nyúlizomból készített Schmidt-féle dezaminázzal[9] pontosan 1 N volt felszabadítható. A tisztaságot a hidrolízisgörbével is igazoltuk. Valamennyi vizsgált adatot ellenőriztük Henning-féle kristályos adenilsavon is: az értékek megegyeztek. A vizsgálati módszereket illetően utalunk P-tartalmú biokémiai preparátumok előállítására vonatkozó korábbi közleményünkre.[10]

[9] *Lohmann, K.* und *Schuster, Ph.*: Biochem. Zeitschr. *272*, 1934, 24.

Összefoglalás

Az adenozintrifoszfátnak kémiai úton adenilsavvá való átalakítására olyan módszer dolgoztatott ki, amely hozam és a termék tisztasága szempontjából az eddigieknél sokkal előnyösebb. Így érvényesíthető az itt kidomborított elv, hogy az adenilsavat célszerűbb az izomból nem közvetlenül előállítani, hanem adenozintrifoszfáton át.

Beiträge zur Darstellung der Adenylsäure. *B. Tankó*

Zur chemischen Überführung des Adenosintriphosphats in Adenylsäure wurde eine Methode ausgearbeitet, welche die bisherigen an Ausbeute und Reinheit des Produktes übertrifft. So kann das Prinzip betont werden, dass es vorteilhafter ist, die Adenylsäure aus dem Muskel nicht unmittelbar, sondern über ATP darzustellen.

Debrecen, Orvostudományi Egyetem Biokémiai Intézete.
Érkezett: 1951. III. 30.

[10] *Tankó B.*: Magyar Chem. Folyóirat, *47*, 1941. 162.

A Winkler-féle oxigénmeghatározás permanganometriás kivitelezése*

SZABÓ ZOLTÁN

A vízben oldott, vagy gázalakú oxigén jód nélküli, oxidimetriás úton való meghatározására többek között *Leithe*[1] közölt egy eljárást. A módszer lényege az, hogy vas-II-hidroxid köti meg az oxigént és a változatlanul maradt felesleges ferrosót permanganáttal visszatitráljuk. Ennek az egyszerű gondolatnak a megvalósítása elé tornyosuló nehézségekről maga *Leithe* is részletesen beszámolt a közleményében. Itt csak arra a tényre kell rámutatni, hogy a mangán-II-hidroxid alkalmazása a vas-II-hidroxiddal szemben két jelentős előnnyel jár. Először is az oxigén felvétele gyorsabban történik meg, másrészről a kiindulási mangán-II-só oldata változatlanul eltartható. A Leithe-féle eljárásnál egy igen változékony ferrosóoldatot mint alapoldatot pontosan lemért mennyiségben kell alkalmaznunk.

Miután a jód alkalmazása igen költséges és a jódhiány miatt nehézkes, megkíséreltük, hogy a Winkler-féle jodometriás oxigénmeghatározást oxidimetrikus módszerré alakítsuk át. Ez anná könnyebben megtörténhetett, mert a mangán-III-vegyületek oxálsavval simán redukálhatók és ilymódon könnyen meg is mérhetők. A pontosan lemérendő oxálsavoldat titerállandó és a próbához csak a meghatározás végén adjuk hozzá, ami által az oxigéntartalom megváltozása messzemenőleg elkerülhető. Ez a körülmény a Leithe-féle módszernél nem volt mindig biztosítva.

Ugyanez a gondolat képezi az alapját a Siegert[2]-féle eljárásnak is, aki azonban a mangán-II-hidroxidot először káliumhidrogénkarbonáttal karbonáttá alakítja át. Ez a kezelés nemcsak hosszadalmassá teszi az eljárást, hanem durva kísérleti hibákat is okozhat. Egyrészt a káliumhidrogénkarbonát kristálykákhoz tapadó levegőbuborékok újabb oxigénmennyiségeket vihetnek a mangán-II-hidroxidhoz, másrészt a csapadék felett lévő oldat elöntésével a mangán-II-hidroxidnak egy kis része is veszendőbe mehet, mivel a csapadék kisebb foszlányai még félórai állás után is az oldatban lebegve maradnak.**

* Ezen közlemény először a Zeitschrift für analytische Chemie *127*. kötetének 192—196. oldalain jelent meg 1944. szeptemberében. A háborús események következtében a folyóirat ezen füzete csaknem teljesen megsemmisült, ugyancsak elveszett a közlemény kéziratának másolata is. Egy hosszas kutatás után talált példány alapján készült a következő magyarnyelvű változat, amelyet, a benne előadott takarékossági lehetőségek miatt, ezúton ismét közreadok. *A szerző.*

[1] *W. Leithe*: Chemie *56*, 1943, 151, 235.

[2] *Chr. Siegert*: Angew. Chem. *53*, 1940, 235.

** Egy kísérletnél a csapadék felett lévő oldatot szivornyán keresztül megsavanyított káliumjodid oldatba vezettük és a kivált jód titrálására 1,58 ml 0,02 n tioszulfát-oldat fogyott. Ez megfelel 0,68 ml oxigénnek. Az oxigén-meghatározási palackban maradt csapadék megtitrálásánál 5,56 ml oxigént találtunk. Ennek a két számnak az összege adja ki a jodometriásan talált 6,24 ml oxigénmennyiséget.

Amint az alábbb leírt kísérleteink bizonyítják, a mangánhidroxidnak karbonáttá való előzetes átalakítása teljesen felesleges, mert a savanyítás után egy, az *oxigénnel szemben teljesen érzéketlen oldathoz jutunk el, amelynek az oxidáló képessége pontosan ekvivalens az eredetileg jelen volt oxigénnel.*

A manganohidroxid előállítására káliumjodid nélkül készült tömény nátriumhidroxidot elegyítünk a mangán-II-só oldattal. Miután a csapadék leülepedett, koncentrált kénsavat adunk hozzá és a barnaszínű oldatot, amelyben még fel nem oldott mangán-III-hidroxid részecskék úszkálnak, lemért mennyiségű oxálsavoldatba öntjük. Enyhe melegítés 35°—40 C°-ra az oldatot teljesen kitisztítja és a felesleges oxálsavat permanganáttal visszamérhetjük. Hogy lehetőleg pontos eredményeket kapjunk, 0,02 normál oldatokat használunk. A titrálás végpontját ilyen töménységű oldatokkal még 3—500 ml folyadéktérfogatok esetén is 1—2 cseppre meg lehet állapítani.

Az oxálsav, *Treadwell* adatai szerint, kénsav jelenlétében sokkal tartósabb, mint tiszta oldatban. A szükséges mennyiségű oxálsavat lemérve, desztillált vízben oldjuk fel és a feloldás után annyi kénsavat öntünk hozzá, hogy minden liter oldat 50 ml koncentrált kénsavat tartalmazzon. Az ilymódon készült oldat titerében hosszú időn át semmi változást nem észlelhetünk.

A 0,02 normál permanganát-oldatnak titerét először jodometrikus úton állítjuk be, később az oxálsavra mindig újra beállíthatjuk és ellenőrizhetjük. Egy heti időtartamon belül a titerben semmi jelentősebb változást nem észleltünk.

A permanganáttal való titrálásnál a klorid-ion jelenléte csak a mangán-II-ionoknak a távollétében zavar. A mi tapasztalataink szerint a jelenlévő mangán-II-koncentráció teljesen elegendő, hogy a langyos meleg oldatban a gyenge rózsaszín a titrálás befejezése után 1 percig tartósan megmaradjon.

A szükséges oldatok a következők:

Nátriumhidroxid-oldat. 325 g tiszta nátriumhidroxidot (nem alkohollal tisztítottat) feloldunk 1 liter desztillált vízben.

Mangán-II-szulfát oldat: 400 g kristályos tiszta mangán-II-szulfátot feloldunk 1 liter desztillált vízben.

Koncentrált kénsav: A kereskedésbeli tiszta kénsavat használjuk.

0,02 normál oxálsav: 1,26 g tiszta oxálsavat feloldunk 400—500 ml desztillált vízben, hozzáöntünk 50 ml koncentrált kénsavat és 1 literre egészítjük ki.

0,02 normál permanganát-oldat: A 0,1 normál oldatot higítjuk fel ötszörösére.

A vízben feloldott oxigén meghatározásának a kivitelezése a következő módon történik:

1. *Az oxálsav-oldat titerének beállítása.* Hogy az oxálsav-oldatnak az arányát a 0,02 normál permanganát-oldathoz megállapíthassuk, 20 ml kénsavas 0,02 normál oxálsav-oldatot lemérünk egy szélesnyakú Erlenmeyer lombikba, hozzáöntünk 250—300 ml vízvezetéki vizet, utána 5 ml koncentrált kénsavat, 3 ml nátriumhidroxid-oldatot és összerázás után 3 ml-t a mangán-II-só-oldatból, (a sorrendet nem szabad felcserélni!). A lombikot dróthálón 35-40 C°-ra felmelegítjük és 0,02 normál permanganáttal titráljuk. A titrálást akkor tekintjük befejezettnek, amikor az oldat egy fél percen belül nem színtelenedik el.

2. *A feloldott oxigén mérése.* Az általános előírások szerint vett próbába 3 ml nátriumhidroxid-oldatot és rögtön utána 3 ml mangán-II-só-oldatot pipettázunk a palack aljára és elzárjuk a becsiszolt dugóval. A palack forgatása elősegíti az oxigénnek a csapadék által való tökéletes felvételét. Miután a csapadék leülepedett (¼—½ óra alatt) pipettából 5 ml koncentrált kénsavat bocsátunk a csapadék fölé, a palackot újra elzárjuk és forgatásával a csapadék feloldását meggyorsítjuk. Közben egy szélesnyakú Erlenmeyer lombikba (500 ml térfogatú) lemérünk 20 ml oxálsav-oldatot és a meghatározó palack megsavanyított tartalmát ebbe átöntjük. A lombikot dróthálón 35—40 C° hőmérsékletre melegítjük, amikor az oldat teljesen kitisztul. Ezután a felesleges oxálsavat permanganáttal visszamérjük. Az oxálsav titerállításánál elhasznált permanganát-oldat ml-e és a visszatitrálásnál talált permanganátfogyasztás különbsége adja meg a keresett oxigén mennyiségét. 1 ml 0,02 normál permanganát-oldat megfelel 0,1120 ml oxigénnek normál feltételek mellett.

Az eljárás kipróbálásánál egy 50 literes ballont megtöltöttünk vízvezetéki vízzel és levegő befúvással, benne különböző oxigén-koncentrációkat állítottunk elő. A próbákat szivornyacsövön keresztül vettük. Az ellenőrző analízisek a következő eredményeket szolgáltatták.

1. táblázat

Fogyott 0,02 n $KMnO_4$ ml	A palack térfogata ml	O_2 permanganometriásan talált ml/l	Középérték	O_2 jodometriásan talált ml/l
13,95	272,20	5,86		
14,20	274,44	5,92	5,91	5,92
14,38	277,01	5,94		
15,10	277,15	6,26		
15,02	277,44	6,28	6,25	6,28
14,72	277,20	6,22		

Ha a megsavanyítás után az oxálsavval való redukció nem azonnal, hanem csak 12 óra mulva következett be, az oldat oxidáló képességében semmi csökkenést nem észleltünk.

Nitrittartalmú, vagy organikus anyagokkal szennyezett víznél a jodometrikus módszer változtatás nélkül nem vihető keresztül. A mi meghatározási módszerünk minden változtatás nélkül alkalmazható, csak egy korrekciót kell utólag megállapítanunk a mérési eredmény megjavítására. Ezt a korrekciót könnyen megkapjuk a következő eljárással, amelynek eredeti alakja ugyancsak *Winkler*től származik. Természetesen a korrekciót a mi oxidimertikus eljárásunkhoz kell alkalmazni.

250 ml desztillált vízhez hozzáadunk 1 ml mangán-II-szulfátoldatot és ugyanannyi káliumjodid-mentes nátriumhidroxid-oldatot. Ezután a csapadékhoz 250 ml 10%-os kénsavat adunk,

amelyben 5 g kristályos mangán-II-szulfátot oldtunk fel. Ebből az oldatból a feltisztulás után 100 ml-t 100 ml vizsgálandó vízzel elegyítünk, másik 100 ml-t pedig 100 ml desztillált vízhez adunk. 5 perc elteltével mindkét próbához 5 ml oxálsav-oldatot adunk. Ennek a feleslegét permanganáttal visszatitráljuk. A két titrálás különbségéből vett korrekciónak az az előnye, hogy ugyanazon a reakción alapul, mint maga a meghatározási eljárás.

Egy vízmintában, amelyet szobahőmérsékleten levegővel telítettünk, literenként 5,78 ml oxigént találtunk. Ezután benne literenként 20 mg nátriumnitritet oldottunk fel és újra meghatároztuk az oxigéntartalmat, valamint a korrekciós értéket az előbb említett módon. Az eredményeket a következő táblázat tartalmazza:

2. táblázat

Fogyott 0,02 n $KMnO_4$ ml	Korrekció 0,02 n $KMnO_4$ ml	A palack térfogata ml	O_2 talált ml/l
8,82	5,10	272,20	5,86
8,82		274,44	5,71

Összefoglalás.

A vízben elnyelt oxigénnek *Winkler* szerinti jodometriás meghatározása permanganometriásan is kivitelezhető azon az alapon, hogy az oxigénnel ekvivalens mangán-III-só oxálsavval simán redukálható. Az oxálsavat lemért feleslegben alkalmazzuk és az el nem oxidálódott részt káliumpermanganáttal visszamérjük. A pontos meghatározás érdekében 0,02 normál oldatokat használunk.

Oxidimetric Application of the Winkler Oxygen Determination. *Z. G. Szabó.*

The jodometric *Winkler* procedure for the determination of in water dissolved oxygen can also be carried out in a permanganometric way. The manganic salt equivalent to the original oxygen content can be reduced easily by oxalic acid. This is employed in excess and the unoxidized part is titrated with 0,02 N permanganate.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. IV. 13.

Ibolyántúli sugarak alkalmazása az analitikai kémiában*

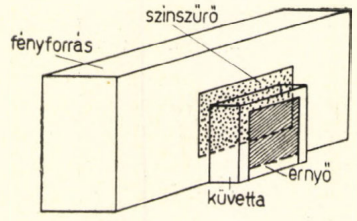
Térfogatos elemzés ibolyántúli fényben

E. M. BRUMBERG, I. A. PAVEL, K. P. SZTOLJAROV*

A mennyiségi kémiai analízisben egyébként kiterjedten alkalmazott titrálásos módszerek egy sereg gyakorlatilag fontos esetben nem alkalmazhatók, vagy nem elég pontosak. Nehéz a látható színkép határain belül megtalálni azt a reakciót, amely kielégítő pontossággal lehetővé teszi az ekvivalenciapont meghatározását.

A térfogatos elemzés alább leírt módszere, mely azon alapul, hogy a megfigyelést ibolyántúli fényben végezzük, lényegesen kiszélesíti azoknak az anyagoknak körét, amelyekre a titrimetrikus módszerek használhatók, illetőleg lényegesen leegyszerűsíti az analízis menetét s növeli a pontosságot oly esetekben, ha a meghatározás közönséges körülmények között nem végezhető el kielégítő pontossággal.

Az ilyfajta vizsgálatokat legegyszerűbben egy egyszerű készülék — az *ultrakemiszkóp* — segítségével végezhetjük el. Ez a berendezés egy kisnyomású higanygőzlámpából és egy fluoreszkáló ernyőből áll. Az ultrakemiszkóp házában a lámpa előtt sötét üvegből (UFSZ—1 márkájú) fényszűrő van elhelyezve, amely a látható fény nagyobb részét elnyeli és csak erősen az ibolyában s az ultraibolyában fekvő sugarakat engedi át, a színkép λ=410—250 mμ-ig terjedő részében. A két kvarcüveg-fallal ellátott küvetta (1. ábra), — amelyben a titrálást végezzük — a kemiszkóp fényforrása és ernyője között van elhelyezve. Az észlelő a küvetta által vetett árnyékot látja a fluoreszkáló ernyőn, s az árnyék megjelenésének vagy eltünésének pillanatát figyeli meg. Amennyiben olyan lumineszkáló anyagokkal bevont ernyőket alkalmazunk, amelyeket az ibolyántúli spektrumnak



1. ábra

csak meghatározott szűk tartományai gerjesztenek fluoreszkálásra, ki lehet választani azokat a kísérleti körülményeket, amelyek egy meghatározott anyag analíziséhez a legkedvezőbbek. Az ultraibolya titráláshoz más ibolyántúli fényforrást is használhatunk, például a Wood-féle fekete színszűrővel ellátott közönséges analitikai higanygőzlámpát. Ez utóbbi esetben a spektrum-tartomány, melyet az analízishez használunk, a higany λ = 365 mμ-os spektrumvonalával van elhatárolva.

* Zsurnal Analiticseszkoj Himii, V. 1950. 195.

A közönségessel szemben az ultraibolya-titrálás előnye abban áll, hogy sok anyagnak éppen a spektrum ultraibolya tartományában vannak erős abszorpciós sávjai, ezt az abszorpciót meg lehet szűntetni valamely reakcióval, mely a fényelnyelő anyag vegyértékét változtatja meg, vagy olyan komplexet képez, melynek elnyelési színképe lényegesen különbözik a kiindulási anyagétól. Az analízis részletes menetét az alább közölt példák világítják meg.

Az ibolyántúli titrálásnál alkalmazni lehet mindazokat a műfogásokat, amelyekkel a spektrum látható részében dolgozunk. Az ekvivalenciapont elérésének pillanatát közönséges indikátor helyett az ernyő megfigyelésével észleljük.

Az alábbiakban közölt példákat két csoportra oszthatjuk, attól függően, hogy miként változik a titrálás folyamán az abszorpció az ekvivalenciapontban *a)* eltűnik, *b)* fellép az elnyelődés.

Az alább leírt esetek valamennyiében olyan fluoreszkáló ernyőt használtunk, melyet a $\lambda = 360$ mμ-u ultraibolya sugárzás gerjesztett. Hogy éppen ilyen ernyőt választottunk, annak oka az, hogy az általunk használt anyagok közül több (aszkorbinsav, nátriumtioszulfát, hidrogénperoxid), valamint egyes rakciótermék (nátriumtetrationát) a $\lambda = 313$—254 mμ hullámhosszú ultraibolya fényt elnyeli.

A jelen munkánknál használt büretta osztása 0,005 ml, a titráláshoz használt küvették ürtartalma 25 ml volt.

Cerium(IV)szulfát titrálása hidrogénperoxiddal

Mint ismeretes,[1, 2] a ceriumtartalom meghatározására szolgáló jelenleg használatos — gravimetrikus és térfogatos — módszerek meglehetősen nehézkesek és hosszadalmasak. A titrimetrikus módszerek a reakció vége megállapításához különleges indikátorok alkalmazását követelik meg, ezzel a módszer érzékenysége csökken.

A cerium(IV)szulfát hidrogénperoxiddal való közönséges titrálása a

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

reakcióegyenlet értelmében játszódik le. A felesleges hidrogénperoxid mennyiségét káliumpermanganáttal való visszatitrálással kell meghatároznunk, ez az analízis hibájának növekedését jelenti. Az ibolyántúli fényben való titrálás lehetővé teszi, hogy a fentebbi reakciót közvetlen titrálásra használjuk fel, s akár a cerium(IV)-et hidrogénperoxiddal, akár a hidrogénperoxidot cerium(IV)szulfáttal titráljuk. Ez annak köszönhető, hogy a cerium(IV)- és a cerium(III)szulfát a $\lambda = 360$ mμ hullámhosszú ibolyántúli fénnyel szemben különbözőképpen viselkedik. Míg az előző igen erősen elnyeli az említett hullámhosszú sugarakat, az utóbbi tökéletesen áteresztí.

Ha cerium(IV)szulfátot hidrogénperoxiddal titrálunk, az ekvivalenciaponton élesen megváltozik az elnyelőképesség, az oldat »elszíntelenedik«. Fordítva (hidrogénperoxid cerium(IV)szulfáttal való titrálásánál) a »megszínesedést« figyeljük meg. Ezzel a módszerrel a meghatározás hibája igen csekély, minthogy az elnyelőképesség megváltozása igen jól észlelhető egyetlen csepp hozzáadására, a pontosság a titrálóoldat cseppnagyságától függ. Ezért a meghatározás pontosságát jelentősen növelhetjük, ha kapillárvégződésű bürettát használunk.

A titrálások eredményét az 1. és 2. táblázatban láthatjuk.

1. táblázat

Cérium(IV)szulfát titrálása hidrogénperoxiddal

Bemérés Ce mg	Kimutatva Ce mg	Hiba mg
9,800	9,806	+ 0,006
14,700	14,695	— 0,005

2. táblázat

Hidrogénperoxid titrálása cérium(IV)szulfáttal

Bemérés H_2O_2 mg	Kimutatva H_2O_2 mg	Hiba mg
2,100	2,098	— 0,002
2,800	2,795	— 0,005

A kiindulási cerium(IV)szulfátoldat titerét nátriumoxaláttal potenciometrikusan[3] a hidrogénperoxidét káliumpermanganáttal[4] állapítottuk meg. A ceriumszulfát-oldat normalitását ilymódon 0,0066995 n-nak, a hidrogénperoxidét 0,04119 n-nak találtuk.

A titrálási indikátor maguknak a reakcióban résztvevő anyagoknak ibolyántúli elnyelőképessége volt.

Cerium(IV)szulfát titrálása aszkorbinsavval

A cerium(IV)szulfátnak hidrogénperoxiddal való titrálásán kívül ugyanebből a célból aszkorbinsavat alkalmaztunk, minthogy ez nem nyeli el a $\lambda = 360$ mμ hullámhosszú ibolyántúli sugarakat s a cerium(IV)-et mennyiségileg cerium(III)-má redukálja az

$$C_6H_8O_6 + 2\,Ce^{IV} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\,Ce^{III} + 2\,H^+$$

egyenlet értelmében.

Indikátorul a cerium(IV)szulfátoldat elnyelőképességének megszűnése szolgált. A meghatározás módja a fentebbihez hasonló. A kapott értékeket a 3. táblázatban találhatjuk. Az aszkorbinsav normalitása 0,05001 volt.

3. táblázat

Cérium(IV)szulfát titrálása aszkorbinsavval

Bemérés Ce mg	Kimutatva Ce mg	Hiba mg
7,709	7,707	— 0,002
11,563	11,560	— 0,003

[1] *R. Mur* Chimicseszkij Analiz Retkih Techniscseszkih Elementov O. N. T. I. 1936.

[2] *I. Kolthoff:* Abjomnij Analiz, T. II. 337, ONTI, 1932.

[3] *Willard and Young:* Journ. Am. Chem. Soc. *50*, 1928, 1322.

[4] *I. Kolthoff, E. Zend:* Kalicsesztvennij Analiz, ONTI 1938.

Aszkorbinsav titrálása ferrikloriddal

Az aszkorbinsav normalitását a következő módon határoztuk meg: Pontosan lemért savat, melynek mennyiségét úgy számítottuk, hogy 0,050 n oldatot adjon, egy liter vízben feloldottunk és 0,001 n 2,6-diklórfenol-indofenol-oldattal[5] megtitráltuk. A kapott eredményt úgy ellenőriztük, hogy az aszkorbinsavat ultraibolya fényben a

$$C_6H_8O_6 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+$$

egyenlet[6] értelmében ferriklorid-oldattal megtitráltuk. A $\lambda = 360$ mμ hullámhosszú ultraibolyasugarakat csupán az Fe(3)-ion képes elnyelni. Jól egyező eredményeket kaptunk (4. táblázat).

4. táblázat

Aszkorbinsav titrálása ferrikloriddal

Bemérés $C_6H_8O_6$ mg	Kimutatva $C_6H_8O_6$ mg	Hiba mg
4,403	4,401	— 0,002
2,201	2,200	— 0,001

Az aszkorbinsav ferrokloriddal való közvetlen titrálásos meghatározása ultraibolya fényben a jelenlegi kémiai és biológiai[6] módszerek közül gyorsaságával és megbízhatóságával tűnik ki.

Ferriklorid titrálása káliumjodiddal

A ferriklorid oldat normalitása 0,0086 volt. A titer beállítása a jelenlegi, látható spektrumtartományban dolgozó módszerekkel történt, az eredményeket összehasonlítottuk az ibolyántúli fényben való titrálással kapott értékekkel. Az eredmények jó egyezése az ibolyántúli titrálás megbízhatóságát igazolja.[4]

A ferriklorid titrálása az ibolyántúli fényben való visszatitrálásos módszer példája:

$$2\,FeCl_3 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + J_2$$

Itt a reakció után a kiváló jódot, mely erősen elnyeli a $\lambda = 360$ mμ hullámhosszú ultraibolya sugarakat, 0,1133 n nátriumtioszulfát-oldattal — amely viszont nem nyeli el ezeket a sugarakat — visszatitráljuk egészen az »elszíntelenedésig«.

5. táblázat

Ferriklorid titrálása káliumjodiddal

Bemérés Fe mg	Kimutatva Fe mg	Hiba mg
3,202	3,162	— 0,040
2,400	2,383	— 0,017

A ferriklorid közvetlen titrálása aszkorbinsavval, valamint a káliumjodiddal való ibolyántúli fényben végzett titrálások előnyükre különböznek a *Johnson*-reduktorral, vagy a sztannokloriddal történő redukciós, majd pedig a látható spektrumban permanganáttal, vagy bikromáttal titráló módszerek bonyolult metodikájától.

[5] *Volpe:* Kursz Farmaceftieseszkoj Himii Medizdat, 1940. Sztr. 242.

[6] *V. V. Pticin, V. A. Kozlov:* Zs. Anal. Him. 4, 1949, 35.

Jód titrálása nátriumtioszulfáttal

A látható spektrumtartományban végzett jodometrikus meghatározások keményítőnek, mint indikátornak a jelenlétében történnek, ez a jóddal kék adszorpciós vegyületet ad. Mint ismeretes, ezzel a jód egy része kivonódik a reakcióközegből s csak igen lassan reagál tioszulfáttal. Ez viszont a titrálási hiba megnövekedéséhez vezet.[7] Éppen ez a hibaforrás kapcsolódik ki az ibolyántúli fényben való titráláskor, minthogy itt nincs szükség a keményítőre mint indikátorra.

Káliumjodidos jódoldatot titráltunk tioszulfáttal és megfordítva. A kapott értékek a 6. és 7. táblázatban láthatók.

6. táblázat

Jód titrálása nátriumtioszulfáttal

Bemérés J_2 mg	Kimutatva J_2 mg	Hiba mg
1,153	1,150	— 0,003
0,576	0,570	— 0,006

7. táblázat

Tioszulfát titrálása jóddal

Bemérés $Na_2S_2O_3$ mg	Kimutatva $Na_2S_2O_3$ mg	Hiba mg
281,4	280,8	— 0,6
140,7	139,9	— 0,8

Feltételezhető, hogy az ibolyántúli titrálás eredményei megbízhatóbbak, minthogy itt kizártunk néhány hibaforrást, amely a látható spektrumban való dolgozással jár.[7]

Kiértékelés

A spektrum ultraibolya tartományának felhasználása a kémiai reakció menetének megfigyelésében új lehetőségeket tár fel az anyagok mennyiségi térfogatos meghatározásához. Az indikátornélküli titrimetria ibolyántúli módszere lehetővé teszi, hogy a kémiai analízishez sok olyan reakciót is felhasználjunk, amelyben a látható fényben színtelen, vagy halványszínű anyagok vesznek részt. Az ibolyántúli titrimetria számos esetben lényegesen nagyobb érzékenységű és pontosságú, minthogy sok anyagnak a színkép ibolyántúli tartományában nagy a fényabszorpciós koefficiense.

Az ibolyántúli titrálás hasonlóan, mint a közönséges körülmények között szokásos, két anyag közötti olyan közvetlen reakció alkalmazásán alapul, mely az ibolyántúli elnyelési színkép megváltozásával jár, vagy pedig különleges indikátort alkalmazunk, mely az ekvivalens-pontban változtatja az ibolyántúli elnyelőképességét. Ibolyántúli titrálásnál anorganikus anyagok mennyiségi meghatározására kiterjedten alkalmazhatók az organikus reagensek; hasonlóképpen lehetségessé válik némely szerves vegyület elemzése.

[7] *I. Kolthoff:* Abjomnij Analiz, T. II. Sztr. 346. ONTI 1932.

A mennyiségi kémiai analízisnek az ultraibolya színképtartományba való átvitele megköveteli, hogy nagy munkát fordítsunk sok anyag és vegyületeinek ibolyántúli elnyelési színképének vizsgálatára, minthogy ez a terület még csak igen kis mértékben van feltárva.

E dolgozatunkban néhány példán bemutattuk, hogy lehetséges és célravezető a térfogatos elemzésnél az ibolyántúli jodometria, cerimetria, sőt egy sereg anyag titrálása aszkorbinsavoldattal. Reméljük, hogy hamarosan kiszélesítjük azon anyagok körét, amelyeket ezzel a módszerrel meg lehet határozni.

Az ibolyántúli titrálási metodika nem törekszik arra, hogy teljesen kiszorítsa a szokott térfogatos analízis módszereit, mely az oldatok látható színváltozásának megfigyelésén alapul, hanem éppen lényegesen kiegészítheti azokat.

Az ibolyántúli titrálásnál a reakció végpontjának megfigyelése egyszerű fényforrás és fluoreszkáló ernyő segítségével történik. A továbbiakban azonban tökéletesíteni lehet az eljárást a színtranszformáció módszerének alkalmazásával,[8,9] amely azon alapul, hogy a fluoreszkáló ernyőn színes árnyékot figyelünk meg, s a szín a fényforrás és az ernyő között elhelyezett anyag elnyelési színképét jellemzi.

[8] *E. M. Brumberg:* D. A. N., 72, 1950, 5.

[9] *E. M. Brumberg:* Izv. Ak. N. Sz. Sz. Sz. R. Szerija 10, 6, 32, 1942.

Ily berendezések lehetővé teszik, hogy kikapcsoljuk a meghatározandó anyag egyes szennyezéseinek befolyását, titrálást alkalmazunk oly reakcióknál, amelyek folyamán ultraibolyafényt nem abszorbeáló csapadék keletkezik. Továbbá fel lehet majd erre a célra különböző fotoelektromos berendezéseket használni, melyek a szín gyengülését, vagy az ultraibolya szín megjelenését regisztrálják.

Ezen dolgozatunkat *Sz. I. Vavilov* akadémikus laboratóriumában az ő és a leningrádi Lenin-renddel kitüntetett *A. A. Zsdanov*-ról elnevezett Tudományegyetem analitikai kémiai tanszéke vezetőjének, *Ju. V. Moracsevszkij* professzornak irányítása mellett készítettük.

Összefoglalás

1. Megmutattuk, hogy a térfogatos elemzési eljárásoknál az ekvivalenciapont megállapítási módszerei kiszélesítésére lehetséges és célravezető az ibolyántúli sugarak szelektív elnyelődésének felhasználása. Bemutattuk egy sor vegyület indikátor nélküli titrálásának lehetőségét.

2. Leírtuk a cerium(IV), jód, hidrogénperoxid és ferriion titrálásának konkrét példáit.

3. Megmutattuk, hogy aszkorbinsav meghatározására célszerű az ultraibolya titrimetria, valamint hogy a térfogatos elemzésnél célszerű redukálószerként aszkorbinsavat alkalmazni.

Fordította: *Matolcsy Kálmán*

Új módszerek a fajlagos felület és a fajlagos adszorpció mérésére (cm^2/g, ill. g/cm^2-ben)

B. V. DERJAGIN, V. I. KRILOVA és R. M. FRIEDLAND*

Könnyű az adszorpciót vizsgálni és mérni abban az esetben, ha az adszorbens porózus test vagy por, és így nagy a fajlagos felülete; ennek az esetnek nagy a gyakorlati jelentősége. Elméleti kérdéseknél azonban nem elég az adszorpciót g/g-ban ismerni, hanem fontos a fajlagos adszorpciót g/cm^2-ben meghatározni. Erre két mód van:

1. A g/g-ban megadott adszorpcióval párhuzamosan mérjük az adszorbens fajlagos felületét a kiterített felület alapján, ami lehetővé teszi az adszorbens 1 cm^2 valóságos felületére eső adszorpció kiszámítását. A kiterített felület alkalmazása folytán ez a módszer nem igényli különösen csekély adszorptívum-mennyiségek mérését és a nehézségek súlypontját a felület mérésére helyezi.

2. Az adszorbenst kisméretű sima felület alakjában alkalmazzuk. Ebben az esetben a fő nehézség az igen csekély adszorpció mérésében áll.

Az alábbiakban egy új elvet írunk le, amely az adszorpció vizsgálatának két útja közül az elsőhöz kapcsolódik. Meg kell jegyeznünk, hogy a fajlagos felület mérése magában is érdekes a fajlagos adszorpció mérésétől függetlenül.

Így ha ismerjük egy por fajlagos felületét, könnyű megállapítani a felület 1 cm^2-ére eső nedvesítési hőt. A por fajlagos felülete számos műszaki termék legfontosabb és legalkalmasabb jellemzője, amely igen egyszerűen és világosan meghatározza a részecskék átlagos méretét és a külső közeggel való kölcsönhatásuk intenzitását sok folyamatnál (szűrés, kapilláris impregnálás, oldódás, kémiai kölcsönhatás, szorpció stb.), és befolyásolja a magasdiszperzitású rendszerek tulajdonságainak egész sorát (mechanikai tulajdonságok, hő- és hangvezetőképesség, optikai tulajdonságok stb.).

Nem meglepő tehát, hogy a fajlagos felület mérésére számos módszer ismeretes[1, 2], amelyek

* Zsurnal fizicseszkoj himii, XXIV. 1950. 1371.

[1] *K. Kozeny:* Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Klasse, (Abt. II./a), 136, 271, 1927. L. még *Leibensohn:* Természetes folyadékok és gázok mozgása porózus közegben, I. fejezet, Gosztechizdat, Moszkva, 1947 (oroszul).

[2] *Kiszeljov A. V.:* Uszp. him. *14*, 1945, 367.

különböző elveken alapszanak. Ezen módszerek mindegyikének azonban lényeges hátrányai vannak, vagy nagy kísérleti nehézségekkel járnak, amelyek széleskörű alkalmazásukat gátolják. Kiváltképpen a porokon való fajlagos adszorpció vizsgálatánál joggal a legjobb módszernek számít a felület mérése nitrogénnek alacsony hőfokon és nyomáson való adszorpciója által és *Harkins* és *Jura* »abszolút« kalorimetrikus módszere. Az első módszer elvéből adódik azonban az a legkevésbbé sem kívánatos körülmény, hogy a fajlagos felületnek egy különleges esetben (nitrogén közel a monomolekulás telítődéshez) való mérésénél elkövetett hiba, önmagától rendszeres hibákat von maga után tetszőleges más anyag fajlagos adszorpciójának mérésénél. A második módszer, amely nem porózus részecskékből álló porokra alkalmazható, nem mentes az ellenvetésektől azzal kapcsolatban, hogy a szomszédos részecskék érintkezési pontjain kondenzáció fellépése lehetséges és hogy a vékony, bár polimolekuláris adszorbeált réteg és a háromdimenziós fázis tulajdonságaival bíró vastag réteg nedvesítési hője különböző.

Ezek a módszerek magasszínvonalú kísérleti[1] technikát igényelnek és nem alkalmazhatók viszonylag durva diszperzitású rendszerekre.

A durva diszperz rendszerek vizsgálatára gyakorlatilag használható módszerek közül az egyetlen, amely alkalmazásra talált, folyadékok vagy gázok filtrációs koefficiensének mérésén alapszik porózus testeken. Ez az egyszerűségénél fogva megfelelő módszer azonban a filtrációs koefficiensnek és a fajlagos felületnek *Darcy*[1] törvényben foglalt összefüggésén alapszik, amely empirikus jellegű:

$$Q = \frac{\varepsilon^2}{k(1-\varepsilon)^2 \eta S_0^2} \frac{dp}{dx},$$

ahol Q az áram keresztmetszetének 1 cm²-én másodpercenkint átáramló folyadékmennyiség cm³-ben, ε a porozitás, η a viszkozitás, S_0 a fajlagos felület cm²-ben a porózus test 1 cm³ térfogatában, $\frac{dp}{dx}$ a nyomás grádiense az áramlás irányában, k számegyüttható, amely ebben a képletben a részecskék gyakran nem meghatározható és pontosan nem jellemezhető alakjától, továbbá a szűrés irányától függ, ha a részecskék elrendezése anizotrópikus (azbeszt, papír). Ez a módszer azonban finomdiszperzitású rendszereknél teljesen helytelen eredményeket ad, miután folyadékok filtrációjánál 0,1 μ és még nagyobb nagyságrendű pórusokon is a folyadék falmenti rétege és a háromdimenziós folyadék viszkozitása közt eltérés mutatkozhat és a részecskék halmozódása is változik a folyadék erecskék szétfeszítő nyomásának hatása alatt. Továbbá levegő, vagy bármely gáz szűrésénél az ellenállási tényező csökken a pórusok falán fellépő gázkinetikai »siklás« folytán, amelynek relatív befolyása a gázmolekulák szabad útja és a pórusok belvilága közötti aránnyal párhuzamosan növekszik, ami a fajlagos felület mérésénél annál nagyobb csökkenésre vezet, minél nagyobb ez utóbbi.

A módszer elmélete

A fent kifejtett meggondolások vezettek arra a gondolatra, hogy kikutassuk a filtráció határtörvényét[3], amely ritkított gázokra akkor érvényes, ha a szabad úthossz lényegesen nagyobb a legnagyobb pórusok nyílásánál is. Ebben az esetben sokkal egyszerűbb törvény várható a filtrációra, abból kiindulva, hogy ekkor a gázmolekulák a pórusok belsejében sokkal ritkábban fognak egymással ütközni, mint a pórusok falával, aminek következtében az egyes molekulák mozgását egymástól kölcsönösen függetlennek tekinthetjük (Knudsen-féle áramlás), ami a ritkított gáz filtrációját közel hozza a híg oldatokban fellépő diffúzióhoz és Brown-féle mozgáshoz.

Ennek kvantitatív kifejezése a ritkított gáz filtrációjának egyenlete:

$$Q = D \frac{dC}{dx}, \qquad (1)$$

ahol Q a gázáram mólokban az időegységben, a porózus válaszfal területének egységén, D a »diffúziós« állandó az adott porózus testben, $\frac{dC}{dx}$ a moláris koncentráció gradiense (a porózus közeg térfogatának egységében) az áramlás irányában.

Ha a Brown-féle mozgás elméletében használttal analóg okoskodást alkalmazunk a

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{\Delta^2}}{t} \qquad (2)$$

kifejezést találjuk, ahol $\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_x^2} + \overline{\Delta_y^2} + \overline{\Delta_z^2}$, a gázmolekulák eltolódásának közepes négyzete a prózus testben t idő alatt.

Ha Δ-t n számú λ_i egyenesvonalú útszakasz vektor- vagy mértani összegének tekintjük, a

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{i=k} \sum_{k=i+1}^{k=n} \lambda_i \lambda_k \cos \gamma_{i,k} \qquad (3)$$

egyenletet írhatjuk fel, ahol $\gamma_{i,k}$ a molekula i-ik és k-ik pályájának iránya közti szög. Ha a (3) egyenlet jobboldalán álló kettős összeget átlagosítjuk, csak olyan i és k indexű tagok maradnak meg, amelyek kisszámú egységgel különböznek, miután azon pályák irányát, amelyeket sok összeütközés választ el, kölcsönösen függetlennek tekinthetjük és ezekre $\cos \gamma_{i,k} = 0$. Ha eközben n » 1, akkor közelítve a

$$\Delta^2 \simeq n \lambda^2 + 2 \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i \sum_{l=1}^{l=\infty} \lambda_{i+l} \cdot \cos \gamma_{i,i+l}$$

egyenletet írhatjuk, vagy feltéve, hogy az átlagosításnál az első közelítésben a λ_i, λ_{i+1} és $\gamma_{i,i+1}$ értékek egymástól függetlenek,* amennyiben a pórusok szerkezetének rendezetlensége biztosítva van:

[3] *Derjagin B. B.*: Dokladi, 53, 1946, 627.

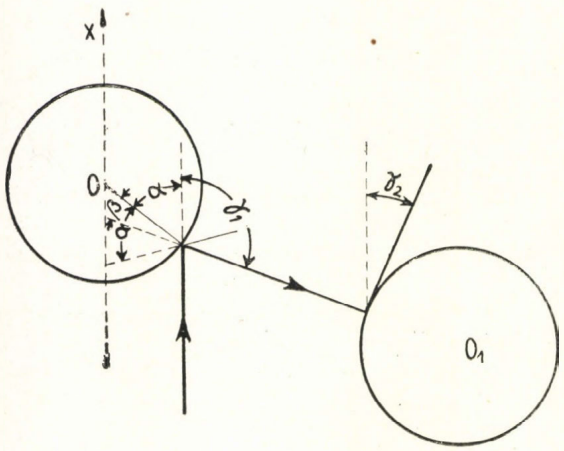
* Ez a feltevés azonban lényegesen módosul, ha a molekulák elszigetelt üregekben vagy zsákutcákban mozognak. Ezeknek kizárása a megfigyelésből azonban abból is ered, hogy a gázdiffúzió folyamatában csak az »átmenő« pórusok vesznek részt.

$$\overline{\Delta^2} = n\left[\overline{\lambda^2} + 2\,(\overline{\lambda})^2 \sum_{l=1}^{l=\infty} \overline{\cos\gamma_l}\right] \qquad (4)$$

ahol most γ_l az olyan pályák közötti szög, amelyek közt a falakon való l számú ütközés fekszik. Könnyű kimutatni, hogyha a molekulák visszaverődése a falakról a rugalmas ütközés törvénye szerint történik, akkor

$$\overline{\cos\gamma_1} = \overline{\cos\gamma_l} = 0. \qquad (5)$$

Valóban, tételezzük fel, hogy a falak pontjaiban tetszőleges, a falakra merőleges irányok egyenlő valószínűek mint gömb normálisának irányai, amelyet adott, az abszcisszával párhuzamos $0x$ irányból egyenlő molekulaáram bombáz (1. ábra),



1. ábra

akkor annak $d\gamma$ valószínűsége, hogy a normális és az $0x$ irány közötti α szög α és $\alpha + d\alpha$ közt és a molekulák »becsapódási síkjának« azimutja a Θ és $\Theta + d\Theta$ határok között van:

$$d\psi = \frac{\sin\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\,\alpha\, d\,\Theta}{\pi}$$

lesz; mivel $\gamma_1 = 2\,\alpha$,

$$\overline{\cos\gamma_1} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin 2\,\alpha \cos 2\,\alpha\, d\,\alpha\, d\,\Theta}{2\,\pi},$$

tehát nyilvánvalóan

$$\overline{\cos\gamma_i} = 0.$$

Más eredményt kapunk, ha *Knudsen* valószínűbb feltevéséből indulunk ki, amely szerint a falba ütközött molekulák kondenzálódnak, majd újból elpárolognak. Ha az akkomodációs tényezőt egységnek vesszük, azzal kell számolnunk, hogy az elpárolgó molekulák irányai határozott törvény szerint oszlanak el, amely független a pl. *Lambert* törvénye szerinti becsapódási irányoktól. Ebben az utóbbi esetben a

$$d\varphi = \frac{\sin\beta\cos\beta\, d\,\beta\, d\,\vartheta}{\pi}$$

egyenletet kapjuk, ahol ϑ a visszaverődési (elpárolgási) sík azimutja; β a kirepülési irány és a normális közötti szög, $d\varphi$ az adott elpárolgási irány valószínűsége. Miután

$$-\cos\gamma_1 = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta\cos(\vartheta - \Theta)$$

és nyilván

$$\overline{\cos(\vartheta - \Theta)} = 0,$$

$$-\cos\gamma_1 = \cos\alpha\cos\beta$$

és

$$\overline{\cos\alpha}\;\overline{\cos\beta} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\alpha\cos^2\alpha\, d\,\alpha\, d\,\Theta}{\pi} = \frac{2}{3}.$$

Végül is

$$\cos\gamma_1 = -\frac{4}{9}. \qquad (6)$$

Ebből nem nehéz megtalálni $(\overline{\cos\xi})$ átlagos értéket, ahol ξ az elpárolgó molekulák iránya és valamely adott OP irány közötti szög, amely a koordinátatengelyekkel a

$$\xi_x,\ \xi_y,\ \xi_z$$

szögeket alkotja.

Mint ismeretes,

$$\cos\xi = \cos\xi_x\cos\xi_x + \cos\xi_y\cos\xi_y + \cos\xi_z\cos\xi_z, \qquad (7)$$

ahol ξ_x, ξ_y és ξ_z a molekulák mozgási iránya és a koordinátatengelyek közötti szögek. Mivel nyilván

$$-\cos\xi_x = -\cos\gamma_1 = -\frac{4}{9};\quad -\cos\xi_y = -\cos\xi_z = 0, \qquad (8)$$

tehát

$$\cos\xi = -\frac{4}{9}\cos\xi_x, \qquad (9)$$

ami a (6) képlet általánosítása.

Így a molekulák párhuzamos árama kondenzáció és rendszertelenül orientált felületről való elpárolgás után szétszórt, de részlegesen rendezett molekulaárammá alakul a kezdetivel ellentétes főiránnyal. Feltehetjük, hogy a rendezetten összegezett sebesség az elpárolgás után a kiindulási áram sebességének 4/9-e. Emellett a szétszórt áram közepes összege tetszőleges irányban (9) szerint megkapható azáltal, hogy az elszórt molekulák sebességének »rendezett összegét« erre az irányra vetítjük, figyelmen kívül hagyva az elpárolgott molekulák valóságos eloszlását a különböző irányok közt. Ebből következik, hogy az elsődlegesen az Ox tengelyhez képest ξ_x szög alatti szórást szenvedett molekulák másodlagos »szétszóródásánál«

$$\cos\gamma_2 = -\frac{4}{9}\cos\xi_x$$

és valamennyi elsődleges molekulára vonatkoztatott átlagérték:

$$\overline{\cos\gamma_2} = -\frac{4}{9}\overline{\cos\xi_x} = \left(-\frac{4}{9}\right)^2.$$

Hasonló számítással

$$\left(\overline{\cos\gamma_l}\right) = \left(-\frac{4}{9}\right)^l \qquad (10)$$

adódik.

Ezt a $\cos\gamma_l$ értéket (4)-be helyettesítve

$$\Delta^2 = n\left[\overline{\lambda^2} - \frac{8}{13}\overline{(\lambda)^2}\right] \qquad (11)$$

adódik.

A diffúziós állandóra nézve rugalmas ütközés esetén (2), (4) és (5)-ből

$$D = \frac{1}{6} c \frac{\overline{\lambda^2}}{\overline{\lambda}} \qquad (12)$$

következik, ahol $\bar{c}$ a gázmolekulák közepes sebessége, *Knudsen* szerint elpárolgó molekuláknál viszont

$$D' = \frac{1}{6} c \frac{\left[\overline{\lambda^2} - \frac{8}{13}\overline{(\lambda)^2}\right]}{\overline{\lambda}}. \qquad (13)$$

A $\bar{\lambda}$ kiszámításhoz figyelembe kell venni a különböző molekulák nagyszámú λ pályája bizonyos idő után vett statisztikai összegének következő tulajdonságait: 1. A pórusok térfogata valamennyi elemének egyenlő telítődése a pályák vonalaival. 2. A pályák és tetszőleges alakú felület metszéspontjainak egyenlő és állandó sűrűsége, akár a pórus terében képzelt, akár a pórus felületével egybeeső a felület.

Az 1. feltételből a

$$L = \alpha V$$

összefüggés adódik, ahol L a V térfogatban található valamennyi pálya összesített hossza, α a térfogat alakjától és nagyságától független együttható. A (2) feltételből

$$N = \beta S$$

következik, ahol N a pályavonalaknak a tekintett S területű felülettel alkotott metszéspontjainak a 2. feltételben említett száma. Nyilvánvaló, hogy bármely V térfogat belsejében a pályák közepes hossza

$$\bar{\lambda}_V = \frac{2L}{N} = 2\frac{\alpha}{\beta}\frac{V}{S} = \varepsilon\frac{V}{S}, \qquad (14)$$

ahol most S az egész elszigetelt felület területét jelenti, amely a V térfogatot bezárja és ahol ε arányossági együttható, amely nemcsak a felület alakjától, hanem a térfogat pályákkal való telítettségének sűrűségétől is független. Nyilvánvaló, hogy gömbalakú üreg esetén λ_V a golyó »átlagos sűrűsége« kielégíti a

$$\bar{\lambda} U = V \qquad (14a)$$

feltételt, ahol U a nagy kör területe, amely — mint ismeretes — a gömb S felülete ¼-ének felel meg. Ezért

$$\bar{\lambda}_V = 4\frac{V}{S},$$

azaz $\varepsilon = 4$ és általában

$$\bar{\lambda} = 4\frac{V}{S} = \frac{4}{s} \qquad (14b)$$

ahol s a fajlagos felület. Ha (14 b)-t a porózus testre alkalmazzuk, s-en a pórusok összesített fajlagos felületét kell értenünk, amely nyilván

$$s = \frac{s_0}{\delta}\text{-val} \qquad (15)$$

egyenlő, hol s_0 a porózus test fajlagos felülete, a térfogat egységére vonatkoztatva, δ a porozitási együttható, amely a pórusok térfogatának és az egész test térfogatának hányadosával egyenlő. $\overline{\lambda^2}$ kiszámításához ismerni kell a pályák hosszának eloszlási törvényét. Figyelembevéve azt, hogy a pórusok »teljesen rendezetlen« szerkezeténél a falakon való ütközés valószínűsége, ugyanúgy, mint a molekulák egymásközötti összeütközésének valószínűsége, nem függhet a már megtett út hosszától, a pályák eloszlásának Clausius-féle törvényét kell alkalmaznunk:

$$dW_\lambda = e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}} \cdot \frac{d\lambda}{\bar{\lambda}}, \qquad (16)$$

ahol dW_λ annak valószínűsége, hogy a pálya hossza λ és $d\lambda$ között fekszik. Könnyű kimutatni, hogy például a (16) eloszlás szélességéhez közelálló résalakú pórusok nem figyelhetők meg. (16)-ból következik, hogy

$$\overline{\lambda^2} = 2(\bar{\lambda})^2. \qquad (17)$$

Ebből és 12), ill. (13) (14 b) és (15)-ből

$$D = \frac{1}{3} c \bar{\lambda} = \frac{3}{4}\delta\frac{\bar{c}}{s_0} \text{ és} \qquad (18)$$

$$D' = \frac{3}{13} c \bar{\lambda} = \frac{12}{13}\delta\frac{\bar{c}}{s_0} \qquad (18a)$$

adódik.

Ha (1)-ben C-t ϱ-val, ugyanannak a gáznak moláris koncentrációjával helyettesítjük és továbbá a p nyomásával

$$C = \delta\varrho = \frac{\delta p}{RT}\text{-t} \qquad (19)$$

kapjuk, ahol R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőfok. Ezekután (1) helyett

$$Q = D\frac{\delta}{RT}\frac{dp}{dx} \approx k\frac{\Delta p}{\Delta x}\text{-et} \qquad (20)$$

írhatunk, ahol k állandó, Δp a gáznyomás különbsége a Δx vastagságú válaszfal két oldalán. Végül (18), (18 a), (20)-ból és $\bar{c}$ gázkinetikai kifejezésből megkapjuk a k filtrációs tényezőt a rugalmas ütközésre nézve:

$$k = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\delta^2}{s_0}\frac{1}{\sqrt{MRT}} \qquad (21)$$

Nem rugalmas ütközések esetén:

$$k' = \frac{24}{13}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\delta^2}{s_0}\frac{1}{\sqrt{MRT}}, \qquad (21a)$$

ahol M a gáz mólsúlya.

A számítás elvégzésénél feltettük, hogy a falakon ütköző molekulák a kondenzáció után azonnal elpárolognak és ennek folytán az adszorpciós réteg hiányzik. Könnyű belátni, hogy kétdimenziós diffúzió hiányában adszorpciós réteg nem képes a (20), és (21 a) egyenleteket módosítani, miután a gázdiffúzió folyamatát ebben az esetben csak a gőzállapotban lévő molekulák mozgékonysága és száma határozza meg ; ezt a számot pedig a környező gáz p nyomása határozza meg és nem függ az adszorpció nagyságától.

Abban a meglehetősen általános esetben, amikor a mozgékonyság az adszorbeált rétegben oly csekély, hogy a molekulák vándorlása a kondenzáció és elpárolgás pillanata közt csekély a pórus falainak görbületi sugarához képest, könnyű korrektúrát alkalmazni, amely figyelembe veszi a filtrációs tényező növekedését a kétdimenziós diffúzió hatására.

Nem nehéz belátni, hogy ebben az esetben Δ-t $2n$ útszakasz mértani összegének kell tekinteni, amely a molekulák póruson belüli n számú λ_i pályájának felel meg, egymásután ugyanazokkal a pórusok falán történő μ_i eltolódásokkal összegezve. Emellett az (1) egyenletet felhasználva, amelyben c nem veszi számításba a molekulákat, amelyek a (mozgékony) adszorbeált rétegben találhatók, a (2) és valamennyi további egyenletben t-n a »repülés« állapotában eltöltött összes időt kell értsük, azaz n számú λ_i útszakasz befutásának idejét.

Világos, hogy most (3)-ban hozzá kell adnunk azokat a tagokat, amelyek μ_i^2, $\mu_i \lambda_k$ és $\mu_i \mu_l$-t tartalmazzák. Ezeknek átlagosítása után csak az elsőrendű tagokat kell megtartani, miután a többi az alkalmazott feltevés esetén elhanyagolhatóan csekély lesz azáltal, hogy a pályák iránya a pórusokban és a pórusok felületén egymástól független, sőt még a legközelebbi μ_i és μ_{i+1} útszakaszok iránya is független egymástól. Ennek eredményeképpen (13) helyett

$$D' = \frac{1}{6} c \frac{\left[\overline{\lambda^2} - \frac{8}{13}(\overline{\lambda})^2 + \overline{\mu^2}\right]}{\overline{\lambda}} \cdot t \qquad (22)$$

kapjuk.

A felületi eltolódásra felírhatunk egy a (2)-vel analóg képletet :

$$\overline{\mu^2} = 4 D_s \tau, \qquad (23)$$

amelyben τ az adszorbeált állapot közepes időtartama, amely $\frac{\Gamma}{\varrho}\sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}$-vel egyenlő, ahol Γ az adszorpció mól/cm²-ben, D_s a kétdimenziós diffúzió együtthatója, ϱ a gáz térbeli moláris koncentrációja. Nyilvánvaló, hogy (22) és (23) felhasználásával korrektúrákat lehet bevezetni a további képletekben is, így kiváltkép (21 a) helyett a

$$k' = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{MRT}} \left(\frac{24}{13}\frac{\delta^2}{s_0} + \frac{1}{12}\overline{\mu^2} s_0\right) \qquad (24)$$

összefüggést kapjuk.

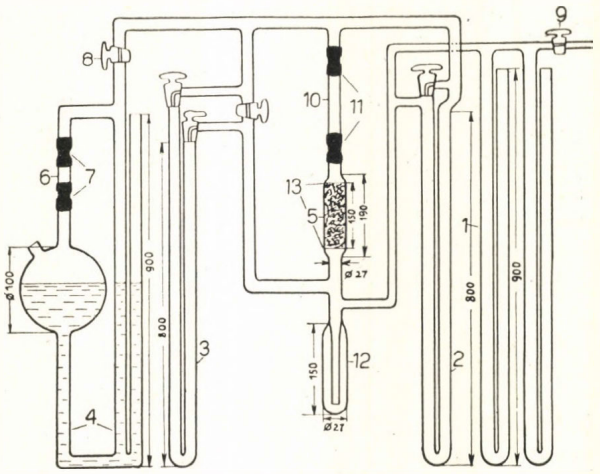
$\overline{\mu^2}$ kicsinysége következtében (24) második tagját nyilván elhanyagolhatjuk még akkor is ha s_0 nagy. Jelentős értéket vehet fel a második tag erős adszorpció esetén, ha $\frac{\Gamma}{\varrho}$ nagy és egyidejűleg s_0 is nagy. Ha s_0 pontos értékét második, gyengén adszorbeálódó gáz vagy anyag segítségével határozzuk meg, amelynek adszorpciós rétege nem mutat kétdimenziós diffúziót, akkor a (24) egyenletet alkalmazhatjuk az első gáz D_s felületi diffúziós koefficiensének meghatározására.

A (20) és (21) vagy (21 a) egyenletek lehetőséget adnak az s_0 fajlagos felület kiszámítására, eléggé ritkított gáz választalon át való filtrálási együtthatójából, miután a többi mennyiség könnyen meghatározható. Annak megállapítására, hogy a gáz »eléggé ritkított«-e adott választal számára, a ritkítást változtatni kell és így k értékének a Knudsen-területre jellemző állandóságát ellenőrizni. Kisebb ritkításnál (nagyobb p) k a p növekedésével nőni kezd.

Amint az elméletből következik, a módszer segítségével meghatározott s_0 fajlagos felület nem foglalja magában a »zsákutcák« felületét. Ezenkívül a pórusok »szerkezetének« különbségei hibákat idézhetnek elő, amelyek azonban egységnyi nagyságrendű számfaktornak felelnek meg.

Kísérleti módszer

A megfelelő mérések* elvégzésére a 2. ábrán vázlatosan bemutatott készülék alkalmas : Az *5* vizsgált porózus mintát az *5* hengeres csőbe töltik. Vákuumszivattyú segítségével levegőt szívnak a



2. ábra

1. Higanymanométer (vákuum).
2. Differenciálmanométer (higanyos).
3. Differenciálmanométer (olajos).
4. Áramlásmérő.
5. Minta helye.
6. Kapilláris.
7. Gumicsatlakozások a kapilláris cseréhez.
8. Mikrocsap.
9. Mikrocsap.
10. Csereanyag helye.
11. Gumicsatlakozások a minta cseréjéhez.
12. Csapda.
13. Porózus válaszfal.

* A módszer gyakorlati alkalmazhatóságát először *Szlepjan T. A.* munkája mutatta ki[4]. A mérés tárgyát kartonminták képezték. A megfelelő készülék a fajlagos felületmérésre az alább leírt készüléktől csak részletekben különbözött.

[4] *Szlepjan T. A.* : Diploma-munka »MTY« 1946.

mintán keresztül, amelynek térfogatsebességét áramlásmérővel mérik. A nyomásesést a minta mentén a *2* és *3* manométerekkel mérik, amelyek közül *3* olajos és kis nyomások mérésére, *2* higanyos és nagy nyomások mérésére szolgál.

A gázáram sebességét a *8* mikrocsap segítségével tág határok közt lehet változtatni. A levegő ritkítását olajszivattyú végzi, amely 0,05 mm higanyoszlop nagyságrendű ritkítást ad. A minta alatt 10 mm higanyoszlopnál alacsonyabb nyomást Geissler-cső sugárzásán vagy az *1* olajmanométeren, 10 mm higanyoszlopnál magasabb nyomást az 1 higanymanométeren mérnek.

Az s_0 fajlagos felület meghatározására az (1) képlet szerint a készüléken az áramlásmérővel mérik a Q gázáram térsebességét az áramlás knudseni területén és a $\Delta p = p_1 - p_2$ nyomáscsökkenést a minta mentén, ahol p_2 a minta fölötti, p_1 a minta alatti nyomás.

Arról, hogy a Knudsen-állapot fennáll-e, azaz, hogy a gáz az adott test szempontjából »eléggé higított-e«, úgy győződnek meg, hogy a Δp nyomáscsökkenést a Q gázáram különböző mennyiségeinél és különböző p_2 és p_1 értékeknél határozzák meg.

A Knudsen-állapotban Q arányos a $\Delta p = p_2 - p_1$ nyomáscsökkenéssel és független a $\frac{p_1 + p_2}{2}$ átlagnyomástól.

Az (1) képletben szereplő mennyiségek közül meghatározásra szorul még a minta Δx vastagsága és a δ porozitási együttható, amelyeknek meghatározása könnyen keresztülvihető: Δx közvetlenül mérhető és δ-t vagy közvetlenül térfogatmérővel mérik, vagy kiszámítják a minta ϱ' térfogatsúlyából és a minta anyagának ϱ fajsúlyából:

$$\delta = 1 - \frac{\varrho'}{\varrho} .$$

Megjegyezzük itt, hogy a fajlagos felület meghatározásának egész folyamata, a minta kikészítése, mérés és számítás nem igényel 1—2 óránál többet.

A módszer ellenőrzése és összehasonlítása más módszerekkel

A leírt módszerekkel fajlagos felületméréseket végeztünk számos adszorbensen és poron, amelyeknek egy része erősen porózus felülettel rendelkezik, (föld, cement, szilikagél) másrésze a nem porózus porokhoz számít, (finom korundpor, cinkoxid, báriumszulfát[5,6]).

Az 1. táblázatban idézzük mérési eredményeinket[5], ugyanazoknak a poroknak más mérési módszerrel kapott fajlagos felület-nagyságadatai mellett. A módszer elméletének kifejtésénél megjegyeztük, hogy a gázáram ellenállásával nem lehet az adszorbens egész felületét mérni, beleértve a »zsákutcák« felületét a por szemcséiben. Az adott módszer

[5] *Derjágin B. V., Friedland R. M.* és *Krilova V. I.*: Dokládi, *61*, 1948, 653.

[6] *Derjágin B. V.*: Koll. Zs. *8*, 1946, 27.

1. táblázat

Összehasonlító adatok diszperz rendszerek fajlagos felületéről. Fajlagos felület cm^2/g-ban

Minta megjelölése	Gázmódszer		Nitrogén adszorpciós eljárás	Festék adszorpciós eljárás	Propilalkohol adszorpciója alapján vizes oldatból	Nedvesítési hő alapján		Elektronmikroszkópos módszer
	atmoszféra nyomásnál	Kundsen területen				vízzel	metilalkohollal	
Korundpor	0,45	1,20	1,17	0,50	—	—	—	—
Horganyoxid ...	0,57	2,6	2,7	0,58	—	—	—	—
Báriumszulf. ...	—	9,5	—	—	7,0	6,4	6,6	7,0
Nehéz-agyagos podzol-föld ..	0,41	0,94	3,9	—	—	—	—	—
Szilikagél	4,2	14,2	56	69,5	—	—	—	—
Cement	0,35	0,54	1,9	17,2	—	—	—	—

Harkins és *Jura* »abszolút« módszeréhez hasonlóan, csak azoknak a szemcséknek a felületét engedi mérni, amelyek átmenő pórusokat képeznek; ezért az adszorpció módszerével mért fajlagos felület »porózus« tárgyak esetében meghaladja a gázáram ellenállásával mértet.

Az 1. táblázat 4. és 5. oszlopában a fajlagos felület mérésének olyan eredményeit közöljük, amelyeket nitrogén alacsony nyomáson, folyékony levegő hőfokán felvett adszorpciós izotermájából és festékeknek oldatból való adszorpciójából vezettek le.*

Amint az várható volt, a »porózus« mintáknál (szilikagél, föld, cement) mindkét módszer az általunk találtaknál lényegesen nagyobb fajlagos felület nagyságokat ad.

A »nem porózus« porok (korund és cinkoxid) fajlagos felületére a nitrogénadszorpció eljárásával és a ritkított gáz átáramoltatásának módszerével kapott eredmények közötti eltérés nem nagy és a két mérési módszer pontosságának határain belül fekszik.

A »nem porózus« porok esetében a módszer ellenőrzésére alkalmas eljárás különböző szemcsenagyságú porok keverékeinek mérése. A különböző fajlagos felületű porokat meghatározott súlyarányban összekeverik és a keverék fajlagos felületét ugyanazzal a módszerrel mérik, amellyel az alkatrészekét. A mérés helyességének kritériuma az, hogy a közvetlen méréssel meghatározott fajlagos felület egyezik azzal, amelyet az alkatrészek súlyarányának alapján kiszámítanak.

A keverés módszerével való ellenőrzéshez különböző szemcsenagyságú korundport választottunk, amelyet a diszpergált por szedimentációs idejével jellemeztünk. A 2. táblázatban ismertetjük az egyenkénti és keverékben való mérésre kiválasztott poroknak általunk mért fajlagos felületét; ezekből látható, hogy a számított és mért mennyiségek igen jól egyeznek.

Építőanyagok (homok, cement stb.) fajlagos felületének jellemzésére széleskörű elterjedésre talált az a módszer, amelynél a mért nagyság a

* A festékadszorpció módszerével való méréseket a »ГИВД«-ban végezték. A szilikagél fajlagos felületét szudánnak széntetraklorid oldatában, a korundot és horganyoxidot metilénkék vizes oldatában mérték. A nitrogénadszorpciós méréseket *Kaszatkin N. N.* végezte.

2. táblázat

Por összetétele	Diszperzitás a szedimentáció ideje szerint percekben	A keverékek súlyaránya	Fajlagos felület cm^2/g-ban	
			közvetlen mérés	számított
Korund ..	30		0,66	
«	240		1,16	—
	30 és 240 perces porok keveréke	1 : 1	0,91	0,91
Apatit ...	—		1,37	—
«	—		2,38	—
«	—		3,65	—
«	—	1:1:1:1:1	6,54	—
«	—		11,7	11,9

gázáram ellenállása közel atmoszférikus nyomáson. Ennél a fajlagos felület számítására *Kármán* valamint *Lea* és *Nurse* tapasztalati képletét használják[7,8,9]. Az 1. táblázat második hasábjában összehasonlításképpen ugyanazon porok fajlagos felületének azon nagyságát közöljük, melyet a gázmódszerrel mértek magas nyomáson. A méréseket a cementintézetben végezték. A módszer nyilván túlkicsi eredményeket ad, annál kisebbeket, minél kisebbek a por szemcséi, azaz minél nagyobb s_o. Ezek az eltérések könnyen magyarázhatók a gáz szilárd falon való gázkinetikai siklásának hatásával, amelynek szerepe annál nagyobb, minél szűkebbek a pórusok.

A porkeverés módszerét alkalmaztuk báriumszulfát fajlagos felületének meghatározásánál.* Ennek a pornak fajlagos felületét 240 perces finom kvarcporral keverve mértük, a báriumszulfát és kvarc 1 : 8 súlyszerinti keverési aránya mellett. Az így kapott fajlagos felület szintén szerepel az 1. táblázatban *Dubinin M. M.* laboratóriumában a Sz. U. Tud. Akad. Fizikokémiai Intézetében más módszerekkel végzett mérésekkel összehasonlítva.

A porózus testek ismerete szempontjából egyes esetekben fontos a minta teljes felületét megismerni, a holtágakat is beleértve, más esetekben csak a szemcsék »átmenő« felülete fontos a »zsákutcák« nélkül.

Derjágin B. V. elmélete kimutatta, hogy a kapilláris impregnálás frontjának előrehaladási sebességét poroknál és földeknél az »átmenő« felület határozza meg. Meglehetősen világos, hogy az »átmenő« felület nemcsak a kapilláris felszívódás, hanem számos más folyamat sebességét is meghatározza : oldódás, kémiai kölcsönhatás, áramlási szorpció és ezért »kinetikai felületnek« nevezhetnénk, ellentétben a »sztatikussal«, amely az adszorpciós egyensúlyt határozza meg. Hozzá kell tenni, hogy mint azt feljebb kimutattuk, számos tapasztalati képlet függ össze a folyadékok filtrációs koefficiensének átmenő felületével *Darcy*[1] törvénye szerint.

Az itt leírt módszert jelenleg földek, műtrágyák, korom, porok és egyéb diszperz anyagok fajlagos felületének meghatározására alkalmazzák. Az 1. táblázatban közölt adatok bizonyítják, hogy az általunk kidolgozott módszer eredményei megegyeznek a porózus testek fajlagos felületének meghatározására szolgáló legmegbízhatóbb korszerű módszerek eredményeivel, előnyösen különbözik ezektől metodikája egyszerűségében és hozzáférhetőségében, a mérés gyorsaságában, kiváltkép pedig abban, hogy nem igényel gyakorlatot, a részecskék felületét nem kell tisztítani és a számítás könnyű. Ugyanakkor a »nem porózus« részecskékre nézve a módszer egészen általános és elméletileg jól megalapozott.

Befejezésül őszinte hálánkat fejezzük ki *Dubinin M. M.* akadémikusnak, *Kiszeljov A. V.*-nak és *Szerpinszkij V. V.*-nek kísérleti adatok közléséért, *Kaszatkin N. N.*-nek, aki kérésünkre szíves volt fajlagos felületméréseket végezni a nitrogén alacsony hőfokú adszorpcióján alapuló módszerrel, *Pobicsin D. P.*-nek és *Cellinszka S. R.*-nek a festékadszorpció módszerével végzett mérésekért.

Összefoglalás

1. Kidolgoztuk ritkított gáz (Knudsen-áramban) porózus testen keresztül való filtrációjának (diffúzió) elméletét.

2. Egyszerű készüléket dolgoztunk ki, amellyel könnyen, gyorsan és pontosan mérhető a porózus testek fajlagos felülete ritkított gáz filtrálási ellenállása útján.

3. Az új és korábban ismert régi módszerekkel végzett fajlagos felületmérések eredményeinek összehasonlítása kimutatja, hogy nem porózus poroknál az új módszer összhangban áll az ismert módszerek legmegbízhatóbbjainak eredményeivel.

4. A fajlagos felület mérése olyan porfrakciók keverékénél, amely fajlagos felület tekintetében az 50-szeresig különböztek egymástól, bebizonyított a módszer szabatos alkalmazhatóságát ilyen erősen polidiszperz keverékeknél is.

5. Kimutattuk a hibákat, amelyek a fajlagos felületnek filtrálási ellenállás alapján való mérésénél közönséges atmoszférikus nyomású levegő vagy folyadék alkalmazása esetén előállnak.

6. Kimutattuk a fajlagos felületmérés új módszerének alkalmazhatósági területét és feltételeit.

Fordította : *Telcs Iván*

A Sz. U. Tud. Akadémiája Fizikokémiai Intézete Felületi erők laboratóriuma ;

A Lenin nevét viselő Összszövetségi Mezőgazdasági Tudományos Akadémia Fiziko-agronómiai Intézete Vízlaboratóriuma.

[7] *Kármán P. C.* : J. Soc. Chem. Ing., *57* 1938, 225.

[8] *Lea P. M.* and *Nurse V.* : Ibid *58* 1939, 277.

[9] *Zsuravljev V. F.* és *Szicsev M. M.* : Zs. prikl. him., *20* 1947, 171.

* Ebben az esetben azért kellett a keverékmódszerhez folyamodnunk, mert a báriumszulfát ilyen nagy diszperzitású pora önmagában véve mindig erősen összetapad, minek következtében nagyszámú, meglehetősen durva pórus képződik, amelyek a filtrálási ellenállást lényegesen csökkentik. A filtrációs ellenállás ezen csökkenése összhangban áll a kifejtett elmélettel,[1] amelyből következik, hogy ha az egyféle nagyságrendű pórusok mellett még lényegesen durvább pórusok is előfordulnak, a molekulapályák hosszának eloszlása lényegesen eltér a Clausius-féle eloszlástól, ami az ellenállás csökkenését is megmagyarázza. Az aggregációs hatás eltűnik, ha egyenletesen elegendő mennyiségű kvarcport keverünk hozzá. Egy másik alkalmazott módszer abban állt, hogy báriumszulfátból tömör csapadékot állítottunk elő azáltal, hogy olajsav 0,1%-os benzolos oldatában diszpergáltuk, majd ülepítettük az anyagot *Vensztr E. K.* előírása szerint, amelyet szívességből közölt velünk. A két módszer egyező eredményeket adott.

Új könyvek

Э. И. Адирович: Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов.
Гостехиздат, М.—Л., 1950.

E. I. Adirovics: Kristályok lumineszcencia elméletének néhány kérdése. Gosztehizdat, M.-L., 1950. 12, 10 rubel.

В. Векслер, Л. Грошев, Б. Исаев: Ионизационные методы исследования излучений.
Гостехиздат, М.—Л., 1950.

V. Vekszler, L. Grosev, B. Iszajev: Sugárzások vizsgálatának ionizációs módszerei. Gosztehizdat, M.-L., 1950., 16,90 rubel.

*Н. Н. Ворожцов: Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей.
Госхимиздат, М.—Л., 1950.

N. N. Vorozscov: Közbenső termékek és festékek szintézisének alapjai. Goszhimizdat, M.-L., 1950., 37,80 rubel.

*С. Г. Иоффе, А. Н. Несмеянов: Справочник по магнийорганическим соединениям. Том I., II., III.
М.—Л., 1950. Изд. А Н СССР.

Sz. G. Joffe, A. N. Nyeszmejanov: A magnézium-organikus vegyületek kézikönyve. I., II., III. kötet. M.-L., 1950. Izd. A. N. Sz. Sz. Sz. R. 142,— rubel.

Ю. В. Карякин: Кислотноосновные индикаторы.
Госхимиздат, М.—Л., 1950.

Ju. V. Karjakin: Sav-bázis indikátorok. Goszhimizdat, M.-L., 1950., 11,65 rubel.

П. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон, О. О. Вельтман: Капельный анализ.
Госхимиздат, М.—Л., 1951.

P. M. Kulberg, G. Sz. Alterzon, O. O. Veltman: Cseppanalízis. Goszhimizdat, M.-L., 1951., 31,60 rubel.

П. П. Лазарев: Очерки истории русской науки.
Изд. А Н СССР М.—Л., 1950.

P. P. Lazarev: Az orosz tudomány történetéből. Izd. A. N. Sz. Sz. Sz. R., M.—L., 1950. 15,— rubel.

В. Людер, С. Циффанти: Электронная теория кислот и оснований.
Гос. Изд. Иностр. Литер., М., 1950.

V. Ljugyer, Sz. Cuffanti: Savak és bázisok elektronelmélete Gosz. Izd. Inosztr. Liter., M., 1950. 10,80 rubel.

М. Ф. Нагиев: Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений.
Гостоптехиздат, Баку—Ленинград.

M. F. Nagijev: Az ásványolajfeldolgozás folyamatainak termodinamikai számításai és a kémiai vegyületek tulajdonságai alapján összeállított adatok. Gosztoptehizdat, Baku—Leningrád. 23,70 rubel.

А. А. Тагер: Растворы высокомолекулярных соединений.
Госхимиздат, М.—Л., 1951.

A. A. Tager: Magas molekulasúlyú vegyületek adatai. Goszhimizdat, M.-L., 1951. 13 rubel.

Я. И. Френкель: Принципы теории атомных ядер.
Изд. А Н СССР, М.—Л., 1950.

Ja. I. Frenkel: Az atommag elméletének elvei. Izd. A. N. Sz. Sz. Sz. R., M.—L., 1950. 14,50 rubel.

К. Херинг, М. Никольс: Термоэлектронная эмиссия. Гос. Изд. Иностр. Литер., М., 1950.

K. Hering, M. Nikolsz: Elektronemisszió. Gosz. Izd. Inosztr Liter., M. 1950. 12,80 rubel.

*Б. Ф. Ормонт: Структуры неорганических веществ. Гостехиздат, М.—Л., 1950.

B. F. Ormont: Szervetlen anyagok strukturája. Gosztehizdat, M.—L., 1950.

*Н. Н. Егоров, М. М. Дитиев и др.: Очистка от серы коксовального и других горйучих газов.
Металлургиздат, М., 1950.

N. N. Jegorov, M. M. Ditiev és mások: A kamragázok és más fűtőgázok kéntelenítése. Metallurgizdat, M. 1950.

* Található a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége Szovjet Műszaki Folyóirat- és Könyvolvasójában (V., Szalay-u. 4.).

A Magyar Kémiai Folyóirat szerkesztősége kéri, hogy azok az olvasóink, akik a Folyóiratot nem gyüjtik rendszeresen, a

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT 1951. ÉVI 1. SZÁMÁT

a szerkesztőség címére (Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13.) visszaadni szíveskedjenek. Kívánságra a szerkesztőség példányonként 5 forintot térít.

A Magyar Kémiai Folyóirat előfizetőinek száma ugyanis a folyó év folyamán olyan mértékben megnövekedett, hogy az 1. számból készletünk kifogyott, és azt az újonnan jelentkező előfizetőinknek nem tudjuk megküldeni.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 135-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 10982 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

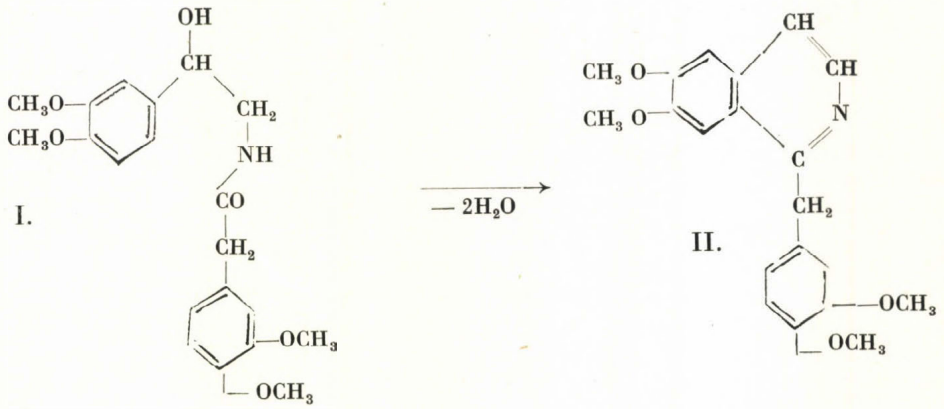
Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. június

Egy savamid-tioéter termikus bomlása

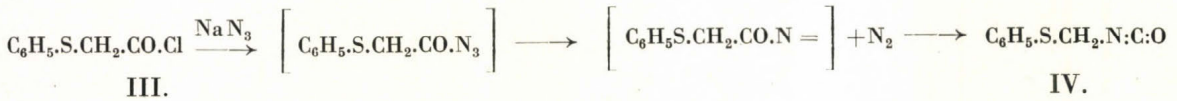
VINKLER ELEMÉR és KLIVÉNYI FERENC

Pictet és *Gams*[1] klasszikus papaverin szintézisét kéntartalmú heterociklusos vegyületek felépítésére kíséreltük meg felhasználni. E szintézis lényege, alkalmas oxi-acilaminekből (pl. I) vízelvonó anyagok hatására bekövetkező izokinolin gyűrűzárásban (II) áll.



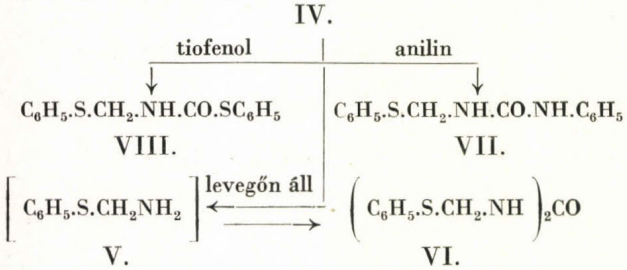
I. — $-2H_2O$ → II.

I-típusú acilamin-szulfid (XI) előállítását és gyűrűzárását (XII) célzó kísérleteink azonban olyan nem várt reakciók lejátszódásához vezettek, hogy munkánk más irányba terelődött. A XI-típusú vegyülethez úgy törekedtünk eljutni, hogy a megfelelő aril-tio-metilamint (V) állítjuk elő, majd ezt alkalmas módon megacilezzük. E kísérleteink eredménytelenek voltak. *Curtius* és *Naegeli*[2] módszerével sikerült egy álláskor elbomló folyadék alakjában a fenil-tio-metil-izocianátot (IV) előállítani.



III. IV.

Mivel az izocianát állás közben szim.-karbamid származékká (VI) alakul,[3] s így analizálni nem sikerült, jellemző származékaként anilinnel karbamid származékát (VII) és tiofenollal tiuretánját (VIII) állítottuk elő.



[1] *A. Pictet* és *A. Gams*: Ber. *42*, 1909, 2943.

[2] *C. Naegeli, L. Grüntuch* és *P. Lendorff*: Helv. chim. Acta *12*, 1929, 227.

[3] V. ö. pl. *V. Richter's.*: Organic Chemistry Vol. I. p. 519. New-York 1947.

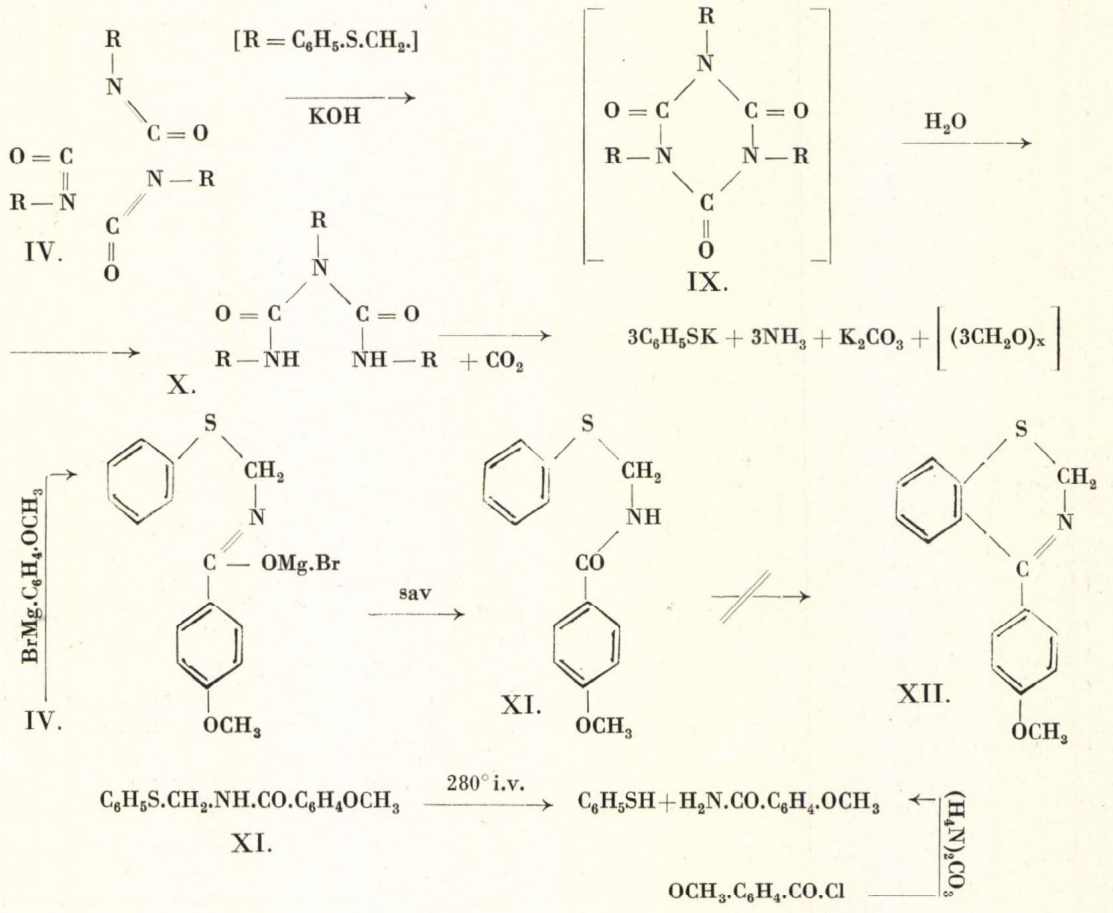
Miután így az izocianát (IV) azonosságához kétség nem férhet, kálilúggal kíséreltük meg aminná (V) alakítani, amit azonban izolálni nem tudtunk. A reakcióelegyből triszubsztituált biuretszármazékot (X), s ennek további bomlástermékeit nyertük ki. A X-vegyület bizonyára az izocianaveszter (IV) trimerizációja révén keletkezett izocianursaveszter (IX) gyűrűhasítási terméke. E vegyület a lúg további behatására tiofenolra és ammoniára bomlott, melyeket mint diszulfidot, ill. p-nitrobenzamidot jellemeztünk. Az ammoniát azért alakítottuk benzamid származékká, hogy eldöntsük, vajjon ammonia vagy metilamin keletkezett-e a reakció során. A molekula hiányzó része, a formaldehid, bizonyára a lúgos közegben polimerizálódott.

IV.

Végül is a kívánt savamid-tioéterhez (XI) az izocianát anizilmagnéziumbromiddal való reagáltatásával[4] sikerült eljutnunk.

Azt reméltük, hogy e vegyület (XI) vízelvonó anyagok hatására — a papaverin szintézisével analóg módon — benzo-metatiazin származékká (XII) alakul. Gyűrűzárási kísérleteink sikertelenek voltak. Ezek után az esetleges gyűrűzárást a vegyület vakuumban való hevítésével kíséreltük meg. 280° körül kristályokkal átszőtt olaj desztillált át. Az olaj tiofenolnak bizonyult. Oxidációs származéka hiteles difenildiszulfiddal olvadáspont depressziót nem adott. A kristályok viszont ánizssavkloridból ammoniumkarbonáttal készült ánizssavamiddal bizonyultak azonosnak. A visszamaradó elszenesedett maradékot tovább nem vizsgáltuk.

[4] *H. Gilman, J. E. Kirby, C. R. Kinney*: J. Amer. Chem. Soc. *51*, 1929, 2252.



Kísérleti rész

(Az olvadáspontok nincsenek korrigálva.)

S-fenil-tio-glikolsavklorid (III.) 5,1 g (0,03 mól) száraz porított fenil-tio-glükolsavhoz[5] cseppenként 3 ml tisztított tionilkloridot csepegtettünk. A gázfejlődés megszűntével a keveréket lassan 80°-ra hevítettük és 1h-ig tartottuk ezen a hőmérsékleten. A tionilklorid feleslegét vízfürdőn vákuumban ledesztilláltuk. A maradék vákuumban desztillálva 5 g sárga, szúrós szagú folyadékot eredményezett. Fp_{22} : 145—146°. Kitermelés 88,5%.[6]

S-fenil-tio-metil-izocianát (IV). 10 g tiszta savklorid (III) 20 ml-es száraz toluolos oldatához 5 g frissen aktivált nátrium-azidot[7] adagolunk olymódon, hogy a reakció le ne álljon, sem a hőmérséklet 50° fölé ne emelkedjék. Miután a gázfejlődés alábbhagyott, az elegyet olajfürdőn 1,5 óráig visszafolyáson főzzük. Ha az elegy kihűlt, a csapadékot leszűrjük. A tiszta oldatról az oldószert vákuumban ledesztilláljuk és a színtelen szúrós szagú folyadékot (7,4 g) vákuumban desztilláljuk tovább. Fp_5 : 105—106°. Kitermelés 83%.

Szimmetriás bisz-(fenil-tio-metil)-karbamid (VI). A IV.-vegyületet egy bepárló csészében szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Néhány hét mulva a folyadék átkristályosodott. A kristályokat mázatlan agyaglapra helyeztük és alkoholból háromszor átkristályosítottuk. Op. 125—126°. E vegyületnek X-vegyülettel való keveréke op. depressziót adott.

Analízise : $C_{15}H_{16}ON_2S_2$(304,26) Számított % C 59,15 ; H 5,3
Talált % C 58,80 ; H 5,6

N(-fenil-tio-metil)-N'fenil-karbamid (VII). 1,7 g (0,01 M) 0°-ra lehűtött frissen desztillált izocianáthoz (IV) 1 g (0,01 M) frissen desztillált anilint csepegtettünk. A nyert sárga szirupot kloroformban feloldottuk, híg sósavval, majd vízzel mostuk, izzított nátriumszulfáton szárítottuk és az oldószert ledesztilláltuk. A visszamaradó ragadós kristálytömeget jéghideg éterrel mostuk és alkoholból négyszer kristályosítottuk. A kristályok először finom tűk alakjában jelennek meg, melyek állás közben önként kemény színtelen, hexagonális prizmákká alakulnak.

Op. 107—108°. A tűs és prizmás kristályok keveréke olvadáspont depressziót nem adott, tehát azonos anyag két polimorf módosulatáról van szó.

Analízise : $C_{14}H_{14}ON_2S$ (258,33). Számított % N 10,85
Talált % N 11,34

N-(fenil-tio-metil)-tiol-karbaminsavas fenilészter (VIII). 1,6 g (0,01 M) frissen desztillált izocianát[8] (IV) és 1,1 g (0,01 M) tiofenol keverékét bombacsőbe forrasztva 18 óráig 170°-ra melegítettünk. A reakcióelegy dörzsölésre átkristályosodott. A

[5] *L. Ramberg :* Z. f. phys. Chem. *34*, 1900. 562.

[6] A vegyület általunk meghatározott forrpontja a DRP 197. 162 (Chem. C. 1908 I. 1811) szerint PCl_5-al előállított savkloridéval megegyezik. Továbbá megemlítjük, hogy a savkloridból előállított anilid (Op 82—83°) a fenil-tio-glükolsavból anilinnal nyert aniliddel [L. *Vinkler E. :* J. prakt. Chem. (N. F.) *159*, 1941, 119.] op. depressziót nem adott.

[7] *J. Nelles :* Ber. *65*, 1932, 1346.

[8] V. ö. *H. Goldschmidt* és *A. Meissler :* Ber. *23*, 1890, 254.; *C. Liebermann :* Ann. Chem. Pharm. *207*, 121.

kristályokat mázatlan agyaglapra helyeztük (1,3 g) és 90%-os alkoholból négyszer átkristályosítottuk. Op. 75—77°.

Analízise: $C_{14}H_{14}ONS_2$ (275,23). Számított % C 61,08; H 4,80
Talált % C 60,93; H 4,61

N, N', N"-ter (fenil-tio-metil)-biuret (X). 4,0 g frissen desztillált izocianát (IV) és 20 ml 10%-os nátronlúg keverékét desztilláltuk olymódon, hogy a desztilláló lombikba apránkint annyi vizet adagoltunk, amennyi folyadék átdesztillált. A desztillációt mindaddig folytattuk, míg a párlat többé nem volt ammonia szagú.

a) *Para-nitro-benzamid.* Az erősen ammonia szagú párlatot ismét ledesztilláltuk és a párlatot feles híg sósavban fogtuk fel. A párlatot ezután para-nitro-benzoilklorid száraz benzolos oldatával ráztuk, miközben apránkint híg nátriumhidroxid-oldatot adagoltunk. Az elválasztott benzolos oldatot — miután kalciumkloridon megszárítottuk — bepároltuk. A maradékot vízből kétszer átkristályosítottuk. Op. 194—195°. Ammoniumkloridból nyert anyaggal való keveréke op. depressziót nem mutatott.

b) *Tiofenol.* A desztillációs maradékot sósavval megsavanyítottuk és vízgőzzel lefuvattuk. A tiofenolt tartalmazó párlatot éterrel kivontuk és az oldószert ledesztilláltuk. A maradékot híg salétromsavval 30 percig gőzfürdőn melegítettük. A kihűlt keveréket éterrel kivontuk, kálciumkloridon megszárítottuk és az oldószert ledesztilláltuk. A maradékot metanolból háromszor átkristályosítottuk: difenil-diszulfid. Op. 59—61°. Az anyag hiteles készítménnyel op. depressziót nem adott.

c) *Biuretszármazékok* (X). A vízgőzzel nem desztilláló maradék kristályokat tartalmazott. Ezeket szűrtük, szárítottuk és alkoholból négyszer kristályosítottuk. Op. 124—126°. Színtelen hosszú radiális tűk.

Analízise: $C_{23}H_{23}O_2N_3S_3$ (469,62)
Számított % C 58,82; H 4,94; N 8,95; S 20,53
Talált % C 58,49; H 4,43; N 8,95; S 20,35
9,15; 20,11

N-(fenil-tio-metil)-ánizssavamid (XI). 1,5 g fémmagnézium forgácsot felmelegített dörzscsészében dörzsölve aktiváltunk.[9] A fémet 45 ml absz. éter kis részletével lefedtük, e keverékhez felkeverés nélkül jódkristályt és 9,35 g (0,05 M) gondosan tisztított, száraz p-brómanizolból néhány cseppet adtunk. A megadott mennyiségű éter, ill. p-brómanizol váltogatott adagolásával, melegítéssel és hűtéssel a reakciót úgy szabályoztuk, hogy az éter nyugodtan forrjon, de a reakció meg ne álljon. A reakcióelegyet vízfürdőn 30 percig melegítettük. Nagy gondot fordítottunk arra, hogy a reakciót 2—3 óra alatt befejezzük.[10] A reakcióelegyet jégbe hűtöttük és cseppenkint 7,4 g frissen desztillált izocianát (IV) 35 ml száraz éterrel készült oldatával elegyítettük. Miután a reakció lelassult, az elegyet visszafolyáson főztük mindaddig, míg többé pozitív Gilman-reakciót[11] nem adott. Az éteres réteget a kicsapódott sűrű olajról leöntöttük és kloroformmal felhigítva jég jelenlétében híg sósavval elbontottuk. (Az éteres réteg gyakorlatilag anyagot nem tartalmaz.) A kloroformos réteget sósavval és vízzel mostuk, végül kálciumkloridon megszárítottuk. Az oldószer ledesztillálása után visszamaradó sűrű olaj állás közben átkristályosodott. A kristálytömeget éterrel mostuk és 90%-os metanolból ötször kristályosítottuk. Színtelen tűk. Op. 120—121°. Kitermelés 3,2 g.

Analízise: $C_{15}H_{15}O_2NS$ (273,20).
Számított % N 5,13; OCH_3 11,41
Talált % N 4,81; OCH_3 11,53
11,72

N-(fenil-tio-metil)-ánizssavamid (XI) *termikus bomlása.* Az amidot (XI) (4,5 g) egy olyan kis lombikban hevítettük, melynek nyakára gömbjéhez közel, derékszögben egy tekéscső volt forrasztva. A készüléket 30 mm-re evakuáltuk és a lombikot homokfürdőn fokozatosan 280° körüli hőmérsékletre hevítettük. A hűtött tekékben sárga folyadék gyűlik össze, amely részben csakhamar átkristályosodott. E keveréket a tekéből benzollal kioldottuk és vízgőzdesztilláltuk.

a) A vízgőzpárlat benzollal együtt a tiofenolt tartalmazta. A párlatot benzollal kivontuk és kálciumkloridon megszárítottuk. Az oldószer elpárologtatásával nyert maradékot híg salétromsavval fél óráig gőzfürdőn melegítettük. Kihűléskor a difenildiszulfid kikristályosodott. Szűrés és szárítás után metanolból kikristályosítottuk. Kitermelés 0,45 g, 12,6% (tiszta anyagra számítva). A vegyület hiteles difenildiszulfiddal op. depressziót nem adott.

b) A vízgőzzel nem illó maradékból a kristályokat kihűlés után kiszűrtük és megszárítottuk (1,6 g). Kitermelés 64% ánizssavamid. Egyszer vízből és háromszor toluolból kristályosítottuk. Op. 160—162°. Hosszú, színtelen tűk. A termék hiteles próbával olvadáspontdepressziót nem adott.

Analízis: $C_8H_9O_2N$ (151,08) Számított % N 9,27
Talált % N 9,35
Molekulasúly (Rast): Számított: 151,1
Talált: 159,4

A mikroanalízisek elvégzéséért Fodor Gábornénak, Kovács Oskolás Margitnak és Kovács Józsefnek tartozunk köszönettel.

E munka néhány előkísérletének kivitelénél Börcsök Emil volt segítségünkre, amit e helyen is köszönünk.

Thermical fission of a thio ether amide. *E. Vinkler* and *F. Klivényi.*

In order to build up benzo-meta-thiazine derivatives (XII) we synthetized the N-(phenyl thio methyl)anisic acid amide (XI) by action of p-methoxy phenyl magnesium bromide on phenyl thio methyl isocyanate (IV). The latter compound was prepared from compound — III. by a rearrangement of *Curtius.* The benzo-meta-thiazine ring-closing experiments of compound — XI failed. Heating the compound it led unexpectedly to thiophenol, and anisic acid amide.

Szeged, Egyetemi Gyógyszerészi Vegytani Intézet.

Érkezett: 1950. XI. 23.

[9] *J. Houben, J. Boedler, W. Fischer:* Ber. *69*, 1936. 1768.
[10] *R. Willstätter:* Ber. *57*, 1924, 1941.
[11] J. Amer. Chem. Soc. *47*, 1925, 2002.

Króm mennyiségi meghatározása új kolorimetrikus eljárással

GÉCZY GYÖRGY

Minden kolorimetrikus és általában minden mennyiségi meghatározás, akkor a leghasználhatóbb, ha a kérdéses anyagot a legegyszerűbb vegyületei által, a legegyszerűbb vegyszerek, ill. eszközök segítségével, lehetőleg közvetlen úton tudjuk meghatározni. A króm kolorimetrikus úton való meghatározására számos módszert ismerünk, melyekhez azonban nem éppen a legolcsóbb és a legkönnyebben hozzáférhető vegyszerek szükségesek (pl. difenilkarbazid; dinátrium —1,8 dihidroxinaftalin—3,6 diszulfonát)[1,2] A króm kolorimetrikus úton kromát, ill. bikromát alakjában közvetlen is meghatározható[3,4], közvetlen kolorimetrizálásra azonban sokkal alkalmasabb a mélyzöld színű krómi-ion, mely különböző hidratáció folytán ugyan ibolyaszínű is lehet, de egyszerű melegítéskor — dehidratálódva — átalakul a zöldszínű ionmódosulattá. Analitikai szempontból a háromértékű krómi-ionon kívül a hatértékű kromát-, ill. bikromát-anion jöhet számításba. Az ismertetendő módszernek gyakorlati előnye az összes eddig ismeretes eljárással szemben, hogy bármely krómtartalmú oldat esetén alkalmazható, különösebb vegyszerek igénybevétele nélkül — akár savas feltárással kapott krómi — akár nátriumperoxiddal feltárt, vagy egyéb úton nyert kromáttartalmú oldattal dolgozunk. Nevezetesen a kromátok savanyításkor bikromátokká alakulnak át, ez utóbbi pedig egyszerű kénhidrogénes kezeléssel, az alábbi egyenlet szerint redukálódik zöldszínű krómionná :

$$K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4+3H_2S=Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+3S+7H_2O.$$

Az ibolya krómi-iont tartalmazó oldat (pl. krómtimsó krómtartalmának meghatározásánál) egyszerű felforralással alkalmassá válik a kolorimetrizálásra. A mérést a harmadik osztály színes vegyületeket alkotó fémei zavarják, nevezetesen a nikkel és kobalt; a vas és mangán hidroxid alakjában leválasztható. Az elsőosztályú fémek színes sói kénhidrogénes kezeléssel távolítandók el a vizsgálandó oldatból.

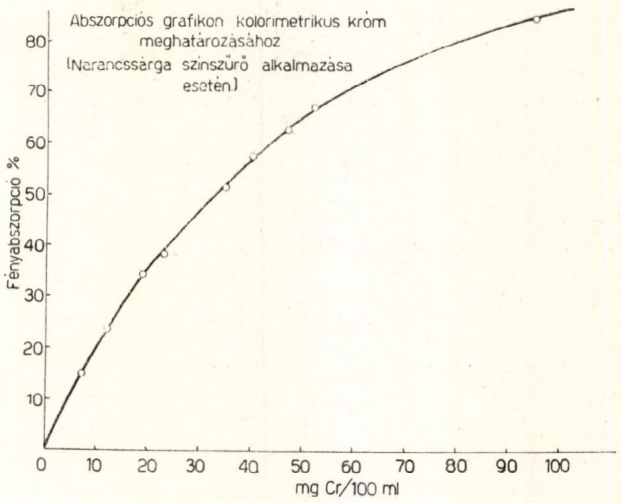
Kísérleti rész

Tanulmányozás céljából 3,7346 g p. a. K_2CrO_4-ot mértem be és 100 ml deszt. vízben oldottam. 15 ml 40%-os kénsavval való savanyítás után ¾ óráig telítettem kénhidrogénnel, majd felforraltam. A kivált kéntől zavaros oldatot, sűrű analitikai szűrőpapíron 1000-es mérőlombikba szűrtem és kihűlés után jelig feltöltöttem. Ennek a törzsoldatnak minden ml-je 0,001 g krómot tartalmaz. A krómtartalom és a fényabszorpció közt az alábbi összefüggést találtam : a törzsoldat

7	ml-jét	100-ra	hígítva	A% = 14,9	(7 mg)
12	»	»	»	23,5	(12 mg)
19	»	»	»	34,0	(19 mg)
23	»	»	»	38,2	(23 mg)
35	»	»	»	51,4	(35 mg)
40	»	»	»	57,6	(40 mg)
47	»	»	»	62,5	(47 mg)
52	»	»	»	67,0	(52 mg)
95	»	»	»	85,2	(96 mg)

A kapott abszorpciós grafikon gyakorlati felhasználhatóságának eldöntése céljából kiindultam egy ismeretlen töménységű káliumkrómiszulfát-oldatból, melyet felforralással, a mélyzöldszínű módosulattá alakítottam át. Aztán a krómtartalmat jodometrikusan meghatároztam, melyet 0,1190 g Cr/100 ml-nek találtam. A titrálás eredményét a kapott grafikonon ellenőriztem, oly módon, hogy a krómtimsó oldatból

15 ml-t	100-ra	higítottam	A% = 31,5	17,85 mg Cr	(titrált)
				17,6 mg	(kolorim.)
25 ml-t	»	»	A% = 47,1	29,75 mg	(titrált)
				30,0 mg	(kolorim.)
32 ml-t	»	»	A% = 55,6	38,08 mg	(titrált)
				38,4 mg	(kolorim.)
43 ml-t	»	»	A% = 66,2	51,17 mg	(titrált)
				51,2 mg	(kolorim.)



Külön vizsgálat tárgyává tettem, hogy a krómisóoldatok melegítésekor előálló mélyzöld színeződés egyértelműen definiált-e? Azt találtam, hogy azonos mennyiségű, de különböző bemérésekből készült krómisó-oldatok melegítés után azonos fényabszorpciót mutatnak.

[1] *W. Koch :* Techn. Mitt. Krupp, Forschungber. H. 2, 1938, 37.

[2] *P. Koenig :* Chem. Zeitung *35*, 1911. 277.

[3] *W. Koch :* Techn. Mitt. Krupp, Forschungber. H. 2, 1938, 27.

[4] *H. Pinsl :* Arch. Eisenhüttenwes. *10.139*, (1936—37).

Bemérés (Kálium-krómiszulfát)	0,100 g	0,100 g	0,100 g	0,150 g	0,150 g	0,150 g	0,200 g	0,200 g	0,200 g
Abszorp.	24,3	24,0	24,1	32,9	33,2	33,0	41,9	42,1	42,1

A mérés Lange—Roth-rendszerű fotométerben történt. A küvették átmérője 35 mm. A méréshez használt narancssárga színszűrő ú. n. elnyelési tényezője 1 mm rétegvastagság mellett, $\lambda = 755$ Å-nél 0,99. Nagyobb pontosságot nem igénylő analíziseknél a krómot, közönséges színretitrálással határozhatjuk meg, ismert krómtartalmú összehasonlító oldat segítségével.

Über eine neue kolorimetrische Bestimmung von Chrom. *G. Géczy.*

Für die kolorimetrische Bestimmung ist die tiefgrüne Chromisalz-Lösung sehr gut geeignet. Die Chromaten, Bichromaten und die hydratisierte violette Chromi-Ionen können wir sehr leicht in diese tiefgrüne Modifikation übertragen. Wenn man Chromaten bzw. Bichromaten in sauerige Lösung mit H_2S reduziert, entsteht eine grüne Chromisalz-Lösung. Violette Chromsalz-Lösungen werden durch einfaches Sieden in diese Modifikation umgetragen.

Budapest, Tudor Akkumulátor- és Szárazelemgyár.

Érkezett: 1951. II. 9.

Kálciumglukonát meghatározása optikai forgatóképességének mérésével

GYENES ISTVÁN

A molibdénsav sok szerves vegyülettel képez, részben optikailag aktív komplexet: pl. oxisavakkal, dikarbonsavakkal, aldonsavakkal (glukónsav, galaktonsav, mannonsav), mannittal, glukózzal és sok más vegyülettel mint glikokoll, fenilglikolsav, antipirin, imidazol, urotropin stb.

A molibdénsav-polioxivegyület komplex képződéséhez szükséges, hogy két szomszédos szénatomon két hidroxilcsoport legyen. Ezért pl. a β-oxivajsavval már nem keletkezik komplex. Az α-oxisavak molibdát hozzáadására abban az irányban mutatnak megnövekedett forgatóképességet, mely irányban az eredeti elfordulás is volt.

Több helyen találunk utalást az irodalomban a kálciumglukonát meghatározására, valamely optikailag aktív komplexe révén. Nemcsak molibdáttal és volframáttal, hanem pl. uranilacetáttal,[1] bizmutnitráttal is képez optikailag aktív komplexet.[2]

A kálciumglukonát-molibdát-komplex fajlagos forgatóképességére vonatkozó irodalmi adatok eltérőek. Így pl. $[\alpha]_D^{22°} = +366°$-tól $+389°$-ig,[3] $[\alpha]_D^{20°} = +272{,}5°$,[4] $[\alpha]_D = +226{,}67°$.[5] Jelen dolgozatban foglalt kísérleti adatok alapján a fajlagos forgatóképesség 5%-os ecetsavban $[\alpha]_D^{20°} = +357{,}4°$. Ugyanakkor 40%-os ecetsavas közegben $[\alpha]_D^{22{,}5°} = +384°$.

Kísérleteim célja az volt, hogy megvizsgáljam a módszer gyakorlati felhasználhatóságát: elsősorban milyen lehetőségek kínálkoznak az eljárás *gyorsítására*, továbbá hogy a hőmérséklet ingadozása, a savkoncentráció, a molibdát kémszer összetétele és a bórsav jelenléte (mint balraforgató-komplex képző!) mikép befolyásolják az eredményeket?

A kálciumglukonát-molibdát-komplex forgatóképességét ecetsavas közegben vizsgáltam, századfok pontossággal leolvasható félárnyék polariméterrel, nátriumlámpa fényénél, 0,5 dm hosszúságú polározó csőben.

A forgatás nagyságát erősen befolyásolja az ecetsav töménysége és a hőfok. Az ammóniummolibdát kémszer összetétele sem lényegtelen. Ha a kálciumglukonát és molibdát oldatához töményebb ecetsavat adunk, a MoO_3 dús csapadék formájában kiválik — mely ugyan erélyes rázásra ismét oldatba megy —, de az így kapott értékek nagyobb eltérést mutatnak. Ezért a méréseket 5%-os ecetsavban végeztem.

Az 1. táblázat és 1. ábra szemlélteti az első tájékoztató kísérleteknél talált fajlagos forgatás változását az ecetsav töménységétől függően. 10 ml térfogatban 3 ml 0,25 molos ammóniummolibdát és 180, illetve 200 mg kálciumglukonát volt.

[1] *H. J. Fisher, E. M. Bailey:* J. Assoc. off. Agr. chem. *15*, 1932, 461; C. A. *26*, 1932, 5384.

[2] *De Carli:* Ann. chim. applicata *21*, 1931, 465.; C. A. *26*, 1932, 1544.

[3] *T. A. Bennet—Clark:* Biochem. Journ. *28*, 1934, 45; Z. f. analyt. Chem. *106*, 1936, 70. A maximális forgatóképesség eléréséig három óráig sötét helyen állni hagyja.

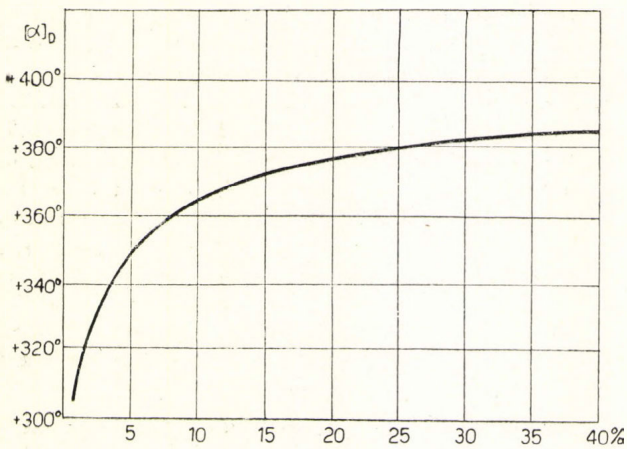
[4] *G. Buogo, L. Radogna:* Boll. chim. farm. *88*, 1947, 20; C. A. *41*, 1947, 3923.

[5] *L. Villanua Fungairino:* C. A. *43*, 1949, 3317; *I. Vintilescu, C. N. Ionescu, N. Stanciu:* J. pharm. chim. *28*, 1938, 283; Pharm. Abstr. VI. 9. 1940; C. A. *33*. 1939, 9194.

1. táblázat

Kálciumglukonát-molibdát-komplex fajlagos forgatása különböző töménységű ecetsavban. l = 0,5 dm

Ecetsav %	c	C°	α	$[\alpha]_D$
1	1,80	22 C°	+ 2,74°	+ 304,5°
3	»	»	+ 3,05°	+ 338,8°
5	»	»	+ 3,16°	+ 351,2°
8	»	»	+ 3,25°	+ 361,8°
10	»	21,7°	+ 3,30°	+ 366,7°
14	2,00	23°	+ 3,685°	+ 368,5°
20	»	22°	+ 3,77°	+ 377°
25	»	22,5°	+ 3,80°	+ 380°
30	»	»	+ 3,82°	+ 382°
35	»	»	+ 3,84°	+ 384°
40	»	»	+ 3,84°	+ 384°



1. ábra
Kálciumglukonát-molibdát-komplex fajlagos forgatása különböző töménységű ecetsavban.

Ammóniummolibdát kémszer : 80 ml desztillált vizet 200 ml-es Erlenmeyer lombikban felforralunk és hozzáteszünk 30,90 g durván porított, analitikai tisztaságú ammóniummolibdátot, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$. Oldás után forrón, keményített szűrőpapíron átszűrjük és lehűlés után 100 ml-es n-lombikba öntve, 1 ml 10%-os ammónia hozzáadása után jelig kiegészítjük.* A kémszer így 0,25 mólos, 25 súlyszázalékos. Ennél töményebb vagy hígabb kémszer használatánál, a fajlagos forgatóképesség is kisebb lesz (2. táblázat és 2. ábra).

Ecetsav kémszer : »1 : 1 ecetsav«, vagyis 50 ml legalább 99,5%-os vegytiszta jégecethez 50 ml desztillált vizet téve, kb. 51,5 súlyszázalékos ecetsavat kapunk.

A kémszerek hozzáadásának sorrendje : 50—200 mg kálciumglukonát H_2O-t tartalmazó 6 ml oldathoz *előbb* 3 ml ammóniummolibdát kémszert pipettázunk, összerázzuk és *utána* 1 ml ecetsav kémszert adunk az oldathoz. Ha az ecetsavat a molibdát kémszer előtt tesszük az oldathoz, a

* Ha ammoniummolibdátból 33,3 g-ot feloldunk 100 ml vízben, kb. 108 ml 25 súlyszázalékos oldatot kapunk.

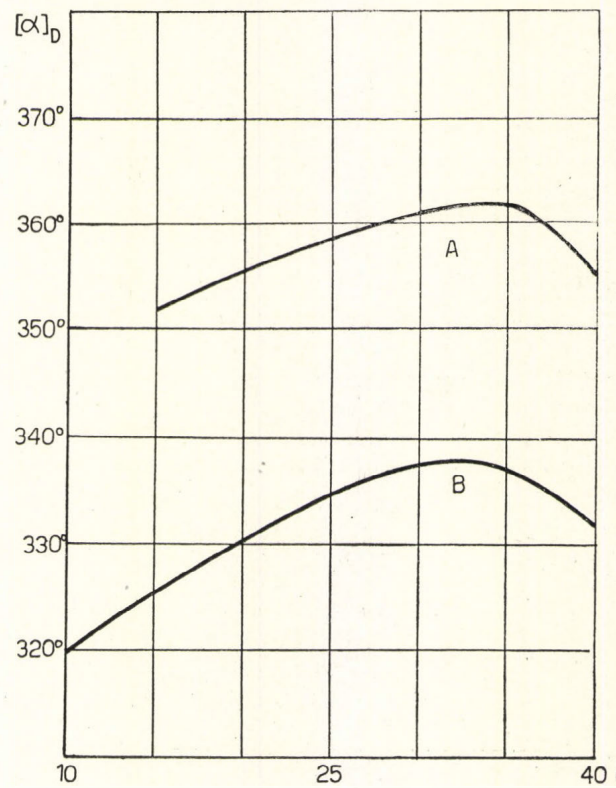
2. táblázat

Kálciumglukonát-molibdát komplex fajlagos forgatása az ammóniummolibdát töménységétől függően

Ammóniummolibdát kémszer összetétele	c	C°	α	$[\alpha]_D$
5%-os ecetsavban**				
15 g + 100 ml víz	1,50	16,5°	+ 2,64°	+ 352,0°
20 g + »	»	»	+ 2,66°	+ 354,6°
25 g + »	»	»	+ 2,68°	+ 357,3°
30 g + »	»	»	+ 2,70°	+ 360,2°
35 g + »	»	»	+ 2,72°	+ 362,0°
40 g + »	»	»	+ 2,67°	+ 355,9°
3%-os ecetsavban***				
10 g + 100 ml víz	1,00	18°	+ 1,60°	+ 320°
15 g + »	»	»	+ 1,63°	+ 326°
20 g + »	»	»	+ 1,65°	+ 330°
25 g + »	»	»	+ 1,665°	+ 333°
30 g + »	»	»	+ 1,68°	+ 336°
35 g + »	»	»	+ 1,68°	+ 336°
40 g + »	»	»	+ 1,665°	+ 333°

** Tíz ml térfogatban 3 ml molibdát kémszer és 1 ml 51,5 súlyszázalékos ecetsav volt.

*** Tizenöt ml térfogatban 4,5 ml molibdát kémszer és 0,5 ml jégecet volt.



2. ábra
Kálciumglukonát-molibdát-komplex fajlagos forgatása az ammónium-molibdát töménységétől függően
A = 5%-os ecetsavban
B = 3%-os ecetsavban

felszabaduló glukónsavból δ- és γ-laktonok keletkeznek. A laktonképződés lassú folyamat, mely a forgatóképesség mérésével nyomon követhető. A

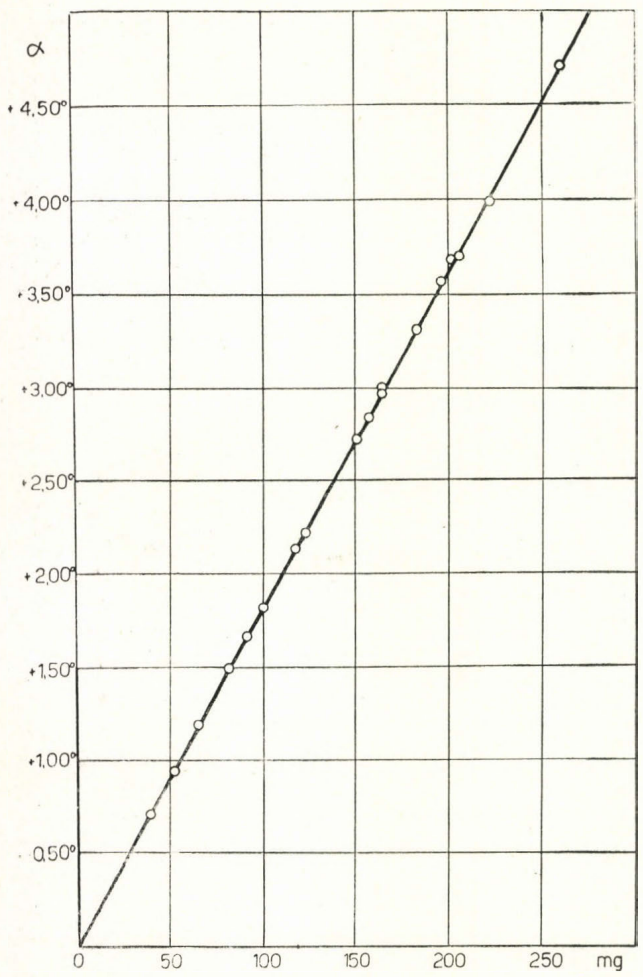
laktonok nem reagálnak molibdáttal, ezért a komplexképződés elmarad és a glukónsav-molibdát-komplex forgatóképessége csökken (3. táblázat).

3. táblázat

Kálciumglukonát-molibdát komplex fajlagos forgatásának változása, az ecetsavas reagáltatás időtartamától függően c = 1,80

Várakozási idő az ecetsav hozzáadása után	α	$[\alpha]_D$
1—2 perc	+ 3,24°	+ 360°
20 perc	+ 3,21°	+ 357°
40 perc	+ 3,18°	+ 353°
1 óra	+ 3,16°	+ 351°
2 óra	+ 3,125°	+ 347°
3 óra	+ 3,02°	+ 336°
4 óra	+ 2,995°	+ 333°
5 óra	+ 2,95°	+ 327°

A hőmérséklet befolyása a forgatóképességre : minél magasabb a hőmérséklet, annál kisebb értéket mérünk. A kálciumglukonát mennyisége és a forgatóképesség közti összefüggést 16,5 C°-on állapítottam meg. A kísérleti adatokból látható (4. táblázat és 3. ábra), hogy az elfordulás értéke



3. ábra
Kálciumglukonát-molibdát-komplex kalibrációs görbéje 16,5 C°-on.

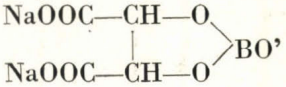
lineáris 50 és 220 mg kálciumglukonát között. A kalibrációs görbéből egy *szorzószám* adódik : 1,00° (leolvasott α) = 55,03 mg kálciumglukonát H_2O. Fajlagos forgatás : $[\alpha]_D^{16,5°} = +363,6°$.

A módszer gyorsításának érdekében 15 és 30 C° közötti hőmérsékletre egyszer s mindenkorra megállapítottam a talált kálciumglukonát mennyiségének százalékos átlageltérését a bemért kálciumglukonáthoz viszonyítva. Az alkalmazott szorzószám 55,03 volt. Egy Celsius-fok hőemelkedés —0,5%-kal csökkenti a talált értéket a beméréshez viszonyítva. A kísérletsorozat alapján összeállított 5. táblázat tartalmazza a hőmérsékletet tekintetbe vevő *korrigált szorzó faktorokat*, különböző C°-on.

Kálciumglukonát ellenőrző vizsgálata : a mintát finomra porítva homogenizáljuk és tized-mg pontossággal kb. 3 g-ot bemérünk egy 200 ml-es Erlenmeyer lombikba. Hozzáteszünk 80 ml forró desztillált vizet és forró vízfürdőn üvegbottal addig kavarjuk, míg az anyag feloldódott. Oldás után haladéktalanul lehűtjük, keményített szűrőpapiron átszűrjük egy 100 ml-es n-lombikba. A szűrőpapírt jól utánamossuk és a n-lombikot jelig kiegészítjük. A törzsoldatból pontosan bemérünk 4—6 ml-es részleteket 25 ml-es Erlenmeyer lombikba és kiegészítjük desztillált vízzel 6,0 ml-re. Hozzáadunk 3,0 ml molibdát kémszert, összerázzuk és utána 1,0 ml ecetsav kémszert. Féldeciméteres polározó csőbe öntjük, megmérjük az oldat hőfokát és leolvassuk a forgatást (öt leolvasás). Ezt követően ismét megmérjük az oldat hőmérsékletét és a két érték középarányosát vesszük.

Számítás : az 5. táblázatból leolvassuk a mért hőmérséklethez tartozó szorzófaktort, ezzel beszorozzuk a leolvasott forgatást (α) és így megkapjuk 10 ml-ben foglalt kálciumglukonát H_2O-t milligrammokban. Egy minta vizsgálata kb. 35—40 percet vesz igénybe. Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±0,3%.

A kereskedelmi injekciós készítmények, túltelített, 10%-os oldatok és állandósításukra 0,05% bórsavat tesznek az oldathoz. A bórsav könnyen képez komplexvegyületet ionizálódó polioxivegyülettel (pl. kálciumglukonát) és általában ezek *erősen balraforgatnak*, pl.[6]



Laboratóriumi kísérletek bizonyítják, hogy a bórsav csökkenti a kálciumglukonát-molibdátkomplex forgatóképességét. Szterilezés, harmincperces melegítés forróvízfürdőn, forralás és a várakozási idő (4—48 óra) által előidézett negatív eltérések értékei azok, melyek leginkább megközelítik az injekciós készítményeknél tapasztalt eltéréseket (6. táblázat).

A 7. táblázat tartalmazza néhány kálciumglukonát injekció vizsgálati eredményeit, feltüntetve az elkészítéstől a meghatározásig eltelt időt.

[6] *Yojiro Tsuzuki* és munkatársai : C. 1941, I. 3198 ; C. A. *35*, 1941, 3186 ; C. A. *42*, 1948, 120 ; C. 1940, I. 2929. *T. M. Lowry :* J. chem. Soc. London, 1929. évf., 2853 ; C. 1930, I. 963.

A táblázat szerint, a — 1,78% átlageltérés jól egyezik a laboratóriumi kísérleteknek talált átlageltéréssel (— 1,7%) és az elméletileg feltételezett értékcsökkenéssel (—1,8%).[7]

Injekciós készítmények ellenőrző vizsgálata : 10% kálciumglukonátot és 0,05% bórsavat tartalmazó oldatból 2,0 ml-t 25 ml-es Erlenmeyer lombikba pipettázunk és kiegészítjük 6,0 ml-re. A továbbiakban a már ismertetett módon járunk el. A talált mg kálciumglukonátot (0,05% bórsavat tartalmazó injekciók esetében) 1,018 javítószámmal szorozzuk. Így korrigáljuk a bórsav által előidézett — 1,8%-os eltérést.

4. táblázat

Kálciumglukonát-molibdát-komplex forgatóképessége 16,5 C°-on

Bemért mg	Leolvasott forgatás	Talált (55,03 faktorral szorozva) mg	Eltérés %	$[\alpha]_D$
52,0	+ 0,94°	51,7	— 0,5	+ 361,5°
65,0	1,185°	65,2	+ 0,3	364,7°
81,0	1,48°	81,5	+ 0,6	365,5°
91,0	1,66°	91,3	+ 0,4	364,9°
100,0	1,82°	100,2	+ 0,2	364,0°
117,0	2,13°	117,2	+ 0,2	364,0°
122,0	2,22°	122,2	+ 0,1	364,0°
150,0	2,71°	149,1	— 0,6	361,3°
156,0	2,83°	155,7	— 0,2	362,8°
163,5	2,96°	162,9	— 0,4	362,3°
182,0	3,30°	181,6	— 0,2	362,6°
195,0	3,55°	195,4	+ 0,2	364,1°
204,3	3,69°	203,1	— 0,6	361,3°
221,0	3,98°	219,1	— 0,9	360,2°
260,0	4,71°	259,2	— 0,3	362,3°

5. táblázat

Korrekciós táblázat, a kálciumglukonát meghatározásához

C°	Eltérés, 55,03 faktorral szorozva %	Korrigált szorzó f.
15	+ 0,8%	54,62
16	+ 0,3	54,88
17	— 0,2	55,14
18	— 0,7	55,43
19	— 1,2	55,69
20	— 1,7	55,98
21	— 2,2	56,27
22	— 2,7	56,56
23	— 3,2	56,84
24	— 3,7	57,15
25	— 4,2	57,44
26	— 4,7	57,75
27	— 5,2	58,05
28	— 5,7	58,35
29	— 6,2	58,66
30	— 6,7	58,98

[7] *H. T. Macpherson, J. Stewart :* Biochem. Journ. *32*, 1938, 76. szerint a kálcium »boroglukonát« jól definiálható vegyület, mely egy molekula kálciumglukonátból és két molekula bórsavból keletkezik, víz kilépésével. Félszázalék bórsav a kálciumglukonát 1,8%-át alakítja át balraforgató komplexszé.

6. táblázat

Kálciumglukonát és bórsav %	Eltérés a beméréshez viszonyítva %
3% kálciumglukonát + 0,015% bórsav	Oldás után négy óra mulva mérve — 1,3
3% « « + 0,015% «	« « hat « « « — 1,6
3% « « + 0,015% «	« « 48 « « « — 1,6
3% « « + 0,015% «	Azbeszthálón két percig forralva — 1,9
3% « « + 0,015% «	30 percig forró vízfürdőn tartva — 1,6
5% « « + 0,025% «	Oldás után négy óra mulva merve — 1,9
10% « « + 0,05% «	Azbeszthálón két percig forralva — 2,2
10% « « + 0,05% «	30 percig forró vízfürdőn tartva — 1,5
10% « « + 0,05% «	Ampullában egy óráig szterilezve — 1,6
10% « « + 0,05% «	« két « « — 1,6
10% « « + 0,05% «	« három « « — 1,6
10% « « + 0,05% «	« négy « « — 1,5
15% « « + 0,075% «	Azbeszthálón két percig forralva — 2,0

7. táblázat

Kálciumglukonát injekció összehasonlító vizsgálata

Vizsgálat a szterilezés után	Calciummeghatározás alapján mg/ml	α	C°	Polarimetrálva mg/ml	Eltérés a Ca-meghatározáshoz viszonyítva %	1,018 javítószámmal szorozva mg/ml	Eltérés a Ca-meghatározáshoz viszonyítva %
4 nap mulva	97,8	+ 3,43°	20,3°	96,1	— 1,7	97,7	— 0,1
7 » »	97,4	3,42°	20,6°	96,0	— 1,5	97,6	+ 0,2
8 » »	98,0	3,44°	20,6°	96,6	— 1,5	98,2	+ 0,2
8 » »	97,6	3,42°	20,6°	96,0	— 1,6	97,6	0
10 » »	101,4	3,58°	19,3°	99,9	— 1,6	101,6	+ 0,2
3 hét mulva	97,9	3,41°	21,3°	96,1	— 1,8	97,7	— 0,2
3 » »	98,0	3,44°	20,6°	96,6	— 1,5	98,2	+ 0,2
3 » »	97,6	3,42°	20,6°	96,0	— 1,7	97,6	0
3 » »	99,0	3,55°	15,8°	97,3	— 1,7	99,0	0
6 » »	97,4	3,41°	20,6°	95,7	— 1,7	97,3	— 0,1
2 hónap »	98,0	3,43°	20,8°	96,4	— 1,6	98,0	0
4 » »	97,7	3,42°	20,8°	96,1	— 1,6	97,7	0
4 » »	97,3	3,41°	20,6°	95,7	— 1,6	97,3	0
4½ » »	98,1	3,50°	16,0°	96,1	— 2,1	97,7	— 0,4
5 » »	97,7	3,44°	19,2°	96,1	— 1,6	97,7	0
6 » »	98,7	3,47°	19,3°	96,8	— 1,9	98,4	— 0,2
					ké.= — 1,78%		

Összefoglalás

1. Kálciumglukonát-molibdát-komplex fajlagos forgatása 5%-os ecetsavban $[\alpha]_D^{20°} = +357{,}4°$, $[\alpha]_D^{16.5°} = +363{,}6°$, 40%-os ecetsavban $[\alpha]_D^{22°} = +384°$.

2. A forgatóképesség mérésénél alkalmazott oldatok : 50—220 mg kálciumglukonát H_2O 6,0 ml desztillált vízben, ehhez pipettázunk 3,0 ml 0,25-molos ammóniummolibdát-oldatot, majd 1,0 ml 51,5 súlyszázalékos ecetsavat. A polározó cső hossza 0,5 dm.

3. Adott hőmérsékletre korrigált szorzófaktorok lehetővé teszik a meghatározást 15—30 C° között. A vizsgálat időtartama, injekciós készítményeknél 20—25 perc (két párhuzamos). Egyes meghatározás valószínű hibahatára ± 0,3%.

4. Tíz százalék kálciumglukonátot és 0,05% bórsavat tartalmazó oldatoknál egy tapasztalati javítószámot kell alkalmazni, a keletkező balraforgató bórsav-glukonsav-komplex miatt.

Die polarimetrische Bestimmung von d-glukonsaurem Calcium als Molybdänsäure-Komplex. *I. Gyenes.*

Die spezifische Drehung des glukonsauren Calcium-Molybdän-Komplexes in 5%-iger Essigsäure ist $[\alpha]_D^{20°} = +357{,}4°$. Liegt der Gehalt an glukonsaurem Calcium zwischen 50 und 220 mg in 6 ml Wasser, so versetzt man die Lösung mit 3 ml 0,25 molar Ammoniummolybdat-Lösung und 1 ml 51,5 Gewichtsprozente enthaltender Essigsäure. Rohrlänge: 0,5 dm. Die Beziehung zwischen dem Gehalt an glukonsaurem Calcium und Drehungsvermögen ist linear.

Die auf gegebener Temperatur korrigierten Multiplizierfaktoren ermöglichen zwei Parallelbestimmungen zwischen 15 und 30° C, innerhalb 20 Minuten, mit wahrscheinlicher Fehlergrenze von $\pm 0{,}3\%$.

Bei einer 10% glukonsaures Calcium und 0,05% Borsäure enthaltende Lösung muss wegen der entstehenden Linksdrehung des Glukonsäure-Borsäure Komplexes eine empirische Korrektur angewandt werden.

Budapest, »Richter« Gyógyszer és Vegyészeti Gyár, Analitikai laboratórium.

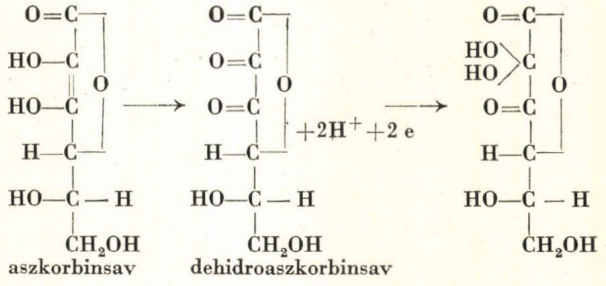
Érkezett: 1951. III. 10.

Adatok az aszkorbinsav polarografikus meghatározásához

SÁNDI EMIL

Az aszkorbinsav meghatározása általában a Tillmans-féle, 2,6-diklórfenol-indofenolos titrálás számtalan változatának valamelyikével történik. A módosítások napról-napra emelkedő száma arra mutat, hogy az aszkorbinsav meghatározására diklórfenol-indofenollal mindezideig nem sikerült megbízható módszert kidolgozni.[1-5] Színes, vagy zavaros oldatokban különösen nehézkes ez a meghatározás. A diklórfenol-indofenolos módszerek közös sajátsága szubjektív voltuk: a kapott értékek megbizhatósága nagy mértékben függ a meghatározást végző egyén képességeitől. Igen jó színérzék és gyors munka (a titrálást másodpercek alatt kell elvégezni) az előfeltételei annak, hogy reprodukálható eredményekhez jussunk. További hátrány, hogy egy egész sor, a vizsgálati anyagokban előforduló vegyület ugyanúgy elszínteleníti az indikátort, mint az aszkorbinsav.

Az aszkorbinsav redukálóképessége lehetőséget nyujt a polarografikus meghatározásra. A polarográf csepegő anódján oxidálódó aszkorbinsav anódikus áramhullámot ad, melynek magassága arányos a koncentrációval (félhullámfeszültség +0,1 volt, $p_H = 6$-nál, telített kalomel elektródra vonatkoztatva).[6-16] *Kodiček* és *Wenig*[8] állapítot ták meg először, hogy ez az anódon lejátszódó folyamat nem reverzibilis. Az oxidációs termék elektrolitikusan nem redukálható, tehát katódikus hullám nem figyelhető meg. Az oxidációnál keletkező dehidroaszkorbinsav gyorsan hidratálódik és a keletkező sav polarografikusan nem redukálható. Az anódikus folyamat tehát a következő:



aszkorbinsav dehidroaszkorbinsav

A polarografikus meghatározásnál az oldat lehet színes, vagy zavaros is. Előkészítéssel és kiértékeléssel együtt, folyamatos vizsgálatoknál egy óra alatt 10—15 meghatározás végezhető el élelmi-

[1] *S. W. Souci:* Zschr. Lebensmitt. Untersuch. u. Forsch. *88*, 1948, 190.

[2] *W. Diemair* és *E. Lötzbeyer:* ibid. *89*, 1949, 125.

[3] *G. H. Satterfield:* Biological Symposia, XII. köt. 1947, 387.

[4] *V. A. Gyevjatnyin:* Vitamini, Moszkva 1948. 146—196. old.

[5] *V. A. Lavrov* és *A. V. Stenberg:* Metodicseszkoje rukavodsztvo po opregyeljenyiju vitaminov, Moszkva 1948.

[6] *Vastagh G.* és *Iván É.*; Magy. Kém. L. *2*, 1947, 442

[7] *Vasiagh G.* és *V. Varga E.*; Magy. Kém. Folyóirat *56*, 1950, 234.

[8] *Kodiček* és *Wenig:* Nature, *142*, 1938, 35.

[9] *K. Schwarz:* Zschr. f. Anal. Chem. *115*, 1938, 161.

[10] *Cozzi:* Ann. chim. appl. *29*, 1939, 434.

[11] *W. S. Gillam:* Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. *17*, 1945, 217.

[12] *H. Hasselbach:* Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde *39*, *(84)* 1947, 27.

[13] *D. M. Coulson, W. R. Crowell* és *S. L. Friess:* Anal. Chem. *22*, 1950, 525.

[14] *F. Šantavý* és *B. Bitter:* Coll. czech. chem. comm. *15*, 1950, 112.

[15] *M. Kalousek:* ibid. *13*, 1948, 105.

[16] *B. Willberg:* Zschr. Unters. Lebensmitt. *76*, 1938, 128

szerekben, gyógyszerkészítményekben pedig jóval több. Ellentétben a diklórfenol-indofenolos eljárással, az eredmények függetlenek a vizsgálatot végző egyén színérzékétől és nagy mértékben függetlenek a vizsgálat végrehajtásának időtartamától. Ehhez járulnak még a polarografikus vizsgálatok általános előnyei: az érzékenység változtatásával a mérési határok igen tág határok között változtathatók, a vizsgálatok eredményéről bármikor ellenőrizhető felvétel készül és a felvételek, ugyanazon oldatból tetszés szerinti számban megismételhetők.

Kísérleti rész

Vizsgálatok tiszta aszkorbinsav oldatokban.

Az aszkorbinsav-törzsoldat készítéséhez az irodalomban is ajánlott 0,25%-os oxálsavoldatot találtam legalkalmasabbnak[11,16] Az oxálsav, ellentétben az igen sok szerző által ajánlott metafoszforsavval, nem bomlik, oldatban hosszú ideig eltartható és az aszkorbinsavat jól megvédi az atmoszférikus oxigén hatása ellen. Az oxálsavas aszkorbinsav-oldat vizsgálataim szerint szobahőmérsékleten, világosságban, sőt napfényen kilenc nap alatt csak 70%-os bomlást mutatott, jégszekrényben 24 óra alatt a bomlás elhanyagolható mértékű. Az oldatok készítéséhez, higításhoz a továbbiakban is mindenütt üvegből desztillált, fémmentes vizet használtam.

A vizsgálati oldat p_H-jának beállítását *Sörensen* és *Clark* féle káliumbiftalát-nátriumhidroxid-oldattal végeztem.[17] Sorozatos vizsgálataim szerint a p_H 4—6 között szabadon változtatható, anélkül, hogy a meghatározás eredménye változna. Ezen értékeken belül kisebb p_H-n az anódikus hullám a nagyobb feszültségek felé tolódik el, ami az általam használt Leybold-féle polarográfon előnyös, mert így a hullám a »nulla-ponttól«* távolabb kezdődik és jobban értékelhető.

A polarografálást *Maassen*-féle edénykében[18] végeztem, telített kalomel-elektród ellenében. A *Maassen*-féle, diafragmával ellátott polarografáló edény sokkal kényelmesebb és gyorsabb munkát tesz lehetővé, mint az irodalom által ajánlott KCl-agar-agar-hid.

Kristályos aszkorbinsavat 0,25%-os oxálsavoldatban oldva, különböző töménységű oldatokat készítettem. 5 ml aszkorbinsav-oldathoz 5 ml pufferoldatot ($p_H = 5$) adtam és 2,0 volt összfeszültséggel, csepegő anóddal polarografáltam. Az 1. ábrán látható felvételek $^1/_{10}$ érzékenységgel készültek.*

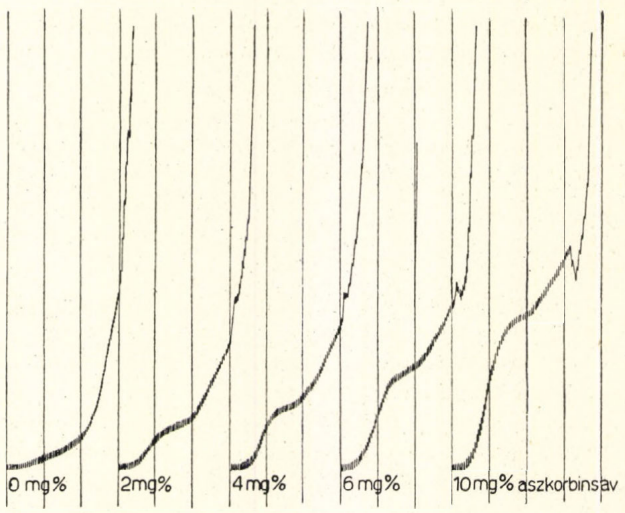
Az anódikus hullám magasságának mérése grafikusan történik a 2. ábrán látható módon.

[17] *F. W. Küster:* Logaritmische Rechentafeln, 51—55. kiad. 160. old.

* A megadott feszültségek mind telített kalomel-elektródra vannak vonatkoztatva.

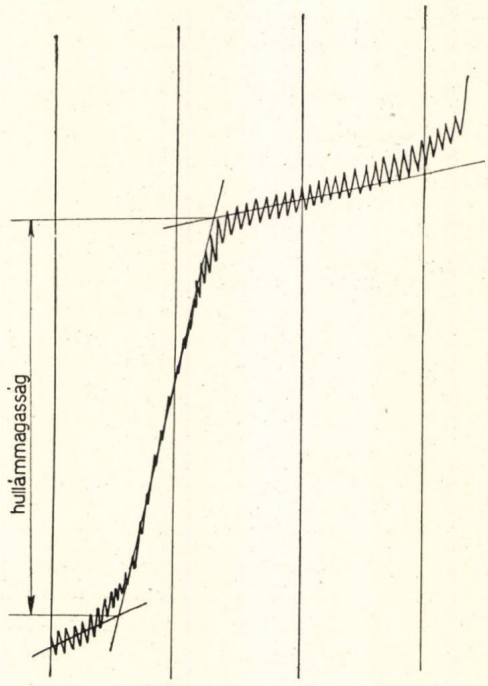
[18] *J. Heyrovský:* Polarographie, Springer 1941. 224. old.

* A tükrös galvanométer érzékenysége 6×10^{-9} amp. távolsága a fényérzékeny papírtól kb. 80 cm.



1. ábra

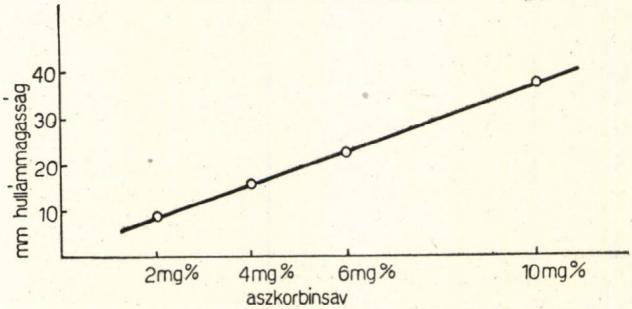
5 ml 0,25%-os oxálsav oldatban oldott aszkorbinsav+5 ml p_H=5-ös káliumbiftalát puffer polarogrammjai $^1/_{10}$ érzékenységgel felvéve.



2. ábra

Az aszkorbinsav anódikus hullámának kiértékelési módja.

Az 1. ábrán látható felvételeket kiértékelve, a 3. ábrán látható kalibrációs egyenest kapjuk.



3. ábra

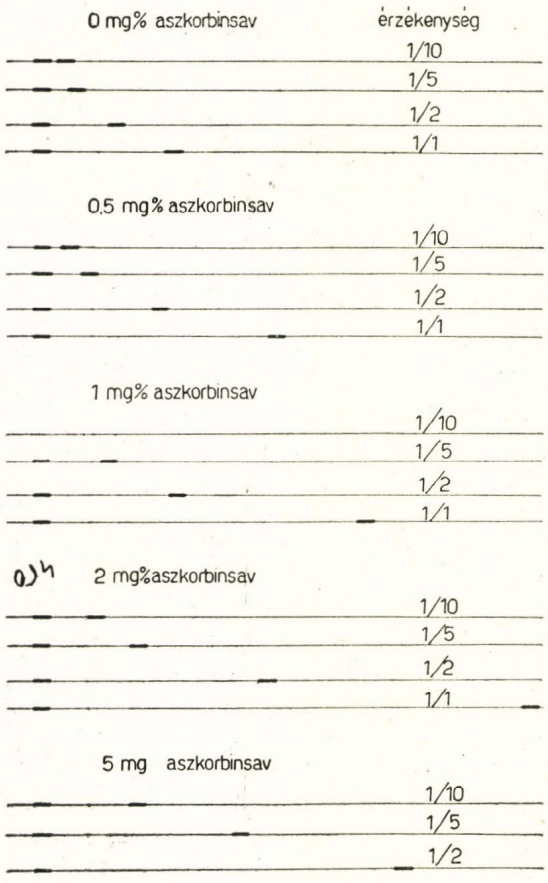
Az 1. ábra felvételei alapján készült kalibrációs egyenes

Tiszta aszkorbinsavoldatok vizsgálatánál, közepes koncentrációknál a módszer hibája $\pm 2\%$.

Az irodalomban zselatinoldatot ajánlanak a zavaró maximumképződés kiküszöbölésére. Vizsgálataim szerint az aszkorbinsav anódikus hulláma zselatin nélkül is torzulásmentesen jelenik meg, az aszkorbinsav hulláma után jelentkező maximum pedig, amint ez az 1. ábrán látható, nem zavarja a kiértékelést.

A meghatározást az atmoszférikus oxigén nem zavarja.

Különböző koncentrációjú aszkorbinsavoldatok anódikus hullámait elemezve, azt a megfigyelést tettem, hogy a hullám két, jellemző pontjának távolsága egymástól mindig arányos az aszkorbinsav koncentrációjával. A kísérletsorozat eredményei arra mutatnak, hogy $p_H = 5$-ös puffert használva, az egyik pontnak előnyösen a »0,001« volt választható. A másik pont szabadon választható 0,100—0,120 volt között, de egy kísérletsorozaton belül $\pm$ 0,001 voltra pontosan betartandó. Elegendő tehát a teljes görbe helyett ennek a két pontnak a felvétele. A felvétel módja a következő :



4. ábra

Az aszkorbinsav anódikus hulláma két-két jellemző pontjának felvétele különböző érzékenységekkel.

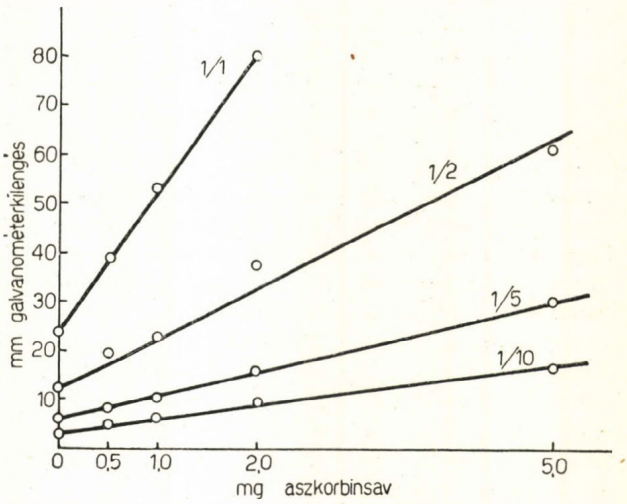
A megfelelően pufferolt vizsgálati oldatot betöltjük az elektrolizáló edénykébe, az áramot bekapcsoljuk, a galvanométert megvilágítjuk, az abszcisszamegvilágítást kikapcsoljuk. Az ellenállásdobot kézzel forgatva beállítjuk 0,001 volt feszültségre, várunk néhány másodpercig, majd öt másodpercig exponálunk. Az öt másodperces megvilágítási idő kb. egy másodperces csepegési időre vonatkozik, ha hosszabb csepegési idővel dolgozunk, megfelelő mértékben emelnünk kell a megvilágítás idejét. Ezután az ellenállásdobot kézzel forgatva beállítjuk a második pontnak megfelelő feszültséget, pl. 0,100 voltot. Újra várunk néhány másodpercig és ugyanúgy exponálunk, mint előbb. A kazettát néhány mm-el elforgatvak, készen állunk egy újabb felvételre.

Ezzel a módszerrel teljes mértékben kihasználhatjuk a készülék érzékenységét, a kiértékelést nem zavarja, ha a hullám nagyon lapos. A 4. ábra egy ilyen felvételsorozatot mutat.

Amint a felvételekből láthatjuk, aszkorbinsav nélkül is észlelhető galvanométerkilengés. Ez a módszer vakpróbája, amit a maradékáram okoz. A 4. ábra felvételeinek megfelelő kalibrációs egyenesek az 5. ábrán láthatók.

Ezzel a módszerrel egy fényérzékeny papírra 50—60 felvétel is készíthető. Az eljárás pontossága, mivel a polarográf teljes érzékenysége kihasználható, felülmulja a teljes görbe felvételével történő meghatározások pontosságát.

Ezt a leegyszerűsített módszert csak tiszta aszkorbinsavoldatokra alkalmaztam. Változó összetételű, különböző zavaró anyagokat tartalmazó



5. ábra

A 4. ábra felvételeinek alapján készült kalibrációs egyenesek

mintákat ilyen módon vizsgálni nem lehet. Azonos összetételű, állandó kísérő anyagokat tartalmazó anyag folyamatos vizsgálatára azonban a módszer használhatónak kínálkozik. Elsősorban gyógyszerkészítmények aszkorbinsav tartalmának meghatározására alkalmazható.

Különböző anyagok hatása az aszkorbinsav anódikus hullámára.

Megvizsgáltam néhány anyag hatását az aszkorbinsav anódikus hullámának kialakulására. Az alább felsorolt anyagok a jelzett koncentrációkban nem zavarják az aszkorbinsav meghatározását.

5%-os arabinóz,
5%-os dextróz,
5%-os galaktóz,
5%-os levulóz,
5%-os maltóz,
5%-os mannit,
5%-os raffinóz,
5%-os szacharóz,
5%-os szorbit,
5%-os laktóz,
5%-os xilóz,
2,5%-os burgonyakeményítő (felfőzéssel oldott),
2,5%-os »oldható« keményítő (Merck),
0,5%-os karbamid,
0,5%-os glikokoll,
0,5%-os kreatin,
0,5%-os pepton (Witte),
0,5%-os alanin,
0,5%-os metionin,
telített tirozinoldat,
telített cisztinoldat,
0,5%-os tojásalbumin,
0,5%-os citromsav,
0,5%-os malonsav,
0,5%-os borostyánkősav,
0,5%-os almasav,
0,01%-os betainhidroklorid,
0,02%-os gallussav,
0,5%-os nátriumklorid.

Zavarja azonban a meghatározást a 0,01%-os csersavoldat.

Az irodalomban említett, az aszkorbinsav meghatározását zavaró anyagok (redukton, reduktinsav, stb.) közül részletesebben foglalkoztam a melanoidinek hatásával. A melanoidinek, szénhidrátok és nitrogéntartalmú anyagok együttes hevítésénél, tehát az élelmiszerek főzésénél, sütésénél is keletkezhetnek. A diklórfenol-indofenolt redukálják és így zavarják az aszkorbinsav meghatározását. Polarografikus vizsgálat céljára készítettem egy melanoidint, irányvonalaiban követve *Euler* előírását.[19] A nyert melanoidin a diklórfenol-indofenolt erősen redukálja, de az aszkorbinsavval azonos körülmények között polarografálva *nem ad anódikus hullámot, viszont a hozzáadott aszkorbinsav hullámát elnyomja.* Már 0,6% melanoidin lehetetlenné teszi az aszkorbinsav polarografikus meghatározását.

Meghatározások élelmiszerekben.

Az aszkorbinsav meghatározásához a folyékony anyagokhoz 0,25%-nyi szilárd, porított oxálsavat adtam, szilárd anyagokat pedig négyszeres mennyiségű 0,25%-os oxálsavoldattal egyenlősítettem. Az egyenlősítést »Turmix«-készülékkel (Turmix A. G. Svájc) vagy porcellánmozsárban vegytiszta kvarchomokkal végeztem. Egyenlősítés után az anyagot ülepedni hagytam és a vizsgálathoz a felső, vagy alsó, pipettázható részből vettem mintát. A mintát azonos mennyiségű pufferoldattal keverve a fent leírt módon polarografáltam. Az első táblázatban néhány élelmiszer vizsgálatának eredményeit közlöm.

1. táblázat

	mg% aszkorbinsav		mg% aszkorbinsav
1. Burgonya	38,8	7. Földieper	45,8
	36,2		41,0
	36,5	8. Cseresznye	22,0
2. Burgonya	37,0		17,0
	35,6	9. Zöldborsó	20,7
3. Főtt burgonya	26,0		18,2
	23,6	10. Zöldborsóhéj	21,3
4. Kalarábé	50,0		23,7
	46,0	11. Főtt zöldborsó	20,0
5. Kalarábé	85,0		19,0
	78,0	12. Főtt zöldborsóhéj	10,0
6. Főtt kalarábé	60,0		6,0
	65,0	13. Tej	0,0
	64,0		

Különféle aszkorbinsavmennyiségek meghatározását a tej nem zavarja.

[19] *Euler:* Chimia, *3*, 1949, 209.

A táblázatban feltüntetett párhuzamos értékek más-más higítású oldattal felvett polarogrammok kiértékeléséből származnak. Amint látható, a párhuzamos vizsgálatok gyakorlatilag megfelelően egyező eredményeket szolgáltatnak. A kiértékelés naponta új, frissen felvett kalibrációs egyenesek segítségével történt. Sokkal egyszerűbb mindig új kalibrációs egyenest készíteni (2—3 érték felvételével), mint a felvétel körülményeit (hőmérséklet, csepegési idő, stb.) pontosan azonosra beállítani.

Egyes anyagokban (vizelet, zsíros ételek) a polarografikus aszkorbinsavmeghatározás egyelőre nem sikerült.

Összefoglalás*

Az aszkorbinsav polarografikus meghatározása az irodalomban megadott eljárásokhoz képest nagymértékben egyszerűsíthető. A meghatározást az atmoszférikus oxigén, a megadott feltételek mellett nem zavarja. A görbe maximumainak elnyomására zselatinra szükség nincsen, mert az aszkorbinsav anódikus hulláma zselatin nélkül is torzulásmentesen jelenik meg.

Tiszta oldatokban, valamint állandó összetételű anyagokban (gyógyszerkészítményekben és valószínűleg bizonyos élelmiszertermékekben is) sorozatos vizsgálatoknál jelentősen egyszerűsíthető a meghatározás, ha nem az egész hullámot, hanem annak csak két jellemző pontját regisztráljuk. Ezzel lehetővé válik a polarográf maximális érzékenységének kihasználása is. Egyéb polarografikus vizsgálatokra is célszerű lenne ennek a módszernek a kikísérletezése.

Az aszkorbinsavmeghatározás leírt módszerével élelmiszerekben ± 4—5%-os pontossággal lehet dolgozni, az érzékenység alsó határa kb. 2 mg% aszkorbinsav.

A cikk tartalmazza néhány kísérőanyag hatását az aszkorbinsav anódikus hullámának kialakulására.

Contributions to the polarographic determination of ascorbic acid. *E. Sándi.*

The methods of polarographic determination of ascorbic acid described in the literature can be greatly simplified.

Atmospheric oxigen does not interfere with the determination in the given conditions. There is no need to use gelatin for the depression of maxima because the anodic wave of ascorbic acid appears without distortion also in the absence of gelatin. In pure solutions and in solutions of constant composition (drugs and probably certain foods) serial determinations can be made in a most simple way registering only two significant points

* Jelen cikk közlésre való elfogadása után jutott tudomásomra két közlemény, amelyek szintén hasonló leegyszerűsített, két, illetve három pontos polarografiával foglalkoznak. Ezek a cikkek is azt bizonyítják, hogy a polarográf egyszerűsített alakban alkalmas arra, hogy folyamatos üzemi ellenőrzésre felhasználható legyen. *(E. B. Offut* és *L. V. Sorg:* Anal. Chem. *22*, 1950. okt., 1234. Tetraetilólom meghatározása benzinben és *L. C. Copeland* és *F. S. Griffith:* Anal. Chem. *22*, 1950. okt., 1269. Ólom és kadmium meghatározása cinkben.

of the wave instead of the whole. Thus it becomes possible to take advantage of the whole sensitivity of the polarograph too. It would be of interest to test the applicability of this method in other polarographic problems.

With the method described the determination of ascorbic acid in food gives results within 4—5% of the true value, the lowest limit of sensibility being 2 mg %.

The article describes the effect of some substances frequently present in foods on the development of the anodic wave of ascorbic acid.

Budapest, Élelmezéstudományi Intézet.
Érkezett: 1951. IV. 18.

A klórcián elektromér formáinak létezéséről és elméletéről

Adatok a brómcián keresztül történő jodometriás bromidmeghatározás elméletéhez

SCHULEK ELEMÉR és PUNGOR ERNŐ

E lapban egyikünk[1] *(Schulek)* nemrégen jodometriás eljárást közölt a bromidionnak kloridion mellett való meghatározására. Ha tetszőleges mennyiségű kloridot tartalmazó bromid-oldathoz feleslegben frissen készített brómmentes klóros vizet öntünk, majd a szabad halogéneket frissen készített 5%-os KCN-oldattal halogéncianidokká alakítjuk, a keletkezett brómciánt jodometriásan megmérhetjük, mert a ClCN az oldat hidrogénionkoncentrációjától függően a BrCN-nal ellentétben a jodidiont már nem oxidálja.

A reakció mechanizmusát könnyebb áttekintés végett egyenletekben adjuk meg.

$$Br^- + Cl_2 = BrCl + Cl^- \quad \ldots\ldots \text{ I.}$$
$$BrCl + CN^- = BrCN + Cl^- \quad \ldots\ldots \text{ II.}$$
$$Cl_2 + CN^- = ClCN + Cl^- \quad \ldots\ldots \text{ III.}$$

Schulek említett dolgozatában hangsúlyozza, hogy a bromidmeghatározást két alapvető tény teszi lehetővé: *a)* A képződött BrCl a KCN-al mindig a II. egyenlet szerint reagál. Ennek a ténynek magyarázatától egyelőre eltekintünk. *b)* A másik érdekes jelenség az a már *R. Lang*[2] által is leírt megfigyelés, hogy a III. egyenlet értelmében képződött ClCN kis mértékben jódkiválasztó tulajdonságú ugyan, ez azonban a szerzők megfigyelése szerint meghatározott idő mulva eltűnik. Ez a tulajdonság annál meglepőbb, mert a BrCN és JCN jódkiválasztó tulajdonságát savanyú közegben megtartja. A klór, a bróm és a jód redoxpotenciálja a felsorolás rendjében csökken. Nehezen érthető, miért változik meg ez a sorrend a CN-ionnal való reakció után. Figyelemre méltó az is, hogy a JCN a jodidiont savanyú közegben oxidálni képes, ugyanakkor a BrCN a jodidiont oxidálja ugyan, a bromidiont azonban már nem. A frissen készült ClCN rövid idő után sem a jodidot, sem a bromidot, sem a kloridot nem képes oxidálni.

A kérdést másképpen is felvethetjük. Feltehetjük, hogy a szabad Cl_2 és CN-ion között végbemenő reakció folyamán negatív töltéssel bíró kloridion keletkezik, amely elektronszükségletét a klórmolekula másik klóratomjától kapja minek következménye, hogy az elektronját vesztett klóratom pozitív töltésűvé válik. Ha már most a pozitív töltéssel bíró klórion a CN-ionnal klórciánt képez, felmerül a kérdés, hová tűnt el a klórion pozitív töltése, ha a ClCN jódkiválasztóképessége rövid várakozási idő után elvész.

Irodalmi adatok szerint a JCN-nak és a BrCN-nak két-két elektromér formája létezhet.[3] E cián-vegyületek ugyanis egyes oldószerekben pozitív, más oldószerekben viszont negatív töltésű halogént tartalmaznak. Ezt a körülményt a IV. és V. egyenletekkel érzékeltetjük.

$$J^{+\delta}—CN \rightleftarrows J^{-\delta}—CN \quad \ldots\ldots \text{ IV.}$$
$$Br^{+\delta}—CN \rightleftarrows Br^{-\delta}—CN \quad \ldots\ldots \text{ V.}$$

A JCN és BrCN elektrokémiai viselkedéséből megállapított ilyen fajta elektroméria az irodalmi adatok szerint a ClCN-ra nem volt megállapítható.[4]

Észleléseinket elméletileg is alá kívántuk támasztani, ezért munkahipotézisünk szerint feltettük, hogy a ClCN is kétféle elektromér formában jelenhet meg, amit a IV. és V. egyenlet mintájára a VI. egyenletben a következőképpen adunk meg:

$$Cl^{+\delta}—CN \rightleftarrows Cl^{-\delta}—CN \quad \ldots\ldots \text{ VI.}$$

Feltételeztük, hogy a (brómmentes) klóros víz és a KCN-oldat egymásrahatásakor keletkező vegyület, amely a jodidiont oxidálni képes és amely vegyület vízben sárgaszínnel oldódik, a ClCN egyik elektromér alakja. Ez a forma véleményünk szerint bizonyos mértékig pozitív töltésű klórt tartalmaz, mely időben követhető reakcióban a hőmérséklet és a p_H függvényeként a másik bizonyos mértékig negatív klórt tartalmazó ClCN-ná alakul át. Úgy véltük, hogy e bonyolult reakciómechanizmusba reakciókinetikai vizsgálatokkal betekinthetünk. Már kísérleteink kezdetén megállapítottuk, hogy a szabad klór és CN-ion között lezajló reakció csakúgy, mint a képződött ClCN-nak a VI. egyenlet értelmében lezajló egyensúlyi

[1] Magyar Kémikusok Lapja *2*, 1947, 470.
[2] Z. anorg. Chem., *144*, 1925, 75.
[3] Trans. Roy. Soc. Canada, (3) 22, Sect. 3, 1928, 323.
[4] Varthes Migrichian, The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds, Reinhold, New-York 1948, p. 98.

reakciója, valamint a pozitív töltésű klórt tartalmazó ClCN J'-iont oxidáló folyamata, időreakció. A jodidot oxidáló »sárga ClCN« sárga színének eltünését, ami a jodidot oxidáló képesség eltűnésével jár együtt, a rendelkezésünkre álló fotometriás készülékkel követni nem tudtuk. Éppen ezért jodometriás módszerekhez fordultunk, bár ezek alkalmazása bizonyos nehézségeket jelentett.

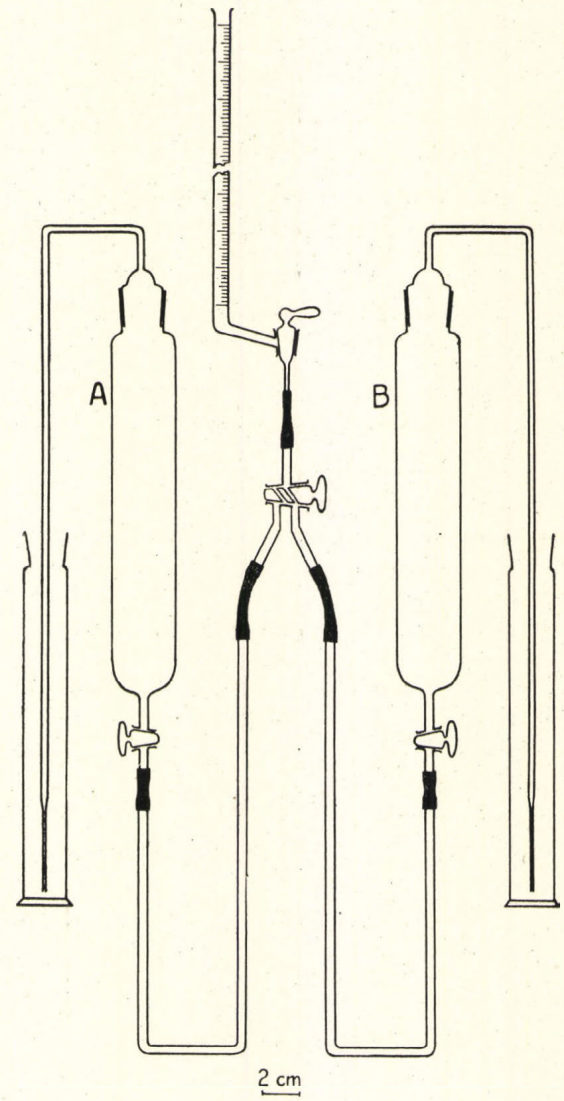
A kísérletek leírása

Kísérleteinket változó hidrogénionkoncentráció és változó hőmérséklet mellett végeztük. Ennek megfelelően kísérleteinket külön-külön írjuk le.

Reakciókinetikai mérések 22°-on 2,67, ill. 1,73 n kénsavas oldatban.

Vizsgálati oldatunk térfogata 50 ml. Normalitása klórra 0,01 n, molaritása pedig KCN-re 0,02. Különösen fontos az egyes oldatok hozzáadási sorrendje. Vizsgálatainkat olyan 500 ml-es vastagfalú Erlenmeyer-lombikban végeztük, melynek nyaka kehelyszerűen kiszélesedett és a dugó fölé ért. (Buchböck-féle lombik.[5])

Először a számított mennyiségű vizet mértük le büretta segítségével, majd óvatosan, pontosan 2,00 ml 0,4 m KCN-oldatot tartalmazó leforrasztott üvegampullát juttattunk a lombikba. Pipetta segítségével pontosan 10,00 ml 13,45, ill. 8,65 n kénsavat rétegeztünk a víz alá. Végül annyi frissen készített brómmentes klóros vizet rétegeztünk a rajzon (1. ábra) látható készülék* segítségével a kénsav és víz közé, hogy az összesen 50 ml-nyi oldat klórra vonatkozó normalitása 0,01 legyen. A lombikot 22°-os termosztátba helyeztük és tartalmát lóbálással összekevertük. Hirtelen erős rázással a KCN-ot tartalmazó üvegfiolát összetörtük s ugyanazon pillanatban a másodperces időjelző órát (stopperóra) is működésbe hoztuk. A lombikot pontosan mért ideig rázogattuk a termosztátban. Rázogatás közben az üvegdugót néhányszor meglazítottuk, hogy a folyadék a csiszolatban is megújuljon. Az előre meghatározott reakcióidő eltelte után a lombik kehelyszerű részébe 10 ml 10%-os KJ-oldatot, majd annyi 10%-os $KHCO_3$-oldatot öntöttünk, hogy a lombik tartalma ennek hozzácsurgatása után kénsavra nézve normál lett. A lombik dugójának meglazításával juttattuk a lombikba az oldatokat s ezzel a reakciót leállítottuk. Ugyanebben a pillanatban a reakció időtartamát időjelző óránkon leolvastuk. Pontosan 20 perc elteltével a kiválott jódot 0,01 n nátriumtioszulfát-oldattal megtitráltuk. Jelzőül 10 csepp 1%-os keményítő-oldatot[6] használtunk. Megjegyezzük, hogy e dolgozási mód mellett a levegő oxigénjének oxidáló hatása nem volt teljesen elkerülhető. E hiányt azonban empirikusan korrigáltuk olymódon, hogy a titrálás után 20 percig vártunk s az utána kékült folyadékot tioszulfáttal elszíntelenítettük. A mérőoldattöbbletet levonásba hoztuk. (A korrekciós értéket több ú. n. üres kísérletben is ellenőriztük.)



1. ábra

Reakciókinetikai mérések 1,6, 2,2, 9,1 hidrogénkitevőjű oldatokban 22°-on.

Kísérleteinket az előbb leírt módon azzal a változtatással végeztük, hogy a reakció leállítására

[5] Z. anal. Chem. *108*, 1937, 387.

* Klóros vagy brómos víz lemérésére igen alkalmas az 1. ábrán látható készülék, amelynek főrésze karcsú, hengeres tartály. Ennek átmérője 25 mm, magassága 200 mm, űrtartalma pedig kb. 150 ml. A tartály 2 mm belső átmérőjű üvegcsappal ellátott csőben végződik. (A csap célszerűen háromágú egyfuratú csap.) A hengeres tartályra 200 mm hosszú, kétszer épszögben meghajlított kapillárissal ellátott csiszolatos feltét kerül. A tartályt a kifolyócsővel együtt buborékmentesen töltjük meg klóros (brómos) vízzel és gumicső segítségével 0,05 ml-ekre beosztott bürettával kötjük össze. A bürettát és a gumicsövet buborékmentesen telített konyhasóoldattal töltjük meg, amelynek kapilláraktivitását 0,1—0,2% alkohol hozzáadásával szorítottuk le. A kapillárissal ellátott feltét segítségével a klóros (brómos) vizet titerváltozás nélkül nagy pontossággal tudjuk víz alá rétegezni. A klóros, illetve brómos víz erősségének meghatározási módja a szokásos. Ha két tartályunk van, Y-cső vagy háromágú kétfuratú csap és elágazó gumicső segítségével ugyanazzal a bürettával a klóros és brómos vizet egymás után mérhetjük le.

[6] Anal. Chim. Acta, *2*, 1948, 90.

10%-os KJ-oldatot és annyi 20%-os HCl-at használtunk, hogy a lombik tartalma savra nézve éppen normál volt.

Reakciókinetikai mérések különböző hidrogénkitevőjű oldatokban 0°-on

Méréseinket a fentebb leírt módon végeztük. Termosztátunk hőmérséklete 0° volt, de szobahőmérsékleten titráltunk.

Reakciókinetikai mérések különböző hidrogénkitevőjű oldatokban 38°-on.

Az egymás alá rétegezett még össze nem kevert oldatokat termosztátban 38°-ra melegítettük, a lombik dugóját meglazítottuk, hogy a lombikban lévő nyomás kiegyenlítődjék. A lombik tartalmát csak ezután kevertük össze. A továbbiakban úgy jártunk el, mint fentebb leírtuk.

A kísérleteinkben kapott eredményeket, amelyek részben a reakciórend megállapítására szolgáltak 1—11. táblázatokban állítottuk össze.

1. táblázat

Hőmérséklet: 22°.

A reakcióelegy térfogata ml	Kezdeti koncentráció n	A reakció időtartama mp					
		30	60	120	300	480	720
		Fogyott 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml					
50	0,01	17,18	5,28	0,75	0,56	0,42	0,21
50	0,01	17,40	5,20	0,78	0,53	0,43	0,22
A $Cl^{+\delta}.CN$ számított koncentrációja n. 10^{-5}		85,9	26,4	3,75	2,80	2,10	1,05
		87,0	26,0	3,90	2,65	2,15	1,10

2. táblázat

Reakcióidő mp		Sebességi állandó (elsőrendű reakcióra számítva) 22°-on
I	II	
120	300	$1,62.10^{-3}$
		$1,92.10^{-3}$
		$1,84.10^{-3}$
		$2,14.10^{-3}$
		k. érték: $1,88.10^{-3}$
300	480	$1,60.10^{-3}$
		$1,47.10^{-3}$
		$1,29.10^{-3}$
		k. érték: $1,45.10^{-3}$
120	720	$2,12.10^{-3}$
		$2,18.10^{-3}$
		$2,04.10^{-3}$
		$2,11.10^{-3}$
		k. érték: $2,11.10^{-3}$
300	720	$2,33.10^{-3}$
		$2,22.10^{-3}$
		$2,20.10^{-3}$
		$2,09.10^{-3}$
		k. érték: $2,21.10^{-3}$

3. táblázat

Hőmérséklet: 0°.

C_H n	Reakcióidő mp		Fogyott 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml	
	I	II	I	II
1,73	510	600	0,58	0,47
			0,58	0,48
			0,60	0,46
$10^{-9,1}$	45	60	0,20	0,13
			0,21	0,12
				0,12

4. táblázat

Hőmérséklet: 22°.

C_H n	Reakcióidő mp		Fogyott 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml	
	I	II	I	II
2,67	240	480	0,56	0,34
			0,56	0,35
				0,35
1,73	210	300	0,58	0,49
			0,59	0,48
$10^{-1,6}$	60	90	1,10	0,56
			1,09	0,55
$10^{-2,2}$	45	60	1,00	0,65
			1,00	0,65
$10^{-9,1}$	30	45	0,23	0,15
			0,22	0,15

5. táblázat

Hőmérséklet: 38°

C_H n	Reakcióidő mp		Fogyott 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml	
	I	II	I	II
1,73	300	450	0,64	0,53
			0,64	0,54
			0,65	0,54

6. táblázat

Hőmérséklet: 0°.

C_H n	Reakcióidő mp		Számított normalitás		Sebességi állandó
	I	II	I	II	
1,73	510	600	$2,9.10^{-5}$	$2,35.10^{-5}$	$2,34.10^{-3}$
			$2,9.10^{-5}$	$2,40.10^{-5}$	$2,10.10^{-3}$
			$3,0.10^{-5}$	$2,30.10^{-5}$	$2,57.10^{-3}$
					$2,71.10^{-3}$
					$2,48.10^{-3}$
					$2,95.10^{-3}$
					k. érték: $2,46.10^{-3}$
$10^{-9,1}$	45	60	$1,0.10^{-5}$	$6,5.10^{-6}$	$2,87.10^{-3}$
			$1,05.10^{-5}$	$6,0.10^{-6}$	$3,41.10^{-3}$
				$6,0.10^{-6}$	$3,41.10^{-3}$
					$3,20.10^{-3}$
					$3,73.10^{-3}$
					$3,73.10^{-3}$
					k. érték: $3,39.10^{-3}$

7. táblázat

Hőmérséklet: 22°.

c_H / n	Reakcióidő mp I	Reakcióidő mp II	Számított normalitás I	Számított normalitás II	Sebességi állandó
2,67	240	480	$2{,}8.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$	$2{,}08.10^{-3}$
			$2{,}8.10^{-5}$	$1{,}75.10^{-5}$	$2{,}08.10^{-3}$
				$1{,}75.10^{-5}$	$1{,}96.10^{-3}$
					$1{,}96.10^{-3}$
					$1{,}96.10^{-3}$
					$1{,}96.10^{-3}$
					k. érték: $1{,}99.10^{-3}$
1,73	210	300	$2{,}9.10^{-5}$	$2{,}45.10^{-5}$	$1{,}88.10^{-3}$
			$2{,}95.10^{-5}$	$2{,}40.10^{-5}$	$2{,}10.10^{-3}$
					$2{,}29.10^{-3}$
					k. érték: $2{,}08.10^{-3}$
$10^{-1,6}$	60	90	$5{,}5.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-5}$	$2{,}25.10^{-2}$
			$5{,}45.10^{-5}$	$2{,}75.10^{-5}$	$2{,}31.10^{-2}$
					$2{,}96.10^{-2}$
					$2{,}28.10^{-2}$
					k. érték: $2{,}20.10^{-2}$
$10^{-2,2}$	45	60	$5{,}0.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$	$2{,}77.10^{-2}$
			$5{,}0.10^{-5}$	$3{,}3.10^{-5}$	$2{,}77.10^{-2}$
					k. érték: $2{,}77.10^{-2}$
$10^{-9,1}$	30	45	$1{,}15.10^{-5}$	$7{,}5.10^{-6}$	$2{,}85.10^{-2}$
			$1{,}10.10^{-5}$	$7{,}5.10^{-6}$	$2{,}85.10^{-2}$
					$2{,}55.10^{-2}$
					k. érték: $2{,}75.10^{-2}$

8. táblázat

Hőmérséklet: 38°.

c_H / n	Reakcióidő mp I	Reakcióidő mp II	Számított normalitás I	Számított normalitás II	Sebességi állandó
1,73	300	450	$3{,}20.10^{-5}$	$2{,}65.10^{-5}$	$1{,}26.10^{-3}$
			$3{,}20.10^{-5}$	$2{,}70.10^{-5}$	$1{,}26.10^{-3}$
			$3{,}25.10^{-5}$	$2{,}70.10^{-5}$	$1{,}13.10^{-3}$
					$1{,}13.10^{-3}$
					$1{,}13.10^{-3}$
					$1{,}36.10^{-3}$
					$1{,}23.10^{-3}$
					$1{,}23.10^{-3}$
					k. érték: $1{,}20.10^{-3}$

9. táblázat

c_H / n	A $Cl^{+\delta}$ · CN kezdeti koncentrációja 0° n	22° n	38° n
1,73	$9{,}55.10^{-5}$	$4{,}30.10^{-5}$	$4{,}66.10^{-5}$
	$8{,}45.10^{-5}$	$4{,}58.10^{-5}$	$4{,}48.10^{-5}$
	$10{,}67.10^{-5}$	$4{,}47.10^{-5}$	$4{,}62.10^{-5}$
	$11{,}85.10^{-5}$	$4{,}69.10^{-5}$	$4{,}58.10^{-5}$
	$10{,}61.10^{-5}$	$4{,}54.10^{-5}$	k. érték: $4{,}50.10^{-5}$
	$13{,}48.10^{-5}$	$4{,}77.10^{-5}$	
	k. érték: $10{,}76.10^{-5}$	k. érték: $4{,}56.10^{-5}$	
$10^{-9.1}$	$3{,}64.10^{-5}$	$2{,}70.10^{-5}$	
	$4{,}64.10^{-5}$	$2{,}36.10^{-5}$	
	$4{,}21.10^{-5}$	$2{,}47.10^{-5}$	
	$5{,}35.10^{-5}$	$2{,}62.10^{-5}$	
	k. érték: $4{,}46.10^{-5}$	$2{,}51.10^{-5}$	
		k. érték: $2{,}53.10^{-5}$	

10. táblázat

c_H / n	2,67	1,73	$10^{-1,6}$	$10^{-2,2}$	$10^{-9,1}$
A $Cl^{+\delta}$—CN kezdeti koncentrációja ($t = 0$) n · 10^{-5}	4,61	4,30	21,01	17,39	2,70
	4,61	4,50	21,78	17,39	2,47
	4,48	4,46	17,82		
	4,48	4,69	23,18		
	4,48	4,37	20,39		
	4,48	4,58	20,58		
		4,77	21,20		
			21,59		
			20,58		
Középérték:	4,52	4,52	21,01	17,39	2,58

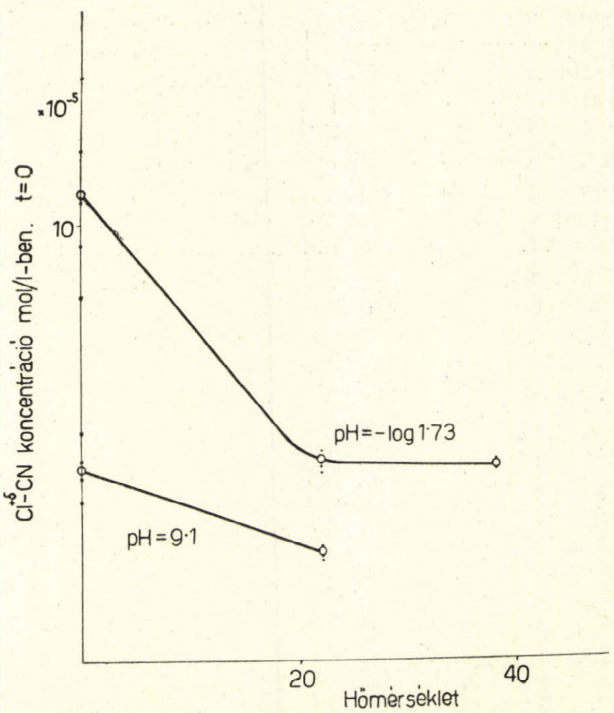
11. táblázat

Hőmérséklet	0°	22°	38°
Sebességi állandó	$2{,}46.10^{-3}$	$2{,}08.10^{-3}$	$1{,}20.10^{-3}$

Az eredmények összefoglalása

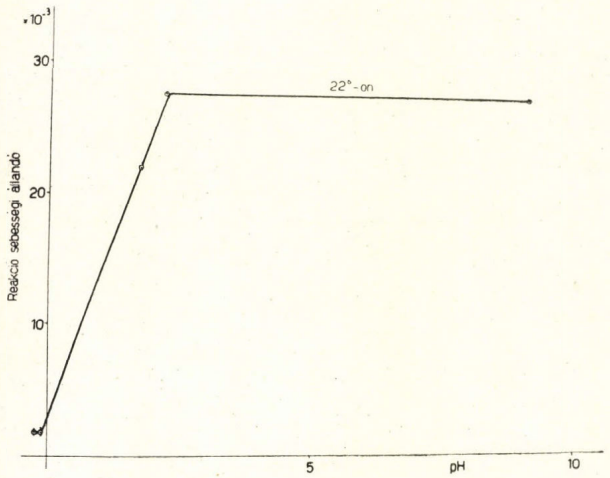
Az első táblázatban összeállított reakciókinetikai méréseink alapján a »sárga ClCN« átalakulását, mint elsőrendű reakciót írhattuk le. (2. tábl.) A sebességi állandó a 3., 4. és 5. táblázatban közölt eredmények alapján számítva a közeg hidrogénionkoncentrációjától és hőmérsékletétől függ. A reakciósebességi állandó $p_H = 0$-ig alig változik, $p_H = 0$—3-ig azonban jelentékenyen megnő. $p_H = 3$ felett a sebességi állandó növekedése egészen kicsiny. (6., 7., 8. tábl., 3. ábra.)

Könnyebb tájékozódás végett röviden összefoglaljuk mindazokat a reakciókat, amelyek a klóros víznek KCN-al történő elegyítése pillanatától kezdve lejátszódnak. A klór és KCN közt lejátszódó reakció



2. ábra

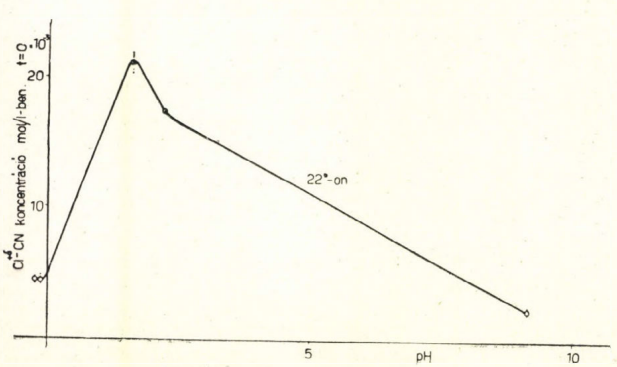
ütközéses reakció, amely a közeg hőmérsékletétől és hidrogénionkoncentrációjától függ. A p_H-tól való függés magyarázatára feltehetjük, hogy a klórmolekula könnyebben reagál a cianidionnal, mint a nem disszociált HCN molekulával. Bár ezt reakció-



3. ábra

kinetikai vizsgálatokkal külön nem támasztjuk alá, mégis lehetséges a 4. táblázat adataiból erre a tényre következtetnünk. Erősen savanyú oldatban ugyanis csak a várakozási idő meghosszabbítása után éri el a tioszulfátfogyasztás ugyanazt az értéket, mint kevésbbé savanyú közegben. Ha ezt a tényt grafikusan ábrázoljuk, úgy a görbe töréspontjához kissé savanyú oldatban sokkal rövidebb idő alatt jutunk el, mint erősen savanyú oldatokban, ahol egyébként a szabad klór is zavarokat okozhat.

Említettük, hogy feltehető volna, miszerint a KCN a klórral pozitív töltésű klórt tartalmazó klórcián képződése közben reagál. A reakciókinetikai vizsgálatok azonban ennek ellenkezőjét bizonyítják. Ha ugyanis a 7. táblázatban összefoglalt sebességi állandók értékéből a jodidionra aktív (sárga) ClCN koncentrációt $t = 0$ időre extrapoláljuk, ami azzal a feltevéssel egyértelmű, hogy a klór és KCN közt lezajló reakció pillanatszerű (10. tábl.), úgy látjuk, hogy az eredetileg jelenlevő klórnak csak elenyésző kis része alakult »sárga ClCN«-ná, mely mint p_H-függvény maximumgörbe szerint változik (4. ábra) és a hőmérséklet emelésére csökken (9. tábl., 2. ábra). Joggal fel-



4. ábra

tehetjük tehát, hogy az ütközéses reakció folyamán kétféle reakciótermék keletkezik: jodidiont oxidálni képes ClCN és olyan ClCN, mely a jodidionra inaktív.

Mielőtt munkahipotézisünket ismertetnénk, célszerű bizonyítékainkat még egyszer áttekinteni.

A pozitív klóratomot tartalmazó ClCN létezése mellett szólnak a következő megfigyelések:

1. A klóros víz és KCN összeöntésekor a közeg hidrogénkoncentrációjától függően a reakcióelegy sárgás, illetve sárgaszínű lesz, amely szín azonban ismét a hidrogénkoncentrációtól függően rövidesen eltűnik. Ugyanilyen mértékben csökken a reakcióelegy jódkiválasztó képessége is.

2. A szabad klór és jodidion között végbemenő reakció pillanatszerű, míg a BrCN a jodidionnal időben követhetően reagál. Kísérleteink azt mutatták, hogy a KCN és klór között lezajló reakció időben követhető reakció. Ugyancsak bebizonyítást nyert, hogy a sárga reakciótermék (ClCN) a KJ-ból időben követhetően választ ki jódot.

3. Felmerülhet a kérdés, vajjon az említett jódkiválás nem a még meg nem kötött klór oxidáló hatásának tudható-e be? Ennek ellenkezőjét bizonyítják azonban a következő megfigyelések:

a) Ha a jódkiválást, mint időreakciót grafikusan ábrázoljuk, határozott törésponttal bíró görbéhez jutunk. Ez a tény mindenesetre azt bizonyítja, hogy esetünkben legalább is nem egy reakcióról van szó.

b) A 0°-nál és 22°-nál mért sebességi állandók egymástól eltérnek. 0°-on a sebességi állandó nagyobb, mint 22°-on, bár a jodidionra aktív anyag koncentrációja ugyanolyan időtartamra számítva 0°-nál nagyobbnak adódik, mint 22°-nál (3., 4., 6. és 7. tábl.).

4. A jodidra aktív »sárga klórcián« létezése mellett szól az a meggondolás is, hogy a klór és a cianid-ion között lejátszódó reakcióban kloridion keletkezik, mely elektronját a klórmolekulában lévő partnerétől kapja.

A leírt jelenségek magyarázatára a következő feltevésekkel éltünk. A ClCN-molekulában a kötés homöopoláros jellegű. A kötésben résztvevő elektronok eloszlása nem sztatikus. Ez azt jelenti, hogy az atommag körül elhelyezkedett elektronok relatív helyzete állandóan változik. Még szemléletesebb képet kapunk, ha az elektronok helyett az elektronok súlypontjának mindenkori helyzetét vesszük számításba. Ha egy tetszőleges molekulában az atomok elektronaffinitása azonos,* úgy a kötésben résztvevő elektronok súlypontja az atommagok között szimmetrikus helyzetű. Ha azonban az atomok elektronaffinitása eltérő, úgy az elektronok súlypontja annak az atommagnak térfelébe tolódik el, melynek elektronaffinitása nagyobb. Ez azt eredményezi, hogy az említett atom a másikkal szemben bizonyos mértékben negatív töltéssel bír.

Lássuk már most, mily módon alkalmazható ez az elgondolás a ClCN esetében. A ClCN-ban a Cl elektronaffinitása a nagyobb. Ennek következtében a kovalens kötést létesítő elektronok súly-

* Egyszerűség kedvéért két atomból álló molekulát vettünk szemügyre.

pontja a Cl atommagjának térfelébe tolódott. Miután azonban a ClCN molekula keletkezésekor a Cl'-ion is képződik, amely az ehhez szükséges elektront nyilvánvalóan a klórmolekula másik felétől kapta. Szükségképpen, ha átmenetileg is, olyan ClCN-nak kellett keletkeznie, melynek klórja kis mértékben pozitív töltésű. Ez azonban feltevéseink értelmében időreakcióban olyan stabil klórciánná alakul át, melyben a klórnak a cián hoz képest bizonyos mértékig negatív töltése van. Ezt az átváltozást mint elsőrendű reakciót írhattuk le. E fejtegetéseinkben a jelenséget csupán a klór szempontjából vettük szemügyre. Mindenesetre a ClCN átmeneti jódkiválasztó képessége a ClCN molekula izomér átváltozásával is magyarázható volna *(Endrőí)*, habár irodalmi adatok szerint a halogéncianidok nem ionvegyületek s nem tartalmaznak izociáncsoportot. A mi szempontunkból ez azonban mit sem jelent, miután bennünket csak az érdekel, hogy a jodidra aktív klórcián keletkezésénél az elektronok súlypontja a klór vagy pedig a cián térfelében helyezkedett-e el.

Felfogásunk szerint az elektronok súlypontja állandóan változik és csak meghatározott aktiválási energia felvételével képes az atomok vonzásától függő potenciál leküzdésére. Ha az elektronok általunk értelmezett súlypontja az idealizált molekula atommagjait összekötő egyenes közepén átjut, úgy a molekulának stabil formája alakul ki, melyben a klór elektronaffinitása ki van elégítve. Ennek következménye, hogy a ClCN jódkiválasztó képessége megszűnt.

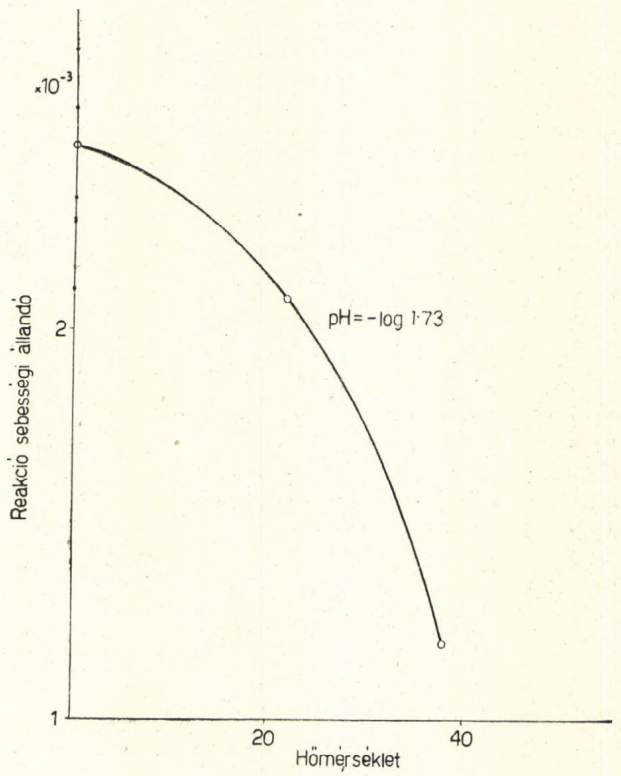
Érdekkel bír, mily módon magyarázhatjuk a ClCN jódkiválasztó képességének p_H-függését és a sebességi állandó hőmérséklettől való függését.

A sebességi állandó p_H-függését elgondolásaink szellemében a következőképpen magyarázhatjuk. Miután a CN-csoportban hármas kötés van, úgy ez idegen molekulákat és ionokat nagy mértékben képes asszociálni. Ha a hidrogénionkoncentráció nagy, úgy a CN-csoportot hidroxoniumionok veszik körül, ami azzal jár, hogy az elektronsúlypont a másik atom térfelébe csak nehezen tolódhat át. Ezért van az, hogy a sebességi állandó értéke kisebb, ha a p_H-érték csökken. Ha a p_H-érték megnövekszik, úgy a hidroxoniumionok száma csökken, ami azzal jár, hogy a CN-csoport szolvátburka nagyobbrészt vízmolekulákból áll. Ez mindenesetre kisebb akadályt jelent az elektronsúlypont eltolódására. A sebességi állandó értéke tehát megnagyobbodik. Kísérleteink azonban azt is mutatták, hogy a sebességi állandó ugrásszerű megnövekedése később alábbhagy. Ez egyébként várható is volt, miután az elektronsúlypont eltolódásának valószínűsége a hidroxilionkoncentráció növekedtével szintén nő.

Magyarázatot igényel az is, hogy a »sárga ClCN« koncentrációja mint p_H-függvény grafikusan maximumgörbével (4. ábra) ábrázolható, ha a koncentrációértékeket extrapolálással $t = 0$ időre számítjuk. Úgy véljük, hogy $p_H = 1$-nél a HCN molekulák hidroxoniumionokkal vannak körülvéve, aminek következménye pozitív töltéssel bíró asszociátum képződése. A klór és HCN között végbemenő reakció ütközéses reakció. Ilyenformán lehetséges, hogy a klórmolekula a HCN molekulának egészen a közelébe kerüljön. Ebben az esetben nagy a valószínűsége annak, hogy a klóratom a HCN molekulával való összeütközésekor az elektronsúlypontot a saját terébe húzza.

Ahol a sebességi állandó ugrásszerűen nő, ott több pozitív töltésű klórt tartalmazó ClCN keletkezik. Ez feltevésünk szerint azt jelenti, hogy nagyobb asszociátumok képződhetnek, amelyek már meg tudják akadályozni azt, hogy a klóratom a ClCN képződésének pillanatában az elektronsúlypontot saját térfelébe áthúzza.

A hidrogénionkoncentráció csökkenésével együtt csökken a »sárga ClCN« számított kezdeti koncentrációja is. Ennek okát véleményünk szerint abban kell keresni, hogy magasabb p_H értékek mellett CN'-ionok keletkeznek, márpedig a klór és CN'-ion között lezajló reakció energia-szükséglete sokkal kisebb, mint a klór és HCN közötti reakcióé. Ennek az a következménye, hogy a kinetikus energiának nagyobb része fordítódik a klór- és cianidionok kölcsönös közeledésére, ami azután azt eredményezi, hogy ez esetben kevesebb, pozitív klórt tartalmazó (sárga) ClCN keletkezik.



5. ábra

Vonatkozó kísérleteink (11. tábl., 5. ábra) azt mutatják, hogy emelkedő hőmérséklettel a sebességi állandó értéke csökken. Ennek magyarázatára általában felteszik, hogy ez esetben előretólt egyensúlyokról van szó. Miután azonban a hőmérséklet emelkedésével az aktiválási energia értéke is megnő, fel kell tennünk, hogy az exotermális reakcióhőhöz, előretólt egyensúly esetén disszociációs energiák adódnak. Ilyenfajta disszociáció azonban pozitív töltésű klórionok képződésé-

vel járna, amely a kloridionokkal klórmolekulát létesítene. A klórmolekulák azonban már a vázolt módon klórcián képződésével reagálnak, ami a sebességi állandó megnövekedését okozná. Kísérleteink azonban nem ezt mutatják.

Feltevéseink szerint a sebességi állandó csökkenését azzal magyarázhatjuk, hogy a modellmolekula atomjai közötti távolság növekszik, ami az elektronsúlypont áthúzásának a valószínűségét nagyon lecsökkenti. Nem mulaszthatjuk el végül, hogy a halogéncianidok és dicián jódkiválasztó tulajdonságát és e vegyületek entrópiáját össze ne hasonlítsuk. Evégből az entrópiák értékét és az említett vegyületek fontosabb tulajdonságait a 12. táblázatban állítottuk össze.

12. táblázat

A keletkezés feltételei		Elektroméria vizes oldatokban	Jódkiválasztó-képesség	Entrópia
Cl—CN	savanyú és lúgos közegben	átmeneti jelleg, amely a hőmérséklettől és p_H-tól függ.	átmeneti jelleg, amely a hőmérséklettől és p_H-tól függ.	54,72
CN—CN			elenyészően csekély	57,90
Br—CN	savanyú és lúgos közegben	csak nem vizes oldatban észlelhető	kvantitativ, időben követhető	58,26
J—CN	csak lúgos közegben	csak nem vizes oldatban észlelhető	savanyú közegben pillanatszerű és kvantitativ	60,76

Mindent összefoglalva a BrCN-en keresztül történő bromidmeghatározásra vonatkozóan a következőket mondhatjuk. Kémszereink brómmentességéről okvetlenül győződjünk meg. Különösen a klórosvíznek kell brómmentesnek lennie. A kereskedésből beszerzett folyékony klór, ugyanúgy a sósav, majdnem mindig bróm, illetve bromidtartalmú.

A bromidiont metilvörösre gyengén savanyú közegben ($p_H = 3$—4) oxidáljuk brómklórrá. Ajánlatos a 0,3—0,5%-os bórsavoldatban való dolgozás. Két ok is szól amellett, hogy oldatunk gyengén savanyú legyen. Savanyú oldatban a bromátképződéstől[7] és a BrCN hidrolízisétől nem kell félnünk.

$$BrCN + 2\,OH^- = Br^- + CNO^- + H_2O \ldots \text{VII.}$$

E feltételek megtartása mellett jodidra aktív »sárga ClCN« képződik ugyan, de kétperces várakozási idő elegendő arra, hogy a jodidra aktív ClCN aktivitását elveszítse. Mindenesetre ajánljuk, hogy a reakció ideje alatt az oldatot rázogassuk, hogy a gőztérben lévő BrCl, ill. klór a KCN-nel reagálhasson.

Über die Existenz und Theorie der elektromeren Formen des Chlorcyans. (Ein Beitrag zur Theorie der jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan) *E. Schulek und E. Pungor*

In dem jodometrischen Brombestimmungsverfahren über BrCN von *E. Schulek* entsteht in Abhängigkeit von Temperatur und p_H ClCN, welches nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe und seine jodidoxydierende Eigenschaft verliert. Die Verfasser haben reaktionskinetische Versuche angestellt und nachgewiesen, dass die Bildung von gelbem Chlorcyan, wie auch die Reaktion zwischen diesem und dem Jodidion als monomolekulare Stossreaktionen aufzufassen sind. Das gelbe Chlorcyan stellt diejenige »elektromere Form« mit positiv geladenem Chlor des Chlorcyans dar, welche bisher nicht festgestellt werden konnte. Aus den kinetischen Versuchen liess sich berechnen, dass die Reaktionskonstante (Entstehung des Chlorcyans mit positiver Ladung) mit steigender Temperatur und p_H-Erhöhung sinkt.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. IV. 26.

[7] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *19*, 1947, 662, 665.

Ötvözetek interkrisztallin korróziója

G. V. AKIMOV*

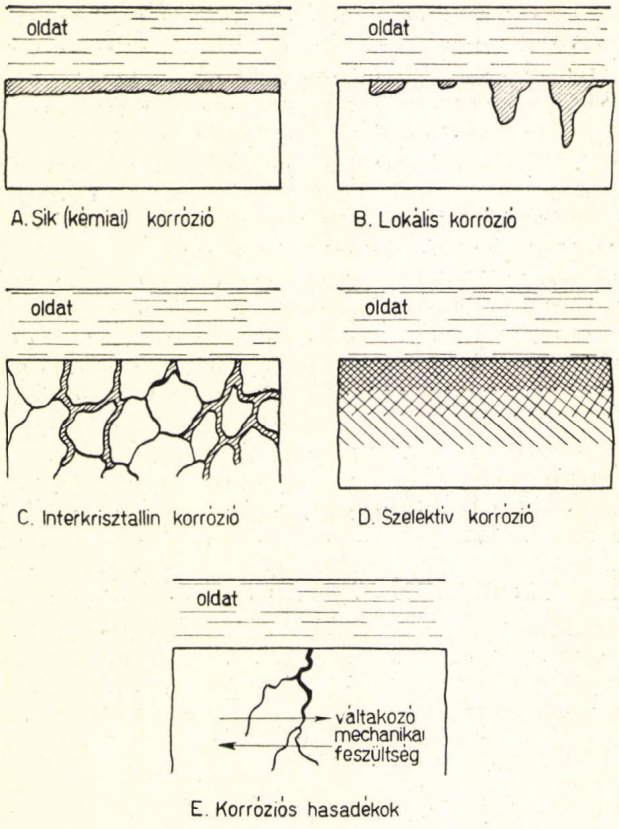
1. A korrózió típusai

A gyakorlatban, a korrózió különböző eseteinek vizsgálatakor nemcsak a korrózió sebességével, hanem azzal is számolnunk kell, hogy milyen fajtájú a korróziós folyamat megoszlása a fémfelületen. A korróziós folyamat megoszlása határozza ugyanis meg a korrózió formáját, vagy típusát. A korrózió alábbi főbb típusait különböztetjük meg (1. ábra): *A.* sík korrózió; *B.* lokális korrózió; *C.* interkrisztallin korrózió; *D.* szelektív korrózió; *E.* feszültség alatti korrózió (korróziós hasadékok keletkezése).

Az interkrisztallin korróziót az jellemzi, hogy a korróziós folyamat főképpen a fém krisztallitjainak határán megy végbe. A fémfelületről a fém

* A Sz. U. Tudományos Akadémiája Kémiai Osztályának az Ukrán Tudományos Akadémia Fizikai-Matematikai Osztályával közös vándorgyűlésén, Kievben, 1950 június 12-én tartott előadás.

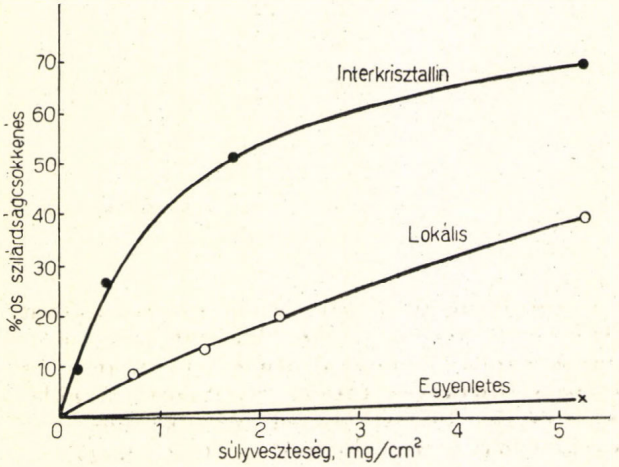
Izvesztija A. N., Kémiai Osztály 1951. 13,



1. ábra
A korrózió fő típusai.

belseje felé haladva, az interkrisztallin korrózió egyre inkább elpusztítja a krisztallitok egymáshoz való kapcsolódását, aminek következtében az anyag mechanikai tulajdonságaiban éles változás következik be: az anyag elveszti szilárdságát és rugalmasságát és igen gyakran törékennyé válik.

Általában megállapíthatjuk, hogy a fémek mechanikai tulajdonságainak a korrózió következtében történt megváltozása erősen függ a korrózió jellegétől. Legkisebb mértékben a sík korrózió

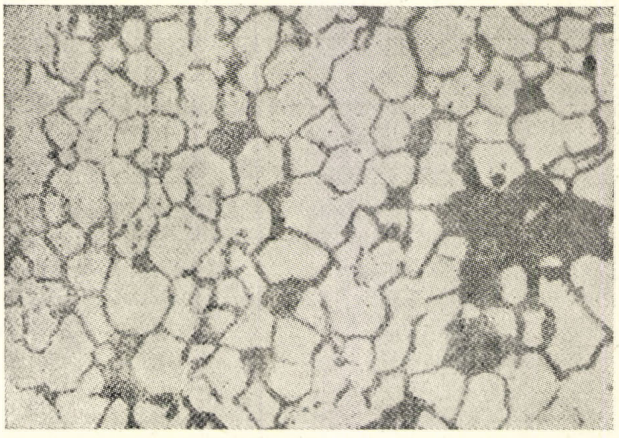


2. ábra
A korrózió különböző típusainak hatása 0,7 mm széles alumíniumlemez szilárdságának csökkenésére. A súlycsökkenés és a szilárdsági határ csökkenése a kezdeti értékhez viszonyítva, %-ban kifejezve.

csökkenti a munkadarabok mechanikai szilárdságát. Minél összpontosítottabb a korrózió, annál élesebb a szilárdság csökkenése. Az interkrisztallin korrózió tehát ebben az értelemben a korrózió legveszélyesebb formái közé tartozik.

A 2. ábrán látható a korrózió különböző típusainak hatása duralumínium (0,7 mm szélességű lemez) szilárdságának csökkenésére.[1] Észrevehető, hogy egyforma súlyveszteség esetén, vagyis a korrózió egyforma közepes intenzitása esetén, a szilárdságcsökkenés legkisebb az egyenletes (sík) korrózióná, jelentősen nagyobb a lokális korróziónál és legnagyobb az anyag interkrisztallin jellegű korróziójánál. Az interkrisztallin korrózió veszélyességét fokozza, hogy a megtámadott fém felülete gyakran épnek, korrózómentesnek mutatkozik. Egy alkalommal láttam egy olyan repülőgép burkolatát, mely hosszabb ideig az Arktikumon volt üzemben. Külső formájára nézve a burkolat igen jó állapotban volt, ugyanakkor ujjal könnyen meg lehetett hajlítani és jelentéktelen mechanikai behatásra apró részekre esett szét.

A gyakorlatban az interkrisztallin korrózióval gyakran találkozunk: sok könnyűfém-ötvözet, mint a duralumínium (AlCu4SiMgMn), magnálium (AlMg[3—10]), egyes alumínium-réz ötvözetek (AlCu [4—8]SiMn) könnyen korrodálnak ilyen módon, különösen a közeg váltakozó hatására, például tengervíz és tengeri levegő hatására. A 3. ábrán



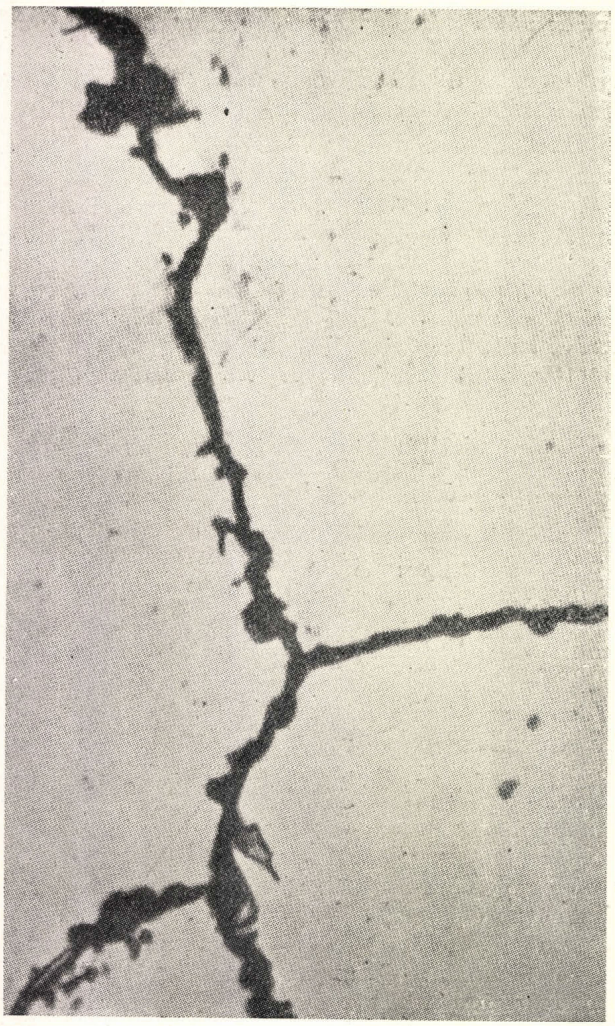
3. ábra
Interkrisztallin módon korrodált duralumínium mikrostruktúrája.

látható az interkrisztallin korrózió által megtámadott duraluminium típikus mikrofotográfiája.

A rozsdamentes acélok — a magas krómtartalmúak (FeCr[13—17]C); (FeCr27C) és a krómnikkelacélok (FeCr18Ni8C) szintén gyakran mutatják az interkrisztallin korrózió jeleit, erősen agreszszív közeg (savak, savkeverékek, különösen magas hőmérsékleten) hatására.

A 4. ábra rozsdamentes acél struktúráját mutatja, interkrisztallin korrózió után. Mind az alumíniumötvözeteknél, mind a rozsdamentes acéloknál nagy jelentősége van az ötvözet szerkezeti

1 С. Е. Павлов, Коррозия дюралюмина, Оборонгиз, 1940, стр. 13.



4. ábra
Interkrisztallin korrózió által megtámadott rozsdamentes acél mikrostrukturája.

állapotának, mely a termikus megmunkálás és az esetleges deformáció és feszültségek eredményeként alakul ki. Az ötvözet — strukturájától függően — érzékeny vagy érzéketlen lehet az interkrisztallin korrózióra. A duralumínium és sok réztartalmú alumíniumötvözet különös hajlammal bír az interkrisztallin korrózióra, mesterséges öregítés, vagyis a megedzett ötvözet 130—200° között tartása után.

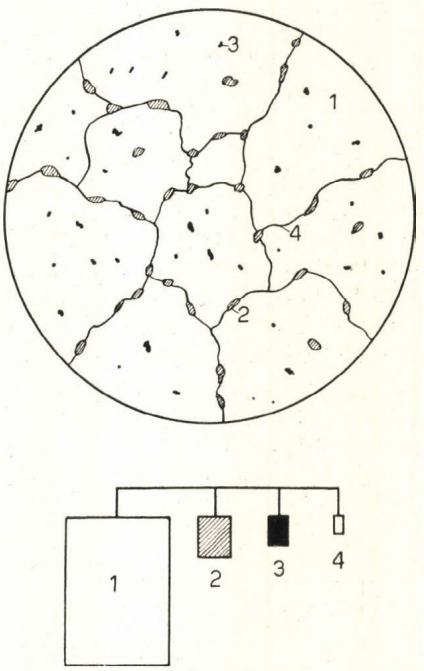
Az interkrisztallin korrózióval sok más esetben is találkozunk. A szénacélok és némely alacsonyan ötvözött acélfajta is mutat hajlandóságot az interkrisztallin korrózióra, nitráttartalmú oldatokban. A közelmultban alkalmam volt látni régi ezüsttárgyak interkrisztallin korróziójának néhány esetét (Ag és Pb, Cu, Zn-szennyezések). Ezek az érdekes esetek két-háromezer éves földalatti üregekből előkerült ezüsttárgyakon voltak láthatók.

2. Szerkezeti korrózió

Az interkrisztallin korróziót általában a szerkezeti (strukturális) korrózió egyik formájának lehet tekinteni, utóbbin olyan korróziót értve, mely nagy mértékben függ magának a fémnek a szerkezetétől.

Vizsgáljuk meg például az 5. ábrán látható bonyolult strukturát. Itt az ötvözet krisztallitjai foglalják el a legnagyobb helyet; a vonalkázott okkluziós szemcsék már jelentősen kisebb összterületet foglalnak el; a másfajta zárványok, melyeket fekete, szabálytalan pettyek jelölnek — még kisebb helyet; a legkisebb helyet pedig a szemcsék határai foglalják el. Tehát, valamilyen elektrolitnak az ötvözetre gyakorolt hatása esetén az ötvözetet (teljesen szkematikusan) négyelektródos rendszer formájában ábrázolhatjuk. Az elektródfelületek nagyságának sorrendje körülbelül megfelel az ötvözet alkatrészei felülete sorrendjének.

A strukturális korrózió tárgyalásánál elsősorban a szerkezeti összetevők előjeleit kell meghatározni, vagyis azt kell megállapítani, hogy az adott körülmények között mely szerkezeti összetevők fognak anódként és melyek katódként viselkedni. Másodsorban meg kell állapítani minden szerkezeti összetevőnek, mint elektródnak az effektivitását, vagy, más szavakkal, meg kell állapítani az elektródok egyes típusain lejátszódó elektrokémiai folyamatok sebességét. Ha ezt a feladatot megoldottuk, akkor bizonyos mértékig előreláthatjuk az adott ötvözet adott elektrolitban való viselkedését az



5. ábra
Bonyolult ötvözet szerkezetének szkémája és az ekvivalens többelektródos rendszer.

adott körülmények mellett, következésképpen tehát jellemezni is tudjuk korrózióállóságát ezen körülmények között. Rendkívül nehéz a struktura és a korróziós viselkedés közötti összefüggés megállapítása lokális korrózió esetén. Itt elkerülhetetlen még jó néhány más tényező egyidejű vizsgálata, elsősorban az ötvözet védőhártyájának sajátos viselkedése, valamint a korrózió fészkének elektrokémiai és korróziós ellenállása.

Valamely ötvözetet, még ha csupán két szerkezeti összetevőből áll is (például a tiszta fém, vagy

szilárd oldat részecskéi és intermetallikus vegyület zárványai), a részecskék közötti határfelületek miatt háromelektródos rendszernek kell tekinteni. A komponensek nagyobb száma, valamint szennyezések és a bonyolult szerkezetű felületi védőhártya az ötvözet felületén levő szerkezeti alkatrészek számának növekedéséhez vezet. Ezért a reális technikai ötvözeteket az elektrolit oldatokban sokelektródos rendszerekként kell tekintenünk. Ilyen módon az ötvözetek szerkezeti korrózióját a sokelektródos rendszerek elméletének[2] segítségével kell analizálni.

3. Sokelektródos rendszerek

Jelenleg már képesek vagyunk megoldani a sokelektródos rendszerek bonyolult eseteit is.

A sokelektródos rendszer bonyolultsága nemcsak az elektródok különösen nagy számából, vagy sajátos elhelyezkedésükből és egymással való sajátos kapcsolódásukból következik, hanem bonyolultnak mutatkoznak azok a rendszerek is, melyek viselkedésénél egyformán fontos szerepet játszik mind a polarizáció, mind az ohmikus ellenállások. A legegyszerűbb ilyen rendszerek közelítő megoldásait az 1928—1930. közötti munkáimban adtam meg[3], a bonyolultabb rendszerek megoldásait pedig *N. D. Tomasovval* együtt 1936—38 között.[4,5] A teljesen polarizált, tetszőleges számú elektródot tartalmazó rendszerek megoldásának grafikus módszerét *N. D. Tomasov* 1940-ben fedezte fel;[6] a nem-polarizált rendszerek megoldásának analitikus módszerét én dolgoztam ki, 1942-ben.[2]

Ilyenformán rendelkezésre álltak a szélsőséges esetek megoldásának kvantitatív módszerei: amikor a rendszer vagy teljesen polarizált, vagy teljesen polarizálatlan. A közbülső esetek megoldását nehéz volt megtalálni a szélsőséges esetek már meglévő megoldásából kiindulva, minthogy a polarizált rendszerek számára a polarizációs görbék grafikus szuperpoziciójának módszere mutatkozott alkalmas megoldásnak, a nem-polarizált rendszerek számára pedig az analitikai módszer, mely az összetett elektromos hálózatok számításánál alkalmazott módszerhez hasonlít.

Csak az 1944—48 között folytatott kísérletek eredményeképpen sikerült *G. Klarkkal* és *I. Levinnel* együtt megtalálnom a megoldás olyan módszerét, mely érvényes a legbonyolultabb esetekben is, amikor egyszerre kell számításba venni mind a polarizációt, mind az ohmikus ellenállásokat.[7–12] Ezek a kísérletek lehetővé tették, hogy teljesen új módon nyúljunk hozzá az interkrisztallin korrózió problémájához.

A többelektródos rendszerek megoldása módszerének lényege abban áll, hogy a P polarizációt (azt az ellenállást, mely gátolja az ionoknak és elektronoknak az elektródon történő semlegesítődését) bizonyos mértékig ekvivalensnek tekintjük az ohmikus ellenállással (az az ellenállás, mely akadályozza az elektronok vándorlását a vezetőkben és az ionokét az elektrolitban). Ez már a közvetett adatokból következik. Például abból, hogy

a korróziós áram, $I = \frac{V^\circ}{R + P_A + P_K}$ új egyenletében a nevezőben, mind az ohmikus ellenállás, mind a polarizáció ($P_A + P_K$) szerepel.[13,14] Ebből következőleg közvetlen kísérletek segítségével is sikerült kimutatni, hogy a polarizált elektród úgy viselkedik, mintha magas ellenállás volna hozzákapcsolva.[7]

Az ohmikus ellenállás és a polarizáció ekvivalenciája azon alapul, hogy a potenciálnak az ohmikus ellenállás következtében és a polarizáció következtében történő megváltozását a korróziós folyamat polarizációs diagrammjain épp úgy lehet szuperponálni, mint ahogy azt a teljesen polarizált rendszereknél tesszük. Ezen módszer segítségével a legbonyolultabb többelektródos rendszerek is kiszámíthatók, vagyis megállapítható az elektródok előjele, potenciálja és az áramintenzitás az összes ágakban — amennyiben ismeretesek a rendszer minden elektródjának polarizációs görbéi és ohmikus ellenállásai.

2 Г. В. Акимов, Теория многоэлектродных электрохимических систем в применении к вопросам коррозии, Усп. хим. *12*, 374 (1943). См. также Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945, стр. 204.

3 Г. В. Акимов, Коррозия легких алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами, Труды ЦАГИ *72* (1931).

4 Г. В. Акимов и Н. Д. Томашов, Теория многоэлектродных электрохимических систем и применение ее к вопросам коррозии, ЖФХ *8*, 1, (1936).

5 Н. Д. Томашов, Трехэлектродные гальванические системы, ЖФХ *10*, 43 (1937).

6 Н. Д. Томашов, ДАН *30*, 615 (1941).

7 Н. Д. Акимов и Г. Б. Кларк, Электрическое сопротивление поляризованного электрода, ДАН *58*, 819 (1947).

8 И. Э. Левин, Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Многоэлектродные частично заполяризованные системы. Систзма электродов, соединенных звездой, ДАН *58*, 1403 (1947).

9 Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Многоэлектродные частично заполяризованные системы. Исследование анодной и катодной поляризации бинарных электрохимических систем, ДАН *58*, 1669 (1947).

10 Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Многоэлектродные частично заполяризованные системы. Влияние омического сопротивления на поляризацию бинарных электрохимических систем, ДАН *58*, 1973 (1947).

11 И. А. Левин, Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, Многоэлектродные частично заполяризованные системы. Система из трех электродов, соединенных последовательно, ДАН *63*, 399 (1948).

12 Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, И. А. Левин, Многоэлектродные частично заполяризованные системы. Экспериментальное исследование сложной многоэлектродной системы (соединение »звездой«), ДАН *59*, 75 (1948).

13 Г. В. Акимов, Теория микроэлементов в учении о коррозии металлов. Труды конференции по коррозии металлов, 1940.

14 Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945, стр. 85.

1. táblázat

A számított és mért eredmények összehasonlítása Cu—Pt—Fe—Zn rendszeren 1 n NaCl-oldatban

	Cu			Pt			Fe			Zn		
	R Ω	I mA	E mV	R Ω	I mA	E mV	R Ω	I mA	E mV	R Ω	I mA	E mV
Számítva	100	+ 0,75	— 137	10	+ 0,5	— 212	50	— 0,35	— 257	700	— 0,85	— 802
Mérve ...		+ 0,79	— 132		+ 0,43	— 212		— 0,35	— 244		— 0,85	— 802
Számítva	100	+ 1,6	— 480	10	+ 0,95	— 627	50	+ 0,8	— 592	50	— 3,3	— 805
Mérve ...		+ 1,5	— 492		+ 0,8	— 637		+ 0,9	— 597		— 3,1	— 805

Az elektródok felülete : Cu = 100 cm² ; Fe = 50 cm² ; Zn = 70 cm² ; Pt = 50 cm². Belső ellenállás ~ 1 Ω.

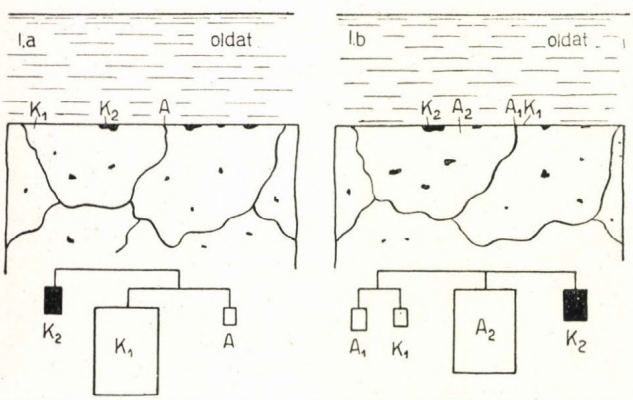
Az 1. táblázatból látható, milyen mértékben egyeznek a számított adatok a kísérletiekkel, az összetett többelektródos Cu-Pt-Fe-Zn rendszer esetén, 1 n NaCl-oldatban.

Az új módszer egyúttal lehetővé teszi a biner elektrokémiai rendszerek polarizációjának megoldását is, mely igen fontos feladat. Ilyen feladattal találkozunk, ha a bonyolult struktúrájú ötvözetek elektrokémiai viselkedésének problémájához nyúlunk.

4. Az interkrisztallin korrózió mechanizmusa

Az interkrisztallin korrózió okaival kapcsolatban jelenleg már élhetünk néhány különböző feltevéssel.

Vizsgáljuk meg a 6. ábrán feltüntetett (I. a) esetet. Itt a fém krisztallitjai és a szilárd oldat



6. ábra

Tiszta szemcsehatárú fém, vagy ötvözet interkrisztallin korróziójának szkémája.

I. a — a szemcsehatáron nem képződhetnek szubmikroszkópos méretű korróziós párok ;

I. b — a szemcsehatáron létrejöhetnek szubmikroszkópikus korróziós párok, az adszorbeált fémszennyezések folytán.

közötti határfelületek tiszták, vagyis a határfelületeken nincsen semmiféle látható nyoma idegen fázisok jelenlétének. A tiszta fém szemcséje és a szemcsehatár közötti különbség vagy a fizikai állapotban, vagy abban rejlik, hogy a szemcsehatáron elkerülhetetlen a fém szennyezéseinek bizonyos mértékű adszorpciója, mely azonban olyan kicsi, hogy mikroszkóp segítségével nem mutatható ki. Ha a szilárd oldat szemcséi is megtalálhatók a szemcsehatáron, a különbségek okában a szilárd oldat szerkezetének megváltozása is szerepet játszhat.[15]

Ha ilyen esetben lép fel az interkrisztallin korrózió folyamata és azt elektrokémiai szemszögből nézzük, akkor nyilvánvaló, hogy mindenekelőtt a szemcsehatár fog anódként viselkedni, ennek lesz a legkisebb elektródpotenciálja az egész rendszerben. Valószínű ennélfogva, hogy a szemcse testének kell a katódnak lennie (K_1), mivel csak ebben az esetben folyhat le a szemcsehatárok pusztulásának folyamata elég nagy sebességgel. A szemcsék testében előforduló katódos zárványok kiegészítő második katódként fognak viselkedni.

Az ekvivalenciás háromelektródos rendszer vázlata a rajz alsó részén látható. Itt vastag vonallal van ábrázolva a K_1 és A közötti összeköttetés, minthogy a szemcsék közvetlenül illeszkednek a határfelülethez, következésképpen itt az ohmikus ellenállás rendkívül kicsi lehet.

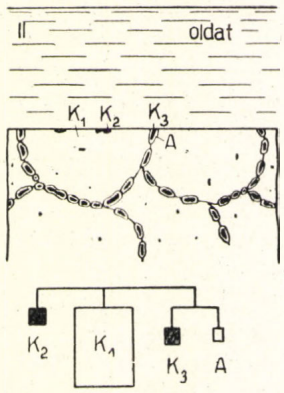
A szemcsehatárok anódos polarizálhatósága alacsony kell hogy legyen, másképen a korróziós áram értéke nem lesz magas, vagyis nem lehet megmagyarázni a szemcsehatárok bomlásának nagy sebességét.

Ha számolunk azzal, hogy a szemcsehatáron — bár kis mértékben — fémszennyezések vannak adszorbeálva, az interkrisztallin korrózió szkémája más lesz (6. ábra, I. b). Ebben az esetben a mikropárok, melyek működésének folyománya a szemcsehatár korrodálódása, magán a szemcsehatáron fognak összpontosulni. Ebben az esetben maga a szemcse lehet a második (valószínűleg kevésbbé hatékony) anód. Ilyenkor a szemcsehatáron lévő szennyezéseknek eléggé magas potenciállal kell bírniuk és ami a legfontosabb, kis katódos polarizálhatósággal. Belátható, hogy ahhoz, hogy az I.a és I.b típusú interkrisztallin korrózió eléggé nagyméretű legyen, szükséges még maradék, — vagy külső behatásra létrejövő mechanikai feszültség jelenléte.

Más szkémákat lehet felállítani azt az esetet illetően, amikor a szemcsehatárokon a leöntés és a megmunkálás folytán az ötvözet szerkezeti alkatrészei válnak ki intermetallikus vegyületek, vagy eutektikum-alkatrészek formájában.

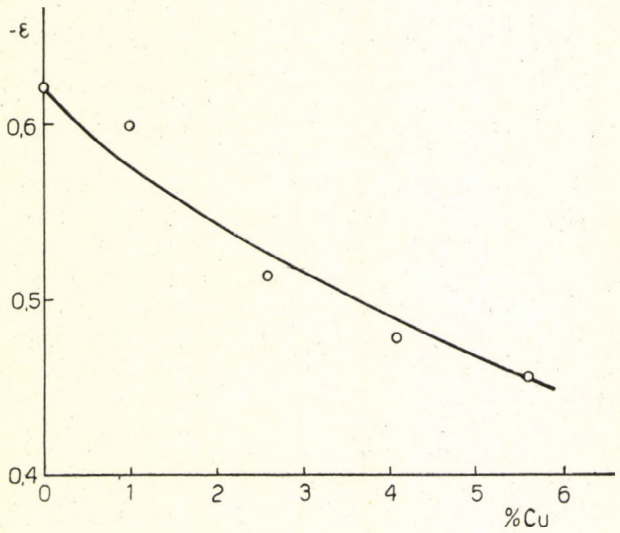
15 Progress in Metal Physics. 1, London, 1949, стр. *127*, 3 Crystal boundaries ; by *King* and *Chalmers*

A 7. ábrán látható, hogy a szemcsehatárokon új fázis alakul ki, kis zárvány-magocskák formájában. Ha az új fázis kiválása nem túl magas hőmérsékleten következik be, a diffúzió kis sebessége következtében a szilárd oldat a képződő zárvány-magocskák környezetében szegényebb lehet az egyik komponensre nézve. Így például a rezet



7. ábra
A határfelületen zárványokat tartalmazó ötvözet interkrisztallin korróziójának II. szkémája.

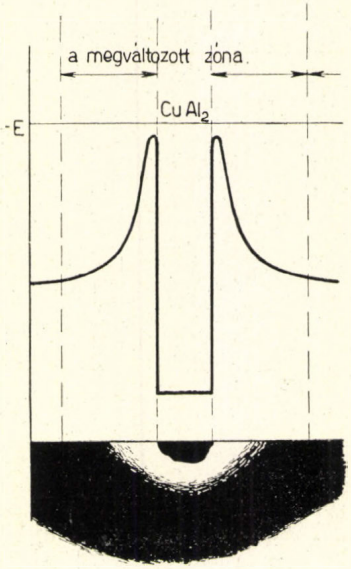
szilárd oldatban tartalmazó alumíniumötvözetből kiváló, a $CuAl_2$ intermetallikus vegyülethez közelálló összetételű fázisok környezete a zárványok közelében rézben sokkal nagyobb mértékben szegényedhetik el, mint átlagosan az egész szilárd oldat. Ez a 7. ábrán (II. szkéma) látható, a fekete magocskákat körülvevő világos területek alakjában. A réz-alumínium szilárd oldatának elektródpotenciálja, méréseink tanulsága szerint[16] függ a benne lévő réz mennyiségétől (8. ábra). Ennélfogva az



8. ábra
Alumínium-réz szilárd oldat elektródpotenciáljának függése a réztartalomtól.

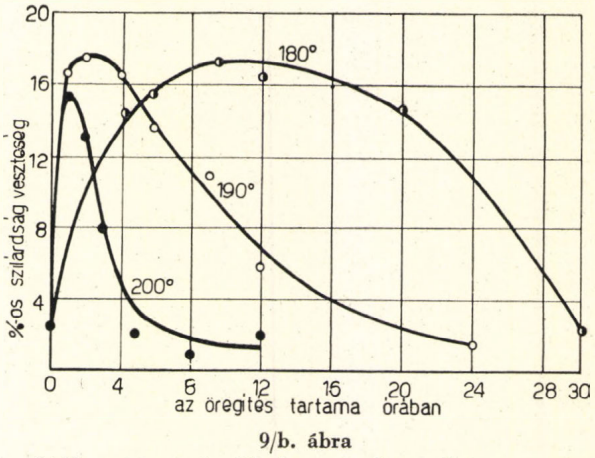
16 Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, З. А. Вруцевич, Электродные потенциалы твердых растворов на основе алюминия. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения сплавов. Сборник, Оборонгиз, 1950, стр. *94*.

elektródpotenciál változása a kivált zárványok közelében a 9/a ábrabeli lesz.



9/a. ábra
Az interkrisztallin korrózióra való hajlam, mint a mesterséges öregítés idejének és hőmérsékletének függvénye, duralumínium esetén.

A potenciál ilyen megoszlása következtében a $CuAl_2$ zárványokhoz közvetlenül illeszkedő zóna anóddá valik, maga a $CuAl_2$-zárvány pedig katóddá és a fémmag, valamint a benne levő katódos zárványok szintén katóddá. A szemcsehatáron levő anódos zónák, minthogy három, együttesen működő katóddal állnak kapcsolatban, gyorsan fog-



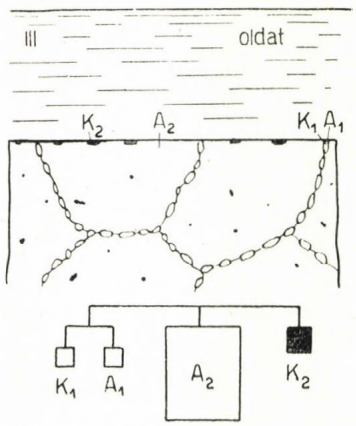
9/b. ábra
A $CuAl_2$ zárványok kiválásának környékén mutatkozó elektródpotenciál-változás, réztartalmú alumíniumötvözetben.

nak oldódni, ami valóban az interkrisztallin korrózió jelenségét eredményezi. A réztartalmú alumíniumötvözetek interkrisztallin korróziója különösen jellegzetessé válik olyankor, amikor az ötvözet váltakozva hol oldatba kerül, hol pedig levegőn szárad. Ez azzal magyarázható, hogy a felváltva történő levegőn való szárítás elősegíti a szemcséken levő védőhártya épenmaradását és következésképen a szemcsék elektródpotenciáljának emelkedését.

Ennek következtében a szemcsék (krisztallitok) a szemcsehatárokhoz képest katódok maradnak; a levegőn való időzés és az oxidhártya regenerálódása szintén gyógyítólag hat a kezdődő lokális korrózióra. Az alumíniumötvözetekre megadott szkémák alátámasztására szolgálnak azok a kísérleteink, melyeket a duralumínium hőmérséklete és öregedési ideje, valamint az interkrisztallin korrózióra való hajlama közötti összefüggések megállapítására végeztünk (9/a ábra).[1] A maximumgörbék arra mutatnak, hogy a szemcsék határán »megtámadható« zónák keletkeznek, melyek az öregedés idejének növelésével, a diffúzió miatt eltűnnek.

Hasonló módon magyarázható a (FeCrl8Ni8C) típusú rozsdamentes acélok interkrisztallin korróziója. Némiképpen bonyolítja a képet itt az a körülmény, hogy a szilárd oldat Fe(Cr)Ni krisztallitjainak határán, a meghatározott hőmérsékletű térben történő melegítés hatására, összetett $[Cr(Fe)]_4C$ karbidok válnak ki, melyek felépítésében nemcsak a vas és króm — a szilárd oldat alapvető összetevői — vesznek részt, hanem a szilárd oldatban szintén előforduló szén is.

Az utóbbi időben *A. Golubjev* új gondolattal járult hozzá a duralumínium interkrisztallin korróziójának magyarázatához, vagyis a szemcsehatáron kiváló új fázis esetének magyarázatához[17, 18, 19]. *Golubjev* — jogosan — felteszi, hogy egyes inter-



10. ábra

A szemcsehatáron bomlékony zárványokat tartalmazó ötvözet interkrisztallin korróziójának III. szkémája, *A. Golubjev* hipotézisének szemléltetésére.

metallikus vegyületek kémiailag igen kevéssé állandók és szubmikroszkópikus korrózióis elemek hatására korrodálhatnak. A *Golubjev* által alkotott hipotézis a 10. ábra (III. szkéma) segítségével szemléltethető. Ilyenformán a duralumínium határfelületein levő zárványok mikrogalvánelemek hatására korrodálnak, mely elemek Cuo—Al típusúak. Eközben az alumínium oldatba megy, a réz pedig visszamarad, még jobban fokozva a katódos részek korrózióját és a zárványok további pusztulását. Ennek eredményeképpen folyik le az ötvözet interkrisztallin korróziója. Érthető, hogy *Golubjev* hipotézise csak abban az esetben használható, ha a szemcsehatárokon bomlékony intermetallikus vegyületek krisztallitjai válnak ki, melyek még az elektronegatívabb fémszemcsékkel való érintkezéskor is korrodálnak. *Golubjev* hipotézisének helytállóságát szélesebb kísérleti anyagra támaszkodva még igazolni kell.

Teljesen valószínű, hogy a tisztán elektrokémiai tényezők mellett számolni kell az oldatnak a szemcsék határai közötti molekuláris hatásával is. Ez a tényező erősítheti és gyorsíthatja az interkrisztallin korróziót.

Igen fontos tényezőnek bizonyulnak a mechanikai feszültségek is, — akár maradék-feszültség formájában jelentkeznek, mely az ötvözet előállítása és megmunkálása során áll elő, akár kívülről ható állandó, vagy változó feszültség formájában. A mechanikai feszültségek jelentősen intenzívebbé teszik az interkrisztallin korrózió folyamatát és meggyorsítják a szétesést. Ezen fontos tényezők vizsgálata azonban előadásom keretén kívül esik.

Kétségtelen, hogy az interkrisztallin korrózió lefolyására nagymértékű gyorsító hatást fejt ki az a tény, hogy a korrózió termékei mintegy rajta ragadnak a fémszemcsék határfelületein. A korrózió termékeinek nagyobb a térfogata magánál a fémnél, ezért képződésükkor jelentős erők lépnek fel, melyek az egyes krisztallitok szétválásának irányában hatnak. Azonfelül, hogy ez a tény megkönnyíti az ötvözet szétesését és az elektrolit mély behatolását, a szemcsehatáron a potenciál további csökkenése következik be, következésképpen a korrózió elektrokémiai faktorai is megerősödnek.

5. Az interkrisztallin korrózió kutatásának mikrokémiai módszere

Az interkrisztallin korrózió elektrokémiai oldalának közvetlen vizsgálata, *G. Akimov* és *A. Golubjev* által kidolgozott mikroelektrokémiai metodika segítségével [20, 21, 22] kivitelezhető volt és *Golubjev* széles körben fel is használta ötvözetek strukturális korróziójának kutatására [23]. Az előbbi metodika lényege, hogy mikroszkóp és vékony kapilláris (3—10 μ

17 А. И. Голубев. Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов. I. Дюралюмин. ЖФХ *22*, 591 (1948).

18 А. И. Голубев, Интеркристаллитная коррозия алюминиевых сплавов. 2. Сплавы системы Al — Zn — Mg. Ж. физ. хим. *23*. 1116 (1949).

19 Коррозия и защита алюминиевых сплавов. Сборник статей, Оборонгиз, 1950. А. И. Голубев, Интеркристаллитная коррозия дюралюмина, *45*.

20 А. И. Голубев и Г. В. Акимов, ДАН *52*, 52 (1946).

21 Г. В. Акимов и А. И. Голубев, ДАН *51*, 603 (1947).

22 Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов. Сборник, Оборонгиз, 1950, стр. 275; А. И. Голубев и Г. В. Акимов, Электрический и материальный баланс работы микроэлементов на поверхности корродирующего цинка.

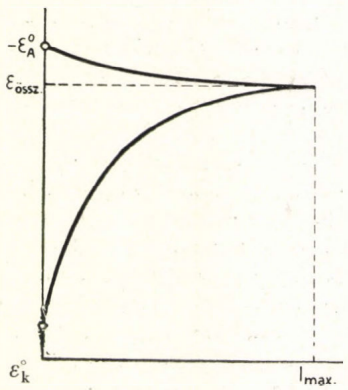
23 Коррозия и защита алюминиевых сплавов. Сборник статей. Оборонгиз, 1949. А. И. Голубев, Распределение потенциалов на структурных составляющих сплавов.

belső átmérő) segítségével (mely utóbbi különleges mikromanipulátorra van ráerősítve) történik a korrodáló ötvözet szerkezeti alkatrészei fölött az elektródpotenciálok eloszlásának mérése. Külön kísérletekben lemérve az anódos és katódos polarizáció karakterisztikáit (ugyanazon tárgyon végezve a méréseket, mikrometodika segítségével), meg lehet határozni az áramok megoszlását és végül meg lehet szerkeszteni a korróziós folyamatot objektíven jellemző polarizációs diagrammot [24, 25].

Nyilvánvalóvá vált azonban, hogy a módszer alkalmazása nehézkes, mivel a szemcsehatár és a szemcsehatáron történő kiválások mérete igen kicsiny. A módszer »feloldóképessége« itt nem mutatkozik elégségesnek. Ezért az interkrisztallin korrózió vizsgálatához bizonyos fokig más elven alapuló speciális mikroelektrokémiai módszert kellett kidolgozni.

Mielőtt rátérnék ezen új módszer lényegének kifejtésére, előbb röviden vázolom a polarizációs korróziós diagrammot.

A polarizációs diagramm tartalmazza az adott korrodáló felület anódos részeinek anódos polarizációs görbéit, valamint a katódos részek katódos görbéit; az abcisszán a korróziós galvánelem áramerőssége van feltüntetve (11. ábra). Szemügyre

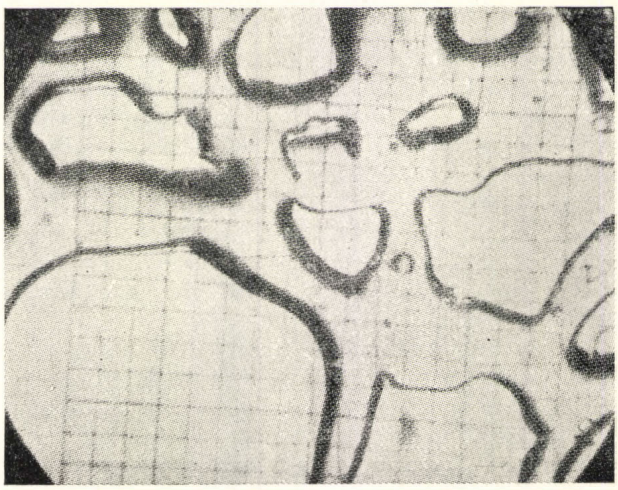


11. ábra
Polarizációs diagramm.

véve a polarizációs görbét, meg lehet állapítani a korróziós folyamat minden jellemző sajátságát: a potenciálok kezdeti különbségét, viszonylagos szerepüket a korróziós áram erősségében (és következésképpen a korrózió sebességében), az anód- és katódfolyamat fővonásait. A legutóbbi időkig reális polarizációs diagrammokat csak durva modellekről sikerült készíteni, amilyenek például a jelentős méretű, függőlegesen elhelyezett elektródokkal rendelkező mikrogalvánelemek. Széles körben eredményes felhasználást nyertek a szkematikus kvalitatív diagrammok, egyik vagy másik korróziós jelenség magyarázására. A korrodáló fém első reális polarizációs diagrammjait *Golubjev*val közös munkáinkban alkottuk meg, melyekről előbb volt szó.

Ilyenformán az interkrisztallin korrózió elektrokémiai képe objektív felfedése legjobb módszerének a reális polarizációs diagramm felállításán kell alapulnia.

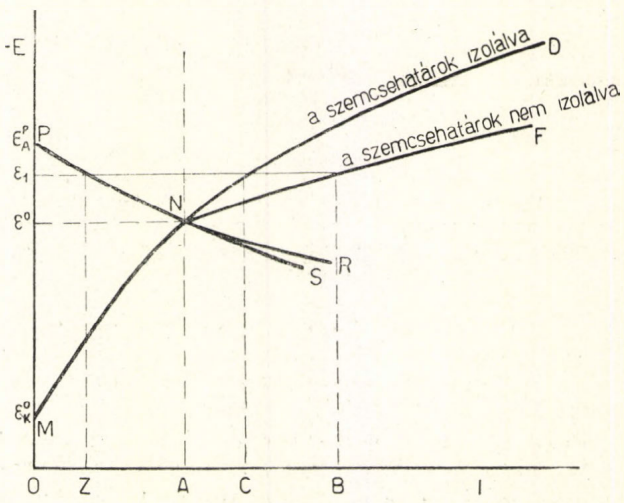
Ilyen módszert alkotott meg laboratóriumunkban *I. Levin* és *Gincberg*. Lényege a következőkben áll: mikroszkóp alatt metallográfiai csiszolat szemcsehatárait (a szemcsék illeszkedő részével együtt) mikromanipulátor segítségével izoláló lakkal fedjük be (12. ábra; l. a fényképet), majd felvesszük



12. ábra
Lakkal izolált szemcsehatárú csiszolat.

a katódos polarizáció görbéjét. Ezután hasonló körülmények között felvesszük a csiszolat közönséges felületének katódos görbéjét, a szemcsehatárokat nem szigetelve. Ekkor a mikroelektródos rendszerek előbb kifejtett elméletén alapuló grafikus szerkesztéssel a két katódos polarizációs görbéből az anódos görbe meghatározható.

Ilyen módon meg lehet szerkeszteni az interkrisztallin úton korrodáló ötvözet teljes polarizációs diagrammját. A 13. ábrán látható egy ilyen

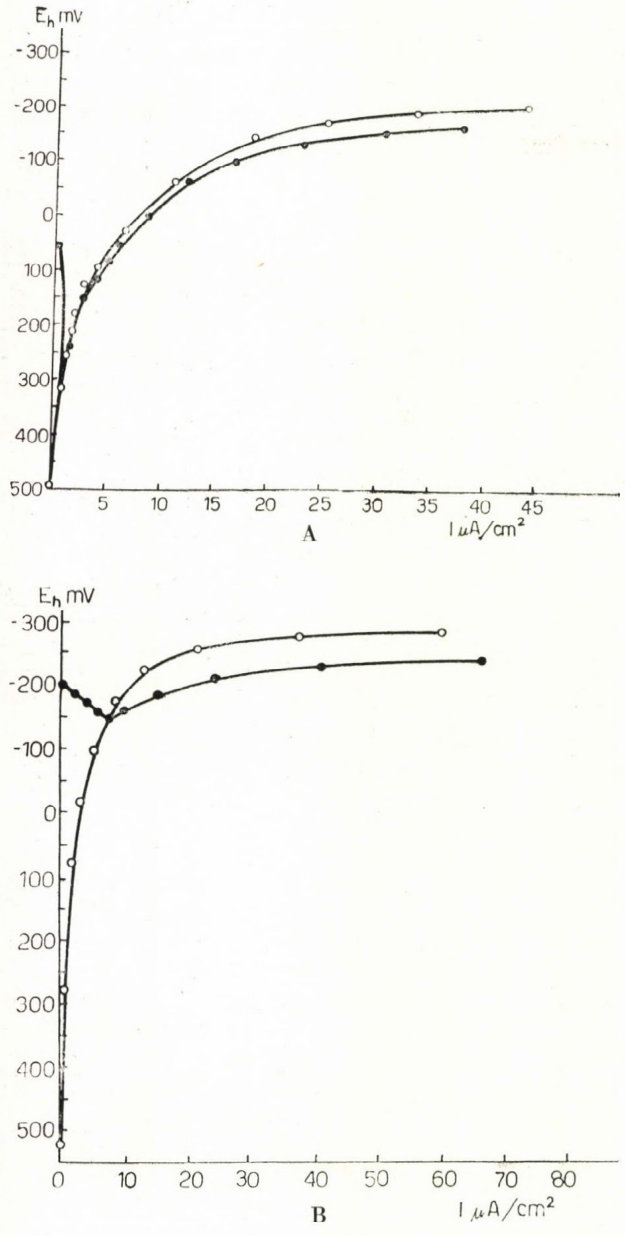


13. ábra
A reális polarizációs görbe megszerkesztésének szkémája a két (védett és nem védett szemcsehatárú) katódos görbéből.

24 Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии, изд. АН СССР, 1945, стр. 73.

25 Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов. Сборник, Оборонгиз, 1950, стр. 3; Г. В. Акимов, Введение.

fajta szerkesztés. A diagrammból következtetést vonhatunk le a folyamat legfontosabb sajátságaira nézve, meghatározhatjuk a maximális áramerősséget és az ennek megfelelő korróziós sebességet.



14. ábra

27% Cr-tartalmú acél polarizációs görbéi:
A — interkrisztallin korrózióra nem hajlamos acél (edzés 1200°-on, megeresztés 700°-on), lokális korrózió;
B — interkrisztallin korrodáló acél (edzés 1200°-on, megeresztés nélkül). Az elektrolit mindkét esetben H_3PO_4+ Na_2HPO_4.

Ha ilyen típusú diagrammokat szerkesztünk az interkrisztallin módon korrodáló ötvözetről, valamint ugyanerről az ötvözetről olyan állapotban, mikor az interkrisztallin korrózió nem jön létre (általános, vagy lokális korrózió), a diagrammok összehasonlítása útján meg lehet érteni az elektrokémiai folyamat azon jellegzetességeit, melyek az interkrisztallin korrodálással állnak összefüggésben.

Az új módszer segítségével olyan rozsdamentes acél korrózióját tanulmányoztuk, mely 27% krómot tartalmaz, elektrolitül ortofoszforsavat választottunk. Az acél szerkezete olyan volt, mely mellett az interkrisztallin korrózió nem lép fel (1200°-on való edzés és 700°-on való megeresztés). Emellett ugyanezen acélfajtának azt a szerkezetét is tanulmányoztuk, mely határozott hajlamot mutat az interkrisztallin korrózióra (1200°-on való edzés, megeresztés nélkül). Ezen két szerkezet tanulmányozásának eredményeit a 14. ábra mutatja.

Mindenekelőtt meg lehetett állapítani, hogy a szemcsehatárok valóban anódként viselkednek az acélszemcsének törzséhez viszonyítva. Továbbá, míg az interkrisztallin korróziót szenvedő acél szemcsehatára (anódja) viszonylag gyengén polarizálódik, az interkrisztallin korrózióra nem hajlamos acélé igen erősen — az anódos polarizáció görbéje élesen lefelé mutat. Ilyenformán az interkrisztallin korrózióra való hajlam a szemcsehatár polarizálhatósága éles csökkenésének eredménye.

A szemcsehatár polarizálhatósága megváltozása — amint ez a 14. ábráról látható — magának a polarizációs diagrammnak a jellegét is megváltoztatja. Míg az első esetben (lokális korrózió) a korróziós áram erősségét a katódos és anódos polarizáció egyenlő mértékben határozza meg (a két vonal görbülete), addig a másik esetben (interkrisztallin korrózió) a korróziós áram erejét csak a katódos polarizáció határozza meg; az anódos görbe hajlata csekély. Ennek következtében megváltozik a korróziós áram nagysága is ($\mu A/cm^2$): az interkrisztallin korróziót szenvedő acélnál 0,1 $\mu A/cm^2$, míg az interkrisztallin módon korrodáló acélnál 10—40 $\mu A/cm^2$. Meg kell ezenkívül említeni a kezdeti potenciál sokkal nagyobb különbségét is (550—700 mV, a Fe/Cr szilárd oldat szemcséi és a szemcsehatárok között). Azonban a diagrammok megmutatják, hogy nem ez a mennyiség okozza a kétféle szerkezetű acél viselkedése közötti különbséget (a potenciálkülönbség mindkét esetben nagy), hanem a szemcsehatárok anódos polarizációjának nagysága. Ennek lehetséges oka, hogy az edzés során a szemcsehatáron olyan összetevő válik ki, mely krómban szegény. Erre mutat az említett munkában megállapított azon tény is, hogy a 27% krómtartalmú krómacél interkrisztallin korrózióját során csak a vas megy oldatba, míg az interkrisztallin korrózió távollétében (sík-, vagy lokális korrózió) mind a vas, mind a króm oldatba megy.

6. Az interkrisztallin korrózió elleni küzdelem módszerei

Látjuk, hogy az ötvözetek interkrisztallin korrózióját gyakran a szemcsehatárokon történő új fázis kiválásának eredménye, melyből kifolyólag a szemcsehatárok nemcsak anódként viselkednek a szemcsékhez képest, hanem polarizálhatóságuk is nagy mértékben csökken.

A termikus megmunkálás gyakran lehetővé teszi a szemcsehatárok megfelelő állapotba való hozását és az interkrisztallin korrózió megakadályozását. A duralumínium megmunkálásakor az edzésnél alkalmazott lassított lehülés gyakran a szemcsehatáron második fázis kiválását okozza, aminek következménye — az ötvözetnek inter-

krisztallin korrózióra való hajlamossága. A lassú lehülés gyakran azáltal jön létre, hogy a kérdéses alkatrész hosszabb ideig áll a levegőn a kemencéből való kivétele és az edzőkádba való behelyezése között. A lassú hülés másik oka az edzőkád magas hőmérséklete. Végül a lassú hülés gyakran az edzendő tárgy nagy tömegével van összefüggésben, mely nem teszi lehetővé a tárgy egész keresztmetszetében történő gyors lehűtését.

A kísérletek megmutatták, hogy a lehűtés 5 másodperccel való visszatartása a korróziós vizsgálat után mért szilárdsági határt mintegy 10%-kal csökkenti, annak eredeti értékéhez képest, — a 20 másodpercig tartó visszatartás pedig ezt a csökkenést közel 50%-ra fokozza. Az edző közeg hőmérsékletének 20°-ról 40°-ra való emelése nem változtatja meg a korrózió utáni szilárdságveszteség értékét (a kezdeti mennyiség mintegy 4%-a), azonban az edző közeg 80°-ra való felmelegítése már 20% veszteséget, 100°-ra való felmelegítése pedig már 35% veszteséget okoz, a szilárdság kezdeti értékére vonatkoztatva. Érdekes ezenkívül a duralumínium korrózió után vizsgált szilárdságveszteségének értéke az edző közegtől függően: vízben 10%, olajban 30%, levegőben 70%.

Mesterséges öregítés során is gyakran juthatunk olyan anyaghoz, mely hajlamos az interkrisztallin korrózióra. Így például 190°-os mesterséges öregítés hőmérsékleten két órán át tartás esetén elérhető az interkrisztallin korrózióra való hajlamosság maximuma, — a szilárdsági határ csökkenése, korróziós vizsgálat után mérve, 18%-ot ér el. A kezelés idejét 24 órára emelve a szemcsehatárok állapota annyira megváltozik, hogy a korrózió utáni szilárdság csak 1—2%-kal csökken. A »visszafordítás«, vagyis az öregített duralumínium 200—300°-on való rövid megeresztése szintén érzékennyé teszi ezt az ötvözetet az interkrisztallin korrózióval szemben.[1]

A duralumínium interkrisztallin korróziójával folytatott harcnak szemmel láthatóan olyan irányban kell folynia, hogy megszüntessük azokat az okokat, melyek az ötvözet szemcsehatárainak pusztulását előidézik. Ugyanakkor a helytelen megmunkálás folytán az interkrisztallin korrózióra hajlamot felmutató ötvözetet is meg lehet javítani, átedzéssel. Utóbbi esetben a második fázis feloldódik és az egész szemcse összetétele homogenizálódik.

A 18Cr8Ni rozsdamentes acél szemcsehatárai 600—800° között tönkremennek. Ezt az acélfajtát azonban szintén meg lehet javítani átedzéssel, vagyis 1100—1200°-ra való melegítéssel és ezt követő levegőn, vagy vízben való lehűtéssel. Ebben az esetben az átedzés magas hőmérséklete megakadályozza, hogy ezt a módszert nagyobb méretű kész alkatrészek javítására használjuk fel a gyakorlatban, melyek forrasztáson mentek keresztül és így a veszélyes hőmérsékletzónában voltak tartva.

A 18Cr8Ni rozsdamentes acél szemcsehatárai állapotának romlása kétségkívül bonyolult krómvaskarbidok kiválása folytán megy végbe. Ha a szenet előzőleg más, állandó karbidok alakjában megkötjük, a króm—vas-karbidok nem jöhetnek létre és nem válhatnak ki a szemcsehatárokon. Ez már egy másik módja az interkrisztallin korrózió elleni harcnak, mely különbözik a második fázis kiváló részecskéinek a szilárd oldatba való visszavitelén alapuló módszertől. A 18Cr8Ni acélnál az idegen, nagy stabilitású karbidokat úgy hozhatjuk létre, ha az acél alkotói közé erős karbidképzőket viszünk, titánt és niobiumot.

A titánt és niobiumot általában az acél széntartalmát 6—10-szeresen felülmúló mennyiségben alkalmazzuk. A stabil titán- és niobkarbidok kialakulása a 18Cr8Ni acél interkrisztallin korrózióra való hajlamának (600—800°-ra való melegítés után) éles csökkenését eredményezi.

Bizonyos mértékig használnak még egy másik módszert is a 18Cr8Ni acél interkrisztallin korróziója elleni harcban. A karbidok kiválása nevezetesen azért veszélyes, mert a szemcsehatáron történik. Ha el tudjuk érni, hogy a karbidok a szemcsék belsejében váljanak ki, az interkrisztallin korrózió iránti hajlam csökkenni fog. A hidegen megmunkált acélban a deformáció »gyenge« helyeket hagy a szemcsék belsejében. Felmelegítés esetén a karbidok nemcsak a szemcsehatáron, hanem a szemcsék belsejében, az »elcsúszások« felületein is ki fognak válni. Ilyen módon a 18Cr8Ni acél előzetes hideg megmunkálása bizonyos mértékig csökkenti az interkrisztallin korrózióra való hajlamot, mely az utólagos felhevítés után lép fel.

Ha *Golubjev* hipotézise — akár csupán az interkrisztallin korrózió néhány esetére is — helyes, akkor világos, hogy az interkrisztallin korrózióval szemben mutatott korrózióállóságot úgy is el lehet érni, hogy az ötvözetbe olyan komponenseket viszünk be, melyek az intermetallikus vegyület kémiai stabilitását növelik.

Az interkrisztallin korrózió alapvető oka a szemcsék közötti határfelületek kis polarizálhatósága. Ennélfogva lehetséges az ötvözet összetételének, vagy az oldat összetételének megváltoztatásával (késleltetők bevitelével) jelentősen felemelni a szemcsehatárok polarizálhatóságát és ezzel kiküszöbölni az interkrisztallin korróziót. Ilyen módszerek még nem nyernek gyakorlati alkalmazást. Ugyancsak kevéssé vannak kidolgozva a védekezés elektrokémiai módszerei (katódos és befödéses védelem, anódos bevonatok használata) az interkrisztallin korrózió esetében.

Összefoglalás

1. A korróziós folyamatok alaptípusainak osztályozása, valamint az interkrisztallin korrózió az anyag mechanikai tulajdonságaira gyakorolt különösen erős befolyásának kiemelése.

2. Annak kimutatása, hogy az ötvözetek szerkezeti korróziójának kérdéseit elsősorban a többelektródos rendszerek elmélete segítségével kell kidolgozni.

3. A többelektródos rendszerek elmélete mai állásának rövid ismertetése.

4. Fémek és ötvözetek interkrisztallin korrózióját magyarázó szkémák elemzése.

5. Rövid elektrokémiai módszer leírása (izolált és izolálatlan szemcsehatárú csiszolatokról történő katódos polarizációs görbék felvétele), mely lehetővé teszi a sokelektródos rendszerek elméletének segítségével a reális polarizációs (korróziós) diagramm megszerkesztését, ami által objektív elektrokémiai jellemzését adja a krisztallit és a szemcsehatár között lejátszódó folyamatoknak. Az új módszer segítségével történő igazolása annak a ténynek, hogy a 27% krómtartalmú rozsdamentes acél interkrisztallin korróziója a szemcsehatárok kis anódos polarizálhatóságának következménye, mely utóbbi a magas hőmérsékleten történő edzés során a szemcsehatáron kiváló, alacsony krómtartalmú új szerkezeti összetevő megjelenésének következménye lehet.

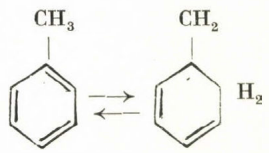
6. Az interkrisztallin korrózióval folytatott küzdelem rövid jellemzése.

Fordította: *Gyenes Péter*

A toluol-tautomeria lehetőségeiről

A. I. BRODSZKIJ, L. L. CSERVJÁCOVA és G. P. MIKLUCHIN*

Régebbi cikkeinkben[1, 2] kimutattuk, hogy a toluol még igen erélyes körülmények között sem cseréli ki hidrogénjét a nehéz víz deuteriumával. Ebből következik, hogy az alábbi tautomer átalakulás[3]:



intermolekuláris ionizációs mechanizmus útján nem lehetséges.[4]

Azt is kimutattuk, hogy a 4-nitrotoluol és a 2,4-dinitrotoluol hasonló átalakulása intramolekuláris hidrogénvándorlás útján sem következik be. Ebből azt a következtetést vonhattuk le, hogy az említett átalakulás a helyettesítetlen toluol esetében sem játszódik le intramolekuláris úton.

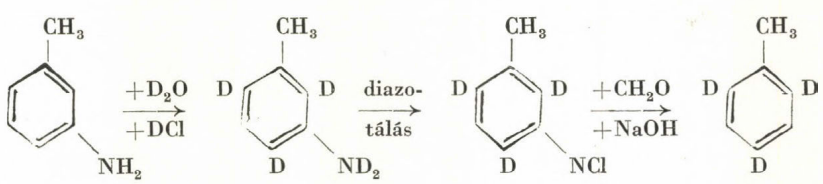
Ez utóbbi feltevést — bár helyességéhez különösebb kétségek nem fértek — toluol esetére közvetlen kísérletekkel akkor még nem igazolták. Jelen cikkünk ilyen kísérletek elvégzéséről számol be, melyek vitathatatlanul igazolják a toluol tautomer átalakulásának lehetetlenségét.

A toluol bármely mechanizmus szerint feltételezett tautomerizálódása esetén a mag és a metilcsoport között hidrogénatomok kicserélődésének kellene lejátszódnia. Ezért a nehéz toluolban ($C_6H_5 . CH_2D$), melyben az egyik metil-hidrogént deuteriummal helyettesítettük, — a tautomer átalakulást természetesen deuterium-megoszlásnak kell kísérnie a metilcsoport és a mag *o*-, sőt valószínűleg *p*-helyzetei között. (Összesen 6 helyzet.) Ugyanígy, ha a deuteriumot a mag *o*- és *p*-helyeire visszük be ($C_6H_2D_3 . CH_3$), tautomer átalakulás esetén annak meg kell oszlania az említett hat hely között.

Hogy a deuterium helyét a toluolban meghatározzuk, a vizsgálatok előtt és után annak metilcsoportját karboxillá oxidáltuk. A mag deuteriumtartalmát az így kapott benzoesav elégetéséből származó víz sűrűségéből határoztuk meg.

Deuteriumot csak a metilcsoportban tartalmazó toluol szintézisét a Grignard-reakcióval végeztük. A benzilkloridból előállított organomagnézium-vegyület oldatát 6%-os D_2O-val hidrolizáltuk, majd az elegy illó komponenseit ledesztilláltuk. Az 50° felett forró frakciót klórkalciumos szárítás és desztillálás után egy napon át fémnátriumon állni hagytuk, utána ugyancsak fémnátriumról háromszor óvatosan ledesztilláltuk. Az így elkülönített toluol-frakció fizikai állandói a következők voltak: forráspont 109,0° — 109,7° (756 mm-en), törésmutató 1,4962 (18°-on). Ez a toluol rézoxid felett elégetve 660 γ sűrűségtöbbletet mutató vizet adott.

Deuteriumot a mag *o*- és *p*-helyzetében tartalmazó toluol szintézise m-toluidinből indult ki a következő vázlatnak megfelelően:



A *m*-toluidint 6%-os D_2O-val kevés sósav jelenlétében 60 órán át forraltuk.

A rendelkezésünkre álló adatok[2, 5] alapján azt vártuk, hogy csak a mag *o*-, és p-helyzetein, valamint az aminocsoporton cserélődnek ki a hidrogénatomok deuteriumra. A valóságban a kicserélés

* Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR. LXXVI. No. 6. 1951, 843.

[1] *G. P. Mikluchin* és *A. I. Brodszkij*, Dokl. Akad. Nauk, *53*, 1946. 411.

[2] *A. I. Brodszkij, L. L. Cservjácova* és *G. P. Mikluchin*, Zsurnal Fiz. Chim. *24*, 1950. 968.

[3] *P. P. Sorigin*, *Zs.* RFChO, *58*, 1926. 767. Ber., *59*, 1926. 2502.

[4] *A. I. Brodszkij*: Izv. Akad. Nauk, SzSzSzR, OChN, 3, 1949.

[5] *G. P. Mikluchin*: Uszp. Chim., *17*, 1948. 663.

után kapott *m*-toluidin égetési vize 1180 γ sűrűségtöbbletet mutatott, szemben a számított 1230 γ-val. Ez a kis eltérés nem tulajdonítható kizárólag az analízis hibájának (10—20γ), hanem annak a már máskor is tapasztalt ténynek is, mely szerint az izotópok megoszlási koefficiense eltér az egységtől.[5,7]

A desztillációval megtisztított nehéz *m*-toluidint savas közegben nátriumnitrittel diazotáltuk. A diazónium-sót lúgos formaldehiddel hasonló körülmények között alakítottuk át toulollá, mint amilyeneket a *p*-toluidin sójára vonatkozólag már korábban leírtak.[8,9]

A kapott toluolt vízgőzdesztilláció után ugyanúgy tisztítottuk, mint az előző esetben. Fizikai állandói: forráspont 109,0°—109,8° (756 mm-en), törésmutató 1,4959 (18,8°-on). Ennek a toluolnak égetéséből származó víznél 750 γ sűrűségtöbbletet találtunk. A (*m*-toluidin adatai alapján) számított 795 γ-hoz viszonyított csökkenés a diazotálásnál bekövetkezett visszacserélődésnek tudható be.

Hogy a deuterium jelenlétét vagy hiányát a metilcsoportban, illetőleg a magban megállapítsuk, a metilcsoportot mindkét toluol esetében káliumpermanganátos oxidációval távolítottuk el. A $C_6H_5 . CH_2D$ oxidációjánál olyan benzoesavat kaptunk, melynek égetéséből származó víz 10 γ sűrűségtöbblete azt bizonyítja, hogy a magban nem volt deuterium. Az a víz viszont, amelyet a $C_6H_2D_3 . CH_3$ összetételű toluolból benzoesavon keresztül kaptunk, 1010 γ sűrűségtöbbletet mutatott. Ez a mag mindhárom helyén 1010 . 6/3 = = 2020 γ deuteriumnak felel meg. A nem oxidált toluolban (l. fentebb) ezeken a helyeken 750 . 8/3 = 2000 γ deuterium volt. Ebből arra következtethetünk, hogy az oxidáció alatt deuterium-veszteség a magban nem következett be.

A fenti adatok már magukban is arra mutatnak, hogy a toluol 100°-on történő hosszas káliumpermanganátos forralásánál és 110°-on fémnátriumról való ledesztillálásánál tautomer-átalakulás nem játszódik le. A tautomer-átalakulás lehetőségének igazolására végül mindkét toluol-mintát még erőteljesebb körülmények között, leforrasztott csövekben 160°-on 85 órán át, illetve 150°-on 275 órán át melegítettük. Az így nyert benzoesavak elégetéséből származó vizek izotop analízisének eredményei, melyeket az 1. táblázatban tüntettünk fel, azt bizonyítják, hogy a toluol még ilyen körülmények között sem tautomerizálódik.

1. táblázat

Toluol-minta	Hőmérséklet ± 10°	Idő órában	A benzoesav elégetéséből származó víz sűrűségtöbblete γ-ban		Tautomerizálódás esetére kiszámított érték
			a toluolmintából	a kiindulási toluolból	
$C_6H_5 . CH_2D$	160	11	12	10	440
$C_6H_5 . CH_2D$	160	43	—4	10	440
$C_6H_2D_3 . CH_3$	150	275	980	1010	505
$C_6H_2D_3 . CH_3$	160	85	980	1010	505

A jelen cikkünkben és az előzőekben közölt eredmények alapján el kell vetnünk *P. P. Sorigin* korábbi feltevését, mely szerint a toluol oldalláncában történő szubsztituciók a toluol itt tárgyalt átalakulásának eredményekép játszódnának le, — annál is inkább, minthogy ezek a helyettesítések könnyen mennek, — sokkal enyhébb körülmények között, mint amilyenekkel mi dolgoztunk. A toluol oxidációja benzilalkohollá és tovább szintén nem ezen az úton megy, minthogy ilyen mechanizmus során a $C_6H_2D_3 . CH_3$ nehéz toluol általunk végzett oxidációja a magban levő deuterium jelentős veszteségével járt volna.

A mi adataink természetesen nem jelentenek cáfolatot néhány más vegyület *P. P. Sorigin* által feltételezett tautomeria lehetőségére vonatkozólag, aminthogy nem zárják ki a toluol hidrogénatomjainak a krakkoláshoz közelálló feltételek között lejátszódó szabad vándorlását sem.

Munkánkhoz nyujtott segítségükért köszönetünket fejezzük ki *I. G. Chászkinnak*, *L. Sz. Jáscsenkonak* és *N. A. Pilinyevicsnek*.

Fordította: *Hanák Gyula*

[6] *A. I. Brodszkij*: Zsurnal Fiz. Chim., *9*, 1937. 755.

[7] *D. N. Kurszanov*, *Z. N. Parnyesz* és *T. A. Szmolina*: Izv. Akad. Nauk, SzSzSzR, OChN, *5*, 1950. 512.

[8] *R. Q. Breweter* és *J. A. Poje*: Journ. Am. Chem. Soc., *61*, 1939. 2418.

[9] *V. M. Rogyionov*, *B. M. Bogoszlovszkij* és *A. M. Fedorova*: Intermedier termékek és festékek kémiájának laboratóriumi segédkönyve. 1948, 59. oldal.

Új könyvek

A Központi Technológiai Könyvtár ajánló bibliográfiái

Felhívjuk olvasóink figyelmét a Központi Technológiai Könyvtár által kiadott ajánló bibliográfiákra.

E bibliográfiákban egy-egy szakember könnyen megtalálhatja az őt érdeklő legfontosabb szakmunkákat, cikkeket, BIOS reportokat és szabadalmi leírásokat. Csak a magyarországi könyvtárakban tényleg fellelhető irodalmat közlik, megjelölve, hogy az adott irodalmi közlemény hol található meg. Különös súlyt helyeznek a szovjet szakirodalomban való tájékozódásra.

E sorozatból eddig a következő füzetek jelentek meg:

1. *Mit olvassanak a bányipar dolgozói.* Ez az összeállítás a bányaiparral kapcsolatos műszaki és tudományos irodalmat tartalmazza.

2. *Műanyagokkal az anyagtakarékosságért.* A bibliográfia külön csoportosítva tárgyalja az alapanyagokra és gyártási módszerekre, kémiai és fizikai tulajdonságokra, vizsgálati módszerekre, feldolgozásra és felhasználásra vonatkozó irodalmat. Külön részben foglalkozik a műgumival, műbőrrel, valamint a hulladékanyagok felhasználásával. Ez a munka nagy mértékben megkönnyíti a műanyagokkal foglalkozó szakembereknek a területen való tájékozódást, és az újabb irodalom áttekintését.

B. V. Nyekraszov: Általános Kémia. Fordítás. Budapest, 1951. Tankönyvkiadó

B. I. Zbarszkij, I. B. Zbarszkij és A. I. Szolncev: Biokémiai gyakorlatok. Fordítás. Budapest, 1950. Tankönyvkiadó

Hincsin: A statisztikai mechanika analitikai módszerei. Fordítás. Budapest, 1951. Akadémiai Kiadó

Erdey-Gruz Tibor és Proszt János: Fizikai Kémiai praktikum. Budapest, 1950. Tankönyvkiadó

Novobátzky Károly és Neugebauer Tibor: Elektrodinamika I—IV. rész. Budapest, 1950. Tankönyvkiadó

Straub F. Brunó: Általános szervetlen és analitikai kémia. Budapest, 1950. Tankönyvkiadó.

Report on the Principles of Rheological Nomenclature. *J. M. Burgers* and *G. W. Scott Blair.* Amsterdam, 1949, 72 p.

Physical Chemistry of Hydrocarbons. Vol. I. Edited by *A. Farkas.* New-York, 1950. 453 p.

Pocket Encyclopedia of Atomic Energy. *Frank Gaynor.* New-York, 1950. $ 7,50.

Colloques Internationaux, Réactions dans l'État Solide. Paris, 1948.

Metallurgical Applications of the Electron Microscope. London, 1950. 164 p. 21 s.

Micro-wave Measurements. *H. M. Barlow and A. L. Cullen.* 1950. 399 p. 30 s.

Progress in Nuclear Physics. *O. R. Frisch.* London. 1950. 224 p. 45 s.

Some Applications of Nuclear Physics to Medicine. *W. V. Mayneord.*

The Solubility of Non-electrolytes. *Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott.* 488 p. $ 10,00.

Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung. Thermodynamik. *Ludwig Holleck.* West-Berlin, 1950. 239 S. 15 DM.

Advances in Electronics. Vol. 2. *L. Marton.* 1950.

The Physical Chemistry of Dyeing. *Thomas Vickerstaff.* London. 416 p. 42 s.

Chemical Thermodynamics. *Frederick D. Rossini.* New-York, 1950. 514 p. $ 6,00.

Primary Batteries. *George Wood Vinal.* New-York, 1950. 336 p. $ 5,00.

The Chemistry of Industrial Toxicology. *H. B. Elkins.* New-York, 1950. 406 p. $ 5,50.

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden. *Dr. Heinrich Thiele.* Frankfurt/Main, 1950. 227 S. ca 18,00 DM.

Die Glaselektrode und ihre Anwendung. *Dr. Ludwig Kratz.* Frankfurt/Main, 1950. 377 S. 41,50 DM.

Verständliche Elemente der Wellenmechanik. *K. Jellinek.* I. Teil. Basel, 1950. 304 S. 34,00 Sfr.

Das Zweistoffsystem Gas-Metall, Physikalisches Verhalten. *A. Nikuradse und R. Ulbrich.* München, 1950. 159 S. 16,00 DM.

Chemie der Phenolharze. *K. Hultzsch.* Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1950. 193 S. 19,60 DM.

Einführung in die Quantenphysik. *H. Teichmann.* Leipzig, 1950. 104 S. 4,20 DM.

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. *H. Sirk.* Dresden und Leipzig, 1950. 302 S. 12,00 DM.

Kunststoff-Taschenbuch. *F. Pabst.* Neu bearbeitet von *Hj. Saechtling* und *W. Zebrowski.* München, 1950. 271 S. 8,50 DM.

Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933. *H. Boit.* Berlin, 1950. 425 S. 49,00 DM.

Introduction to Textile Chemistry. *B. E. Hartsuch.* New-York, 1950. 413 p. S 4,75.

Medizinische Chemie. *F. Vering.* Wien, 1950. 500 S. 50,00 DM.

Lumineszenz, Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie. *F. Bandow.* Stuttgart, 1950. 263 S. 26,00 DM.

Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde. *G. Masing und K. Lücke.* Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950. 620 S. 59,60 DM.

Metallkeramik. *Franz Skaupy.* Weinheim. 1950. 268 S. 19,00 DM.

Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung. *R. Jaeckel, H. Schwarz und E. Schüller.* Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1950. 302 S. 39,60 DM.

Tájékoztató munkatársaink részére

1. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva írják meg. Öncélú történeti áttekintés mellőzendő, az általános bevezetés csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelmű legyen. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek. Egyetemi, kutató vagy üzemi laboratóriumokban készült munkák kéziratait az intézmény vezetőjének közlést engedélyező láttamozásával kell ellátni.

2. A kéziratot jól olvasható gépírással, kettős sorközzel, 4—5 cm margóval, a lapnak csak egyik oldalára írva, *végleges alakban* küldjék be munkatársaink. A szakkifejezéseket, vegyület-neveket *fonetikusan* írják, a térfogatot cm^3 helyett milliliterben (rövidítése *ml)* fejezzék ki. Az esetleges ábrákat külön lapra rajzolva (elegendő ceruzavázlat is) mellékeljék. A hivatkozásoknál kérjük pontosan megadni a szerző keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat kötet-, év- és oldalszámát. A hivatkozások *ne* a dolgozat végén, hanem a megfelelő lapok alján legyenek.

3. Kérünk minden kézirat végére egy *idegennyelvű* (orosz, angol, francia vagy német) *rövid összefoglalást*, a dolgozat címének fordításával együtt. *Ezenkívül* csatolni kell (dokumentációs célokra) külön három példányban a munka rövid *magyarnyelvű összefoglalását*. A kézirat végén meg kell adni az intézetet, melyben a munka készült.

4. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

5. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani* és postafordultával a szerkesztőség címére (Budapest, VIII., Puskin-utca 11.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézhezvételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy *a kefelevonatban javítani való nem volt* s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattó eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségeit kénytelenek lennénk a szerzőkre áthárítani. Az esetleges *ábrák levonatát* a megfelelő helyen *a kefelevonat szélére kell ragasztani* s ellenőrizni kell az ábrák számozását és aláírását.

6. A szerzők közleményükről 50 db különlenyomatot kapnak díjmentesen. Nagyobbszámú különlenyomatot *a korrigált kefelevonat visszaküldésével egyidejűen* közvetlenül a nyomdánál (Budapest Nyomda, Gerlóczy-utca 2.) kell megrendelni. Ezek költségét a nyomda a szerzőknek számlázza.

7. *Előzetes közlemények*, ha terjedelmük egy oldalnál nem nagyobb a beküldéstől számított legfeljebb hat héten belül megjelennek.

A Magyar Kémiai Folyóirat szerkesztősége kéri, hogy azok az olvasóink, akik a Folyóiratot nem gyüjtik rendszeresen, a

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT 1951. ÉVI 1. SZÁMÁT

a szerkesztőség címére (Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13.) visszaadni szíveskedjenek. Kívánságra a szerkesztőség példányonként 5 forintot térít.

A Magyar Kémiai Folyóirat előfizetőinek száma ugyanis a folyó év folyamán olyan mértékben megnövekedett, hogy az 1. számból készletünk kifogyott, és azt az újonnan jelentkező előfizetőinknek nem tudjuk megküldeni.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 135-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 11430 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. július

Kísérletek fruktofuranóz-származékok előállítására

TANKÓ BÉLA és NÁNÁSI PÁL

A fruktózt a természetben az iparilag is legjelentősebb összetett szénhidrát, a szaharóz a furanóz-alakban tartalmazza, s így találjuk az inulinban is. Általános érvényű módszer azonban egy »gamma«-fruktóz-származék szintetikus előállítására nincs. A szaharóz kémiai szintézisére irányuló máig is sikertelen kísérletek egyik fő akadálya éppen ebben kereshető. Pedig a normális körülmények mellett stabilisnak tartott fruktopiranóz (szabadon van jelen a fruktóz a gyümölcsnedvekben, mézben stb.) vizes oldatban részben átalakul furanózzá: a mutarotáció oka a fruktóz esetében nem a piranózcukornak $\alpha \rightleftarrows \beta$ átalakulása (mint pl. glükóznál), hanem a β-fruktopiranóz $\rightleftarrows \beta$-fruktofuranóz átalakulás.[1] Izolálni a szabad furanóz-alakot nem sikerült, csak a metil-, vagy etilfruktozidot, amelyekben a gyűrű már stabil, és más csoportok bevitelével úgy rögzíthető, hogy a fruktozid hidrolízise után is megmarad.

A fruktózból közvetlenül, a szokott módon nyerhető di- és mono-acetonszármazékok — szemben pl. a glükóz acetonszármazékaival — valamint a karbonátok is piranózgyűrűvel bírnak. Az egyetlen gamma-acetonfruktóz a *Zervas* és *Sessler*[2] által kerülő úton előállított 2,3-izopropilidén-fruktofuranóz.

Közelebbről érdekelt bennünket olyan gamma-fruktóz származék előállítása, amelyben a 6. C-atom parciálisan le van kötve, minthogy ennek a problémának különösebb biológiai jelentősége van. *Iwanoff*[3] vetette meg a cukor biológiai oxidációjára vonatkozó modern kutatások alapját azzal a felfedezésével, hogy a fermentációban a szervetlen foszfát eszterifikálódik[4]. A P-tartalmú közbeeső termékek között legkorábban ismerték fel a fruktóz-1,6-difoszfátot és a fruktóz-6-foszfátot: mindkettő furanóz-származék, előállításuk még ma is enzimatikus úton történik[5], kémiai szintézisük nincs megoldva. A probléma tehát olyan gamma-fruktóz származék szintézise, amelyben a 6. C-atom foglalt. Egyik lehetőségnek kínálkozott annak az enzimatikus reakciómenetnek az utánzása, amely glükózból vezet a gamma-fruktóz-észterekhez, először ugyanis glükóz-6-foszfát keletkezik (közvetlenül glükózból hexokináz hatására, keményítőből, vagy glikogénből pedig a glükóz-1-foszfáton át) és ez alakul át fruktóz-6-foszfáttá. A lényeg tehát az, hogy a 6. C-atomra akkor jut be a foszfát, amikor ezt gyűrű még nem akadályozza (glükopiranóz), csak ezután alakul ki a fruktófuranóz szerkezet, azzal hogy az aldóz → ketóz átmenetben a gyűrű is 5-taguvá szűkült. Ennek az enzimatikus szintézisnek az utánzását lehetővé tenné az, hogy a glükóz-6-foszfát szintetikusan előállítható monoacetonglükózból[6]. *Füchsl* vizsgálatai szerint[7] a 6-foszfooszazon a Fischer-féle tömény sósavas eljárással átalakítható 6-foszfooszonná, ennek redukálása ketózzá azonban olyan preparatív nehézségekkel jár, amelyeket még meg kell oldanunk. A 6-metilfruktófuranóz szintézisében ugyanezt az elvet követték *Hartley* és *Linnel*[8], amikor a már hozzáférhető glükóz-6-metilétert alakították át ketózzá *Fischer* szerint.

A kerülő úton, aldózon át való előállítástól egyelőre eltekintve, vizsgáljuk meg a közvetlenül fruktózból, vagy valamely származékából való szintézis lehetőségét. A fruktóz enzimatikus lebontásakor közvetlenül keletkezik a fruktóz-6-foszfát, még pedig az egyensúlyi keverékben jelenlevő furanóz alakból: a legújabb kutatások megerősítették, hogy csak a furanóz-alak az, amely reakcióképes és erjeszthető[9], valamint rámutattak arra, hogy a hexokinázból különválasztható a glükokináz és a fruktokináz[10]. Az a szelektivitás, hogy az egyensúlyi keverékből csak a gamma-fruktózt és csak a 6. C-atomján reagáltassuk, kémiai szintézisben nem érhető el, s ezt több régebbi irodalmi adat kiértékelése is igazolja. Marad lehetőségnek olyan fruktóz-származékból való kiindulás, amelyben a gamma szerkezet már eleve adva van. Így érthető, hogy a szaharóz kémiai foszforilezésére már korábban történtek kísérletek, kiderült azonban, hogy a foszfát a fruktóz-részbe nem lép be, csak a glükóz-részbe[11] (abba sem irányítható

[1] *A. Gottschalk:* Biochem. J. *41*, 1947. 487.
[2] *L. Zervas* und *P. Sessler:* Ber. *66*, 1933. 1698.
[3] *L. Iwanoff:* Travaux Soc. des Nat. de St. Petersbourg, 1905.
[4] *Straub F. B.:* Biokémia, 1950, Budapest.
[5] *Tankó B.:* Magyar Chem. Folyóirat, *47*, 1941. 162.
[6] *P. A. Levene* and *A. L. Raymond:* J. Biol. Chem. *92*, 1931. 757.
[7] *Füchsl M.:* Bölcsészetdoktori értekezés, Debrecen, 1944.
[8] *F Hartley* and *H. Linnel:* Quart. Journ. Pharm. Pharmakol. *13*, 1940. 150.
[9] *R. H. Hopkins* and *M. Horwood,:* Biochem. J. *47*, 1950. 95.
[10] *M. W. Slein, G. T. Cori* and *C. F. Cori:* J. Biol. Chem. *186*, 1950. 763.
[11] *C. Neuberg:* Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Zuckerind. *76*, 1926. 838.

módon), az elv tehát nemhogy 6-foszfofruktóz, hanem még egyáltalában fruktózeszter előállítására sem látszik alkalmasnak. Ezek után kéznél fekvő volna a gondolat, hogy a metil-, vagy etil-gamma-fruktozidból induljunk ki: a 6. C-atomra való irányításhoz szükséges volna a többi OH lekötése, s mivel ez bonyultabb feladatnak látszott, ebben az irányban egyelőre nem indultunk el, bár egy rendszeres vizsgálatnak erre a lehetőségre ki kell terjeszkednie. Célravezetőbb kiindulási anyagnak látszott a 2,3-izopropilidén-fruktofuranóz, amelyben csak az 1., 4. és 6. C-atomokon van szabad OH. Feltehető, hogy a két primer alkoholcsoport gyorsabban reagál, mint a szekunder és eljuthatunk a megfelelő 1-, vagy 6-foszfoszármazékhoz, ill. keverékükhöz. Az izopropilidén-csoport savval sokkal könnyebben hasítható le, mint a 6. C-atomon a foszfát (előbbi n kénsavban 20°-on 6,75 . 10^{-4} utóbbi pedig n sósavban 100°-on 4,2 . 10^{-3} K -értékkel bír*, tehát az acetonmentes eszterhez egyszerűen el lehetne jutni. Ha foszforilezés az 1. atomon is bekövetkezik, az acetoncsoportot akkor is el lehetne a foszfát mellől távolítani: az 1. C-atomon levő foszfát hidrolízisének sebességi állandója 100°-on, n sósavban meghatározva a fruktóz-1-foszfátban[12] 70 . 10^{-3}, a fruktóz-1,6-difoszfátban 52 . 10^{-3}). Így ez az aceton-gamma-fruktóz a fruktóz-difoszfát szintézisére is alkalmasnak látszanék, ha két mól foszforilező reagenst veszünk mólonként; mindenesetre az 1-foszfo-esztert a 6-foszfo-eszter mellől keverékükben könnyű volna eltávolítani.

Bár a 2,3-izopropilidén-gamma-fruktózból való kiindulás ezek alapján kecsegtető volt, mégis megpróbálkoztunk előbb egy könnyebb megoldással. *Zervas* és *Sessler*[2] e származék előállításához a fruktózciánhidrint benzoilezték, amikor is a két primér atomra lépett be a benzoil-gyök: az 1,6-dibenzoil-fruktózciánhidrinből lehasították a HCN-t, a terméket acetonálták s végül debenzoilezés után kapták az aceton-gamma-fruktózt. Rendkívül egyszerűsítené a problémát, ha a fruktózciánhidrin úgy reagálna a foszforilező szernek alkalmazott $POCl_3$-dal is, mint a benzoilkloriddal, ezért tehát megvizsgáltuk ezt a lehetőséget. Előtanulmánynak monoacetonglükózból kiindulva előállítottuk a glükóz-6-foszfátot *Levene* és *Raymond*[6] szerint, azzal a módosítással, hogy a piridinnek baritos közegben, vákuumban való ledesztillálása helyett a nyersterméket bázisos ólomacetáttal választottuk le a vízzel higított oldatból, majd a Pb-csapadékot kénsavval megbontva, barittal neutralizálás útján jutottunk el a nyers Ba-sóhoz. A termék hozama és analitikai adatai megfeleltek az eredeti előírásnak (tiszta eszter előállítása kristályos brucinsóján keresztül nem volt célunk). Ezt az eljárást követtük a fruktózciánhidrin foszforilezésénél is.

A fruktózciánhidrint (tiszta fruktózból, a laboratóriumban készített HCN-savval) csak úgy sikerült kristályosan előállítani, hogy a *Zervas* és *Sessler* által megadott vízmennyiséget — 18 g fruktózra 15 ml — lecsökkentettük 10 ml-re; a továbbiakban az előírás használható. A foszforilezés menete a következő volt. 6 g exszikkátorban jól kiszárított fruktózciánhidrint 70 ml száraz piridinben oldottunk s mechanikus kavarás mellett, állandó hűtés közben hozzáadtunk kis részletekben 2,5 ml frissen desztillált $POCl_3$-ot (egy mól) feloldva 15 ml piridinben. Előbb csak —5°-ra hűtöttük s hozzáadtuk a $POCl_3$ tizedrészét: ez után már nyugodtan hűthettünk —35°-ra anélkül, hogy az anyag kicsapódott volna. Másfél órát vett igénybe a foszforilezés, majd még három óra hosszat hagytuk a hűtőkeverékben az anyagot: fokozatosan engedtük felmelegedni szobahőfokra, vízzel lassan kétszeresére higítottuk és bázisos ólomacetáttal addig kezeltük, amíg már csapadék nem vált ki. Néhány órai jégen állás után a csapadékot lecentrifugáltuk, majd kevés vízben szuszpendálva 4 n kénsavval állandó hűtés mellett megbontottuk, amíg egy kis próba centrifugálása után a tisztája már nem adott kénsavval csapadékot (amíg u. i. az átalakítás nem teljes, savanyú só képződése miatt Pb-ion jut oldatba). Az ólomszulfát lecentrifugálása és kimosása után az oldatot (össztérfogat 120 ml) jéghűtés mellett cseppenként adagolt, forró telített barittal p_H 8-ig vittük s a kivált csapadékkal együtt 3-szoros térfogat alkoholba öntöttük. Több órás ülepedés után (szobahőfok) a csapadékot szűrtük, alkohollal mostuk és exszikkátorban tömény H_2SO_4 és szilárd KOH felett szárítottuk. A nyerstermék kb. 8 g, cianidmentes (a HCN a baritos kezelés alatt már lehasadt).

Több kisebb, hasonló módon kapott mennyiséget egyesítve különválasztottuk a vízben jól és rosszul oldódó részeket: a monofoszfátok mint semleges Ba-só jól oldódnak vízben, a fruktóz-difoszfát azonban rosszul. Bár egy mól fruktózra csak egy mól $POCl_3$-ot vettünk, úgy látszik mégis keletkezett olyan termék, amely a difoszfátfrakcióba jutott. Egyelőre lássuk a monofoszfátfrakció feldolgozását, amelyet a nyersterméknek 10-szeres vízzel két részletben való alapos extrahálásával s a szürletnek 3-szoros alkohollal való kicsapása útján kaptunk. 5,4 g ilyen anyagot újra feloldottunk 10-szeres vízben, majd 40%-os alkohollal 10% alkoholossá tettük: ilyen közegben kicsapódnak azok a szennyezések, amelyek a rosszul oldódó frakcióból kerültek ide, a monofoszfátok azonban praktice még nem. Ennek a 10%-os alkoholos frakciónak az eltávolítása után (1,2 g) az oldat tisztáját újra kicsaptuk alkohollal, majd ugyanígy még egyszer átcsaptuk, már frakcionálás nélkül, s kaptunk 3,7 g anyagot, amit »nyers monofoszfátnak« neveztünk el. P-tartalma roncsolás után a 110°-on kiszárított anyagra számítva az elméleti 7,8 helyett 7,1%, az $[\alpha]_D = -15°$, ha a P-tartalma alapján számítjuk s a szennyezéseket inaktivoknak tekintjük. A P-nak n HCl-ben 100°-on 10, 30, illetve 180 perc alatt 23, 41 illetve 84%-a hasadt le. Az adatok kiértékelésére alább visszatérünk.

A nyers monofoszfátot brucinsóvá átalakítva tisztítottuk, illetve frakcionáltuk. 3 g-ot 15 ml

* A foszfát-csoport hidrolízisének sebességi állandója természetesen az acetonmentes eszterre vonatkozik; hogy az Ip-csoport mennyire befolyásolhatja ezt, még nem tudjuk.

[12] *B. Tankó* and *R. Robison*: Biochem. J. *29*, 1935. 961.

vízben oldva s 0°-ra hűtve 2,9 ml 4 n kénsavval kezeltünk, a B SO_4-ot lecentrifugáltuk, kétszer 1,5 ml 0,04 n kénsavval mostuk s az egyesített oldatokhoz 5,58 g brucint adva 60°-on gyorsan csaknem teljesen feloldottuk. A szobahőn, majd jégszekrényben fél nap alatt kivált kristályos frakció 3,3 g, melyből 2,5 g-ot 20%-os alkoholból újra átkristályosítottunk : az így 1 nap alatt kapott 1,2 g-os frakció P-tartalma roncsolás után 2,83%-nak adódott (számított érték a dibrucinsóra 2,95%). Ezt a brucinsófrakciót visszaalakítottuk Ba-sóvá kis feleslegben vett Ba-acetáttal s a Ba-sót 3-szor átcsapással tisztítottuk, a legutolsó alkalommal 10%-os alkoholos frakcionálást is beiktatva. A termék 160 mg : P-tartalma a kiszárított anyagra számítva 7,5%, az $[\alpha]_D = -24°$, a hidrolízis 10, 30 és 180 perc alatt 33, 53 és 89%. Ennek a »tisztított« monofoszfátnak az adatait a nyersnek a tulajdonságával összevetve alább értékeljük ki.

A hidrolízis és a specifikus forgatóképesség szerencsésen kiegészítik egymást az összetételre való következtetésben. Az 1. C-atomon levő foszfát hidrolízisének sebességi állandója $K = 70 \cdot 10^{-3}$, a 6. C-atomon levőé pedig $4{,}2 \cdot 10^{-5}$: ebből kiszámítható, hogy a keverékben a kétféle eszter milyen arányban van jelen. Kiadódik a nyers frakcióra 20% 1-foszfát 80% 6-foszfát mellett, míg a tisztított frakcióban az összetétel 35% és 65%. Ha most kiszámítjuk, mekkorának kellene lennie az $[\alpha]_D$ értékének azon az alapon, hogy a fruktóz-1-foszfát $[\alpha]_D$-je —32,5°, a fruktóz-6-foszfáté pedig +2°, kiadódnék —5°, illetőleg —15°, ami az észlelt —15°, illetőleg —24° értéktől távol áll. A magyarázatot abban kell keresnünk, hogy nemcsak a fruktóz -1- foszfát balraforgató, hanem más, szintén piranóz-szerkezetű fruktózeszter is, amelyben a foszfátcsoport az 5., 4., vagy esetleg a 3. C. atomon van. *Tankó* vizsgálatai mutattak rá, hogy a fruktóz-6-foszfát savas hidrolízisekor balraforgató eszterfrakció keletkezik[13]. Ennek a kérdésnek behatóbb vizsgálata, az új eszterek tisztán való előállítása és szerkezetük megállapítása intézetünkben folyamatban van, de az már megállapítást nyert, hogy ezek az eszterek ugyanolyan sebességgel hidrolizálódnak, mint a fruktóz-6-foszfát[14], egy eddig legjobban tisztított frakció[15] $[\alpha]_D$-je pedig —31°, ami jól megközelíti az 1-foszfofruktopiranózra kapott —32,5° értékét. Nem követünk el nagy hibát, ha a —32,5°-ot úgy tekintjük, mint általában a piranóz típusu fruktózeszterek $[\alpha]_D$ értékét : ezzel szemben áll az egyetlen furanóz szerkezetű monofoszfát, a fruktóz-6-foszfát a +2° értékkel. A hidrolízis szempontjából viszont nem a gyűrű szerkezete a döntő s itt a fruktóz-1-foszfát tűnik ki egy sajátos, magas K-értékkel, míg a $K = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ értéket úgy tekinthetjük, mint általában a többi fruktózmonofoszfátra érvényes adatot. Így a hidrolízisből a fruktóz-1-foszfátra, az $[\alpha]_D$-ből pedig a fruktóz-6-foszfátra tudunk következtetni.

[13] *B. Tankó :* Ber. Ges. Physiol, *131*, 1942. 239.

[14] *R. Robison* and *M. G. MacFarlane :* Enzymol. *4*, 1937. 125.

[15] *Bot Gy. :* Bölcsészdoktori értekezés, Debrecen, 1943.

Ezek alapján a táblázatban megadjuk a számítások eredményét mind a hidrolízis, mind az $[\alpha]_D$ értékek alapján.

A fruktózciánhidrinből szintetikusan nyert monofoszfátfrakciók összetétele a hidrolízisből és $[\alpha]_D$-ből számítva

		Nyers		Tisztított	
Feltételezett összetétel		$K = 70 \times 10^{-3}$ 20% $K = 4{,}2 \times 10^{-3}$ 80%		$K = 70 \times 10^{-3}$ 35% $K = 4{,}2 \times 10^{-3}$ 65%	
		Számított*	Talált	Számított	Talált
Hidrolízis	10 perc	23,3	23	34,0	33
	30 »	40,2	41	51,4	53
	180 »	86,0	84	88,5	89
Feltételezett összetétel		$[\alpha]_D = -32{,}5°$ 50% $[\alpha]_D = +2°$ 50%		$[\alpha]_D = -32{,}5°$ 75% $[\alpha]_D = +2°$ 25%	
		Számított	Talált	Számított	Talált
$[\alpha]_D$		—15,2°	—15°	—24,3°	—24°
Összegezve		fruktóz-6-foszfát 50% fruktóz-1-foszfát 20% más fruktózeszter 30%		fruktóz-6-foszfát 25% fruktóz-1-foszfát 35% más fruktózeszter 40%	

Megállapítható, hogy a brucinsón át végzett tisztítás egyuttal a komponensek arányában is változást idézett elő ; a piranóz típusúak aránya megnőtt. Ezzel összhangban van az, hogy az anyalúgokból egy olyan terméket izolálhattunk, amely Ba-sóvá visszaalakítva csak —11° $[\alpha]_D$ értékkel bírt : az alacsonyabb forgatás a nagyobb furanózeszter-tartalomra vezethető vissza. Hogy a fruktózciánhidrin a $POCl_3$-dal hogyan reagált, arról a nyers monofoszfát vizsgálata tájékoztat : valóban el lehet jutni ilyen módon a 6-foszfofuranózhoz s a 6. C-atomon a reakció viszonylag a leggyorsabbnak is látszik, de nemcsak a 6. és 1. C-atomon megy végbe reakció, hanem más atomokon is, eltérőleg a benzoilezés lefolyásától. A $POCl_3$ reakcióját tehát az adott kísérleti körülmények mellett nem sikerült úgy irányítani, hogy csak a két primer alkoholcsoport foszforileződjék, már pedig ezektől az új, (még nem tisztázott szerkezetű) balraforgató piranózeszterektől nem lehet könnyen elválasztani a 6-foszfoesztert, minthogy hidrolizálhatóságuk hasonló. Hosszas frakcionálás brucinsó alakjában eredményre vezethetne ugyan, de egy megfelelően irányított szintézisnek nem volna szabad ennyire csak a brucinos tisztítási módszerre támaszkodnia.

Azt a monofoszfátok vizsgálatából levont következtetést, hogy a $POCl_3$ nemcsak a két primer atomon hatott, megerősíti az az észlelés is, hogy a difoszfátgyanus frakció (1. előbb), amelyet savanyú Ba-só alakjában csaptunk ki alkohollal tisztítás céljából, szintén balraforgató: az $[\alpha]_D = -14°$. Bár e terméket alaposabban nem tisztítottuk s nem vizsgáltuk, ez az adat már arra mutat, hogy az 1,6-difoszfofruktóztól ($[\alpha]_D = +2{,}5°$) különböző, piranóz-típusú diészternek is kell lennie benne. (E frakcióban a szervetlen P a szervesnek csak 2%-át tette ki).

Lehetséges, hogy a kísérleti körülmények változtatásával még inkább fokozni lehet a primer-

* A hidrolízis külön-külön a két típusra számítva 10, 100, 100 illetve 9,2, 25,2, 82,5%.

csoportok reakciósebességét a szekunderek rovására és különösen érdekes lenne megvizsgálni, hogy a legújabban foszforilező szernek bevezetett dibenzilklorofoszfonát[16] reakciója nem fog-e inkább hasonlítani a benzoilezés menetéhez. Az itt leírt, tájékozódásra szánt kísérletek alapján fokozott érdeklődéssel fordulunk az 1,2-aceton-gamma-fruktózzal végzendő vizsgálatok felé, amely valószínűleg egymagában is nagyobbfokú irányítást tesz lehetővé, sőt megfelelő eljárással a 4. C-atomon meg is gátolhatnók a reakciót.

Összefoglalás

Fruktózciánhidrint $POCl_3$-dal foszforileztünk a glükóz-6-foszfát szintéziséhez hasonló körülmények között, hogy tájékozódjunk, itt is a két primer alkoholcsoport reagál-e, mint a *Zervas* és *Sessler* által leírt benzoilezéskor. A nyert monofoszfátkomplexum összetételének megállapításához szükséges volt felhasználni *Tankó* és *Bot* eredményeit az új fruktopiranóz-eszterekre vonatkozólag. A hidrolizálhatóság és az $[\alpha]_D$ értékek alapján következtetve a keverék kb. 50% 6-foszfo-fruktofuranózt, 20% 1-foszfo-fruktopiranózt és 30% más fruktopiranóz-esztert tartalmaz. Utóbbiak keletkezésének megakadályozására célszerűnek látszik vizsgálatokat végezni dibenzilklorofoszfonáttal mint foszforilező szerrel, valamint az 1, 2-aceton-gamma-fruktózzal mint kiindulási anyaggal.

Versuche zur Synthese von Fruktofuranose-Derivaten. *B. Tankó* und *P. Nánási.*

Es wurden mit Fructose-cyanhydrin und $POCl_3$ — nach der Methodik der Synthese des Glukose-6-phosphats — Orientierungsversuche durchgeführt, ob dabei ebenfalls die beiden primären Gruppen reagieren, wie dies bei der Benzoylierung nach *Zervas* und *Sessler* der Fall ist. Zur Berechnung der Zusammensetzung des erhaltenen Monophosphatkomplexes wurden Befunde von *Tankó* und *Bot* betreffs der neuen Fructopyranose-ester herangezogen. Auf Grund der Hydrolysierbarkeit und der spezifischen Drehung enthält die Mischung etwa 50% Fructose-6-phosphat, 20% 1-Phospho-fructopyranose und 30% andere Fructopyranose-ester. Um die Entstehung der letzteren zu vermeiden, scheint es nötig, Untersuchungen durchzuführen mit Dibenzilchlorophosphonat als Phosphorylierungsmittel und mit Aceton-gamma-fructose als Ausgangsmaterial.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Biokémiai Intézete.

Érkezett: 1951. IV. 10.

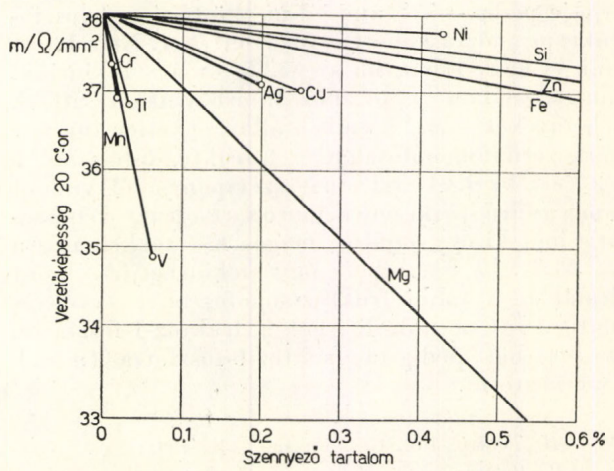
[16] *F. R. Atherton, H. T. Howard* and *A. R. Todd*: J. Chem. Soc. 1948. 1106.

Az alumínium és ötvözeteiben előforduló nyomszennyezők mennyiségi színképelemzése

TÖRÖK TIBOR

A kohóalumínium szennyezései között a vas és szilicium mennyisége általában 0,1% fölött van, így ezek elemzési szempontból nem tartoznak a nyomok közé. Színképelemzésük különösebb nehézséget nem okoz, ezért a későbbiekben nem foglalkozunk velük. Sokkal kevesebb, mint 0,1% a kohóalumínium réz, titán, cink, vanádium, króm, mangán, magnézium, nikkel gallium, germánium, szamárium, kalcium, nátrium stb. tartalma. A kohóalumínium szennyezései a timföldből és az anódmasszából származnak. Az alumíniumötvözetekben a kohófém szennyezésein kívül megtaláljuk még az ötvözésnél hozzáadagolt fémek ill. előötvözetek szennyezéseit is.

Az alumínium nyomszennyezéseinek döntő befolyása van a korrózióra és a vezetőképességre. A korrózió szempontjából főleg a réztartalom és kisebb mértékben a cinktartalom jelentős[1]. Sokkal jelentősebb a szennyezők befolyása a vezetőképességre. Az 1. ábra szemlélteti *Arkel* nyomán[2] az alumínium vezetőképességének csökkenését a különböző szennyezőfémek mennyiségének függvényében. Mint láthatjuk, legnagyobb mértékben csökkentik a vezetőképességet a mangán, króm, vanádium és titán.



1. ábra
Különböző szennyezők befolyása az alumínium vezetőképességére

[1] *Erdey-Grúz T.*: Magy. Kém. Lapja, *56*, 1950. 40.

[2] *Arkel van, A. E.*: Reine Metalle. Kiadó: Julius Springer, Berlin, 1939.

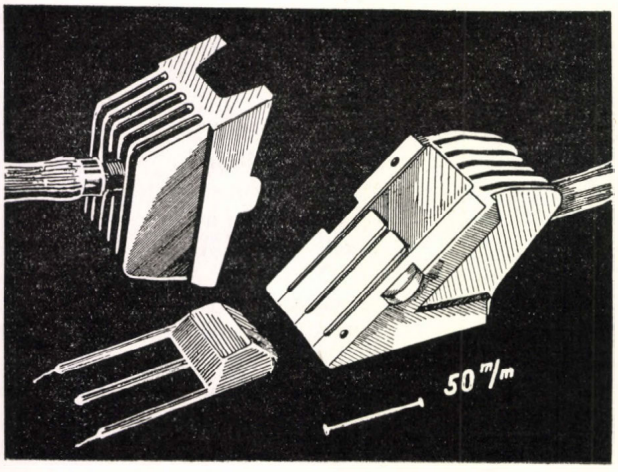
A 99,5% tisztasági fokú vezetékalumínium nyomszennyezői a DIN 1712. előírás szerint: Cu + Zn < 0,05%, Ti + V + Cr < 0,03%. Az ASTM B24—35T előírás szerint a megengedett felső határok: Mg, Mn, Zn, Ti, Ni-re egyenként 0,03%, a Cu-re 0,05%, végül a vas, szilícium és a felsorolt elemeken kívüli szennyezőkre összesen 0,1%. A vezeték céljaira készülő ötvözött alumínium mangán-, vanádium-, titán- és krómtartalmára hasonló kikötések érvényesek.

Az alumínium nyomszennyezéseinek színképelemzésére csak nagyon kevés adatot találunk az irodalomban.[3,4,5,6,7,8,9]. Az alábbiakban foglalkozunk a technikailag legfontosabb szennyezők meghatározásával. Ezek: réz, cink, titán, vanádium, króm, mangán, nikkel és magnézium. Az első részben a minden meghatározásra érvényes általános irányelvekkel, így a próba, a gerjesztés és kiértékelés elméleti és gyakorlati kérdéseivel fogunk foglalkozni. A második részben az eljárás egyes elemenként változó részleteit és tanulságait ismertetjük, végül összefoglaló munkaelőírást adunk meg.

Az elemzési eljárás általános szempontjai

Összehasonlító próbák előállítása, homogenitás

Az elemzések végrehajtásához mindenekelőtt megfelelő összehasonlító próbák szükségesek. Ezeket kémiailag pontosan megelemzett előötvözetek felhasználásával, színképi úton ellenőrzött 99,998% tisztasági fokú alumínium segítségével történő ötvözés útján állítottuk elő. Később látni fogjuk, hogy ahhoz, hogy egyértelmű elemzési eredményeket kapjunk, próbáinkat feltétlenül vörösréz bélésű speciális színképkokillába kell önteni (2. ábra).



2. ábra
Színképkokilla

Ilyen módon az elemzésre kerülő hirtelen hűlt elektródok finom szövetszerkezetűek és az alkotók homogén eloszlásúak.

A szikragerjesztés, de különösen az ívgerjesztés esetében az összehasonlító próbákból minden használat után nagyobb mennyiséget kell leesztergálni, minthogy főleg az ívgerjesztésnél mély kráterek keletkeznek, minek következtében elég mély rétegben változik meg a próba összetétele is.

A gerjesztés elméleti szempontjai

Ha azonos fémgőzmennyiségre eső gerjesztőenergia bizonyos határnál nem nagyobb, úgy az atomok túlnyomó többsége az alapállapotból csupán az első, ill. a legalacsonyabb energianívóra fog felgerjedni. Ebből az következik, hogy a kisugárzott fény színképe túlnyomó részben az elem alapvonalait (*Grundlinien*, *letzte Linie*, *persistent lines*, *raies ultimes*) fogja tartalmazni, amelyek ezúttal az analitikailag legérzékenyebb vonalak is. Ha azonban a gerjesztő energiát felfokozzuk, úgy magasabb energianívók fognak gerjedni, aminek igen nagyszámú termkombináció, vagyis kisugárzott színképvonal fog megfelelni, már egy-egy atom esetében is. Így az egyazon színképvonalat sugárzó atomok száma viszonylagosan jóval kevesebb lesz, mint az első esetben.

Mindezen meggondolásokból világosan következik, hogy esetünkben — legalábbis a nehezebben kimutatható szennyezések elemzése céljából — kisenergiájú gerjesztést kell választanunk. Az összes gerjesztőenergia, vagyis az áram munkája az elemző ív, vagy szikra közben Q. V, azaz a rajta áthaladó töltés és az ívfeszültség szorzata. Mint ismeretes, a villamosszikra is — ugyanúgy, mint az egyszerű ív — egy kb. 30—50 V feszültséggel égő ív. Tehát a teljes gerjesztőenergia mindkét esetben egyaránt Q-val arányos. Minthogy azonban az atomok gerjesztett állapotba való jutásához, majd az energiafeleslegük kisugárzásához határozott véges időre van szükség, önként érthetődik, hogy a gerjesztési feltételek egyazon gerjesztésre kerülő gőzmennyiségre nézve dQ/dt-vel jellemezhetők. Eljutottunk tehát oda, hogy a színkép karakterét a pillanatnyi áramerősség és a gerjesztésre kerülő gőzmennyiség viszonya szabja meg. Amíg ívgerjesztők esetében 1—30 amp. áramerősséggel kell számolnunk, addig a színképelemzésben használatos szikragerjesztőkkel a szokásos elektromos adatok mellett sok száz, sőt több, mint ezer amp. a pillanatnyi áramerősség. Ezen áramerősség, a kisülési körbe önindukciót iktatva, erősen lecsökkenthető, minthogy a rezgőkörökre érvényes $T = 2\pi\sqrt{LC}$ összefüggés értelmében T megnövekszik, s így ugyanazon Q kondenzátortöltés hosszabb idő alatt halad át a szikraközön, vagyis a dQ/dt viszony, a pillanatnyi áramerősség lecsökken. Ez az érték a szikragerjesztőknél szokásos villamos adatok mellett még a használatos legnagyobb L értékek esetében sem csökkenthető le a közönséges ívkisülésnek megfelelő áramerősség értékig. A keletkezett, ill. gerjesztésre kerülő gőzmennyiség szikragerjesztés esetében jóval kevesebb, mint az ívgerjesztésnél. Ennek oka az, hogy az előbbi esetben kb. 10^{-4} sec.-ig

[3] *Beerwald, A.*: Alumínium. *22*, 1940. 257.
[4] *Balz, G.*: Alumínium. *22*, 1940. 341.
[5] *Corell, H.*: Alumínium. *22*, 1940. 525.
[6] *Steinhauser, K.*: Alumínium. *23*, 1941. 485.
[7] *Druckája, L. V.*: Zavod. Lab. *14*, 1948. 571.
[8] *Mika J.*: Alumíniumok és ötvözeteinek színképelemzése. *Geley S.* Alumínium kézikönyv, 205 old. Kiadó: Mérnöki Továbbképző, Budapest, 1949.
[9] *Máriássi M.*: Alumínium (magyar), *2*, 1950. 8.

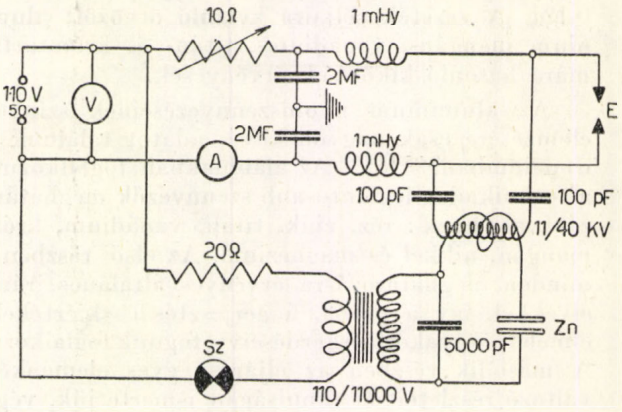
tart egy-egy kisülés, s ezt 10^2-szor ennyi lehűlési idő követi és így csak helyi felmelegedést hoz létre az elektród felületén. Viszont az ívgerjesztésnél kb. 10^{-1}—10^{-2} sec. égési idő alatt az elektród viszonylag mélyebb rétegeiben is erősen felmelegszik, így lényegesen több gőz keletkezik, mint az előző esetben. Az ívgerjesztés esetében tehát az egységnyi gőzmennyiségre eső energia sokkal kisebb, mint a szikragerjesztésnél. Mindezekből láthatjuk tehát, hogy céljainkra a nagy önindukciójú szikragerjesztés, ill. nehezebben kimutatható szennyezés esetében az ívgerjesztés lesz a legalkalmasabb.

Az ívgerjesztésnek nagy veszélye azonban az, hogy a nagyfokú és az elektród mélyebb rétegeire is kiterjedő felmelegedés következtében frakcionált desztilláció jöhet létre. Az illékonyabb fémnyomok eleinte rendellenesen nagy mennyiségben jutn k ki a világító gőztérbe. Ezen a tényen alapszik a színképelemzés legérzékenyebb eljárása, a kihevítési analízis (*Erhitzungsanalyse*) módszere, amely bár rendkívül érzékeny, azonban pontos elemzések céljaira nem alkalmazható. Mennyiségi célokra a szaggatott ívgerjesztés (*Abreissbogen*) alkalmas, amelynél minden 10^{-1}—10^{-2} sec. nagyságrendű kisülési idő után mintegy 10-szeres hűlési idő következik. Ennek további előnye az is, hogy a nehezen disszociálódó és az elemzést rendkívül zavaró fémoxidok és nitridek képződését visszaszorítja. Ezek rendkívül dús sávvonalai ugyanis nagyobb intenzitás esetében eltakarják a nyomszennyezők halványabb vonalait. A csökkentett felmelegedés ugyancsak az előbb említett szempontokból veszélyes alapszínkép (*Untergrund*) intenzitását csökkenti le. Ezt ugyanis az izzó fémcsúcsok és az ívpályában repülő izzó fémrészecskék szolgáltatják. Ezen sugárzás főleg a látható és nagy hullámhosszúságú ultraibolyába esik.

Szaggatott ívgerjesztés gyakorlati keresztülvitele

Az eleinte alkalmazott mechanikus szaggatású egyenáramú ívgerjesztő helyett már jóideje a rögzített elektródokkal működő villamos úton vezérelt váltóáramú ívgerjesztőket alkalmazzák. Az irodalomban többféle megoldást találunk. Ilyenek: [10,11], *van Calker*[12], *R. Schmidt*[13], *N. S. Sventiski*[14], *K. Pfeilsticker*[15], *O. Findeisen*[16] stb. Az eljárás lényege az, hogy a közönséges 50 periódusu munkaáramra Tesla-áramot rétegezve állandó ionizációt tartunk fenn, és így folyamatos ív keletkezik. Ez a módszer feleslegessé teszi a nehezen hozzáférhető 100—200 voltos egyenáram használatát. Ha a Tesla-áramot szaggatjuk, úgy elektromosan vezérelt szaggatott ívgerjesztéshez jutunk. A szaggatót legegyszerűbben a Tesla-áramköröknek a hálózathoz csatlakozó első, primer áramkörébe iktatjuk be. Így a nagyteljesítményű munkaáram szaggatása helyett csupán kis áramerősséget kell szaggatni, ami könnyen megoldható feladat.

Az általunk legalkalmasabbnak talált kapcsolási módot, amely legközelebb áll a Calker-, ill. Pfeilsticker-féle megoldáshoz, a 3. ábra szemlélteti.



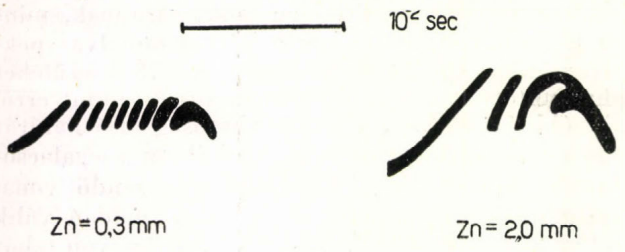
3. ábra
Szaggatott ívgerjesztő kapcsolási vázlata

Az ábra felső része a munkaáram, alsó része pedig a Tesla-áram előállítását szolgáló áramköröket szemlélteti. A munkaáram üzemi adatait a *V*- és *A*-jelű volt-, ill. ampermérővel mérjük. Az áramerősséget a sorbakapcsolt 10 ohmos változtatható ellenállással szabályozzuk. Az 1 mHy-s fojtótekercseken visszajutó csekély Tesla-áramot a két 2 MF kapacitású kondenzátor rövidre zárja, megakadályozva ennek a hálózatra való visszajutását. A 11 KV-os transzformátor primér köre egy 20 ohmos állandó sillapító ellenállást és egy *Sz* változtatható de az időben állandó fordulatszámú forgókapcsolót tartalmaz. Ennek fordulatszáma a kísérletek alatt 24—820 fordulat/perc között volt változtatható. Bármely fordulatszám mellett tetszőlegesen állítható a kapcsolás és szakítás, vagyis az ív és hűlés időviszonya 1 : 1-től 1 : 50 határok között. A 110/11.000 V-os transzformátor feltölti az 5000 pF kapacitású kondenzátort, amely a *Zn*-jelű cinkkorongok között kisülvén, nagyfrekvenciájú rezgéseket ad. Cink helyett volfram, vagy újezüst szikraközt is alkalmazhatunk. Ezt az áramot a Tesla-transzformátor mintegy 40 KV-ra transzformálja fel. A 110 V-os effektív értékkel szemben a 11 KV és 40 KV, tekintettel a 20 ohmos ellenálláson létrejövő feszültségesésre, már hozzávetőleges csúcsfeszültséget jelentenek. A Tesla-áram a 100 pF-os kondenzátorokon keresztül jut az *E* elemző ívközre. Ugyancsak e kondenzátorok akadályozzák meg a munkaáramnak a Tesla-transzformátor szekundérjén keresztül való záródását.

A gerjesztő helyes beállítása ill. üzembentartása céljából előbb meg kell ismernünk villamos működésének részleteit. Kísérleteink szerint az általában használatos 2 mm-es ívköz esetében legalább 60 V-os ívfeszültség szükséges ahhoz, hogy a Tesla-kisülés hatására az ív begyulladjon. A begyulladás után az ív feszültsége mintegy 30 V-ra esik le. A már égő ív természetesen mindaddig égve marad, amíg az elektródokra kapcsolt feszültség-

[10] *Bardócz, A.:* Elektrotechnika. *33*, 1940. 141 és *34*, 1941. 149.
[11] *Bardócz, A.:* Műegyetemi Közl. *3*, 1948. 1.
[12] *Calker van, J.:* Ztschr. f. techn. Physik, *20*, 1939. 55.
[13] *Schmidt, R.:* Recueil Trav. chim. Pays.-Bas, *60*, 1941. 378.
[14] *Sventiski, N. S.:* Szovjet akadémiai kiadványok. Fizikai sorozat. *9*, 1945. 677.
[15] *Pfeilsticker, K.:* Ztschr. Elektrochem. *43*, 1937. 718.
[16] *Findeisen, O.:* Metallkunde. *30*, 1938. 213.

különbség az ívfeszültség alá nem esik. A begyujtási feszültség, valamint az ívfeszültség méréseink szerint aránylag kis mértékben változik a ívköz változtatásával, az áramerősség csökkentésével azonban az ív negatív karakterisztikája következtében nő. A másik lényeges jelenség a Tesla-áram keletkezésének körülményei. Amint ugyanis az 5000 pF-os kondenzátor sarkain uralkodó feszültségkülönbség eléri a *Zn* szikraköz átütéséhez szükséges feszültségértéket, lejátszódik egy nagyfrekvenciájú kisüléssorozat és ezzel egyidőben Tesla-kisülések jönnek létre az elektródok között. Ha a *Zn* szikraköz viszonylag kicsi, úgy a kondenzátor egy félperiódus alatt többször feltöltődik és kisül. A kondenzátorfeszültség-oszcillogrammjait a 4. ábra szemlélteti*. Leszögezhetjük továbbá, hogy tekintettel arra, hogy a 110/11.000 V-os transzformátorunk nem szóró, hanem egy jóhatásfokú mérőtranszformátor, a primer feszültség, vagyis a 110 V-os áramforrás feszültsége és a 11 KV-os feszültség közötti fáziseltolódás gyakorlatilag 180°-nak vehető. Tekintve, hogy a 11 KV-os feszültség polaritása esetünkben nem bír jelentőséggel, tekinthetjük ezt egyező fázisnak. Ha az első kondenzátor-, ill. Tesla-kisülés akkor következik be, amikor a munkafeszültség már elérte, ill. túllépte a begyulladáshoz elegendő 60 V-ot, az ív begyullad, és ég addig, amíg a munkafeszültség az ívfeszültség, azaz 30 V alá nem esik. Mint láthattuk a 4. ábra Braun-csöves oszcillogrammjaiból, az első cink-szikraközátütés mindig ugyanakkor, ill. azonos munkafeszültségértékeknél következik be és csak a feltöltődések, ill. kisüléssorozatok száma változik, az első esetben 7-ről 8-ra, a második esetben 2-ről 3-ra. Ennek azonban esetünkben nincs jelentősége, mert mindig az első Tesla-kisülés gyujtja be az ívet. A *Zn* szikraköz-távolságot tehát úgy állítjuk be, hogy az első kondenzátorkisülés akkor következzék be, amikor a munkafeszültség az ívközön már biztosan elérte a gyujtási feszültséget. Az egy kisüléssor esetét beállítani nem tanácsos, minthogy ennek időpontja — tekintettel arra, hogy a szinuszgörbe leglaposabb részére esik — bizonyt an. Elemzéseinknél 1,5 mm-es *Zn* szikraköz-távolságot választottunk, amelynél 3—4 kisüléssorozat jön létre. Az elemző ívközön u rlkodó munkafeszültség és áram időbeli lefolyását az 5. ábra szerinti oszcillogrammok tüntetik fel. A 6. ábra görbéi kétsugaras oszcillográffal készültek.



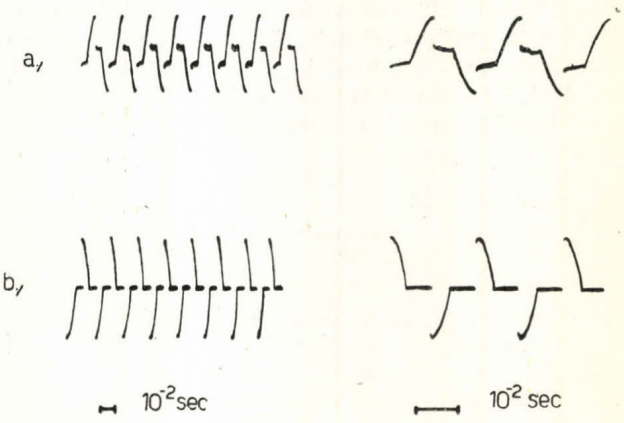
4. ábra

Az 5000 pF-os kondenzátor kapocsfeszültségének időbeli lefolyása különböző *Zn* szikraköztávolságok mellett

* Az oszcillogrammok felvételében munkatársam: *Weszprémy Barna* volt segítségemre.

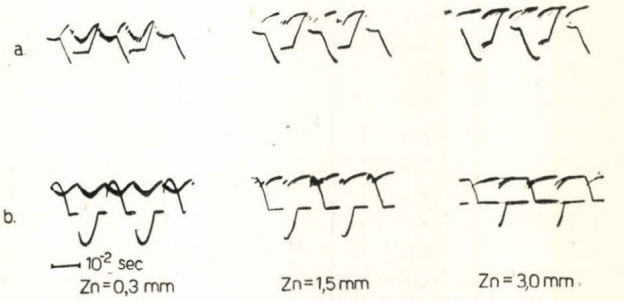
Az egyidejűleg felvett és a Tesla-kisülésektől származó — induktíve áttevődő — zavarok felső oszcillogrammján jól megfigyelhető a gyujtás időpontja. Jól látható az ívkisülések abszolút egyenletessége, minthogy Braun-csöves oszcillogrammjaink a használatos megvilágítási idő alatti kb. 100 egymásra rajzolt görbe teljes összeesését bizonyítják.

Különös gondot igényel a hűlési és ívelési időviszony, valamint a forgókapcsoló fordulatszámának, vagyis az ívszám/perc értékének kikísérletezése. Itt szem előtt tartottuk, hogy minél rövidebb ívelési időt viszonylag minél hosszabb űlési idő kövessen. Az ívelési idő csökkentésének határt szab a váltóáram frekvenciája. Amint ugyanis az ívelési idő összemérhetővé válik egy félperiódus időtartamával, vagyis 10^{-2} sec.-al, a kisülések egyenetlenné, ki-kimaradozóvá lesznek. Ha 10^{-2} sec.-nál kisebb kapcsolás időtartam akkorra esik, amikor a cink-szikraköz átütéséhez szükséges feszültség, sőt egyben még a kellő ívfeszültség sincs meg az elektródokon, az ív kimarad. Minthogy a kapcsoló nincs szinkronizálva a váltóáram periódusával, így a jelenség rendszertelenül következik be. Ha a kapcsolási időtartam épp egy félperiódus, úgy vagy egy, vagy két félperiódus alatt kapunk ívet, tehát a gerjesztő energia ismét ingadozó. Minél több félperiódusig tartó kapcsolást állítunk be, úgy az eggyel több, vagy kevesebb félperiódus megfelelő



5. ábra

Az ívfeszültség a.), illetve áram b.), időbeli lefolyása.



6. ábra

Az ívfeszültség a.) és áram b.), valamint a Tesla-áramoktól származó zavarok oszcillogrammjai különböző *Zn* szikraköztávolságok mellett

szakaszára kiterjedő kisülések már viszonylag annál kisebb gerjesztőenergiaingadozást jelentenek. Kísérleteink szerint 8.10^{-2} sec. kapcsolási időt fogadtunk el. Minthogy egy ½ perces expozicióra 65 ilyen egyenként 8.10^{-2} sec.-ig tartó kisüléssor esik, így a gerjesztőenergia esetleges ingadozása végülis statisztikusan teljesen kiegyenlítődik. Az ívelési és hűlési időviszonyt az a körülmény szabja meg, hogy lehetőleg ¼—½ perc megvilágítási idő elegendő legyen a felvételek kiexponálására a legfényerősebb optikai viszonyok mellett. Az ívszám/perc ilyen módon 130-nak adódott. A fentiekben megadott beállítás mellett a munkaáramkör rövidzárási áramát a sorbakapcsolt ellenállás segítségével 25 amp.-re állítottuk be.

Alkalmas spektrográf kiválasztása

A következő spektrográfokkal végeztünk összehasonlító kísérleteket: 1. Zeiss Qu 24 típus, Cornuprizmás, kvarc-folypát optikájú ultraibolya spektrográf. 2. Hilger E 478 típusú Littrow rendszerű autokollimációs, automatikus jusztirozású kombinált kvarc- és üvegoptikájú spektrográf. 3. Zeiss, Försterling-féle elrendezésű háromprizmás üvegspektrográf 87 cm-es fókusztávolságú kamrával. 4. Zeiss 90°-os eltérítésű törőreflexiós prizmás spektrográf, cserélhető kvarc, üveg és kősó optikával. A felsorolt készülékek néhány jellemző adatát az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

Sorszám	Készülék		Színképhossz mm		Diszperzió Å/mm			Fényerő
	Típus	Optika	2000—8000 Å	4000—8000 Å	3000 Å	4000 Å	8000 Å	
1	Zeiss Qu 24	kvarc	213	—	13,8	30,6	—	1 : 10
2	Hilger E 478	kvarc	670	—	5,0	12,6	—	1 : 23
		üveg	—	320	—	4,2	42	1 : 23
3	Zeiss 3 pr.	üveg	—	190	—	6	63	1 : 17
4	Zeiss 1 pr.	kvarc	44	—	90	160	—	1 : 6
		üveg	—	27	—	40	480	1 : 6

A diszperziós értékeket áttanulmányozva és összevetve a későbbiekben megadandó analízis és zavaró színképvonalak hullámhossz-adataival, kitűnik, hogy a 4. készülék annak túl kicsi diszperziója miatt vizsgálataink céljaira nem jöhet szóba. A továbbiakban tehát csak az első három típussal foglalkozunk. Ahhoz, hogy a szükséges színképtartományok megfelelő sötétedésűek legyenek, a három különböző készüléknél a következő megvilágítási idők voltak szükségesek: 1. 30 mp, 2. 3 mp., 3. ½ mp. Az ½—1 mp-en felüli megvilágításoknál azonban az elektródok homlokfelületének éppen az alumínium könnyű oxidálódása következtében gyujtási nehézségek lépnek fel, egész ívsorozatok kimaradnak. Sokkal nagyobb nehézséget okoz azonban az, hogy a hosszabb expoziciós idő alatt az elektródok teljes hosszukban nagyon erősen átmelegednek, részleges kidesztillálódások jönnek létre, sőt az elektródvégek teljesen összeolvadnak.

Megvizsgáltuk azt a kérdést is, hogy vajjon a különböző készülékek diszperziója milyen összefüggésben áll a kimutathatóság, ill. pontos meghatározhatóság alsó határával. Mint látni fogjuk, a felsorolandó meghatározásoknál az ultraibolya színképvonalak analitikailag alkalmasabbak, mint a látható vonalak és így a két ultraibolya spektrográfot a Qu 24 és a Hilger E 478 készüléket hasonlítottuk össze. Mint ismeretes és amint erről később is szó lesz, a kimutathatóság alsó határát az a tény szabja meg, hogy melyik az a legalacsonyabb koncentráció, amelynél a mérendő vonal még jól megfigyelhető, ill. mérhető módon válik el az alapsötétedéstől. Döntő jelentősége van tehát a szennyező fémtől származó és az ugyancsak a vonalra eső, de a folytonos emisszióból származó sugárzás relatív intenzitásának. Amíg ugyanis az ötvöző, ill. a szennyező α_0 szélességű λ_0 hullámhosszúságú színképvonalára a szennyezőtől ennek $I_{ö\lambda_0}$ sugárzása esik, addig a folytonos alapsugárzástól nem csupán ennek $I_{a\lambda_0}$ sugárzása esik, hanem:

$$I_{\Sigma a} = \int_{\alpha}^{\beta} I_a(\lambda)\, d\lambda$$

ahol

$$\alpha = \lambda_0 - a_0/2, \qquad \beta = \lambda_0 + a_0/2$$

Ezen integrált könnyen kiszámíthatjuk, ha meggondoljuk, hogy ha

$$\lambda_0 - d\lambda < \lambda < \lambda_0 + d\lambda$$

akkor

$$I_a(\lambda) = \text{konst.},$$

minthogy a folytonos alapsugárzás kisebb hullámhosszközben gyakorlatilag változatlan. Így tehát, ha a készülék diszperziója Å/mm-ben:

$$\triangle = d\lambda / da$$

akkor áll, hogy

$$I_{\Sigma a} = I_a(\lambda_0) \triangle a_0$$

A szóbanforgó intenzitásértékeket azonban a rések létrejövő fényelhajlás lecsökkenti. Ennek hatása egy $f(\lambda,d)$ faktorral fejezhető ki, minthogy ez a hullámhossz és a résszélesség függvénye, független azonban attól, hogy monokromatikus, vagy folytonos sugárzásról van-e szó. Tehát végeredményben:

$$I_{\Sigma a} = f(\lambda_0, d_0)\, I_a(\lambda_0) \triangle a_0$$

Az $I_{ö\lambda_0}$ ugyanígy módosul:

$$I_ö = f(\lambda_0, d_0)\, I_{ö\lambda_0}.$$

A szennyezésből származó, valamint a vonalára eső és az alapsugárzásból származó fényintenzitás viszonya tehát:

$$I_ö / I_{\Sigma a} = 1/\triangle a_0 \cdot I_{ö\lambda_0} / I_a(\lambda_0)$$

vagyis a szennyezés kimutathatóságának, ill. jólmérhetőségének alsó határa a résszélesség, illetve

α_0 csökkentésével arányosan csökken. Ugyanígy a $\triangle$ csökkentésével, vagyis a diszperzió növelésével ugyancsak arányosan szorítható le az alsó határ. A fentiekből az következnék, hogy a kimutathatóság, ill. mérhetőség alsó határának a Hilger-készüléknél kb. háromszor alacsonyabban kellene lennie, mint a Qu 24 készüléknél, különben azonos résnyílás mellett. Megfigyeléseink azonban fordított eredményre vezettek. A Hilger-készüléknél ugyanis a kimutathatóság, ill. pontos mérhetőség alsó határa a legkülönbözőbb szennyezőknél kb. háromszor magasabbnak adódott, mint a Qu 24 készüléknél különben azonos 10 μ-os résnyílás mellett. A jelenség oka az, hogy a Hilger-gyártmányú Littrow-típusú készüléknél elég nagy szórt fényintenzitással kell számolni, ami pedig a spektrum alapsugárzásának intenzitásához járul hozzá.

Megvizsgáltuk továbbá azt a kérdést is, hogy vajjon a nagyobb diszperzió — eltekintve a fentiektől — nem jelent-e előnyt a közelfekvő, zavaró vonalak kiküszöbölése szempontjából. Erre egy példát hozunk fel. Amint a későbbiekben látni fogjuk, a mangán-nyomok meghatározásánál a Mn 2794,8 vonalat a Mg 2795,5 vonal a 0,1%-nál magasabb magnéziumtartalom esetében zavarja. A két készüléktípus összehasonlítása azt mutatja, hogy a Hilger-készüléknél kb. 0,3% a zavart nem okozó magnéziummennyiség felső határa, vagyis ez kb. arányosan nő a diszperzióval. A nagyobb diszperzió ezen előnye azonban nem döntő jelentőségű, mert ilyen esetekben más zavartalan színképvonalak alkalmazásával is célt érhetünk.

Végeredményben tehát kimondhatjuk, hogy nyomok elemzésére a Cornu prizmás készülékek alkalmasabbak, mint a Littrow-készülékek. Ennek oka, mint láttuk, a nagyobb fényerő és kisebb szórtfény intenzitás. Fényesen bizonyítja ez a tény is azon régi álláspontunkat, hogy az általános célra felszerelt színképelemző laboratóriumnak nem elegendő egyetlen nagybontású spektrográf, hanem feltétlenül nagy fényerejű, s így természetesen kisebb diszperziójú készülékkel is kell rendelkeznie.

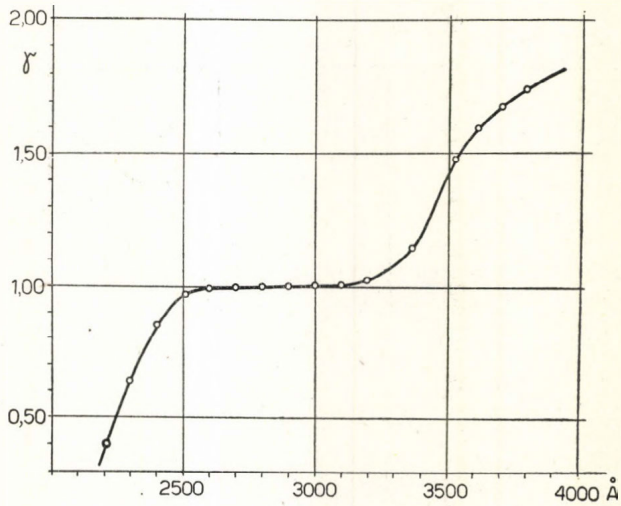
Résszélességek gyanánt 10 μ-nál kevesebbet nem vehetünk. Ennél kisebb résszélességek esetében ugyanis a fényelhajlás következtében igen nagy vonalintenzitás csökkenéssel kellene számolni. Továbbá a túl keskeny színképvonalak sötétedésmérése igen nagy fotometrálási és fotográfiai hibákat vonna maga után.

Leképezési mód gyanánt a vonalak egyenletes átvilágítását célzó belső leképezést alkalmaztuk. Ezen eljárásnál — mint ismeretes — egy a résre helyezett lencse segítségével a fényforrást a kollimátor lencsébe képezzük bele, miáltal a vele optikailag identikus kamaralencse teljesen egyenletesen átvilágított színképvonalakat rajzol le.

A negatív anyag és az analízisvonalpárok kiválasztása

A színképek fényképezésére különböző minőségű Agfa film, valamint Kodak és Ilford lemez, ill. filmanyagokkal kísérleteztünk. A megkívánt kontraszt, fényudvarmentesség és érzékenység szempontjainak a legjobban megfelelt ultraibolyában és láthatóban 4900 Å-ig a Kodak Plate for Scientific Purpose, Class O, Type III.[17] Ezen emulzió viszonylag nagyérzékenységű, nagy kontrasztfaktorú (γ) és kiváló fényudvarmentességű.

A meghatározások céljaira alkalmas színképvonalak kiválasztásának alapelvei a következők. Tekintettel a nyomokra, mint már említettük, csakis a legérzékenyebb vonalak jöhetnek szóba. Ezek közül is a legzavartalanabbak használhatók, vagyis, amelyek az esetleg jelenlevő idegen fémek vonalaival nem mutatnak koincidenciát. Ezen analízisvonalakhoz mindig egy lehető legközelebb eső alumíniumvonalat kell vonalpár gyanánt választani. A vonalpár tagjainak olyan közel kell egymáshoz lenni, hogy a hullámhosszúság-változáshoz tartozó feketedési görbe meredekségváltozása gyakorlatilag elhanyagolható legyen. A γ változását a hullámhossz függvényében eredeti méréseink szerint az általunk alkalmazott emulzióra a 7.



7. ábra
A kontrasztfaktor változása a hullámhossz függvényében

ábra szemlélteti. Innen láthatjuk, hogy 2600-tól 3100 Å-ig a γ gyakorlatilag azonos. Legnagyobb mértékben a látható színképtartományban változik a γ, így ebből a szempontból is előnyösebbek az ultraibolya vonalpárok.

Tekintettel arra, hogy az alapanyag vonalának sötétedése általában a túlexponált szakaszra kerülne, ezért lépcsős szűrőt kell használnunk. Mint ismeretes, ez egy rés elé helyezett két, vagy háromfokozatú, általában 100, 20 és 4%, vagy 100 és 10% átbocsátású, szelektív abszorpciótól gyakorlatilag leginkább mentes, vakuumban párologtatott platina-, vagy alumíniumréteggel ellátott kvarclemez. A 100 és 50%-os kétlépcsős szűrő éppen a nagy intenzitáskülönbségek miatt nem alkalmas.

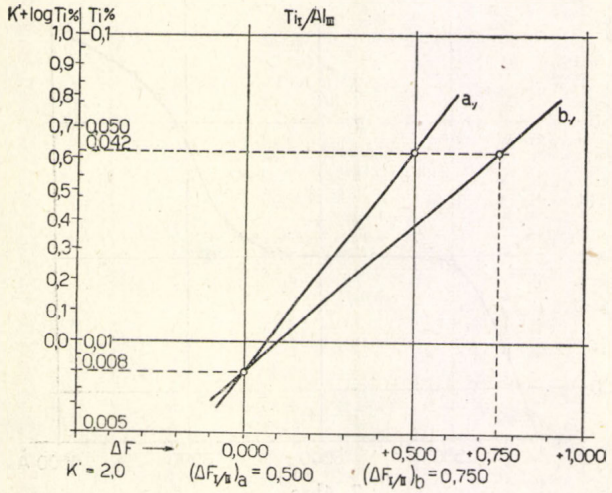
Ezenkívül lényeges az, hogy az ívfelvételnél mindig jelenlevő folytonos alapszínkép *(Untergrund, background)* minél halványabb legyen a kiválasztott analízisvonal hullámtartományában. Ez ugyanis, mint tudjuk, az alapsötétedés korrekció nélküli kiértékelő görbéinek kis koncentrációk

[17] *Kodak Ltd.*: Data Booklet X. 37, 1947.

felé történő ellaposodását okozza. A nagy alapsötétedés, korrekció esetében is hátrányos, amennyiben, mint láttuk, erősen felemeli a meghatározható mennyiség alsó határát és nagy mértékben csökkenti az azonos százalékos értékhez tartozó meghatározások pontosságát.

Kiértékelő eljárás

A kiértékelés a Gerlach-féle rögzített pont segítségével történt, az általunk módosított és sok más feladatra is sikerrel alkalmazott eljárás szerint[18,19,20]. A módszer lényegét legegyszerűbben egy példával világíthatjuk meg. Az előírt ívgerjesztési feltételek mellett a Ti 3349,0/4 vonala a szűrő I (100%-os) fokozatán 0,0080% Ti-tartalomnál egyenlő intenzitású, ill. sötétedésü az Al 3064,3 vonalával, annak III (4%-os) fokozatán. Ez a pont a 8. ábra szerinti kiértékelő görbe rögzített



8. ábra.
A Ti I/Al III általános kiértékelő görbe felállításának elve

pontja, azaz az alkalmazott vonalpárok elfogadott fokozataihoz (Ti I/Al III) tartozó, ú. n. homológ pontja. Az említett titánvonal II (20%-os) fokozatán 0,042% titántartalomnál egyenlő intenzitású a használt alumíniumvonal III fokozatával. Ehhez a százalékos értékhez az alapul vett Ti I/Al III vonalpár esetében éppen a titánvonal, vagy közvetlen környezetében levő más vonal I és II fokozatához tartozó sötétedéskülönbség $\triangle F_{I/II}$ felel meg, mint feketedéskülönbség. Természetesen ezen legutóbbi vonal mindkét fokozatának sötétedése a feketedési görbe egyenes szakaszán kell, hogy legyen, ugyanúgy, mint a Ti I/Al III vonalpár tagjainak sötétedése is. Mindezek ismerete alapján mármost felállítható az általános kiértékelő görbe (8. ábra a) és b) kiértékelő vonala).

A kiértékelő-görbe egyenessége a kis százalékos határok felé is csakis alapsötétedés-korrekcióval érhető el. Ez természetesen nem történhet a titánvonal sötétedésének és a mellette mért alapsötétedésnek egyszerű kivonása alapján, még akkor sem, ha a sötétedési értékek a feketedési görbe egyenes szakaszára esnek. Ugyanis:

$$F_{Ti} = K + \gamma \log I_{Ti}$$

$$F_a = K + \gamma \log I_a$$

$$F_{Ti+a} = K + \gamma \log (I_{Ti} + I_a)$$

Így

$$F_{Ti} \neq F_{Ti+a} - F_a$$

A fentiekben F a megfelelő indexek szerinti feketedés, I intenzitás, Ti titánvonal, a az alapsugárzás jele, K pedig az egységnyi fényintenzitásnak megfelelő sötétedést jelenti, természetesen a feketedési görbe egyenes szakaszára vonatkoztatva. A korrekció csakis a feketedési görbe alapján az F értékekből kapott I értékek kivonása útján történhet. Az F általában a feketedési görbe lineáris tartományában van, így ehhez elegendő volna csupán a γ ismerete. Ez, mint tudjuk, a szűrőállandó és a fentemlített $F_{I/II}$ mérések alapján könnyen megszerkeszthető. Az F_a azonban általában az alexponált szakaszra esik, s így ehhez a feketedési görbe alsó szakaszára is szükség lenne. Kiértékelési eljárásunk egyszerűbb módja szerint tehát csupán az egyenes szakaszon dolgozva feketedési görbét nem állítunk fel és alapsötétedés-korrekciót sem végzünk, és a meggörbült kiértékelő görbékkel dolgozunk. Mint már említettük, vizsgálatainknál az $F_{\delta+a}$($\ddot{O}$-vel általában az ötvöző, ill. szennyező elemet jelölve) kísérleti feltételeink mellett az egyenes szakaszra esik. Kimutattuk továbbá azt is, hogy a kísérleti feltételek pontos betartása mellett az alapsugárzásnak a belső standardul választott alumínium-vonalhoz viszonyított intenzitása I_a/I_{ae} állandó. Ezt K-val jelölve következik az a fontos megállapítás, hogy

$$F_{ae} = F_{\ddot{o}+a}$$

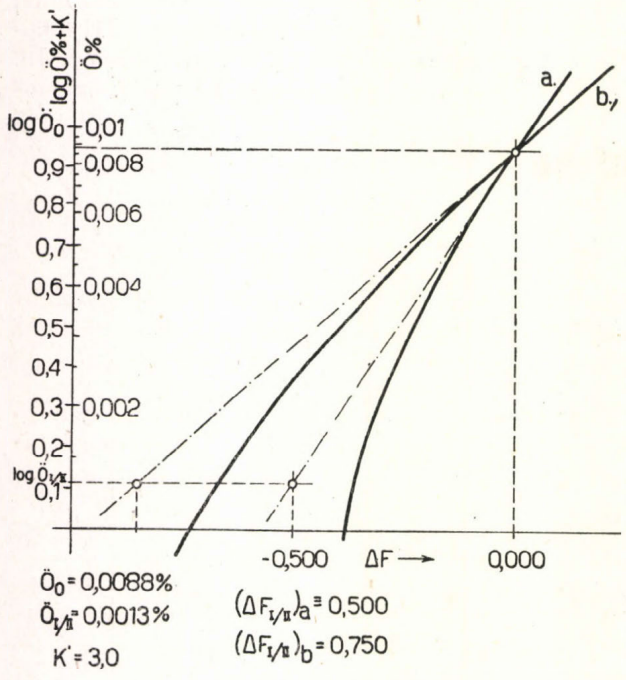
esetében

$$I_{\ddot{o}}/I_{ae} = K + 1 = \text{konst.}$$

vagyis a feketedés-egyenlőséghez határozott, a fényképészeti feltételektől független $\ddot{O}$% tartozik. Tehát független ez attól is, hogy pl. mekkora a lemez küszöbértéke, milyen mértékben jön ki az alapsötétedés az $\ddot{O}$ vonal közelében, ill. szomszédságában stb. Hozzáfűzhetjük még meggondolásainkhoz, hogy az alapsötétedés korrekciójával felállítható görbén a rögzített pont K értékkel van pozitív irányban eltolva a korrekció nélküli kiértékelő görbe rögzített pontjához viszonyítva. Ezen módszer szerint tehát egy a standardokkal bizonyos $\triangle F_{I/II}$ érték mellett felállított kiértékelő görbe általános érvényű. Tartozik ugyanis a $\triangle F_{I/II}$ feketedéskülönbséghez itt is egy határozott, fényképészeti körülményektől független $\ddot{O}_{I/II}$ százalékos érték. Az ehhez tartozó $\triangle F$ érték a mindenkori $\triangle F_{I/II}$ amely lemezenként, ill. fényképészeti fel-

[18] *Török, T.*: Fémötvözetek színképelemzése. Kiadó: Mérn. Továbbképző Int., Budapest, 1945.
[19] *Török, T.*: Réz meghatározása az alumíniumban. Kiadó: Mérn. Továbbképző Int., Budapest, 1948.
[20] *Török, T.*: Összehasonlító nélküli mennyiségi színképelemzés fényképészete. Kiadó: Mérn. Továbbképző Int., Budapest, 1948.

tételek szerint más és más. A mindenkori kiértékelő görbe megrajzolásához szükséges néhány pontot mármost az adott esetben érvényes $(\triangle F_{I/II})_b$ és az eredeti görbe felállításához tartozó $(\triangle F_{I/II})_a$ viszonyszámával megszorzott eredeti görbe $\triangle F$ értékei adják, amint azt a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra
Általános alapsötétedés-korrekció nélküli kiértékelő görbe megszerkesztése

Természetesen az eljárást meg is fordíthatjuk oly módon, hogy a görbét nem változtatjuk, csupán az adott analízis felvétel, ill. lemez szerinti $\triangle F_{I/II}$ felhasználásával korrigáljuk a kapott $\triangle F$ értékeket és így keressük ki az alapgörbén a kérdéses %-os értéket.

A kiértékelés másik módja szerint az alapsötétedés említett korrekcióját kellene elvégeznünk. Ehhez feltétlenül szükséges lenne a feketedési görbe megfelelő részének megszerkesztése. Kiértékelő görbénk ebben az esetben a kis %-os értékeknél is egyenes volna. Ennek az eljárásnak az előbbihez képest különösebb értelme nincsen, minthogy, mint látni fogjuk, kiértékelő görbéink — a vanádium kivételével — csak igen kis mértékben hajlanak meg. Így csupán a γ korrekciót végezzük el, s így e kiértékelő módszer az utóbbiaknál lényegesen egyszerűbbé válik. Kísérleteink szerint ezen módszerrel feltétlenül megbízható eredményeket kapunk s így meghatározásainknál ez a kiértékelő eljárás került alkalmazásra.

A mérhetőség és kimutathatóság határa, elérhető pontosság

Szigorúan meg kell különböztetnünk a kimutathatóság alsó határát a mérhetőség alsó határától. *Kaiser H.* szerint[21] a kimutathatóság alsó határa alatt értjük azt a koncentrációt, amelynél a vonal és alapsugárzás együttes intenzitásának megfelelő sötétedés és az alapsugárzás sötétedésének különbsége $3\sqrt{2}$-szerese az alapsugárzás közepes szórásának. Ez ugyanis annak felvétele, hogy a vonal és alapsugárzás sötétedése biztosan megkülönböztethető legyen az alapsugárzás sötétedésének ingadozásaitól. A kimutathatóság határánál jóval nagyobb az ú. n. jó mérhetőség, vagy röviden mérhetőség alsó határa. Minél nagyobb pontosságot követelünk meg, annál nagyobb ez az érték is. A mérhetőség alsó határa gyanánt azt a koncentrációértéket választottuk, amelynél a mérendő vonal intenzitása egyenlő az alapsugárzás intenzitásával, vagyis a diszperziónál mondottak alapján

$$I_{\ddot{o}} = I_{\Sigma_a}$$

Ekkor a vonal és az alapsugárzás együttes sötétedése pl. $\gamma = 1$ esetében 0,30 egységgel nagyobb az alapsugárzás sötétedésénél, amely kb. 0,20—0,30 szokott lenni. Az ilyen módon megválasztott alsó határhoz tartozó koncentrációnál kísérleteink szerint kb. kétszer akkora szórással kell számolnunk, mint a kiértékelő görbe lineáris szakaszához tartozó, tehát már nagyobb koncentráció-értékek mellett. Ez tehát annyit jelent, hogy pl. szikragerjesztés esetében a lineáris szakaszon elérhető pontosság általában ± 3—5%, s így a mérhetőség határán ± 6—10%, ívgerjesztés esetében pedig az egyenes szakaszon elérhető ± 5—10% helyett ± 10—20%. Mivel ívgerjesztést különösen a mérhetőség határán, csak a legkisebb koncentrációnál alkalmazunk, azért ennek nagyobb szórása a technikai elemzéseknél gyakorlatilag nem jelent különösebb hibát. Így pl. 0,0001% mangán meghatározása ± 0,00002% pontossággal végezhető el. A megadott szórás alatt közepes hibát értünk. Mint ismeretes, több párhuzamos mérés esetében az eredmények 2/3 részének szórása nem nagyobb a közepes hibánál. A méréseknek csupán 1%-a ad a közepes hiba 2,5-szeresénél nagyobb szórást. A kimutathatóság határkoncentrációja a felsorolandó meghatározásoknál tapasztalataink szerint kb. 1/3-a a mérhetőség határának.

A szennyezők meghatározása

Rézmeghatározás

Szikragerjesztéssel 0,0001% réz még könnyűszerrel kimutatható az alumíniumban. Rézre színképileg tiszta alumíniumot ezidőszerint nem sikerült előállítani. A technikában a gyakorlatilag fontos néhány ezred, ill. század százalék réztartalom meghatározására van szükség. Az ehhez szükséges összehasonlító próbák előállítása a raffinált alumíniumból semmi nehézségbe sem ütközik. A standardok előállításánál egy kémiailag pontosan megelemezett*, 0,5% körüli réztartalmú kohóalumíniumból indultunk ki. Ennek lemért mennyiségét ugyancsak ismert mennyiségű 99,998%

[21] *Kaiser, H.:* Spectrochim. Acta, 3, 1947. 40.

* A kémiai elemzéseket az R. M. Művek *Mázor László* kartársam vezetése alatt álló kémiai laboratóriuma végezte.

tisztasági fokú raffinált alumíniumhoz ötvöztük hozzá. Az ötvözéshez használt tégelyt előzőleg megolvasztott raffinált alumíniummal mostuk ki. Öt próba készült, 0,0011—0,15% közötti réztartalommal. Hogy a próbák rézkoncentrációi a számított értékeknek megfelelnek, erről két módon győződtünk meg. Először, hogy a kiértékelő görbe pontjai egy egyenesbe esnek-e. Az alkalmazott Cu I 3247,5 vonal az alapsötétedéshez képest annyira intenzív, még a legkisebb százalékos értékek mellett is, hogy a kiértékelő görbe linearitása alapsötétedés-korrekció nélkül is zavartalan. A másik mód volt egy Wieland Werke által hitelesített összehasonlító sorozat* segítségével történő ellenőrzés, amely ugyancsak alátámasztotta a várt értékek helyességét.

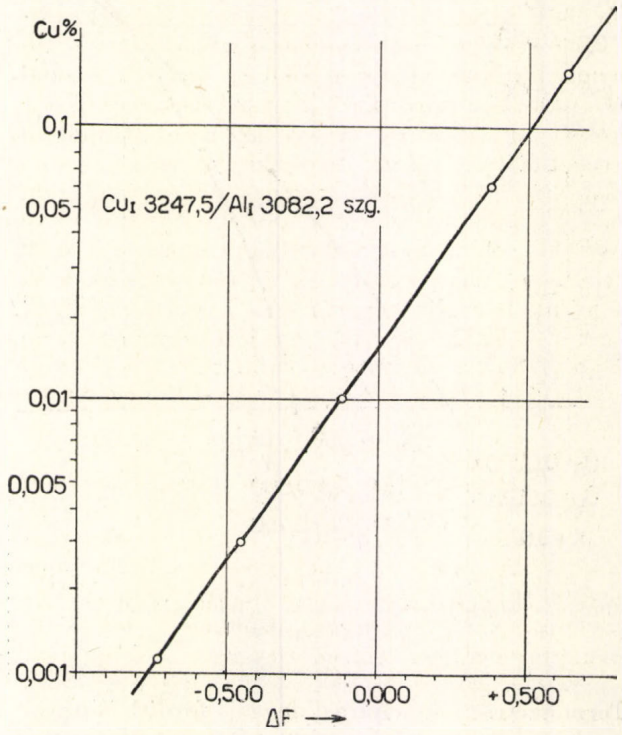
Igen lényeges, mint már erre utaltunk is, hogy a próbáinkat gyorsan hűtő színképkokillába öntsük. Egy kohóalumínium K tömbből, majd ennek színképkokillába való átömlesztéséből készült elektródokkal kapott párhuzamos értékek szórását a 2. táblázat szemlélteti.

2. táblázat

Próba sz.	K tömb		Gyorsan hűtött	
	Cu %	hiba %	Cu %	hiba %
1	0,0030	+130	0,0013	—4
	0,0016	+ 19	0,0014	+4
2	0,0017	+ 36	0,0013	+4
	0,0015	+ 20	0,0012	—4
3	0,0046	+177	0,0013	±0
	0,0011	— 15	0,0013	±0
4	0,0049	+222	0,0013	±0
	0,0017	+ 31	0,0013	±0

A szórást a gyorsan hűtött próbákkal kapott párhuzamos eredmények középértéke alapján adtuk meg. Feltűnő, hogy a K tömbből vett próbákkal kapott értékek egy kivételével mindig jóval nagyobbak az átlagos értéknél. E jelenség okait tovább kutatjuk.

A réz legérzékenyebb színképvonala a $^2P_{1\,1/2} \rightarrow {}^2S_{0\,1/2}$ term-átmenethez[22] tartozó 3247, 5 Å hullámhosszúságú sugárzása, amelyet más elemek vonalai nem zavarnak. Ezen vonal a szükséges, viszonylag nagy 0,005% és ennél nagyobb réztartalmak meghatározásához ívgerjesztés esetében túl érzékenynek bizonyult, s így ebben az esetben az ívszerű szikragerjesztést alkalmaztuk. Ez különösebb nehézséget, ill. tömegelemzéseknél időveszteséget nem jelent, mert amúgy is szükséges, pl. kohóalumínium elemzésénél a szilicium meghatározása céljából, ugyanilyen feltételek szerint gerjesztett színkép felvétel. A gerjesztési feltételek a következők voltak: Feussner generátor, 22.000 V névleges effektív feszültség, 3.300 pF kapacitás, 0,8 mHy önindukció. Az elektródok 3,5 mm ∅ sík homlokfelületűek. Elektródtávolság 2 mm. Előszikráztatás 1/2 perc, megvilágítás 1 perc. Negatív anyag a már említett Kodak Scientific Plate, Class O, Type III. Az alkalmazott alumíniumvonalpár Al I 3082,2. A nagy intenzitáskülönbségek miatt, amíg a rézvonal sötétedését az I, addig az alumíniumét a III fokozaton mérjük. A kapott kiértékelő görbét a 10. ábra szemlélteti. A görbe pontjai négy párhuzamos



10. ábra
Rézkiértékelő görbe

színképfelvételben a Cu I/Al III kombinációra vonatkozó értékek középértékéből adódtak. Ugyanezek érvényesek a továbbiakban szereplő összes kiértékelő görbére is. Kivételt csupán az Al I 3479,8 vonal fog képezni, melyet csekély intenzitása következtében az I fokozaton fogunk mérni.

Cinkmeghatározás

Standardjaink előállításánál kiindulásul egy 0,5% cinktartalmú előötvözetet készítettünk. Ennek pontos összetételét kémiailag meghatároztuk. Ezen ötvözetet adagoltuk a raffinált alumíniumhoz. 0,20%, majd ez utóbbi ötvözet hígításával 0,09% cinktartalmú standardot készítettünk. Folytatólagos hígítással készültek a 0,05, 0,02, 0,01, 0,005% cinktartalmúak. Wielandi standardjaink 0,10—0,01%-os cinkhatárok közötti értékekre igazolták a várt értékeket. Bizonyíték volt továbbá a kiértékelő görbe helyes menete, amint azt később látni fogjuk.

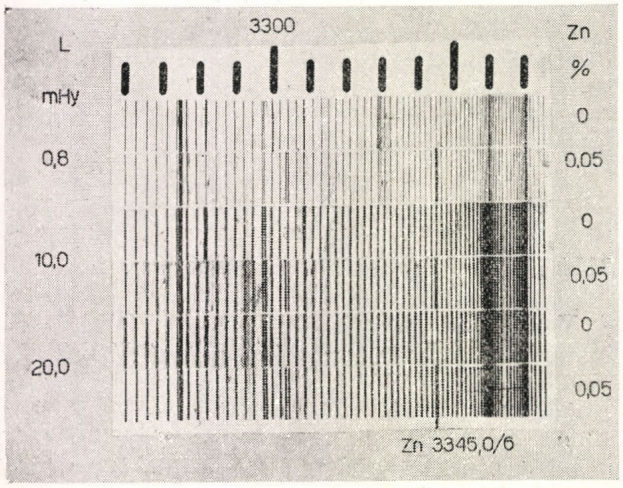
A cink legérzékenyebb vonalai ívszínképének vonalai: 2138,6, 3282,3, 3302,6/9, 3345,0/6, 4680,1, 4722,2, 4810,5, 6362,4. A Zn I 2138,6 vonal a nehezen fényképezhető tartományba esik. Csak fluoresz-

* Köszönetemet fejezem ki *Mika József* egyetemi tanárnak, aki ezen próbákat rendelkezésemre bocsátotta. Ugyancsak köszönetemet nyilvánítom *Verő József* professzornak, aki a különböző standard próbák ötvözésére vonatkozólag értékes tanácsokkal látott el.

[22] *Meggers, W. F.*: J. Opt. Soc. Amer. *31*, 1941. 44.

cens anyagokkal érzékenyített lemezekkel dolgozhatunk, ami nehézséget jelent és csökkenti az elérhető pontosságot. A Zn I 3282,3 összeesést mutat a Ni I 3281,9, 20 és a Ni I 3282,7, 100, valamint a Ni I 3282,8, 25-ös intenzitású vonalával, továbbá a Cu I 3282,7, 25 és Fe I 3282,9, 80 intenzitású vonalával, bár ez utóbbi két alkatrész csak nagyobb mennyiség esetén zavar. A Zn 3302,6 a Na I 3302,3 és Na I 3303,0 vonalával mutat összeesést, amely előző a mindig jelenlevő nátriumnyomok esetében is súlyos zavarokat okoz. A Zn I 3345,0/6 kettős vonalára csupán a Cr I 3345,2/4 15/18-as intenzitású vonalai esnek rá, ezek azonban a szóbajöhető krómmennyiségeknél soha sem jelennek meg. A vonalak felsorolásában következő három türkizkék és az utolsó narancsvörös cinkvonal a hullámhosszal erősen változó γ-jú tartományba esik, ami a mennyiségi elemzésben különös nehézséget jelentene. Kísérleteink szerint a színképfelvételen sokkal nagyobb százalékok mellett jelennek meg ezen látható vonalak, mint az ultraibolya vonalak. A legalkalmasabb tehát a Zn I 3345,0/6 vonala, amely a 3282/3303/3345 triplett legérzékenyebb tagja és fizikai intenzitás tekintetében is közvetlenül a legérzékenyebb 2138,6 vonal után következik.

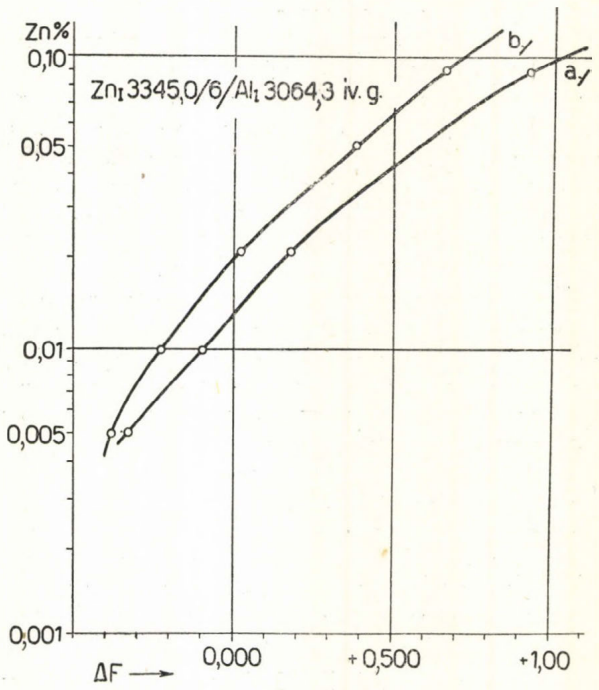
A gerjesztés kérdésére áttérve megpróbálkoztunk a réznél használatos gerjesztési móddal. A kísérletek szerint a Zn I 3345,0/6 vonal mérhetőségi határa csupán 0,03%. Megpróbálkoztunk a kimutatás érzékenységének növelésére az önindukció értékét 0,8 mHy-ről 10, sőt 20 mHy-re felnövelni. Az önindukció növelésével azonban a molekulasávok intenzitása erősen megnő. A cinkvonal feloldása a sávból keskeny rés segítségével sikertelen maradt, minthogy éppen egy sáv-színképvonallal esik össze (11. ábra). A mérhetőség határa



11. ábra
Cink kimutatása 0,8, 10 és 20 mHy önindukció mellett

ezen oknál fogva csak 0,01%-ra csökkent le. A megvilágítási idő azonban, — amint várható is volt — 10-szeresére emelkedett, ami pl. üzemi munkánál elviselhetetlenül nagy lenne.

Gyökeresen mások a viszonyok a szaggatott ívgerjesztés esetében. A mérhetőség határa 0,001%-nak adódott. A kiértékelő görbét a 12. ábra a.) görbéje szemlélteti. Igen fontos megfigyelés az, hogy a cink igen könnyű kiégése miatt a standardokat egy-egy felvétel után erősen le kell esztergálni és még így sem használhatók annyiszor, mint más



12. ábra
Cink kiértékelő görbéje: a) friss próbákkal, b) többször használt próbákkal

próbák. A *b.)* kiértékelő görbe egy már többször használt standardsorozattal készült, eltolódását nyilvánvalólag a cink kiégése okozta.

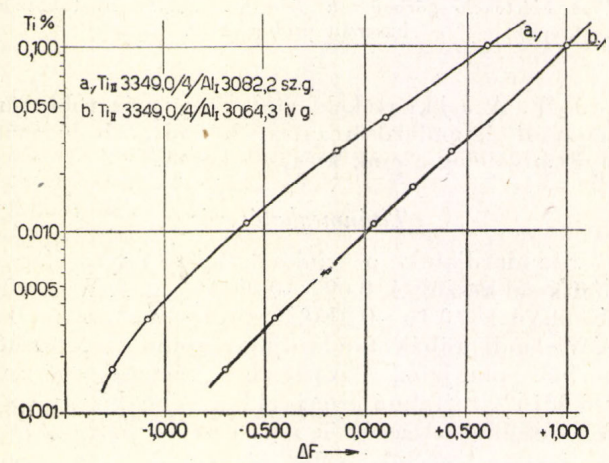
Titánmeghatározás

Standardjaink a cinknél leírt folytatólagos hígítással készültek 0,095—0,0016%-ig. A Wielandi standardok 0,10—0,015% titánt tartalmaztak. A Wielandi próbák standardjai valamint a kiértékelő görbék pontjainak zavartalan menete egészen a 0,0016% tartalmú próbával bezárólag bizonyították a számítás szerint is várt értékek helyességét.

A titán legérzékenyebb színképvonala az ultraibolyában a Ti II 3349,4. Különlegessége az, hogy bár a $^4G^0_{5\,1/2} \rightarrow {}^4F_{4\,1/2}$ term-átmenethez[22] tartozó színképvonal, mégis ívgerjesztés esetében is a legérzékenyebbnek bizonyult a kísérletek folyamán. Ennek elméleti okaira még visszatérünk. Gyakorlatilag vele összeesik az ugyancsak II eredetű Ti II 3349,0 vonal. Ezen összeesés csak fokozza a vonal analitikai érzékenységét. E két vonal intenzitása ívben, ill. szikrában *Harrison*[23] szerint Ti II 3349,0, 125, ill. 800 R, Ti II 3349,4 100, ill. 400 R. A két vonal egymáshoz viszonyított intenzítása *Kaiser*[24], valamint a mi megállapításunk szerint is ellenkező

[23] *Harrison, G. R.*: Wavelength Tables of 100.000 Spectrum Lines. Kiadó: John Wiley and Sons, New-York, 1939.
[24] *Kaiser, H.*: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. 2. kiadás. Kiadó: Julius Springer, Berlin, 1939.

értelműek *Harrison* megállapításaival. A titán legérzékenyebb látható színképvonala, amely már a neutrális atomhoz tartozik, Ti I 4981,7 a $^5G_6^0 \rightarrow {}^5F_5$ term-átmenethez[22] tartozik. Intenzitása *Harrison* szerint ívben ill. szikrában 300, ill. 125. Mindezekből az következnék, hogy ívgerjesztés mellett feltétlenül az ívszerű Ti I 4981,7 vonal lenne az érzékenyebb. Kísérleteink szerint azonban a Ti II 3949,0, ill. Ti II 3949,4 vonala jóval érzékenyebb a Ti I 4981,7 vonalánál, még az utóbbinak kedvezőbb ívgerjesztés esetében is. Ennek oka, mivel a Ti I 4981,7 nagyobb fizikai intenzitását nem lehet kétségbevonni, valószínűleg az emulzió nagyobb ultraibolya érzékenysége, valamint e tartomány kisebb alapsugárzása lehet. Fontos oka azonban a titán viszonylag alacsony ionizációs potenciálja is, amire az alábbiakban még visszatérünk. Megjegyzendő, hogy ezen kiértékeléseknél a látható színképfelvételnél a speciálisan a kérdéses színképtartományra érzékenyített lemezekkel is kísérleteztünk hasonló eredménnyel. Végeredményképpen tehát a Qu 24 készülék diszperziója mellett az egymással gyakorlatilag összeeső Ti 3349,0 és 3349,4 vonalat választottuk elemző vonalul. Ezen vonalhoz a szóbajöhető elemek közül csupán a Ca I 3350,2 és 3350,4 vonalai esnek a legközelebb, de ezek még a Qu 24 diszperziója mellett is különválnak a Ti II 3349,0/4 vonalaitól. A réznél használatos feltételek melletti szikragerjesztéssel az ugyancsak ott használatos Al I 3082,2 vonalat választva párul a 13. ábra szerinti *a)* kiértékelő görbéhez



13. ábra
Titán kiértékelő görbéi

jutottunk. Ezen gerjesztéssel a titánmeghatározás alsó határa 0,005%-nak adódott. Megpróbálkoztunk a szóbanforgó szikraszerű titánvonalra kedvezőbb gerjesztési feltételekkel is. Az önindukció csökkentésével, ill. teljes kiiktatásával végzett kísérletek szerint azonban az érzékenység csökkent. A jelenség több okra vezethető vissza. Egyrészt az alapsugárzás erősödik, másrészt azonban a titán viszonylag alacsony ionizációs potenciálja okozza. A technikai fémek közül ugyanis csak a vanádium, króm és alumínium ionizációs potenciálja alacsonyabb a titánénál és az összes technikai fém csak ezek után következik. A titánatomok túlnyomó többsége tehát már viszonylag alacsony gerjesztőenergiával egyszeresen ionizált állapotba kerül és így az ionszínkép alapvonala dominál. Ha a gerjesztő energiát tovább fokozzuk, úgy hamarosan az ionok oly magas nívóig fognak gerjedni, hogy a termkombinációk száma erősen megnövekszik, vagyis az ionszínkép alapvonala halványodni fog. Ilyen gerjesztőenergiák mellett a magasabb ionizációs potenciálú fémek, ill. ötvözők, mint pl. szilicium, antimón, cink, még mindig atomszínképeik alapvonalait sugározzák a legintenzívebben. Így pl. a szilicium meghatározásánál a legszikraszerűbb gerjesztési feltételek mellett is a szilicium atomszínkép vonalait használjuk az elemzés céljaira, még a legnagyobb százalékos értékek meghatározása esetében is.

Mivel az eredetileg elért 0,005%-os mérhetőségi határ a gyakorlat szempontjából nem mindig elegendő, így az ívgerjesztést alkalmaztuk, amely kiváló eredményekre vezetett. A 13. ábra *b.)* kiértékelő görbéjének tanulsága szerint 0,001% titán még jól meghatározható az alumíniumban, az ívgerjesztés segítségével. E méréseknél, mivel az Al I 3082,2 nagyfokú önabszorbciót szenved, azért az önabszorbciótól mentes Al I 3064,3 vonalat használtuk párul, nagy intenzitása miatt ugyancsak a III (4%-os) fokozatán.

Vanádiummeghatározás

A standardok előállítása céljából finoman elporított, pontosan megelemzett ferro-vanádium segítségével 1,5%-os alumínium-vanádium előötvözetet készítettünk. Ezt nedves módszerekkel megelemeztük külön vanádiumra és külön vasra. A kapott értékek mindenben megegyeztek az előre várt értékekkel, ami a kifogástalan ötvöződést bizonyította. Ezen előötvözet segítségével állítottuk elő a végleges ötvözeteket, 0,064—0,0012% vanádiumtartalommal. Ezeket ismét ellenőriztük kémiai úton vanádiumra és ugyancsak a vanádiumtartalom ellenőrzése végett vasra is. Ez utóbbi meghatározása a rodanidos kolorimetriás módszerrel ezen kis mennyiség esetében is kielégítő és mindenesetre nagyobb pontossággal elvégezhető, mint a vanádium meghatározása.

A vanádium szikraszínképének legérzékenyebb vonalai kizárólag az ultraibolyában vannak. Ezek intenzitásbeli sorrendje :[25] 3093,1 > 3102,3 > 3110,7 > 3118,4, eltekintve a vanádium igen számos, de a felsoroltaknál kisebb intenzitású vonalaitól. A V II 3093,1 vonalát elfedi az Al I 3092,7 igen intenzív és szélesen sugárzó vonala. A V II 3102,3 vonalát a Ni I 3101,9 vonala zavarja, a szikragerjesztésünknél használatos 20 μ-os rés mellett, 10 μ-os résnél azonban zavartalan. A V II 3110,7 vonal összeesik a Mn 3110,7 35-ös intenzitású vonalával, ami azonban a gyakorlatban csak erősebb ötvözés esetében jelenik meg. A V II 3118,4 vonalat a Cr II 3118,7 vonal zavarja ugyanúgy, mint a V II 3102,3 vonalat a nikkelvonal. Az ívszínkép fővonalai az ultraibolyában: a 3184,0 ≧ 3185,4 > 3183,4 a láthatóban pedig:

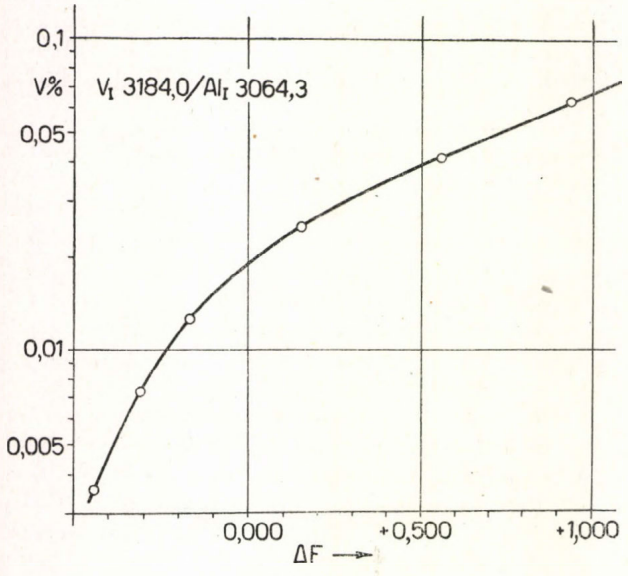
[25] *Gerlach, W.* és *Riedl, E.* : Chemische Emissionsspektralanalyse. III. rész. Tabellen zur qualitativen Analyse. Kiadó : Leopold Voss, Leipzig, 1936.

4379,2 > 4384,7 ≧ 4111,8 ≧ 4408,5 ≧ 4390,0. Amíg az ultraibolya vonalak zavartalanok, addig a láthatóban zavar a Fe I 4383,5, 800-as intenzitású és Fe I 4404,8, 700-as intenzitású, igen erős vonala.

A szikraszínképvonalak érzékenységének a gerjesztési feltételek függvényében való tanulmányozása céljából 4500 pF kapacitás mellett a kisülési körbe kapcsolt önindukció értékét 0,80, 0,08, ill. 0,00 mHy értékben választottuk meg. Ezen kísérletek szerint a vanádium vonalainak a növekvő alapsötétedéshez viszonyított sötétedése az önindukció csökkentésével együtt csökken.

Érdekes tehát, hogy maguk a szikraszínképvonalak is, — éppen az említett mellékkörülmények következtében — a legívszerűbb gerjesztésmód mellett a legérzékenyebbek. A jelenség főoka az a már említett körülmény is, hogy a vanádium, hasonlóan a titánhoz, a legalacsonyabb ionizációs potenciálú technikai fémek közé tartozik, s így az energia növelésével hamarosan túl sok nívó gerjed ahhoz, hogy az alapvonalak megtarthassák domináló intenzitásukat. A legintenzívebb és 10 μ-os rés esetében zavartalan szikraszínképvonal a V II 3102,3 mérhetőségi határa a legkedvezőbb 0,8 mHy önindukció mellett 0,015%.

Az ívszínképvonalak legérzékenyebbek természetesen a villamos ívgerjesztés mellett. A legintenzívebb látható vonal a V I 4379,2 csaknem olyan erősségű, mint a legérzékenyebb ultraibolyavonal, a V I 3184,0. A színkép folytonos alapsugárzása azonban jóval erősebb a láthatóban, mint az ultraibolyában, a megfelelő hullámhosszúságokon. Ennek oka az, hogy az ívkisülésnél az ívpályában nagy



14. ábra
Vanádium kiértékelő görbéje

számban vannak izzó szilárd fémrészecskék, amelyek által kisugárzott folytonos színkép intenzitásmaximuma a látható színképtartományban van. A legérzékenyebb vonal tehát a V I 3184,0. Az Al I 3064,3 alumíniumvonalpár segítségével felállított görbét a 14. ábránk szemlélteti. Jól látható ezen, hogy a százalékos tartalom csökkenésekor már aránylag igen hamar kezd meggörbülni a görbe, ami azt jelenti, hogy a vonal érzékenysége az eddig felsorolt elemek között a legkisebb. Épp ezért a pontos meghatározhatóság alsó határa csak 0,01%. Amennyiben ± 20% szórásnál többet is megengedünk, lemehetünk 0,008, de legfeljebb 0,005%-ig is. Ez a jelenlegi vanádiummal erősen szennyezett magyar kohóalumíniumok vizsgálatánál elegendő érzékenység általában azonban nem kielégítő. Ezirányú kísérleteinket tovább folytatjuk.

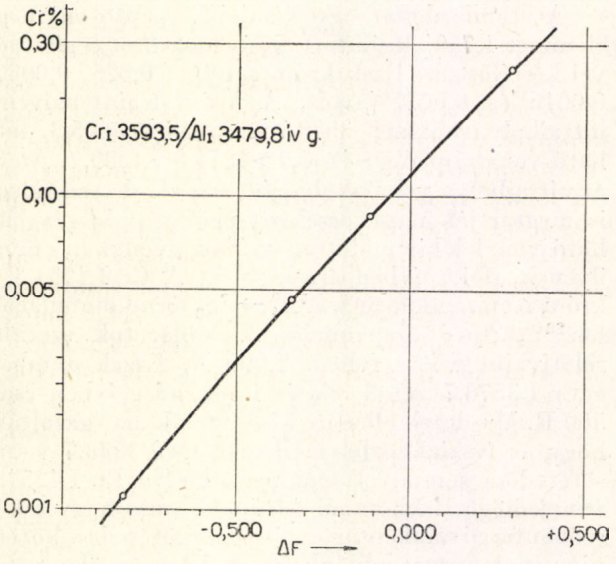
Krómmeghatározás

A standardokat egy kémiailag pontosan megelemzett 1,75% krómtartalmú előötvözet segítségével készítettük. Ezek krómtartalma 0,025, 0,0087, 0,0046 és 0,0011%-volt. A króm legintenzívebb ultraibolyavonalai: 3578,7 ≧ 3593,5 ≧ 3605,3, látható vonalai pedig: 4254,3 > 4274,8 > 4289,7. Amíg az ultraibolya vonalak, bár ívvonalak, de szikrában is megtartják nagy érzékenységüket, addig a látható vonalak kimondottan ívszínképvonalak, s mint ilyenek, főleg ívben érzékenyek. A Cr I 4254,3 a króm atomszínképének a $^7P_4^0 \rightarrow {}^7S_3$ termkombinációhoz[22] tartozó alapvonala. A táblázatok szerinti relatív intenzitás ívben, 5.000 R. Ezzel szemben a Cr I 3578,7 vonal relatív intenzitása ívben csak 500 R. Mindezek ellenére kísérleteink azt igazolták, hogy az ívszínkép felvételben a Cr I 3578,7 vonal sötétedése semmivel sem marad el a Cr I 4254,3 vonal mögött. Ez annál feltűnőbb, minthogy a két szóbanforgó színképtartomány alapsötétedése között nincsen lényeges különbség. A jelenség oka valószínűleg az lehet, hogy az emulzió érzékenysége jóval nagyobb az ultraibolyában, mint a látható ibolyatartományban. Ez a rövidebb hullámhosszúságú sugárzás nagyobb fotonenergiájának a következménye. Önként értetődik, hogy a láthatóra érzékenyített emulzióval sem érhetünk el nagyobb analitikai érzékenységet, mert ennek meg az alapsötétedés arányos növekedése lesz az akadálya. Végeredményben tehát, bár a két színképtartomány alapsötétedése a közönséges emulzión azonosnak látszik, a látható rész fizikai intenzitása jóval nagyobb az ultraibolyánál, aminek oka, mint már említettük a szikrapályában levő izzó fémrészecskék viszonylag alacsony hőmérséklete. Fizikai intenzitás alatt, az időegység alatt az emulzióra eső fotonok számát értjük.

A gyakorlat számára tehát arra a végeredményre jutottunk, hogy a króm látható vonalai nem érzékenyebbek az ultraibolya vonalainál. Ebben az esetben pedig feltétlenül az ultraibolya vonalakat kell előnyben részesíteni., minthogy részint közelebb találunk hozzá megfelelő alumínium vonalpárt, másrészt pedig a feketedési görbe meredekségének a hullámhossztól függő változása mérsékeltebb, mint a láthatóban. Ez utóbbi, mint tudjuk, az alumíniumalapvonalak abszolút sötétedésének elkerülhetetlen ingadozásaival járó szórás csökkentése szempontjából igen fontos.

Áttérve a zavaróvonalak ismertetésére ezek a következők. Cr I 3578,7 zavaró vonalai Fe I 3581,2 intenzív vonal és Mn I 3577,9 halványabb vonal. A Cr I 3593,5-hez csak a Fe I 3594,6 kisebb intenzitású vonal esik közel. A Cr 3605,3 I vonalát

a Fe I 3605,5 elég intenzív vonala elfedi. Közel esik, de nem zavar a Fe I 3606,7 szintén elég intenzív vonala. Amíg az első két krómvonalnak nincs összeesése, legfeljebb csak kellő gyakorlat hiányában a közeleső vasvonallal lehet összetéveszteni, addig a harmadik vonal nem használható. Mivel a Cr I 3593,5 vonal csaknem azonos intenzitású a Cr I 3578,7 vonallal, környezete pedig zavartalanabb, mint a Cr I 3578,7 vonalé, azért ez az analitikailag lagalkalmasabb vonal. A Cr I 3593,5 párjául az Al 3479,8 mutatkozott legalkalmasabbnak,



15. ábra
Króm kiértékelő görbéje

minthogy az Al I 3064,3 hullámhosszúsághoz tartozó γ túlzottan különböznék a krómvonal színképtartományának γ értékétől. Az Al I 3479,8 vonalat csekély intenzitása miatt a I (100%-os) fokozatán mérjük.

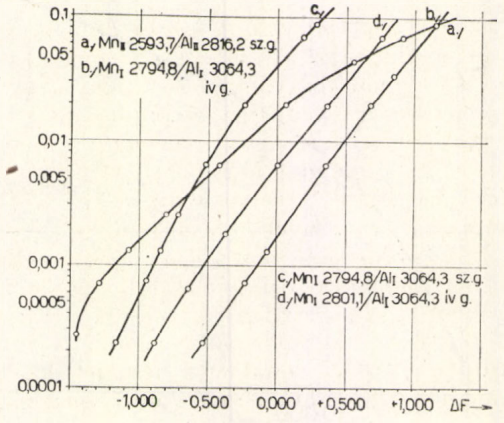
A szaggatott ívgerjesztéssel kapott 15. ábra szerinti kiértékelő görbe tanusága szerint még 0,001% Cr meghatározása sem ütközik semmi nehézségbe, sőt a kiértékelő görbe menetéből az alapsötétedés figyelembevételével az következik, hogy 0,0005% még jól mérhető volna.

Kísérleteket végeztünk a krómnak szikragerjesztés útján való meghatározására is. A fenti krómvonal jó mérhetőségének alsó határa 0,01%-nak adódott. Tekintettel azonban arra, hogy ebben az esetben az Al I 3479,8 vonal már nem jelenik meg a színképben, mivel kis intenzitású ívszerű vonal, az Al I 3082,2 pedig nagyon távoli pár volna, alkalmasabb krómvonalak után kutattunk. A Cr I 2677,2, ill. Cr II 2843,3 vonalai az Al I 2652,5, ill. Al II 2816,2 vonalakkal képeznek jó párokat. A két krómvonal közül az utóbbi valamivel intenzívebb, mint az előző, de mivel környezetének alapsötétedése nagyobb, azért végeredményben nem érzékenyebb vonal. A Cr I 2677,2 vonal teljesen zavartalan, csupán a gyenge V II 2677,8 vonal esik közel hozzá, de ez a technikai elemzéseknél, ahol csak szennyezésképpen fordul elő vanádium, nem is jön elő. A Cr II 2843,3 vonalhoz túl közel esik a gyakran jelenlevő Fe I 2843,6 vonal, amellyel könnyen felcserélhető. Így szikragerjesztés esetén a Cr I 2677,2/Al I 2652,2 vonalpár a legalkalmasabb, melynek érzékenysége azonban csak 0,005%, jó mérhetőségének alsó határa pedig 0,01%. Ugyanezen vonalpái érzékenysége szaggatott ívgerjesztés esetében sem nagyobb, mivel, mint a fentiekben láttuk, nem tartozik az ívszínkép fő vonalaihoz.

Mangánmeghatározás

A standardpróbák 1% mangántartalmú előötvözetből készültek, folyamatos higítás útján, mindig az előző próba felöntését használva fel előötvözetként. Tíz különböző próba készült 0,1-től 0,0001% mangántartalomig. Az utolsó, 0,0001% mangántartalmú próba — mint később látni fogjuk — maga a kiindulási raffinált alumínium volt.

A mangán legintenzívebb vonalai szikrában:[25] 2576,1 > 2593,7 > 2605,7 > 2794,8 > 2798,3 > 2801,1. Lássuk először a szikraszínkép vonalait. A szikraszínkép legintenzívebb vonala a Mn II 2576,1 vonal az igen intenzív Al I 2575,1 vonal perifériás sugárzásába esik bele, úgy, hogy a nyomok kimutatására alkalmatlan. A sorrendben következő Mn II 2593,7 vonal teljesen zavartalan, legközelebb esik hozzá a Fe II 2592,8 vonal, de ez semmi zavart nem okoz. Így a további vonalak összeesésével nem foglalkozunk. A szokásos ívszerű szikragerjesztés mellett e vonal segítségével 0,001%-ig jól meghatározható a mangántartalom. A Mn II 2593,7/Al II 2816,2 vonalpárral kapott kiértékelő görbét a 16. ábra *a.)* görbéje szemlélteti. Szikraszerűbb szikragerjesztés alkalmazásával, ugyanúgy, mint ahogyan azt az eddigiekben is láttuk, az alapsötétedés nagyfokú erősödése követ-



16. ábra
Mangán kiértékelő görbék

keztében az érzékenység nem fokozható. Azonos marad az érzékenység a szaggatott ívgerjesztés alkalmazása mellett is. Ennek oka az, hogy az ívgerjesztéssel járó nagyobb érzékenységet kiegyenlíti az alkalmazott szikraszerű mangánvonalnak a gerjesztési feltételek ívszerűbbé válásával járó gyengülése. Ugyanez a változatlan érzékenység volt tapasztalható a nagyobb százalékok meghatározásánál alkalmazott ugyancsak szikraszerű

Mn II 2949,2 vonal esetében is, ahol azonban csak 0,005% az elérhető legalsó határ.

Tekintettel arra, hogy a vezetőképességet a mangánnyomok csökkentik a legnagyobb mértékben, feltétlenül szükséges volt érzékenyebb eljárás kidolgozása, ami az ívmódszer segítségével teljes mértékben sikerült is. Mindjárt a legérzékenyebb ívvonal a Mn I 2794,8 kiválóan alkalmasnak bizonyult. A Mg II 2795,5 vonal nagy intenzitásánál fogva 0,1% feletti magnéziumtartalmak mellett megakadályozza a mangánnyomok meghatározását, ez azonban csak ötvözött alumínium esetében fordul elő. A legérzékenyebb Mn I 2794,8 vonal mellett a használt 10 μ-os rés esetében épp a feloldás határán fekszik a halvány, Fe I 2795,0 vonal. Kísérleteink szerint az ezen vonalnál valamivel intenzívebb Fe I 2781,8 vonal még 1,5% vas esetében is — ami pedig a technikai fémeknél ritkán fordul elő — még éppen észrevehetően jelenik meg, ami intenzitás tekintetében a szóbanforgó mangánvonal alapján 0,0001% mangántartalomnak felelne meg. A Mn I 2794,8/Al I 3064,3 vonalpár segítségével 0,0001% mangán még $\pm$ 20% pontossággal meghatározható. A vonal megjelenésének alsó határa 0,00005%. A kiindulási raffinált alumíniumot 0,0001%-nyi mangánnal ötvözve a kapott próba mangántartalma, a kiértékelő görbe extrapolálása útján 0,0002%-nak adódott, amiből tehát a raffinált alumíniumra 0,0001% mangántartalom adódik.

A 16. ábra *b.)* görbéje a szóbanforgó Mn I 2794,8/Al I 3064,3 vonalpár ívgerjesztéssel, *c.)* görbéje pedig szikragerjesztéssel készült kiértékelő görbéjét ábrázolja. A *b.)* és *c.)* görbét összehasonlítva, jól látható az ívszerű mangánvonal érzékenységének lecsökkenése és linearitásának megszűnése a szikragerjesztés esetében.

Abban az esetben, ha a próba magnéziumtartalma meghaladja a fentemlített 0,1%-ot, a Mn I 2794,8 vonal már nem használható. Az ívszínképvonalak érzékenységi sorrendjében következő Mn I 2798,3 vonal ugyancsak magnéziummal, a Mg II 2798,0 vonallal koincidál. A sorrendben következő Mn I 2801,1 vonal a diffuz Zn I 2800,9 vonallal esik össze. Mivel mangánnyomoktól mentes Al—Zn standardok nem álltak rendelkezésre, a Zn I 2800,9 vonallal csaknem azonos intenzitású Zn I 2770,9/71, 0 vonal alapján sikerült megállapítani, hogy 0,3% alatti cinktartalom esetében a zavaró Zn I 2800,9 vonal még nem jelenik meg a színképben. Viszonylag nagyobb mennyiségű mangánszennyezés esetében még 2—3-szoros cinkmennyiségek sem zavarnak, tekintettel a szóbanforgó vonal diffuz voltára. Tanácsosabb azonban ezekben az esetekben egy kevésbbé érzékeny, de zavartalan mangánvonalat használni, mint pl. a Mn II 2593,7 vonalat, amelynél a mérhetőség határa még mindig eléri a 0,001%-ot. Visszatérve a 0,3% alatti cinkkoncentrációk esetében alkalmazható Mn I 2801,1 vonalra, a kimutathatóság határa becslésünk szerint 0,00005%-nál van. A pontos mérhetőség alsó határa 0,0001%. A Mn I 2801,1/Al I 3064,3 vonalpárral kapott kiértékelő görbét a 16. ábra *d.)* görbéje szemlélteti.

Nikkelmeghatározás

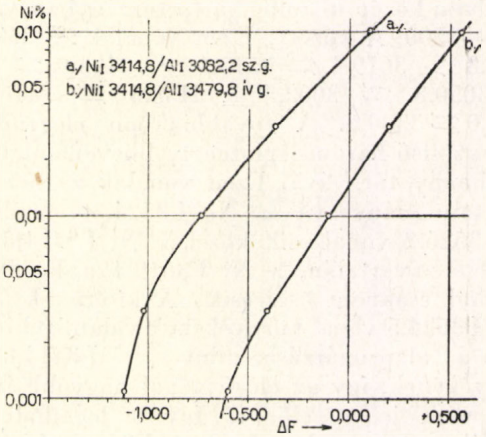
Az összehasonlítópróbák egy pontosan megelemzett, 0,5% nikkeltartalmú előötvözet tűzi úton történő sorozatos hígításával készültek, 0,01-től 0,0011%-ig. Az olvasztási eljárásnál különösebb óvatosságra nem volt szükség, minthogy a nikkel nem ég ki. A nikkel igen vonaldús elem, ennélfogva igen nagy számban vannak nagyjából egyforma erős vonalai. Legintenzívebb atomszínképvonalai a közép ultraibolya tartományban vannak, 3000—3500 Å között. Ezen vonalak:[25] 3524,5 > 3414,8 > 3619,4 $\simeq$ 3515,1 $\geqq$ 3493,0 $\simeq$ 3461,7 $\simeq$ 3050,8 $\simeq$ 3002,5 $\geqq$ 3458,5 $\simeq$ 3446,3 $\simeq$ 3393,0 $\simeq$ 3380,6. A továbbiakban elegendő, ha csak az első három legintenzívebb vonalat tesszük tanulmány tárgyává. Ezen vonalak zavartalanságát tanulmányozva a Ni I 3524,5 vonalhoz a Fe I 3526,2 vonal esik közel, a Ni I 3414,8 vonal teljesen zavartalan, a Ni I 3619,4 a Fe I 3618,8 vonallal csaknem összeesik. A kísérletek szerint a Ni I 3524,5 vonal környékének valamivel intenzivebb az alapsugárzása, mint a Ni I 3414,8 vonal környékének, így az előző vonal nagyobb intenzítása nem jelent előnyt. Így a legalkalmasabb a teljesen zavartalan Ni I 3414,8 vonal. Áttérve az ionszínkép fő vonalaira, ezek 2550 Å alatt vannak: 2394,5 > 2416,1 > 2510,9 > 2437,9. A 2350 Å alatti számos nikkelvonal intenzitása a felsorolt vonalakénál kisebb. A legintenzívebb Ni II 2394,5 vonal teljesen zavartalan. Csupán megemlítjük, hogy a kohó, ill. ötvözött alumíniumnál a gyakorlatban előforduló legközelebbi vonal a Fe II 2395,4, amely tehát főleg csak szikraszínképben észlelhető. A Ni I 2416,1 szintén zavartalan. A Ni II 2510,9 gyakorlatilag összeesik a Fe I 2510,8 intenzív vonallal. A Ni II 2437,9 vonalra ráesik a Mn II 2437,9 intenzív szikraszínképvonal, erősen zavarja a Fe I 2438,2 és a Mn II 2438,2 vonal. A szikraszínképvonalak közül tehát a Ni II 2394,5 a legalkalmasabb.

A Ni I 3414,8 vonal szikragerjesztés esetében 0,01% nikkeltartalomnál még jól mérhetően, 0,003%-nál pedig már legfeljebb sejtésszerűen észlelhető a folytonos alapszínképben. Ezen vonal érzékenysége ívgerjesztéssel erősen megnő, úgy, hogy 0,001% nikkel még mérhető is, bár már teljesen a mérhetőség határán van. A megfelelő alumíniumvonalpár a krómnál alkalmazott Al I 3479,8 a I (100%-os) fokozatán. Tekintettel arra, hogy a Ni II 2394,5 vonal környékének folytonos sugárzása, akár szikrában, akár ívben lényegesen gyengébb a 3400 Å körüli sugárzásnál, kísérleteket végeztünk ezen szikraszínképvonallal is. Amíg ez — mint várható is — az ívgerjesztésnél a szóbajövő kis koncentrációk mellett egyáltalán meg sem jelenik, addig az ívszerű szikragerjesztésnél is csupán 0,01% a mérhetőség alsó határa. Megpróbálkoztunk ezen vonalra nézve kedvezőbb gerjesztési feltételeket alkalmazni, azonban kiderült, hogy az önindukció csökkentésével az alapsugárzás intenzitása rohamosabban nő, mint a vonalé és így pl. az önindukció kiiktatásával a fenti 0,01% nikkel már nem mérhető. Végeredményben tehát a legalkalmasabb a Ni I 3414,8/Al I 3479,8 vonalpár

szaggatott ívgerjesztés mellett, amikoris 0,001% nikkel még meghatározható. A szikra- és ívgerjesztéssel kapott kiértékelő görbéket a 17. ábra szemlélteti.

Magnéziummeghatározás

A standardok ötvözése céljából a mintegy 0,4% magnéziumtartalmú pontosan megelemzett alapötvözetből indultunk ki. A raffinált alumínium

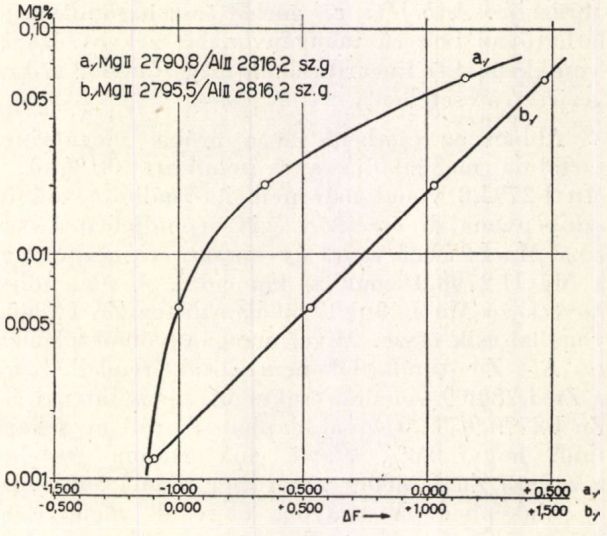


17. ábra
Nikkel kiértékelő görbék

viszonylag nagy magnéziumtartalmára való tekintettel csak 0,001% magnéziumtartalomig tudunk próbákat készíteni, különben ugyanolyan módon, mint azt már az előzőkben leírtuk. Különös gondot kell fordítanunk azonban az olvasztásnál tiszta kriolit fedősó alkalmazására.

A szikraszínkép legintenzívebb vonalai sorrendben :[25] 2795,5 > 2802,7 > 2852,1. Ezeknél jóval gyengébb a nagyobb százalékos tartalmak mennyiségi meghatározása a gyakorlatban használatos Mg II 2790,8 vonal. Mindazáltal kísérleteink szerint az eddigiekben is használatos szikragerjesztési feltételek mellett ezen vonal 0,01% magnéziumtartalomnál még jól mérhetően, 0,005%-nál pedig még megfigyelhetően jelentkezik a színképben, ill. válik el annak alapsötétedésétől. Segítségével azonban 0,001% magnéziumot már minőségileg sem lehet kimutatni. A szikraszínkép legintenzívebb vonala a Mg II 2795,5 vonal, amely szintén teljesen koincidencia mentes és 0,001%-nál is még olyan intenzitással jelentkezik, hogy még a 20% átbocsátási szűrőfokozatnak megfelelő (II) színkép részben is igen erősen látható. Leszögezhetjük tehát, hogy a technikai gyakorlatban szükséges, legfeljebb 0,001%-os nagyságrendű magnéziummennyiségek meghatározásához ívfelvételre nincs szükség. Ezen utóbbi, valamint a már fentiekben említett Mg II 2790,8 vonalnak az Al II 2816,2 vonallal alkotott párjához tartozó kiértékelő görbéit a 18. ábra szemlélteti. Kísérleteket végeztünk annak legalább becslés útján történő megállapítására, hogy mi volna a kimutathatóság, ill. meghatározhatóság alsó határa szaggatott ívgerjesztés alkalmazása esetén. A 18. ábra *b)* kiértékelő görbéje szerint, mivel az alapsötétedés a magnéziumvonal mellett az Al II 2816,2 vonalhoz képest — 1,10, azért 0,00005% magnézium esetében érné el a Mg II 2795,5 vonal sötétedése az alapsötétedést, amint ez a megfelelő extrapolációból kiadódik. Ebben az esetben a magnéziumvonal helyén mért sötétedés még mindig az alapsugárzás kétszeres intenzitásának megfelelő sötétedés lenne. A 0,00005% magnéziummennyiség tehát ilyen módon még jól meghatározható volna. Ha most szaggatott ívkisüléssel gerjesztenénk, úgy legalább egy nagyságrenddel volna leszállítható az alsó határ, tehát 0,000005% még 20% pontossággal meghatározható volna. A minőségi kimutathatóság határa tehát 10^{-6}%-ra tehető.

Még lényegesen lejjebb lehetne menni kihevítéses elemzés *(Erhitzungsanalyse)* segítségével. Tekintettel a magnézium nagy gőztenziójára, nagyterhelésű, állandó ívvel, közvetlen a bekapcsolás utáni másodpercekben — tehát épp a megvilágítás alatt — aránytalanul megnő a sugárzó gőztér magnéziumkoncentrációja és ezzel együtt a szilárd fázisra vonatkozó kimutathatósági határ. *Wa. Gerlach*[26] végzett először hasonló vizsgálatokat az arany, majd az alumínium ólomszennyezésének kimutatására. Amíg az ólom forráspontja 1744 C°, addig pl. az aranyé 2966 C°. Az ólom gőztenziója tehát már 1744 C°-on eléri az egy atmoszférát, amikor az arany gőztenziója még csupán 0,00066 atmoszféra. Ezen kedvező körülmények tették lehetővé 10^{-5}% ólom kimutatását aranyban, ami az általános 10^{-3}%-os kimutathatósági határnál két nagyságrenddel lejjebb van. Hasonló viszonyok állanak fenn az alumínium magnéziumelemzése esetében is, minthogy az alumínium forráspontja

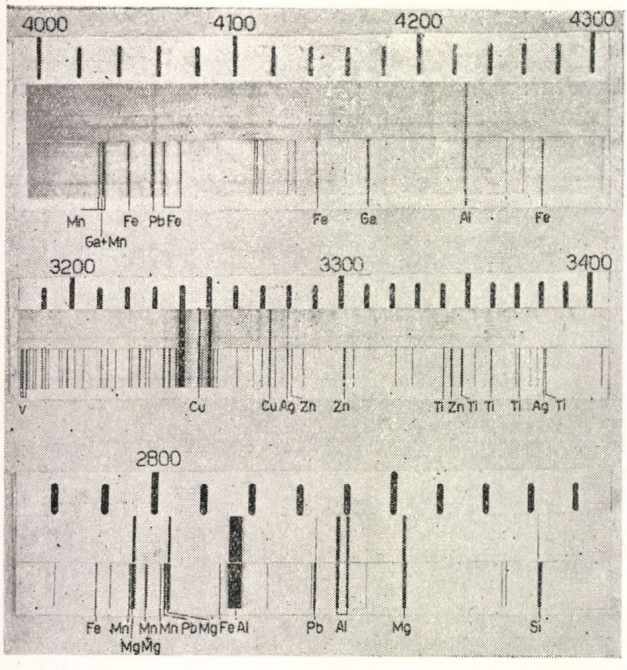


18. ábra
Magnézium kiértékelő görbék

2056 C°, a magnéziumé pedig csupán 1107 C°. Az alumínium gőznyomása a magnézium forráspontján kb. 0,0001 atmoszféra. A magnézium kimutathatósága tehát kihevítési analízissel kb. 10^{-8}%-ra volna tehető. Ez azt jelenti, hogy hozzávetőlegesen 10^{10} alumínium atomra esik egyetlen magnézium atom.

[26] *Gerlach, Wa.* és *Gerlach We.* : Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. rész. Kiadó : Leopold Voss, Leipzig, 1930.

Befejezésül megemlítjük, hogy természetesen a fentiekben részletesen leírt meghatározási eljárások kidolgozásának mintájára bármilyen más szennyező meghatározását is kikísérletezhetjük, feltéve, ha tiszta szennyezőfémekhez hozzá tudunk jutni, vagy elő tudjuk állítani. Így pl. Pb, Ag, Ga, Ge, Sm, Sc, Ca, Na, stb. meghatározása is kidolgozható. A magyar alumínium néhány szennyezőjének színképvonalait a 19. ábra szemlélteti. A kettős színképek felső része raffinált alumíniummal készült, hogy így a szennyező vonalak az alapfém vonalaitól jól megkülönböztethetők legyenek. A fentiekben ismertetett analitikai eljárások összefoglaló munkaelőírását az alábbi összeállítás tünteti fel.



19. ábra
Kohóalumínium-próba színképének részletei néhány szennyező vonalaival

Összefoglaló munkaelőírás

I. *Szikragerjesztés :* Feussner gerjesztő, 22.000 V névleges effektív feszültség, 3300 pF kapacitás, 0,8 mHy önindukció, előszikráztatási idő : $^1/_2$ perc.

II. *Szaggatott ívgerjesztés :* 110 V 50 —, rövidzárási áram 25 amp, ívelési és hülési időviszony 1 : 6, percenkénti ívszám 130. Előíveltetési idő nincs.

Elektródok : 3,5 mm ∅-jű, sík homlokfelületű gyorsan hűtött (színképkokillába öntött) próbák. Elektródtávolság : 2 mm.

Spektrográf : Zeiss Qu 24, vagy ennek megfelelő típusú más készülék. Fényerő kb. 1 : 15. Rés : I. esetben 20 μ, II. esetben: 10 μ. Rés előtt 100,20,4% átbocsátású háromlépcsős szűrő. A fényforrás távolsága a réstől 13 cm.

Negatív anyag : kellő UV érzékenységű, fényudvarmentes, minél nagyobb és egyben a hullámhossztól minél függetlenebb meredekségű és minél hosszabb lineáris karakterisztikájú, fototechnikai lemez. Ilyen pl.: Kodak, Plate for Scientific Purpose, Type III, Classe O. Megvilágítás az adott körülmények mellett I. gerjesztéssel 60 mp, II. gerjesztéssel 15—30 mp.

Vonalpárok, zavaró vonalak, mérhetőség alsó határa : lásd 3. táblázat.

Kipróbált koncentrációhatárok : 0,10 %-tól a mérhetőség határáig. Kivétel: Cu 0,001%-ig, Cr 0,001%-ig, Mg 0,001%-ig.

A meghatározás közepes hibája : kiértékelő görbe lineáris szakaszán szikragarjesztés esetében ± 3—6%, ívgerjesztés esetében ± 5—10%. A mérhetőség alsó határán a megadott hibaszázalékok kétszeresei.

Quantitative Spektralanalyse der Verunreinigungen in Aluminium und seinen Legierungen.
T. Török

Hinweis auf die technische Bedeutung der Spurenelemente in Aluminium und Aluminiumlegierungen. Nur schnell gekühlte Proben sind

3. táblázat

A szennyező vonala	Alumínium vonalpár		Zavaró vonalak		Mérhetőség alsó határa		Megjegyzés
	szikragerjesztés	ívgerjesztés	szikragerjesztés	ívgerjesztés	szikragerjesztés	ívgerjesztés	
Cu I 3247,5	Al I 3082,2	—	—	—	0,0001	—	
Zn I 3345,0/6	Al I 3082,2	Al I 3064,3	—	Cr I 3345,2	0,03	0,001	Cr < 2% nem zavar
Ti II 3349,0/4	Al I 3082,2	Al I 3064,3	—	—	0,005	0,001	
V II 3102,3	Al I 3082,2	—	Ni I 3101,9	—	$0{,}01_5$	—	Ni csak 10 μ-os réssel nem zavar
V I 3184,0	Al I 3082,2	Al I 3064,3	—	—	0,05	0,01	Ivgerjesztéssel 0,005%-ig használható
Cr I 2677,2	Al I 2652,2	—	—	—	0,01	—	
Cr I 3593,5	—	Al I 3479,8	—	—	—	0,0005	
Mn II 2949,2	Al II 2816,2	Al II 2816,2	—	—	0,005	0,005	
Mn II 2593,7	Al II 2816,2	Al II 2816,2	—	—	0,001	0,001	
Mn I 2794,8	—	Al I 3064,3	—	Fe I 2795,0 Mg I 2795,5	—	0,0001	1,5% Fe = 0,0001% Mn Mg < 0,1% nem zavar
Mn I 2801,1	—	Al I 3064,3	—	Zn I 2800,8	—	0,0001	Zn < 0,3% nem zavar
Ni I 3414,8	Al II 3082,2	Al I 3479,8	—	—	0,01	0,001	
Mg II 2790,8	Al II 2816,2	—	—	—	0,01	—	
Mg II 2795,5	Al II 2816,2	Al I 3064,3	—	—	0,00005	$\sim 5 \times 10^{-6}$	

geeignet auch für die genaue Bestimmung der Verunreinigungen. Theoretische Begründung der Verwendung nur entsprechend niedriger momentaner Anregungsenergie für die empfindliche Anregung der Spuren. Als solche kommen die Funkenanregung mit grosser Selbstinduktion und die Bogenanregung in Frage. Mit Oscillogrammen belegte ausführliche, theoretische und experimentelle Erörterung der Schaltung, Angaben und elektrischen Betriebsverhältnissen der von uns benützten Wechselstromabreissbogeneinrichtung. Die Versicherung der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Anregungsenergie. Die Auswahl des Spektrographen. Die Fragen der Lichtstärke. Die mathematische Ableitung des Zusammenhanges zwischen Dispersion und Spaltbreite sowie zwischen der Nachweisgrenze bzw. Messgrenze. Der Zusammenhang zwischen Störungslinien und Dispersion. Die geeignetsten sind die mit Cornu-Prisma versehene Apparate von grosser Lichtstärke und mittlerer Dispersion (z. B. Zeiss Qu 24). Littrow Spektrographen sind wegen der grossen Streulichtintensität nicht verwendbar. Die Auswahl der lichtempfindlichen Emulsion. Die Auswertung geschieht ohne Untergrundschwärzungskorrektion mit gekrümmten Auswertungskurven. Die Haupteichkurven erhalten wir durch Festlegung der prozentualen Werte der Verunreinigung entsprechend dem Gerlachschen homologen Punkt und dem Intensitätsverhältnis der beiden Stufen des Zweistufenfilters. Der mittlere Fehler im linearen Bereich der Auswertungskurve beträgt bei Funkenanregung ± 3—5%, bei Bogenanregung ± 5—10%, an der Messgrenze verdoppelt sich der mittlere Fehler. Die Messgrenze ist diejenge Verunreinigungskonzentration, bei der die Gesamtintensität der Linien und der auf die Linie fallenden Untergrundstrahlung das Doppelte der Intensität der auf die Linie fallenden Untergrundstrahlung beträgt. Die Beschreibung der Durchführung bei der Bestimmung von Cu, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni, und Mg. Die Herstellung der Standardproben bei diesen Bestimmungen und die Auswahl der Funken- oder Bogenanregung. Die theoretische Besprechung der Versuchsresultate bezüglich der geeignetsten Analysenlinien und Anregungsbedingungen. Mitteilung über die Störungslinien, Auswertungskurven und Messgrenzen. Zusammenfassende Arbeitsvorschrift: Anregung, optische, photographische Bedingungen, Linienpaare, Störungslinien, Messgrenzen, erprobte Konzentrationsgrenzen und die erreichbare Genauigkeit.

Csepel, Rákosi Mátyás Vas- és Fémművek.

Érkezett: 1951. V. 2.

Az almasav molibdát-komplexeinek forgatóképességi diszperziója, mint a p_H függvénye*

SZARVAS PÁL és TIBÉLY SAROLTA

Bevezetés

Az elmúlt tíz esztendő folyamán rendszeresen foglalkoztam munkatársaimmal együtt α-oxisavak[1] és különböző komplex-képzőkkel (bórsav, volfrámsav, molibdénsav) alkotott komplexeik[2,3] forgatóképességi diszperziójának vizsgálatával. E vizsgálatok egyrészt az oxisavak konfigurációjának megállapítása szempontjából voltak hasznosak[4], másrészt az oldatokban fennálló komplexképződési reakciók egyensúlyának megismeréséhez szolgáltattak adatokat. Ezen eredmények egy részéről már régebben beszámoltam[5,6]

Ezúttal az almasav molibdát-komplexeinek vizsgálatánál *Tibély Saroltával* együtt nyert eredményeket kívánom ismertetni. Míg a borkősav molibdát-komplexeinél, a kétbázisú sav ellenére, aránylag egyszerű feltevésekkel jól értelmezhetők voltak *Fülöp Lászlóval* együttes kísérleti eredményeink, s elméletileg kiszámíthattuk a tartrát- és hidrotartrát-ionok, a borkősavmolekulák, valamint a képződött 1 : 1 mólarányú komplex anion forgatóképességi diszperzióját, addig az almasavnál — mint azt a már meglevő irodalmi adatok alapján egyébként előre vártuk — lényegesen bonyolultabb viszonyokkal találkoztunk.

Az almasav-molibdát-komplexek forgatóképességére vonatkozólag már *Gernez*[7] megállapította 1889—1890-ben közölt munkáiban, hogy a Na D-vonalán az almasav forgatóképessége »igen szeszélyesen változik« különböző molibdátok növekvő mennyiségének hozzáadására, amennyiben egymás után többször váltakozó előjelű értékeket vesz fel.

Az 1920-as évek táján *Darmois*[8,9] és munkatársai foglalkoztak az almasav-molibdát-komplexekkel elég részletesen. Néhány komplexsót kristályosan izoláltak az oldatokból és egy-két látható hullámhossznál megmérték ezek forgatóképességét. Méréseikből azt a következtetést vonják le, hogy létezik

*Előadva a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Csoportjának 1951. május 11-i ülésén.

[1] *Szarvas P.*: Z. f. phys. Chem. (A) *188*, 1941. 235.
[2] *G. Sugár E.*: Disszertáció, Budapest, 1944.
[3] *Fülöp L.*: Disszertáció, Budapest, 1944.
[4] *Szarvas P.*: Magyar Kémikusok Lapja, *2*, 1947. 165. és 188.
[5] Magy. Tud. Akad. III. o. ülése 1944. január 24-én.
[6] Magy. Tud. Akad. III. o. ülése 1948. január 19-én.
[7] *D. Gernez*: C. r. *109*, 1889. 151, 769. stb.
[8] *E. Darmois*: C. r. *171*, 1920. 345., *172*, 1920. 486., *174*, 1921. 294., 1062.
[9] *E. Darmois—A. Honnelaitre*: C. r. *179*, 1924. 629.

egy jobbraforgató »ammoniummolibdomalat« $(MoO_3)_2 \cdot C_4H_6O_5\ (NH_4)_2$ összetétellel, továbbá két balraforgató vegyület: $MoO_3 \cdot 2\ C_4H_6O_5 \cdot 2\ NH_3$, illetőleg $MoO_3 \cdot 2\ C_4H_6O_4 \cdot 4\ NH_3$ összetétellel. Ez utóbbi azonban csak ammoniummalat-fölösleg jelenlétében keletkezik. E komplexeknek megadják fajlagos forgatóképességét.

Vizsgálták savak és bázisok hatását is a komplexek forgatóképességére és megállapították, hogy növekvő mennyiségű bázis hozzáadására a komplex szétesik. A folyamat azonban reverzibilis, közömbösítésre a forgatás újból közeledik eredeti értékéhez. Darmois munkatársa *Honnelaitre*[10] úgy gondolja, hogy a jobbraforgató komplex összetétele: $(MoO_3)_2\ M_2^*\ C_4H_4O_5$, a balraforgatóé pedig $MoO_3(M^*\ HC_4H_4O_5)_2$, ahol M* alkáli fémet jelent. Oldatban egyensúly áll fenn a molibdénsav, molibdomalat és dimolibdomalat között:

$$MoO_3 \cdot 2C_4H_6O_5 + MoO_3 \rightleftarrows 2MoO_3 \cdot C_4H_6O_5$$

Darmois és *Descamps*[11] a Drude-formula alapján a konstansokat és a karakterisztikus hullámhosszakat is kiszámolták a komplex kálium- és ammónium sóira s e sókra egymástól jelentékenyen eltérő értékeket találtak.

Patterson és *Buchanan*[12] szerint az almasavmolibdát komplexnek legalább négyféle alakját kell feltételeznünk. Ezek közül egyet sikerült kristályosan előállítaniok. Azt sem tartják azonban lehetetlennek, hogy nem is komplexképződés, hanem csupán a nátrium-molibdát egyszerű »sóhatása« okozza a forgatóképességváltozásokat.

A tiszta almasav forgatóképességének a p_H-tól való függését 578 mμ-nál *Vellinger*[13] 589 mμ-nál *Britton* és *Moss*[14] vizsgálták meg, s e hullámhosszakra a semleges molekula, az 1- és 2-értékű anion forgatóképességét is kiszámolták.

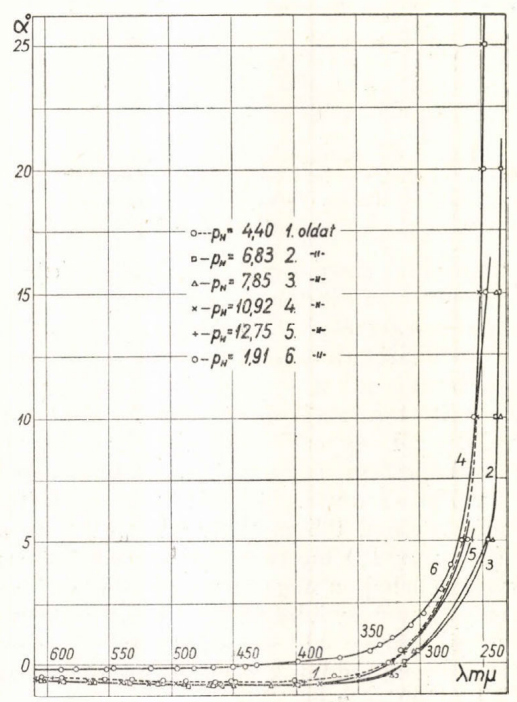
Az irodalomban tehát nem találtunk részletes adatokat az almasavmolibdát-komplexeinek forgatóképességi diszperziójáról mint a p_H függvényéről. A létező komplexek összetételére vonatkozó adatok meglehetősen labilisak és szerzők szerint különböznek. Úgy gondoltuk tehát, hogy e komplexképződési folyamat lényegébe talán jobb bepillantást nyerhetünk, ha itt is — mint a borkősav esetében — felvesszük lehető tág hullámhossztartományra kiterjedőleg a különböző relatív koncentrációjú almasav-molibdát-oldatok forgatóképességi diszperzióját, mint a p_H függvényét.

Kísérleti rész

Méréseinkhez a Schuchardt-gyártmányú »pro anal.« jelzésű l-(-)-almasavat nem tudtuk tisztítás nélkül használni, minthogy az ultraibolyában erősen nyelt. Vizes oldatát aktív szénnel összerázva tisztítottuk és az oldatot eleinte vízfürdőn töményítettük, majd koncentrált kénsavas vákuumexszikkátorban kristályosítottuk. Az így nyert hófehér, a közeli ultraibolyában sem nyelő készítmény o. p.-ja 101 C° volt, forgatása a Na D-vonalon ugyancsak egyezett az irodalmi adatokkal. A Merck-féle »pro anal.« $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$-t további tisztítás nélkül használtuk.

A látható hullámhossztartományban Schmidt—Haensch-féle 0,01°-ra leolvasható, háromrészes látóterű polariméterrel dolgoztunk. A Na D-vonalán elektromos Na-lámpát, egyéb hullámhosszaknál monokromátor gyanánt Christiansen-féle, jénai Schott-gyártmányú diszperziós szűrőt használtunk. Az átbocsátott fény hullámhosszát mindig közvetlenül spektrométeren is leolvastuk. A sáv szélessége 6—2 mμ között változott a vöröstől az ibolyáig. Az ultraibolyában W. Kuhn-féle Schmidt—Haensch kvarcpolarimétert használtunk Zeiss-féle ultraibolya 9 × 12 cm lemezméretű »kémikus spektrográf«-fal kombinálva. Kettőstörésmentes kvarckövettákat alkalmaztunk. A mérés technikáját már régebben ismertettük.[15]

Ultraibolya fényforrás volframacél-szikraköz volt. A mérések 18—20 C°-ra temperált oldatokkal, de általában termosztát nélkül történtek. Az oldatok koncentrációját beméréssel állapítottuk meg. A p_H-t elektrometriás kompenzációs módszerrel mértük.



1. ábra

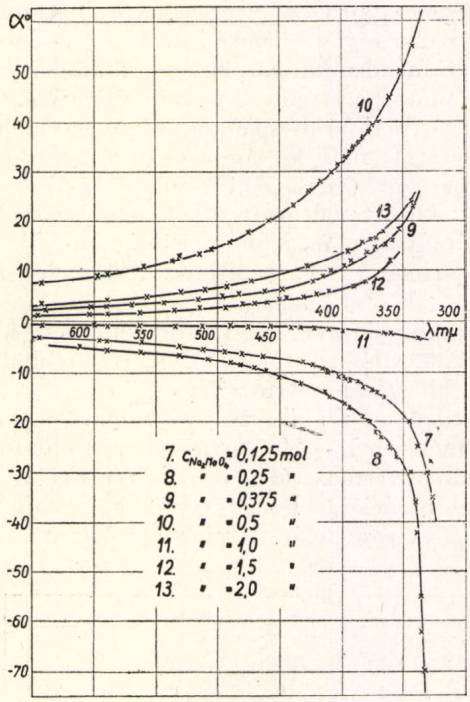
0,5 mólos almasavoldat forgatóképességi diszperziója, mint a p_H függvénye

A kísérleti eredmények és értelmezésük

1. Elsősorban az almasav forgatóképességének p_H függvényére vonatkozó 1—1 hullámhossznál végzett Vellinger- és Britton-Moss-féle méréseket egészítettük ki, a forgatóképességi diszperziónak, mint a p_H függvényének, az ultraibolya hullámhossztartományra is kiterjedő felvételével (lásd 1. ábra).

[10] *A. Honnelaitre:* Ann. Chem. (10) 35.
[11] *E. Darmois—R. Descamps:* C. r. *185*, 1927. 705.
[12] *Th. Patterson—Ch. Buchanan:* J. Chem. Soc. (London) 1928. 3006.
[13] *E. Vellinger:* C. r. *184*. 1926. 94.
[14] *H. T. S. Britton—A. A. Moss:* J. Chem. Soc. London, 1936. 4487.
[15] *Szarvas P.:* Magy. Chem. Foly. *47*, 1941. 28.

A 6. sz. oldat tiszta 0,5 mólos almasav volt, az 1—5 sz. oldatok magasabb p_H-értékeit növekvő mennyiségű NaOH (0,665—1,04 mól/l) hozzáadásával állítottuk be. Az ábrában a többi oldatokkal való könnyű összehasonlítás kedvéért a forgatóképesség értékeket az 1 dm rétegvastagság mellett



2. ábra

0,5 mólos almasav + Na_2MoO_4 oldat forgatóképességi diszperziójának változása a Na_2MoO_4 koncentrációjával

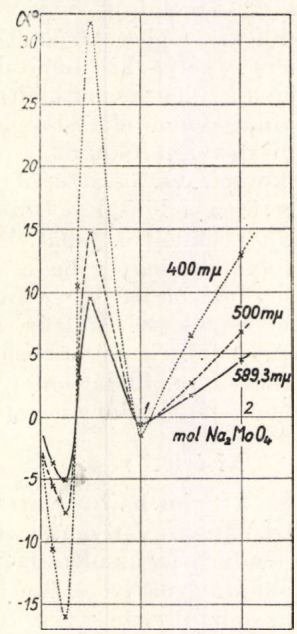
közvetlenül észlelhető forgatási szögekkel (α) adtuk meg s nem számítottunk fajlagos, ill. moláris forgatóképességértékeket, minthogy ismeretlen koncentrációban különböző komplexeket tartalmazó oldatokban ez egyébként sem lehetséges.

Az említett szerzők által mért hullámhosszaknál velük jól egyező eredményeket kaptunk. A forgatóképességi diszperziós görbékből azonban még további eredmény is adódott, nevezetesen, hogy míg a tiszta 0,5 mólos 1,91 p_H-jú almasavoldat (vagy az 1,0 mólos oldat)[1] forgatóképességi diszperziós görbéje a negatív forgatásokból fokozatosan megy át a pozitívba a hullámhossz csökkenésével, addig a magasabb p_H-jú (tehát almasavas sót is tartalmazó) oldatok forgatóképességi diszperziója kb. 400 mμ-nál határozott minimummal rendelkezik. Ez arra mutat, hogy a disszociálatlan almasavmolekuláknak a hidromalát és malát ionokkal szemben, a kb. 600—400 mμ-ig terjedő hullámhossztartományban ellentétes irányú forgatóképességi diszperziójuk van, mint azt a borkősav és a tartrátionok esetében is észleltük.[3]

Minthogy azonban a forgatóképességi diszperziós görbék egyébként az ultraibolyában egymással nagyjában párhuzamosan futnak a pozitív forgatások irányában, így a p változásának a tiszta almasav forgatóképességi diszperziójára gyakorolt hatása nem magyarázhatja a molibdát-komplexek oldataiban észlelhető nagy effektusokat (lásd alább). A tiszta almasav aránylag kicsiny forgatási értékei is első közelítésben úgyszólván elhanyagolhatók a komplexeknél fellépő hatalmas forgatási értékekkel szemben.

2. Felvettük ezután, az almasavkoncentráció állandóan tartása mellett, a forgatóképességi diszperziónak a Na_2MoO_4 koncentrációtól való függését. Oldataink az almasavra nézve 0,5 mólosak, a Na_2MoO_4-ra pedig rendre 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 1,0, 1,5 és 2,0 mólosak voltak. Az eredményeket a 2. ábra mutatja. A tiszta almasavnak bármilyen p_H mellett az ultraibolyában meredeken a pozitív forgatások felé tartó diszperziójával szemben már 4 : 1 = almasav : molibdát mólarány esetében is a forgatóképességi diszperziós görbe az ellenkező irányba csap át (lásd 7. görbe) s a molibdátkoncentráció növelésével 2 : 1 mólaránynál a görbe meredeksége tovább fokozódik (8. görbe). A mólaránynak 4 : 3-ra való megváltoztatásakor azonban a diszperzió ismét a pozitív irányba csap át (9. görbe) ez irányban a meredekség tovább fokozódik és maximumát éri el 1 : 1 mólaránynál (10. görbe). 1 : 2 mólaránynál ismét, bár gyengén a negatív irányba hajlik a görbe (11. görbe), 1 : 3 mólaránynál újból gyengén a pozitívba (12. görbe) s végül 1 : 4 mólaránynál közép meredeken a pozitív forgatások irányában halad a diszperzió (18. görbe).

Ha tehát a forgatási értékeket valamely tetszésszerinti hullámhosszra a Na_2MoO_4 koncentráció függvényeként tüntetjük fel — azaz a forgatóképességi diszperziós görbéinkből mintegy metszetet készítünk különböző hullámhosszaknál — akkor valóban a már *Gernez* által megállapított »szeszélyes« forgatóképességváltozást tapasztaljuk a molibdát-koncentráció növelésével (lásd 3. ábra).



3. ábra

0,5 mólos almasavoldat forgatóképessége mint a Na_2MoO_4 koncentráció függvénye

A görbék minimumai, ill. maximumai a következő almasav : molibdát arányokra esnek 2 : 1 (balra), 1 : 1 (jobbra), 1 : 2 (balra) és 1 : 4 (jobbra). E görbék megtekintésekor szinte magától értetődő, hogy *Patterson* és *Buchanan*, *Darmois* és munkatársainak

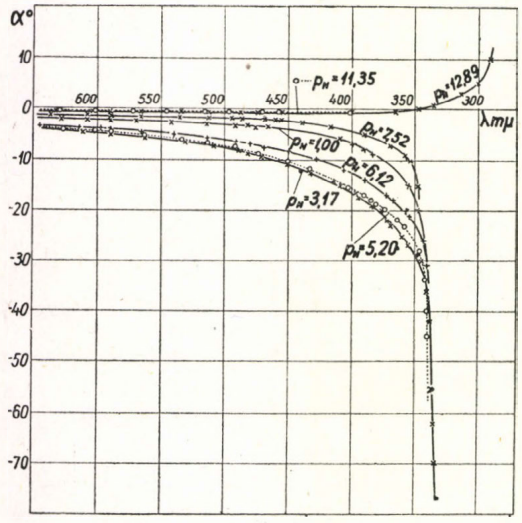
nézeteivel ellentétben, már négyféle komplex létezését tételezik fel. A forgatóképességi diszperziós görbék menete (lásd 2. ábra) első pillantásra ugyancsak az utóbbi felfogást látszik bizonyítani, hiszen a forgatóképességi diszperzió irányának ilyen nagymértékű megváltozása nyilván nem vezethető vissza egyszerű sóhatásra, hanem csupán a komplex-kötések lényeges megváltozásával magyarázható.

Felületes és elhamarkodott volna azonban ezen észlelések alapján egyszerűen elintézettnek vélni az almasav-molibdát-oldatokban fellépő komplexek kérdését és kimondani, hogy e szerint négyféle komplex léteznek a fenti mólarányoknak megfelelő összetétellel. *A Na_2MoO_4 koncentráció változtatásával ugyanis az oldatok p_H-ja is lényeges változást szenved* (2,19—6,89 p_H-ig ; lásd 1. táblázat), ez pedig ugyancsak erősen befolyásolja a komplexek képződését és a forgatóképességet. A viszonyokat nyilván csak úgy tisztázhatjuk, ha a két egyidejűleg változtatott tényező : a molibdát-koncentráció és a p_H közül az egyik befolyását kikapcsoljuk.

1. táblázat

Az oldat száma	$C_{Na_2MoO_4}$ mól/lit.-ben	p_H	Az oldat száma	$C_{Na_2MoO_4}$ mól/lit.-ben	p_H
6	0,0	1,91	10	0,50	5,48
7	0,125	2,19	11	1,00	6,51
8	0,25	3,17	12	1,50	6,75
9	0,375	4,27	13	2,00	6,89

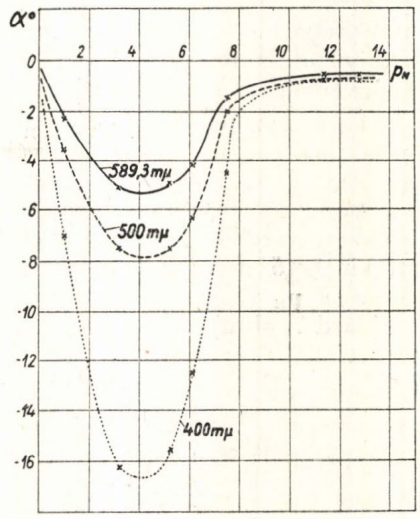
3. Ezért szükségesnek tartottuk *állandó molibdát-koncentrációk mellett felvenni a p_H befolyását a forgatóképességi diszperzióra.* A megvizsgálandó molibdát-koncentrációk gyanánt a 3. ábrán látott



4. ábra
0,5 mól almasav + 0,25 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességi diszperziójának változása a p_H-val

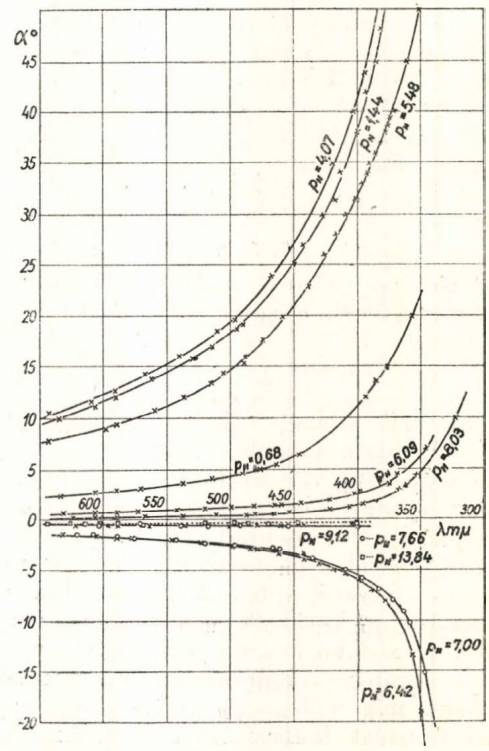
görbék minimumainak, illetőleg maximumának megfelelő összetételt választottuk.

Az első minimumnak megfelelő 0,5 mól almasav + 0,25 mól Na_2MoO_4 koncentrációjú, tehát 2 : 1 mólarányú oldat p_H-ját különböző mennyiségű sósav, ill. nátriumhidroxid hozzáadásával különböző értékekre állítottuk be. A forgatóképességi diszperziós görbéket e különböző p_H-k mellett a 4. ábra mutatja. Mint látható, a forgatóképességi diszperziós görbék általában a negatív forgatások felé tartanak, kivéve a nagyon lúgos oldatokat, amelyekben a komplex már nyilván elbomlik,



5. ábra
0,5 mól almasav + 0,25 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességének változása a p_H-val néhány hullámhossznál

s a malát-ionok forgatóképességi diszperziója mutatkozik. Ha e görbeseregből néhány tetszésszerinti hullámhosszat kiválasztva, feltüntetjük a forgatóképességeket, mint a p_H függvényét, úgy a következő érdekes képet kapjuk (lásd 5. ábra).

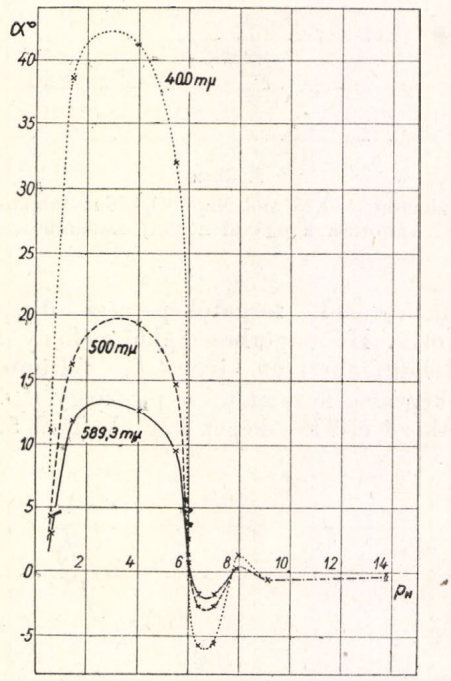


6. ábra
0,5 mól almasav + 0,5 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességi diszperziójának változása a p_H-val

Ebből megállapítható, hogy a 2 : 1 almasav-molibdát mólarányú oldatban képződő komplex csak meghatározott p_H intervallumban stabilis éspedig különösen 3 és 5 p_H között. A p_H csökkentése vagy növelése esetén a komplex nyilván fokozatosan elbomlik, illetőleg más összetételű komplexszé alakul át.

Ugyanígy felvettük az almasav : molibdát = 1 : 1 mólarányú oldat forgatóképességi diszperziójának p_H függvényét is (lásd 6. ábra).

Mint látható, az eredeti 5,48 p_H-jú oldat meredeken a pozitív forgatások irányába tartó forgatóképességi diszperziójával szemben, mind lúgosításra, mind savanyításra igen érzékenyen, nagy mértékben változik a görbe menete. Legjobban áttekinthető a helyzet itt is, ha néhány hullámhosszra a p_H függvényeként tüntetjük fel a forgatást (lásd 7. ábra).



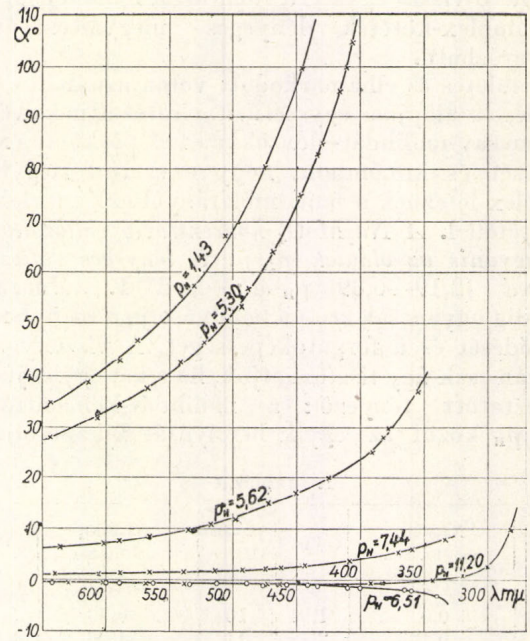
7. ábra

0,5 mól almasav + 0,5 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességének változtatása a p_H -val néhány hullámhossznál

Az ábrából világosan kitűnik, hogy az 1 : 1 mólarányú oldatban többféle komplex egyidejűleg lehet jelen s a p_H változtatása egyik vagy másik komplex stabilitásának kedvez. Az eredetileg 5,48-as p_H-jú oldat jobbraforgatása jelentős mértékben növekszik a p_H csökkentésével s ez az erősen jobbra forgató komplex nyilván különösen stabilis a 3-as p_H körül. A p_H növelésével azonban ez a komplex fokozatosan elbomlik s egy szűk p_H intervallumban a balraforgató komplex hatása érvényesül, míg a 8-as p_H körül pedig egy kis mértékben ismét jobbraforgató komplexnek kell keletkeznie. Ez azonban a p_H további növelésekor csakhamar elbomlik s itt már a malát-ionok forgatása jut érvényre.

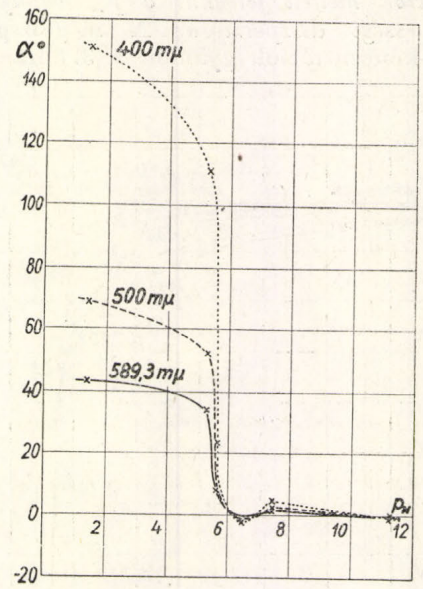
Ugyancsak hasonló eredményt adott az 1 : 2 mólarányú oldat forgatóképességi diszperziójának p_H függvénye is (lásd a 8. és 9. ábrát).

Itt is egy igen erősen jobbraforgató komplex, különösen alacsony p_H-nál mutatkozik stabilisnak s kétségtelen az oldatban többféle komplex egyidejű



8. ábra

0,5 mól almasav + 1,0 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességi diszperziójának változása a p_H -val



9. ábra

0,5 mól almasav + 1,0 mól Na_2MoO_4-oldat forgatóképességének változása a p_H -val néhány hullámhossznál

jelenléte, amelyeknek koncentrációi nyilván egyensúlyszerűen függnek a p_H-tól, ezért a p_H változtatásával egyik vagy másik komplex forgatása jut érvényre.

Ezek az eredmények arra mutatnak, hogy a régebbi vizsgálatok szerinti s különösen a forgató-

képesség molibdát-koncentráció függvényéből való egyszerű következtetések e komplexek összetételére nézve, nem felelnek meg a valóságnak, amely ezeknél nyilván jóval bonyolultabb. Különösen szemléletesen tűnik ez ki a 8. és 9. ábrából, amelyekből látható, hogy az 1 : 2 mólarányú oldatokban (6,51 p_H) fellépő balraforgatás csupán a p_H-eltolódás következménye.

Eredményeink azonban magyarázhatókká válnak az izopolisavak szerkezetére vonatkozó újabb felfogás alapján, amely különösen *G. Jander*[16] és munkatársai által az 1930-as évek folyamán végzett vizsgálatokon nyugszik. E szerint kétségtelen, hogy a vizes oldatokban az izopolisavak, így a molibdénsavak szerkezete is a p_H függvénye. *Jander* szerint a molibdátok és volframátok oldataiban a p_H fokozatos csökkentésekor az egyszerű savmaradék ionok között hidrogén-ion felvétellel tipikus kondenzációs folyamatok mennek végbe s bonyolult összetételű, fokozatosan nagyobb molekulasúlyú anionok képződnek. Többirányú független kísérletek eredményeinek egybevetése alapján legvalószínűbb a következő folyamatok végbemenetele[17] (lásd 2. táblázat).

2. táblázat

Reakció	H^+-ion fogyasztás $6MoO_4^{--}$ ionra	p_H	Reakciótermék
$3MoO_4^{--} + 2H^+ = (Mo_3O_{11})^{4-} + H_2O$	4	6,1	
$(Mo_3O_{11})^{4-} + H^+ = (HMo_3O_{11})^{3-}$			ú. n. dimolibdát*
$2\,(HMo_3O_{11})^{3-} + H^+ = (HMo_6O_{21})^{5-} + H_2O$	7	4,5	paramolibdát
$(HMo_6O_{21})^{5-} + H^+ = (H_2Mo_6O_{21})^{4-}$			ú. n. trimolibdát
$(H_2Mo_6O_{21})^{4-} + H^+ = (H_3Mo_6O_{21})^{3-}$	9	kb. 2,9	ú. n. metamolibdát
$2\,(H_3Mo_6O_{21})^{3-} + 3\,H^+ = (H_7Mo_{12}O_{41})^{3-} + H_2O$			ú. n. oktomolibdát
$2\,(H_7Mo_{12}O_{41})^{3-} + H^+ = (H_7Mo_{24}O_{78})^{5-} + 4H_2O$			ú n. dekamolibdát
$(H_7Mo_{24}O_{78})^{5-} + 2H^+ = (H_9Mo_{24}O_{78})^{3-}$			ú. n. hexadekamolibdát
$(H_9Mo_{24}O_{78})^{3-} + 3H^+ = (H_{12}Mo_{24}O_{78})$	12	kb. 0,9	

* Az elnevezés az $R_2O : MoO_3 = 1 : x$ arányra vonatkozik.

E folyamatok közül a három atom molibdént tartalmazó összetett anionok képződése magasabb p_H-tól alacsonyabbak felé haladva kb. 6,5 p_H-nál indul meg nagyobb mértékben, s ezek mintegy 6,4-től 4,5 p_H között a legstabilisabbak. A 4,5 — kb. 2,9 p_H-ig terjedő intervallumban a hat molibdénatomot tartalmazó polianion a legállandóbb, míg az ez alatti p_H-nál már 12, és 24 molibdénatomot tartalmazó polianionok is képződnek.

Ezek alapján forgatóképességmérési eredményeinket a következőképpen értelmezhetjük. Az oldatok forgatóképességét nyilván a *komplexképződés és a polianion-képződés közös egyensúlya szabja meg.*

[16] *G. Jander:* és munkatársai: Z. Anorg. Ch. *194.* 1930. 391., *215.* 1933. 313. Z. phys. Ch. (A) *149*, 1930. 97., 118., *200*, 1931. 260.

[17] *Gmelin:* Hb. Anorg. Chem. *53*, 119.

Igen valószínűnek látszik, hogy almasav fölösleg esetén (lásd 5. ábra) almasav : Mo = 2 : 1 arányú balraforgató komplex képződésében főleg $(Mo_3O_{11})^{4-}$ összetett anionok vesznek részt. Pl. a következő komplexképződési reakció értelmében:

$$(Mo_3O_{11})^{4-} + 6HA^- + 6H^+ \rightleftarrows 6H_2O + [Mo_3O_5A_6]^{4-}$$

(ahol *A* almasavmaradékot jelent). Ez a komplex kb. a Jander-féle adatoknak megfelelő p_H tartományban stabilis. Valószínű azonban, hogy az almasavfölösleg mintegy akadályozza a magasabb polianionok képződését s így, éppen a komplexképződés miatt, a három molibdént tartalmazó polianion stabilitása kissé még alacsonyabb p_H-k felé is kitolódik. (Lásd 5. ábra). *A forgatóképességi diszperziós görbe menete (4. ábra) azt mutatja, hogy a komplex összetétele analóg az α-oxi-zsírsavak molibdátkomplexeinek összetételével,* amelyekben egy atom molibdénre ugyancsak két mól sav jut.[4] Ez annyit jelent, hogy e balraforgató komplexben az almasav nyilván csak a hidroxil-csoportja és a vele szomszédos karboxil-csoportja révén kapcsolódik a komplexbe, második COOH-csoportja nem vesz részt a komplexképződésben.

Az almasav : Na_2MoO_4 = 1 : 1 mólarányú oldat esetében 5,6—1,5 p_H között főleg 6 molibdénatomot tartalmazó polianion részvételét tételezzük fel az erősen jobbraforgató és *1 : 2 mólarányú komplex* képződésénél. E komplexképződési folyamat pl. a következő lehet:

$$(H_3Mo_6O_{31})^{3-} + 3HA^- \rightleftarrows 3H_2O + [Mo_6O_{18}A_3]^{6-}$$

E jobbraforgató komplexekben bizonyára az almasav másik karboxil-csoportja is résztvesz. A p_H kismértékű emelésekor azonban a 6-os p_H értékek felé a 6 molibdénatomot tartalmazó poli-anion már nem stabilis, (l. 7. ábra), fokozatosan elbomlik s így a szabad almasav hatására nyilván az előbb említett 3 molibdénatomot tartalmazó polianionnal alkotott balraforgató komplex forgatása jut érvényre.

A p_H még további növelésekor azonban már ez a polianion is szétbomlik s az MoO_4-anionok stabilitása fokozódik. Ezek részvételével különösen a 7—8 p_H-nál egy gyengén jobbraforgató ugyancsak 1 : 2 = almasav : molibdát mólarányú egyszerű komplex képződik pl. a következő reakcióegyenlet értelmében:

$$2MoO_4^{--} + A^{--} \rightleftarrows [A(MoO_4)_2]^{6-}$$

A 9 p_H-n felül azonban már ez a komplex is fokozatosan elbomlik, mint ezt a borkősav esetében is tapasztaltuk. E magas p_H-jú oldatokban már csupán az almasavmaradék ionok forgatása érvényesül.

Hasonlóképpen értelmezhető az almasav : molibdát = 1 : 2 mólarányú oldatok forgatóképességének p_H függvénye is (lásd 9. ábra). Itt a molibdénfelesleg esetében alacsonyabb p_H mellett már valószínűleg $Mo_{12}O_{41}$ és $Mo_{24}O_{78}$ tartalmú polianionok is résztvesznek a rendkívül erősen jobbraforgató komplexek képzésében. A 6—7 p_H közötti minimum kevésbbé kifejezett, mert nin-

csen almasavfölösleg, amely a balraforgató komplex képződéséhez szükséges. Ennek megfelelőleg a 7—8 p_H közötti, egyszerű jobbraforgató komplex pedig nagyobb mértékben képződhetik.

Felfogásunk szerint tehát minél magasabb polianion alkotja a komplexet, adott hullámhossznál annál nagyobb a komplex forgatóképessége. Ezt a felfogásunkat alátámasztja az a tény is, hogy a p_H csökkenésével a komplex abszorpciója jelentékenyen eltolódik a magasabb hullámhosszak felé. A tiszta molibdátokban savanyításra hasonló jelenséget észlelt *Jander* is.[18]

Minthogy azonban még az izopolisavak fent vázolt szerkezete sem tekinthető véglegesen tisztázottnak, így pl. újabban *Carpeni*[19] és *Sutra*[20] Mo_4O_{13} ionok létét is feltételezik, s e komplexsavak disszociációs állandói sem ismeretesek, így az almasavval való komplexképződési állandók kiszámítása a forgatóképesség mérések alapján egyelőre még nem lehetséges, ehhez további vizsgálatok szükségesek.

Összefoglalás

1. Mértük literenként 0,5 mól almasavat és rendre 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 1,0, 1,5 és 2,0 mól Na_2MoO_4-et tartalmazó vizes oldatok forgatóképességi diszperzióját a látható és közeli ultraibolya hullámhossztartományban.

2. Meghatároztuk 2 : 1, 1 : 1 és 1 : 2 mólarányú almasav-Na_2MoO_4-oldatok forgatóképességi diszperziójának a p_H-tól való függését.

3. Méréseink szerint az almasav -molibdát-oldatokban a molibdátkoncentráció növelése által okozott, régen ismert jellegzetes forgatóképességváltozásokat nem csupán koncentrációs hatásként, hanem egyidejűleg p_H-effektusként is kell tekinteni.

4. Az eredmények az izopolisavak szerkezetére vonatkozó Jander-féle vizsgálatokkal összhangban úgy értelmezhetők, ha a p_H fokozatos csökkenésével egyre növekvő mólsúlyú poli nionok részvételét tételezzük fel az almasav -molibdát-komplexek képződésénél. A régebbi egyszerű feltevések *(Darmois, Patterson—Buchanan)* nem kielégítőek.

5. Az oldatok forgatóképességét a komplexképződés közös egyensúlya szabja meg.

6. A komplex összetételét illetőleg elfogadható *Darmois* és munkatársainak az a megállapítása hogy a balraforgató komplexekben az almasav és Mo mólaránya 2 : 1, míg a jobbraforgató komplexekben 1 : 2.

Die Abhängigkeit der Rotationsdispersion der Äpfelsäure-Molybdat-Komplexen vom p_H-Werte.
P. Szarvas und S. Tibély.

Es wurden die Rotationsdispersionskurven von einigen Äpfelsäure-Na_2MoO_4 Lösungen im sichtbaren und im nahen ultravioletten Wellenlängengebiet aufgenommen. Die Konzentration der Äpfelsäure wurde konstant gehalten (0,5 Mol/Lit.), die der Na_2MoO_4 wurde aber von 0,125- bis 2,0 Mol Lit. verändert. Die bekannten merkwürdigen Rotations-Veränderungen der Lösungen mit der Konzentrations-vergrösserung der Na_2MoO_4, muss man nicht nur als Konzentrations-Effekt (Zusammensetzung der sich bildenden Komplexen) sondern auch als p_H-Effekt betrachten. Deshalb wurden die Veränderungen der Rotationsdispersionkurven mit der p_H, in einigen dieser Lösungen bei konstanten Na_2MoO_4 Konzentrationen bestimmt.

Die Versuchsergebnisse wesen dahin, dass die älteren einfachen Auffassungen von der Konstitution der Äpfelsäure-Molybdat-Komplexen in wässerigen Lösungen *(Darmois, Patterson—Buchanan)* nicht mehr zu halten sind.

Vielmehr muss man das Teilnehmen von verschiedenen Poly-Anionen bei den Komplexbildungen aufzusetzen. Die Konstitution und Komplexität dieser Poly-Anionen hängt — im Sinne der Jander-schen Auffassung der Konstitution der Isopolysäuren — von der p_H der Lösungen ab. Die Rotation der Lösungen wird von dem gemeinsamen Gleichgewicht der Komplexbildung und der Poly-Anionenbildng bestimmt.

Bezüglich der Zusammensetzung der Äpfelsäure-Molybdat-Komplexen ist aber die Behauptung von *Darmois* und Mitarbeitern annehmbar, dass das Molverhältnis von Äpfelsäure : Mo in den linksdrehenden Komplexen gleich 2 : 1, in der rechtsdrehenden Komplexen aber 1 : 2 sein soll.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános Kémiai Intézete és Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem Általános Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. V. 12.

[18] *G. Jander:* Z. Anorg. Ch. *194*, 1930. 402.
[19] *G. Carpeni:* C. r. *224*, 1947. 1060.
[20] *G. Sutra:* C. r. *225*, 1947. 872.

A spektrofotometria, mint sok alkatrészből álló keverékek analízisének módszere

N. P. KOMAR

1876-ban *Vierordt*[1] elméletileg megalapozta színes alkatrészek keverékei spektrofotometriás meghatározásának lehetőségét. 1916-ban *Weigert*[2] négy színes anyag keverékének spektrofotometriás analízisével nyert eredményeket írt le, melyekben a maximális hiba 19%-ot tett ki. *Barnard* és *McMichael*[3] újból átvizsgálta *Vierordt* képletét és bebizonyította, hogy a tetraaminokupro-iont és a kromát-iont, sőt két illóolaj keverékét is meg lehet határozni spektrofotometriával. *Trojckij*[4] részletesen kifejtette a színes anyag-keverékek spektrofotometriás meghatározásának alapjait és leírt egy különleges mikro fotokolorimétert. Az ezt követő munkák sorában [5, 6, 7] újra és újra felvetődött a spektrofotometriás módszer előnyeinek kérdése, de ezeknek az előnyöknek gyakorlati bizonyítékai vagy teljesen hiányoztak, vagy pedig csupán a nikkel- és kobalt-[6], dikromát- és permanganát-[8] ionok keverékeire, vagy organikus anyagokra[9] szorítkoztak.

Ha nem számítjuk az alumínium spektrofotometriás meghatározását[2] vas mellett, hematoxilin segítségével, akkor ez egész idő alatt nem tettek közzé egyetlen spektrofotometriás módszert sem, amelyik komoly gyakorlati jelentőséggel bírt volna, és ez a módszer sem nyert mindezideig széleskörű gyakorlati alkalmazást.

Mint ismeretes, a spektrofotometriás módszer azon a tényen alapul, hogy egy korlátolt számú alkatrészeket tartalmazó tetszésszerinti oldat optikai sűrűsége az egyes alkatrészek optikai sűrűségeinek összegével egyenlő, ugyanazon hullámhossz mellett :

$$D_\lambda = d_1 + d_2 + \ldots, \qquad (1)$$

ahol minden egyes parciális sűrűség értéke

$$d_i = \varepsilon_{\lambda_i} l c_i . \qquad (2)$$

Itt az ε_{λ_i}-i anyag molekuláris extinkció koefficiense λ hullámhosszon ; l az elnyelő réteg vastagsága ; c_i az elnyelő anyag mólokban kifejezett koncentrációja literenként.

Ha a rendszer néhány, például n színes anyagot tartalmaz, akkor n számú egymástól független optikai sűrűség-leolvasást végzünk n különböző λ_1, λ_2, ... λ_n hullámhosszon. Eredményként lineáris egyenletekből álló rendszer adódik,

$$\left.\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{\lambda_1 1} l c_1 + \varepsilon_{\lambda_1 2} l c_2 + \ldots\ldots \varepsilon_{\lambda_1 n} l c_n \\ D_{\lambda_2} &= \varepsilon_{\lambda_2 1} l c_1 + \varepsilon_{\lambda_2 2} l c_2 + \ldots\ldots \varepsilon_{\lambda_2 n} l c_n \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ D_{\lambda_n} &= \varepsilon_{\lambda_n 1} l c_1 + \varepsilon_{\lambda_n 2} l c_2 + \ldots\ldots \varepsilon_{\lambda_n n} l c_n \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

melyekre nézve D_{λ_i}-t az analízis folyamán határozzuk meg, az ε_{λ_i} jelentése fentebb látható, l a küvetta állandó és pontos vastagsága cm-ben. A c_1, c_2, ..., c_n értékeit az elemi algebra módszereinek alkalmazásával lehet megtalálni, vagy ami még egyszerűbb, a determinások elméletének alkalmazásával.[10]

Ilyenképpen a keverékek spektrofotometriás analízise csak abban az esetben lehetséges, ha a meghatározandó anyagoknak saját színük van, vagy azokat — gyakorlatilag teljes mértékben — új színes anyagokká lehet átalakítani.

Nemrégiben *A. K. Babko*[11, 12] bebizonyította, hogy sok színes komplexvegyület jelentékeny mértékben disszociál és rámutatott azokra a hibákra, melyeket ez a körülmény még az általános kolorimetriás meghatározásoknál is okoz. Kézenfekvő, hogy ennek a körülménynek még nagyobb jelentősége van a spektrofotometriás meghatározásoknál, és úgy látszik, hogy a spektrofotometriás analitikai módszerek fejlődésének és elterjedésének ez az alapvető akadálya.

Sajnos *A. K. Babko* munkáiban csupán általánosságban utal a legmegfelelőbb reakciók és olyan különleges kísérleti körülmények kiválasztására a különböző kolorimetriás meghatározások közül, melyek a disszociációt csökkentik. A spektrofotometriás meghatározások céljaira ezek az adatok nem elegendők, mint azt az alábbi hipotetikus példákkal be lehet bizonyítani.

Tegyük fel, hogy két ion, A^{m+} és B^{n+} egyidejű meghatározásáról van szó, melyek R reagenssel AR_x^{m-x} és BR_y^{n-y} komplex vegyületeket képeznek.

[1] *Vierordt*, K. Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse, H. Laupp., 1873, Tübingen.

[2] *F. Weigert :* Ber. *49*. No. 10, 1916. 1496.

[3] *M. Barnard a. P. McMichael* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *2*, No. 4, 1930. 363.

[4] *G. V. Trojckij :* ZsPH *11*, No. 6, 1938. 1005.

[5] *S. E. Q. Ashley :* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, No. 2, 1939. 72.

[6] *A. Ringbom u. F. Sundman :* Z. anal. Chem. *115*, 1939. 402.

[7] *H. W. Kundson, V. W. Melochea, Ch. Juday :* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *12*, No. 12, 1940. 715.

[8] *M. G. Mellon :* Ind. Eng. Ghem. Anal. Ed. *17*, 1945. 81.

[9] *A. Luszczak u. F. X. Mayer :* Spectrochimica Acta *2*, No. 4, 1942. 210.

[10] *А. К. Сушкевич :* Основы высшей алгебры.

[11] *А. К. Бабко :* Зав. Лаб. *13*, № 1, 1947. 9.

[12] *А. К. Бабко :* Зав. Лаб. *13*, № 7, 1947. 645.

* Журнал аналитической химии, 1950, 3. 139—144.

Ebben az esetben a spektrofotometriás meghatározás elvégzéséhez ismerni kell:

1. az AR_x^{m-x} és BR_y^{n-y} komplex vegyületek pontos összetételét;

2. az A^{m+} és B^{n+} ionok és az R reagens között lefolyó reakciók egyenleteit;

3. a fenti reakcióknak megfelelő egyensúlyi állandókat, és végül

4. az ε moláris extinkció-koefficiens értékét minden egyes színes vegyületre, különböző hullámhosszokon, azaz a megfelelő színes komplex vegyületek elnyelési görbéit.

Jelenleg valószínűleg nem található két olyan színes vegyület sem, melyekre nézve a fent felsorolt adatok megvolnának. Nincsenek meg az anomál rendszerek spektrofotometriás analízisének általános eljárásai sem. Ezek pedig a gyakorlati jelentőségű esetek legnagyobb részében mind szükségesek és ezek segítségével nagyobb fáradtság nélkül kielégítő pontosságú eredményeket lehet kapni.

A színes komplex vegyületek pontos összetételét legegyszerűbb *Job*[13] módszerével meghatározni. *A. K. Babko* hasonlóképpen írta le ezt az eljárást[14] és több munkájában[15–21] alkalmazta is.

A komplex összetételeinek ismeretében annak képződési reakciója általában egyszerre felírható. Az esetek egy részében azonban komplikálódik a kérdés és azt a tömeghatás törvényére támaszkodva kell megoldani, mint azt például *A. K. Babko* is[22] tette a vas-szalicilát komplexeket tanulmányozva.

A reakcióállandók és a molekuláris extinciókoefficiensek pontos meghatározásának kérdése egyelőre nincs általános érvénnyel eldöntve. A *Job*[13] által ajánlott módszer pontatlannak és az esetek egy részében használhatatlannak bizonyult. *A. K. Babko* a tömeghatás törvényét és *Ju. V. Hodakov*[23] elméletét felhasználva nagyon szellemes kombinált számításokkal első közelítésben kétségtelenül eldönti a kérdést és hasznos tájékoztatást nyujt mind az általános kémia, mind a kolometriás meghatározások számára, azonban a spektrofotometriás analízist nem lehet erre alapítani. Az egyensúlyi állandók és az extinkció-koefficiensek meghatározásának alább ismertetett módja alkalmazható a legtöbb reakcióra, melyeket spektrofotometriás meghatározás céljaira fel lehet használni. Tegyük fel, hogy egy színes komplex képződési reakciója a következő egyenlet értelmében folyik le:

$$B^{m+} + qHA \rightleftarrows BA_q^{m-q} + qH^+ \qquad (4)$$

A komplex egyensúlyi koncentrációja B^{m+} és HA anyagok elegyítésekor stöchiometriás arányok esetén elég nagy; a H^+-ion koncentrációja állandó maradhat az egész kísérlet folyamán és a kiinduló anyag saját színe kiküszöbölhető, vagy kiszámítható. Ilyenkor a higítási sorozatot a B^{m+}-ból és a HA-ból úgy készítjük, hogy kezdeti koncentrációjuk sztöchiometriás arányú legyen

$$c_{B^{m+}} = c_i;\ c_{NA} = qc_i$$

és az optikai sűrűség meghatározását minden egyes esetben azonos hullámhosszúságon végezzük. Amennyiben a vizsgálat körülményei között a színeződést csakis a keletkező komplex okozhatja, akkor

$$D_i = \varepsilon l x_i, \qquad (5)$$

ahol D_i a szóbanforgó kísérletnél talált sűrűség, l az elnyelő réteg vastagsága, azaz a küvetta vastagsága; ε számunkra ismeretlen, de az adott hullámhosszra nézve állandó értékű moláris extinkció-koefficiens; x_i a színes komplex egyensúlyi koncentrációja.

Ha elfogadjuk, hogy $(BA_q^{m-q}) = x_1$, akkor szemmel láthatóan $(B^{m+}) = c_i - x_i$ és $(HA) = qc_i - qx_i = q(c_i - x_i)$, és akkor a tömeghatás törvénye értelmében

$$\frac{x_i [H^+]^q}{q^q (c_i - x_i)^{q+1}} = K, \qquad (6)$$

ahol $[H^+]$ a hidrogén-ionok állandó egyensúlyi koncentrációja, amit a puffer rendszer p_H-ja határoz meg, melyben az egész meghatározás lefolyik.

A (6) egyenletből következik, hogy

$$x_i = \frac{q^q K (c_i - x_i)^{q+1}}{[H^+]^q}.$$

Ha ezt a kifejezést az (5) képletbe behelyettesítjük, azt találjuk, hogy

$$D_i = \frac{l q^q (c_i - x_i)^{q+1} \varepsilon K}{[H^+]^q}. \qquad (7)$$

Ebben az egyenletben x_i — ismeretlen változó érték, ε és K — ismeretlen, de állandó értékek; D_i, c_i, l, q és $[H^+]$ — ismert értékek. Ha a (7) egyenletből $(q+1)$-ik gyököt vonunk és

$$\frac{1}{\sqrt[q+1]{\varepsilon K}} = y - t \quad \text{és} \quad \frac{1}{\sqrt[q+1]{l q^q}} = b - t$$

behelyettesítjük, azt kapjuk, hogy

$$x_i = c_i - b \sqrt[q+1]{[H^+]^q D_i} \cdot y, \qquad (7a)$$

[13] *P. Job:* Ann. Chim. *9*, 1928. 113.

[14] *А. К. Бабко:* Записки института химии АНУРСР *8*, № 2, 1946. 3.

[15] *А. К. Бабко:* ЖОХ, *16*, № 1, 1946. 40.

[16] *А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко,* Ж. анал. хим. *2*, № 1, 1947. 33.

[17] *А. К. Бабко:* ЖОХ, *16*, № 10, 1946. 1555.

[18] *А. К. Бабко и Е. В. Васильева:* Ж. Анал. хим. *2*, 1947. 159.

[19] *А. К. Бабко:* ЖОХ, *17*, № 3, 1947. 443.

[20] *А. К. Бабко:* ЖОХ, *17*, № 6, 1947. 1080.

[21] *А. К. Бабко и В. С. Коденскбя:* ЖОХ, *17*, № 6, 1947. 1080.

[22] *А. К. Бабко:* ЖОХ, № 9, 10, 1945. 747.

[23] *Ю В. Ходаков:* Элементы электростатической химии Госхимтехиздат, ОНТИ.

ahol i 1-től n-ig minden értéket jelenthet, minthogy ez tulajdonképpen tapasztalati szám. Ilyenképpen a (7a) egyenlet egy sor össze nem függő optikai sűrűség meghatározásával kapott egyenletek rendszerét helyettesíti.

Az (5) egyenletből pedig az következik, hogy $x_i = \frac{D_i}{\varepsilon l}$. Ezt a körülményt felhasználva és a (7a) rendszer egyenleteit párosával kombinálva az x_i értéket ki lehet küszöbölni

$$\frac{x_i}{x_k} = \frac{D_i}{D_k} = \frac{c_i - b\sqrt[q+1]{[H^+]^q}D_i \cdot y}{c_k - b\sqrt[q+1]{[H^+]^q}D_k \cdot y} \tag{8}$$

és olyan egyenleteket lehet nyerni, melyek az y kiszámítására alkalmasak.

Ilyenképpen ha a D_i és c_i-re n tapasztalati értékünk van, akkor a (8) egyenlet általános számát a következő formula határozza meg:

$$N = \frac{n!}{2!(n-2)!},$$

azaz egy n elemből párosával kombinált számmal egyenlő.

A (8) egyenletet átalakítva azt találjuk, hogy

$$y = \frac{1}{\sqrt[q+1]{\varepsilon K}} = \frac{D_i c_k - D_k c_i}{b\sqrt[q+1]{[H^+]^q}\left(D_i\sqrt[q+1]{D_k} - D_k\sqrt[q+1]{D_i}\right)}$$

és következésképpen

$$\varepsilon K = \frac{[H^+]^q\left(D_i\sqrt[q+1]{D_k} - D_k\sqrt[q+1]{D_i}\right)^{q+1}}{(D_i c_k - D_k c_i)^{q+1} \cdot l^q} \tag{9}$$

Az ε és K állandók külön-külön meghatározására az x_i értéket az (5) képletből a (6)-ba behelyettesítjük, az adódó egyenletet ε-nal megszorozzuk és kiküszöböljük az εK-t a (9) egyenlet felhasználásával. Egyszerűsítés és $(q+1)$ gyökvonás után a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{\varepsilon l\sqrt[q+1]{D_i}}{c_i\varepsilon_1 - D_i} = \frac{D_i\sqrt[q+1]{D_k} - D_k\sqrt[q+1]{D_i}}{D_i c_k - D_k c_i}$$

amelyből közönséges átrendezés után azt találjuk, hogy:

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \frac{D_k\sqrt[q+1]{D_i} - D_i\sqrt[q+1]{D_k}}{c_k\sqrt[q+1]{D_i} - c_i\sqrt[q+1]{D_k}} \tag{10}$$

A (10) képlet lehetővé teszi az ε kiszámítását a D_i és D_k optikai sűrűségekből, melyeket két független meghatározás útján állapítottunk meg a kiinduló ionok megfelelő koncentrációira 1 cm rétegvastagság mellett, a meghatározandó ion 1 gramm-ionjára q mól reagenst alkalmazva.

Elvégezve az osztást a (10) képlet jobboldalán a második szorzóval azt találjuk, hogy

$$\varepsilon = \frac{1}{l} \cdot \left[\frac{D_k}{c_k} + \frac{(D_k c_i - D_i c_k)\sqrt[q+1]{D_k}}{c_k(c_k\sqrt[q+1]{D_i} - c_i)\sqrt[q+1]{D_i}}\right] \tag{10a}$$

Ebben a kifejezésben a második összeadandó nullával egyenlő, ha egyidejűleg $x_i = c_i$ és $x_k = c_k$. Ebben az esetben a (10a) képlet Beer törvényének közönséges kifejezésévé alakul át

$$D_k = \varepsilon l c_k.$$

Az ε értékét a (9) egyenletbe behelyettesítve azt kapjuk, hogy

$$K = \left(\frac{[H^+]}{b}\right)^q \cdot \frac{c_i\sqrt[q+1]{D_k} - c_k\sqrt[q+1]{D_i}}{(D_i c_k - D_k c_i)^{q+1}} \cdot \left(D_i\sqrt[q+1]{D_k} - D_k\sqrt[q+1]{D_i}\right)^q \tag{11}$$

Analóg számítások útján azt találjuk, hogy a

$$B^{m+} + qA^- \rightleftarrows BA_q^{m-q}, \tag{12}$$

egyenlettel kifejezett folyamatra nézve az ε kiszámítható a (10) képlet alapján, a K állandó pedig az alábbi képlet szerint:

$$K = \frac{1}{q^q} \cdot \frac{c_i\sqrt[q+1]{D_k} - c_k\sqrt[q+1]{D_i}}{(D_i c_k - D_k c_i)^{q+1}} \cdot \left(D_i\sqrt[q+1]{D_k} - D_k\sqrt[q+1]{D_i}\right)^q \tag{11a}$$

Néhány esetben, a c_i és qc_i koncentrációinak pontosan stöchiometriás aránya mellett a színes komplex koncentrációja olyan csekély, hogy az a mérés eredményeire még szűkebb spektrális zónahatárok között dolgozva is kihathat. Az említett esetben a fentebbi képletek használhatatlanoknak bizonyulhatnak úgy, hogy a méréseket nagyobb reagensfölösleg mellett kell végezni.

Legyen

$$(BA_p^{m-q}) = x_i, \quad (B^{m+}) = c_i - x_i$$

és

$$(HA) = pqc_i - qx_i = q(pc_i - x_i).$$

Akkor a tömeghatás törvénye értelmében a (4) egyenletre nézve

$$\frac{x_i[H^+]^q}{(c_i - x_i) \cdot [q(pc_i - x_i)]^q} = K. \tag{13}$$

Ha a p elég nagy a (13) egyenletben, akkor $x_i \ll pc_i$ és egyszerűsítés után azt kapjuk, hogy

$$x_i = \frac{1}{[H^+]^q} \cdot q^q c_i^q K(c_i - x_i) \cdot \tag{13a}$$

Felhasználva továbbá az összes fent leírt értéket először azt találjuk, hogy $y = \frac{1}{\varepsilon K}$ és azután

ε, melyet ebből az alkalomból az alábbi képletből kifejezünk

$$\varepsilon = \frac{1}{e} \cdot \frac{D_i D_k (c_i^q - c_k^q)}{D_k c_i^{q+1} - D_i c_k^{q+1}}, \qquad (14)$$

és végül

$$K = \frac{[H^+]^q (D_k c_i^{q+1} - D_i c_k^{q+1})}{q^p p^q c_i^q c_k^q (D_i c_k - D_k c_i)} \cdot \qquad (15)$$

Hasonlóképpen azt találjuk, hogy ha a színes komplex a (12) egyenlet értelmében képződik, akkor az ε-t a (14) képlet alapján, a K-t pedig a következő képlet alapján lehet kiszámítani:

$$K = \frac{D_k c_i^{q+1} - D_i c_k^{q+1}}{q^p p^q c_k^q (D_i c_k - D_k c_i)} \cdot \qquad (15a)$$

Szemmel látható, hogy a (12) egyenlet értelmében végbemenő folyamatokra nézve a komplex ionok hagyományos disszociációs állandója (lásd a (11a) és (15a) egyenleteket)

$$K' = \frac{1}{K}. \qquad (16)$$

Azokra a folyamatokra nézve pedig, melyeket a (4) egyenlet fejez ki, a színes ion feltételes disszociációjáról lehet beszélni a p_H adott értéke mellett. Erre az esetre nézve a (11) és (15) egyenletekből azt kapjuk, hogy

$$K' = \frac{[H^+]^q}{K}. \qquad (17)$$

Ilyen módon, ha rendelkezésre áll olyan készülék, melynek segítségével a spektrum kielégítően keskeny sávjában lehet az optikai sűrűséget meghatározni, azaz spektrofotométer, vagy akár filtrofotométer, akkor az ε és K értékét igen sok reakcióra meg lehet állapítani. Egyensúly esetén — a H^+-ionokat is beleértve — a pontosságot néhány meghatározás sorozat elvégzésével — különböző p_H-értékek mellett — meg lehet növelni.

Ha most elfogadjuk, hogy Beer törvénye, melyen a spektrofotometriás analízis alapul, a színes ionok koncentrációjára vonatkozik és nem a kiinduló anyagok koncentrációjára, akkor a rendszer sűrűsége különböző hullámhosszúságnál az alábbi lineáris egyenletek rendszerével nyer kifejezést:

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{\lambda_1 1} lx_1 + \varepsilon_{\lambda_1 2} lx_2 + \ldots\ldots \varepsilon_{\lambda_1 n} lx_n \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (3a) \\ D_{\lambda_n} &= \varepsilon_{\lambda_n 1} lx_1 + \varepsilon_{\lambda_n 2} lx_2 + \ldots. \varepsilon_{\lambda_n n} lx_n \end{aligned}$$

Ha, amint az mindig lenni szokott, a színeződés előidézésére mindig állandó mennyiségű reagenst alkalmazunk, a p_H-t pedig pufferrendszer alkalmazásával állandó szinten tartjuk, akkor minden egyes x, amit a (3a) rendszerből kapunk, felhasználható a megfelelő kiindulási koncentráció c_i kiszámítására az alábbi képletek szerint:

$$c_i = x_i + \frac{x_i}{(c_p - q x_i)^q K} \qquad (18)$$

$$c_i = x_i + \frac{[H^+]^q x_i}{(c_i - q x_i)^q K}, \qquad (19)$$

ahol a megjelölések az eddigi értelemben szerepelnek, a c_p pedig a reagens kiinduló koncentrációját jelenti.

Következtetések

1. Eljárást dolgoztunk ki a spektrofotometriás analízis számára érdekes színes komplex vegyületek egyensúlyi állandóinak és molekuláris extinkciókoefficiensének kiszámítására.

2. Ismertettük a spektrofotometriás analízis módszereit olyan színes anyagok keverékeire, melyek disszociációnak vannak alávetve, azaz amelyek Beer törvényének — általános formájában — nem engedelmeskednek.

Fordította: *Láng Béla*

Természetes guanidinvegyületek I.*

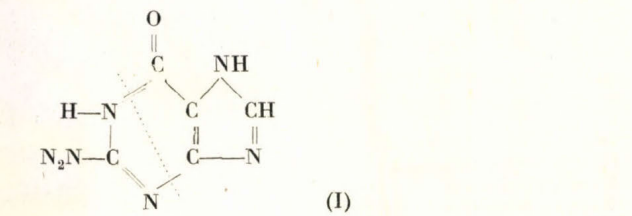
I. JA. POSZTOVSZKIJ és N. P. BEDNYAGINA

A guanidin származékai nagyon elterjedtek a természetben. Sok guanidinvegyületet állítottak elő különböző állati és növényi eredetű anyagokból, pl. állatok izmaiból, véréből és vizeletéből, növények leveleiből és gyümölcséből, baktériumokból stb. Bizonyított tény, hogy a guanidinszármazékok fontos szerepet játszanak mind az állati, mind a növényi szervezetek életfolyamataiban, és fontos termékei az élő sejt anyagcseréjének. A guanidinvegyületek biológiai fontossága szembetűnő az olyan guanidinszármazékok példáján, mint az arginin és a kreatin. Az arginin a fehérjékben leggyakrabban előforduló aminosav, a kreatin az izomszövetekben mindenütt jelen van és nagyjelentőségű az izmok összehúzódásánál szereplő kémiai folyamatokban.

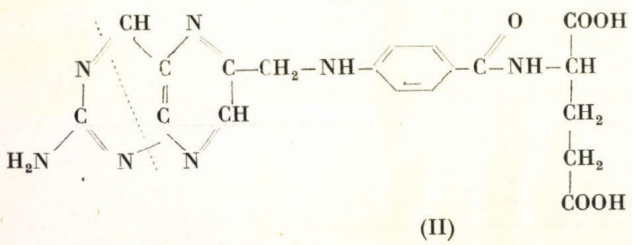
Néhány, a növényvilágban található, kitűnő farmakológiai hatású guanidinvegyület gyógyászati anyagokban nyer felhasználást, mint pl. a szferofizin nevű alkaloida. Az utóbbi években tanulmányozott sztreptomicin nevű antibiotikum szintén guanidinszármazék, és kitűnő gyógyszernek bizonyult a tuberkulózis néhány változatának leküzdésénél.

Mindezek a tények a vegyészek és biológusok figyelmét a guanidin és származékai felé fordítják, és különös érdeklődést keltenek a természetes guanidinvegyületek tanulmányozása, valamint új, fiziológiai hatású guanidinvegyületek előállítása iránt.

E munkában csak azokat a természetes guanidinvegyületeket fogjuk vizsgálni, amelyek szabad guanidincsoportot tartalmaznak. Nem tárgyalunk itt sok igen fontos olyan természetes anyagot, melyekben a guanidincsoport a gyűrűben fordul elő és amelyek majd külön cikk tárgyát képezik. Ezek olyan vegyületek, mint a guanin, (I), amely nukleinsavakban fordul elő, vagy a pterinek, pl. a folsav, (II) és más vegyületek, melyekben a guanidincsoport a primidingyűrű része :



(I)



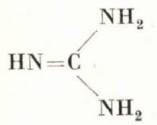
(II)

* Успехи Химии, Т. XX. вып. 2, 141. (1951.)

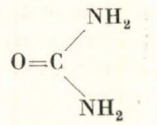
I.

1. Guanidin

Annak ellenére, hogy a guanidin (III) felépítése hasonló a karbamidéhoz (IV), s iminokarbamidnak tekinthető, a karbamidtól kémiai tulajdonságaiban igen különbözik, lévén erős bázis. Hasonlóképpen eltérő biológiai szerepük is: míg a karbamid az emlősök nitrogén-anyagcseréjének végterméke, ugyanakkor a guanidin nyilvánvalóan valami más szerepet játszik az anyagcserében.



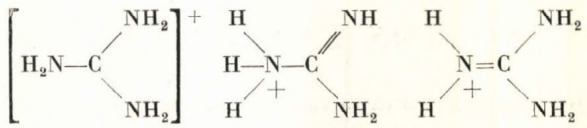
(III)



(IV)

Vizes közegben a guanidin guanidónium-hidroxidot (guanidinhidrát) ad, amely erős bázis, bázikussága megközelíti a marónátronét. A guanidin mindig egyértékű bázisként hat, csak kivételes esetben, 100%-os kénsavval ad triszulfátot.[1]

A guanidónium-ion a következő szerkezeti képletekkel írható fel :[2]



a) *b)* *c)*

A Raman-színkép arra mutat, hogy a guanidónium-ion szerkezetét legjobban az *a)* képlet fejezi ki. A guanidinsók röntgen-analízise arra enged következtetni, hogy a guanidónium-ion síkszerkezetű, mindhárom nitrogénatom egyenértékű benne és a központi szénatommal egy síkban fekszik. Az aminocsoportok ilyen síkbeli elhelyezkedését a $[(C(NH_2)_3]^+$-ionban a »kötések kiegyenlítődésének« jelenségével magyarázhatjuk, amelyhez hasonló a $(CO_3)^{--}$-ionnál is észlelhető (l. [78]).

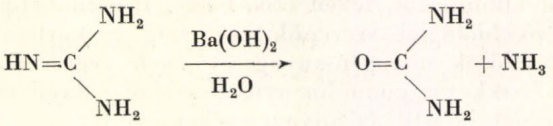
A természetben a guanidin ritkán fordul elő szabad állapotban. Kis mennyiségben található néhány növény, pl. kukorica, szójabab stb. csíráiban.[3] Az állatvilágban az emlősök vére és vizelete tartalmaz minimális mennyiségű guanidint, valamint metilguanidint és aszimmetriás dimetilguanidint. Mennyiségük megnövekedése a vérben és a vizeletben patológiai jelenség és mérgezéshez, végül sokkhoz vezet, hasonlóan a kurarinmérgezéshez.

A vér normális guanidintartalma 0,20—0,28 mg/100 ml; a guanidin kiürülése az emberi vizelettel[4] nem halad meg naponta 3—10 mg-ot (a napi karbamidkiválasztás embernél eléri a 20 g-ot).

A guanidin képződésének alapanyaga a természetben arginin vagy más guanidinvegyület lehet. Majdnem minden guanidinszármazék könnyen guanidinné oxidálható; a guanidin maga viszont rendkívül ellenálló oxidálószerekkel szemben. Így

az arginin permanganáttal oxidálva guanidint ad,[5] a kreatin és kreatinin oxidálásakor metilguanidin keletkezik,[6] amely további oxidációval szintén guanidinné alakul. Még olyan bonyolult vegyületekből is, mint a folsav, ahol a guanidin a gyűrű része, oxidációval guanidin nyerhető,[7] Ezért a guanidin képződése a természetes anyagokban a guanidinszármazékoknak biológiai folyamatok eredményeképpen[8] bekövetkező oxidációjával magyarázható.

A biológiai folyamatokban a guanidin karbamidra és ammóniára hidrolizálhat ; ez a reakció kísérletileg is könnyen elvégezhető, guanidint baritvízzel melegítve :



1931-ben *Ivanovnak*[9] sikerült ezt a biológiai hidrolízist a hőérzékeny guanidináz enzim segítségével megvalósítania. Az enzimet *Aspergillus niger*ből állította elő. Ennek az enzimnek segítségével a baktériumok a guanidint, mint nitrogénforrást hasznosítani tudják. Később, 1948-ban bebizonyították, hogy más mikroorganizmusok is képesek a guanidint nitrogénforrásul felhasználni. Így pl. az élesztők 85%-ban asszimilálják a guanidint.[10]

IRODALOM :

[1] *A. Hantzsch*, Ber., *63*, 1930, 1783.
[2] *J. Gupta*, C., 1937, I, 2575.
[3] *E. Schulze*, Ber., *65*, 1892, 659.
[4] *T. Sollman*, A Manual of Pharmacology, London, 1942, 414.
[5] *E. Benech, F. Kutscher*, C., 1901, I, 1205 ; Z. physiol. Chem., *32*, 1901, 278.
[6] *M. Schenk*, C., 1910, II, 729 ; Arch. d. Pharmazie, *248*, 1910, 388.
[7] *E. Wittle*, B. *O'Dell, J. Pfiffner*, C. A., 1947, 6258 ; J. Am. Chem. Soc., *69*, 1947, 1786—1792.
[8] *M. Schenk*, Die Pharmazie, 1948, No 1, 5.
[9] *H. H. Иванов, А. Н. Аеемиссова*, C., 1931, I. 3694; Biochem. Z., *231*, 1931, 67.
[10] *N. Nilsen*, C. A., 1948, 5080.

(Folytatása következik.)

Fordította : *Hajdu Hajnalka*

FONTOS KÖZLEMÉNY

Értesítjük a vállalatokat, intézményeket és közületeket, hogy f. évi július hó 1-től egységes előfizetési árakon hozzuk forgalomba folyóiratainkat. Megszüntetjük a vállalati előfizetési díjakat és fenti időponttól minden előfizető a MTESz tagokkal azonos, kedvezményes áron fizetheti elő folyóiratainkat.

Amikor az egyébként tényleges önköltségi árat megtérítő, vállalati előfizetéseket megszüntetjük és folyóiratainkat mélyen az önköltségi ár alatt hozzuk forgalomba, felhívjuk a vállalatvezetők figyelmét a műszaki irodalom jelentőségére. Felemelt ötéves népgazdasági tervünk teljesítéséhez elengedhetetlenül szükséges a műszaki sajtó, a műszaki irodalom rendszeres olvasása és tanulmányozása.

Most, hogy vállalataink az eddigi előfizetési ár negyedéért vagy ötödéért fogják kapni a szakma tudományos folyóiratait, vállalatvezetőinktől elvárjuk, hogy felülvizsgálják eddigi megrendeléseiket és a folyóiratokat olyan példányszámban rendelik meg, amely műszaki kádereik továbbképzéséhez szükséges, és biztosítják a folyóiratok rendszeres olvasását.

Budapest, 1951. június 19.

Bánya- és Energiaügyi Minisztérium Műszaki Fejlesztési Főosztály.

Kohó- és Gépipari Minisztérium Műszaki Fejlesztési Főosztály.

A folyóirat címe	Előfizetési ár fél évre
Alumínium	12.— Ft
Bányászati Lapok	18.— «
Elektrotechnika	24.— «
Építőanyag	18.— «
Földtani Közlöny	6.— «
Gép	12.— Ft
Híradástechnika	15.— «
Kohászati Lapok	18.— «
Magyar Kémikusok Lapja Magyar Kémiai Folyóirat	30.— «
Öntöde	12.— «

Közleményeink kivonatosan s csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Dr. Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó : Solt Sándor — Szerkesztőség : Budapest, VIII., Puskin utca 11-13. Távbeszélő: 130-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 11807 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. augusztus

A hazai timföldgyári vanádiumiszapok feldolgozásának néhány kérdése, különös tekintettel a vanadátoknak foszfátoktól történő elválasztására

VERES IMRE

Hazánkban dús vanádiumtartalmú ásványok nincsenek, a Thomas-féle eljárás nincs bevezetve, noha a Thomas-salak a vanádiumtermelés egyik kiindulási anyaga. Németország vanádiumszükségletének jórészét hosszú időn keresztül Thomas-salakból fedezte. Ez az anyag, tekintve a Thomas-féle eljárás nagyon vitatott magyarországi bevezetésének lehetőségét, számunkra is fontos vanádiumforrás lehet még.

A Szovjetunió gazdag vanádiumércekben. *Fersman* összefoglaló munkája szerint Kazachsztán, Turkesztán, az Ural és Kercs mellett a kolai félsziget, a Szovjetunió legfontosabb lelőhelyei. Az utóbbi előfordulás nem független a kolai foszfát előfordulásoktól. A két elem általában igen gyakran fordul elő együtt és a legkülönbözőbb komplexek képzésére hajlamos. Ezért gyakran felvetődő analitikai és technológiai probléma a vanadátoknak foszfátoktól való elválasztása.

A komplexképződési hajlandóságot mi is észleltük a fehériszapnál. A komplexképződést különösen a huzamos melegítés segíti elő, — már 60—80 C°-on is — és egyszerűen kimutatható, mert ezek a komplexek vízben oldhatatlanok, s a komplexek kiszűrése után a szűrlet vanádiumkoncentrációjának csökkenése jól mérhető. A timföldgyári fehériszapnál a komplex képződésénél az alumínium is közrejátszik, és általában hármas komplexek alakulnak ki.

Magyarország egyetlen számításba jöhető vanádiumforrása, mai ismereteink szerint a bauxit, amely 0,04—0,14% V_2O_5-t tartalmaz. Sok minta elemzési értékeinek átlagolása alapján 0,07% a V_2O_5-tartalom.[1] Ez igen tekintélyes mennyiség, ha számításba vesszük a feldolgozásra kerülő bauxit mennyiségét, továbbá azt, hogy a gyártás során a vanádium feldúsul a vörösiszapban és a lúg besűrítését követő hűtés következtében kiváló fehériszapban.

0,12% V_2O_5-tartalmú gánti bauxitból történő 1000 kg timföld gyártásakor annyi fehériszap, másszóval vanádiumiszap keletkezik, amely átlag 1 kg vanádiumpentoxidot tartalmaz. Ez 200.000 tonnás üzem esetén 200 tonna vanádiumpentoxidot jelent. Ugyanakkor hozzávetőlegesen minimálisan 400 t, tehát kétszerannyi, de rendszerint több vanádiumpentoxid kerül a vörösiszapba.

A Szovjetunió timföldgyárainak vanádiummegoszlási mérlegei a mieinkhez viszonyítva átlagosan fordított arányt adnak. *A. J. Bjeljajev*[2] összefoglaló munkájában a következő megoszlást állapítja meg: Az összes vanádiumtartalom 70%-a kerül a körfolyamatot végző lúgos oldatba, 30%-a pedig hányóra jut a vörösiszappal együtt. Ennek a jelentős eltérésnek magyarázata elsősorban abban keresendő, hogy a Szovjetunió timföldgyártási viszonyai, beleértve a bauxit előkészítését is, lényegesen különböznek a mieinktől. Így elsősorban a magas diaszportartalom miatt magasabb hőfokon történik a bauxit feltárás előtti pörkölése (450—500 C°). A magasabb pörkölési hőfok nemcsak az Al_2O_3, hanem a V_2O_5 feltárhatóságát is javítja. Emellett kisebb jelentőségű, hogy az autoklávnyomás és a feltárási idő általában nagyobb, illetve hosszabb, mint a mi üzemeinkben.

A vörösiszapba kerülő vanádium kinyerése ma még nincs megoldva, és az alacsony vanádiumkoncentráció miatt komoly nehézségekbe ütközik. A bauxit feltárásánál a teljes vanádiumtartalom oldatba és onnan a fehériszapba való kényszerítése erősen kockázatos, mert az aluminiumhidrátot könnyen szennyezheti, tekintve mind a hidrát, mind a vanádiumsók nagy adszorpció készségét.

Az irodalomban leírt vanádiumkinyerési eljárások általában nem timföldgyári melléktermékek (vörösiszap, vagy vanádiumiszap) feldolgozására vonatkoznak.

A szétbontott aluminátlúgból kikristályosodó só feldolgozásával (lényegében ez a mi fehériszapunknak felel meg) foglalkozik az 573.929 sz. brit szabadalom. E szerint az eljárás szerint a sót súlyával egyenlő mennyiségű vízben szuszpendálják. Ezután 70—80 C°-ra hevítik fel és részlegesen semlegesítik kénsavval vagy foszforsavval. A lehűléskor kikristályosodó só tartalmazza a foszfort és arzént, amelyet leszűrnek. A szűrletből a vanádiumot mint ammóniummetavanadátot, vagy mint nátriumhexametavanadátot választják le. Az előbbi jobb

[1] *Gedeon Tihamér*: A magyar bauxit járulékos elegyrészeiről. Magyar Chemiai Folyóirat 1932. 7—12. füzet 134.

[2] *A. J. Bjeljajev*: Metallurgija legkih. metallov. 1949. 57.

eredményhez vezet. Ez az eljárás, mint ammóniaigényes, drága megoldás eleve háttérbe szorul.

Számos japán szabadalom foglalkozik urán, illetve vanádiumtartalmú homokkő feldolgozásával. Így pl. *Mitsouo Okawahira* nátriumkloridos pörkölés után kénsavval savanyít, és 1%-os H_2O_2-al csapja ki a vanádiumpentoxidot. Számunkra ez az út azért is járhatatlan — eltekintve a H_2O_2 használatától —, mert nem számol a foszfátoktól történő elválasztással, mivel erre a homokkőnél nincs is szükség. Dolgoztak az ammóniummetavanadátos módszerrel is. Ugyancsak *Mitsouo Okawahira*[3] ír le eljárást a vanádiumpentoxid kicsapására savanyú oldatból, szobahőmérsékleten — szilárd oxidálószerek —, pl. darabos salétrom, — használatával.

A vanádiumsók dúsítására több eljárás van, ezek közül figyelemreméltó *Arthur J. Weining*[4] munkája, aki vanádiumércekre írja le módszerét. Ennek lényege, hogy az iszapolt homokot habzó flotációnak veti alá, reagensként magasabb zsírsavakat, nafténsavakat és ezekből származó szappanokat használ.

Schereschevszkij[5] természetes foszfátüledékek vanádiumtartalmának kinyerését elektrolízissel úgy oldotta meg, hogy 32% P_2O_5 mellett csak átlagban 0,35% V_2O_5-tartalmú anyaggal dolgozott (modulus 0,012.)*

Az elektrolízisnél a szilárd vanadofoszfát az anódon ülepszik le. Ezt a továbbiakban a szerző Na_2CO_3-$CaCO_3$-al bontja meg, és kalciumfoszfát alakjában választja le a foszfort. *R. P. Fischer* a németországi Thomas-salakoknál lényegében ugyanezt az elvet követi előzetes dúsítás nélkül, mert 10% V-tartalmú salakból indul ki. Itt NaCl-Na_2CO_3-os pörköléssel viszi oldható alakba a vanádiumot, és ugyancsak kalciumfoszfátot választ le.

Az utóbbi két eljárás szolgált a jelen munka kiindulásául.

Nem volna célszerű itt részletesebben ismertetni a vanádiumkinyerési eljárásokat. Mindenesetre megállapítható, hogy bár az irodalom igen sok eljárást ismertet, egy sem alkalmazható közvetlenül a magyar fehériszap feldolgozására. Ez még a két utóbb ismertetett eljárásra is áll, és természetes is, mert a mi kiindulási anyagunk összetételében (l. alább) különbözik azoktól az anyagoktól, amelyekre ezeket az megoldásokat leírták. Hogy csak egyet emeljek ki, ezeknek a szerzőknek nem kellett tekintettel lenniök a fluorra, illetve a fluor aluminátkomplexére.

Ezért a vanádiumiszap teljes feldolgozására új eljárást kellett megfelelő előtanulmányok után kidolgozni. Ennek pontos részletezése meghaladná e dolgozat kereteit, ezért csak néhány elvileg is fontos fázisra térünk ki, elsősorban az elméleti összefüggések szempontjából.

A fehériszap összetétele elemzésünk szerint (magyaróvári minta) a következő :

V_2O_5	6,51%
P_2O_5	3,5 %
NaOH	4,5 %
Na_2CO_3	41,1 %
Na_2SO_4	31,4 %
R_2O_3	1,4 %
As_2O_3	0,33%
F	6,1 %
Cl	0,3%
izzítási veszteség	2,8 %

A timföldgyári aluminátlúgból a V_2O_5-tartalom, ha az oldhatóság a 10,7 g/l határt túlhaladja, nátriumortovanadát ($Na_3VO_4 . 7H_2O$) alakjában válik ki.[2] Ez az ortovanadát azonban, különösen oldatban, kevéssé állandó, és igen könnyen metavanadáttá alakul át és polivanadátok, pl. hexametavanadátok képzésére hajlamos. Tapasztalataink is azt mutatják, hogy ezeknél a polimolekulás vegyületeknél az egyes molekulák közötti kapcsolat nem szoros, hanem ezek könnyen reakcióba vihetők, és ekkor lényegében külön-külön reagál mindegyik metavanadát-ion.

Az iszap összetétele változó, részben a feldolgozásra kerülő bauxit változó összetétele miatt, részben mert a timföldgyártás körülményei különböznek az egyes üzemekben, sőt üzemen belül is különböző időszakokban. Mértünk 8%-os, sőt ritkán még e feletti V_2O_5-koncentrációt is magyaróvári iszapban, míg az ajkai iszapban a V_2O_5-koncentráció sokszor 0,25%-ra is lecsökken.

A Na_2O-tartalom megoszlása szabad lúg és karbonát között teljesen változó, és természetesen a karbonát felé tolódik el az iszap levegőn való állásának függvényében. Régi hányó iszapnál a Na_2CO_3 eléri a 30—40%-ot is.

Ha friss az iszap, akkor elkenéssel, ha száraz, akkor erős zúzás, majd porítás után 1 : 5 arányban vízzel kilúgozható úgy, hogy az összes értékes komponensek oldatba mennek. Erősen vigyázni kell a megfelelő hőfok betartására, mert már a 60—80 C°-ra való melegítés is elősegíti a fentebb említett vanádiumfoszfátkomplex képződését.

Az eljárás során az iszap értékes komponenseit a Na_2SO_4 kivételével sorra leválasztjuk, és csak ezután történik meg a V_2O_5 kitermelése.

A foszfortól való teljes elválasztás a vanádiumkinyerés egyik legfontosabb fázisa, mert a vanádium erősen hajlamos foszfor, illetve foszfát megkötésére, egyrészt pszeudokomplexek alakjában, másrészt adszorpció útján. A foszfor pedig mind ferrovanádiumra, mind V_2O_5 katalizátorra való feldolgozásnál káros és kiküszöbölendő.

Ezért a tényleges technológiai folyamat kísérletezése előtt részletesen tanulmányoztam a vanadátoknak foszfátoktól való elválasztását.

Abból az ismert tényből indultam ki, hogy a kalciumvanadát a nátriumvanadát után a vízben a legjobban oldódó vanádiumsó, a kalciumfoszfát pedig vízben gyakorlatilag oldhatatlan csapadék.

[3] *Mitsouo Okawahira :* V_2O_5 from V extracted from vanadiferrous ores with mineral acid. Japán, 158. 730, szept. 7. 1943.

[4] *Arthur J. Weining :* Concentration of vanadium ores. 2. 464. 313. sz. U. S. szabadalom.

[5] *Schereschevszkij :* Recovery of vanadiumoxide from phosphate of the Rocky Mountain. Ann Mines carburants 138. 123—138. 1946. 2. 407, 008. sz. U. S. szabadalom.

* A vanadátoknak foszfátoktól történő elválasztása és így tiszta V kinyerése függ a $V_2O_5 : P_2O_5$ aránytól. Minél nagyobb ez az arány, annál könnyebb a foszformentes V_2O_5 előállítása a foszfortartalmú anyagból. Indokoltnak látszott tehát a $V_2O_5 : P_2O_5$ arány, mint jellemző érték jelzésére V_2O_5/P_2O_5 modulus bevezetése.

Az elválaszthatóság javul a p_H növelésével és nagyobb p_H-értéknél, 8—10 közötti p_H-intervallumban, már gyakorlatilag teljes. A lecsapószert feleslegben alkalmazva az elválasztás biztonságosan teljessé tehető. A p_H nátriumhidroxiddal növelhető, és a lecsapást kalciumklorid-oldattal lehet végrehajtani.

Történhet az elválasztás — és ez technikailag előnyösebb — kalciumoxiddal is, mikoris a p_H növelését magával a feleslegben alkalmazott kalciumoxiddal végezzük el.

Ebben az esetben az előzetes savanyítás feltétlenül szükséges legalább 6-os p_H-ig, egyrészt, mert a megfelelő mennyiségű kalcium-ion így biztosítható és másrészt, mert a lúgos közegben végrehajtott CaO-os kezelésnél nem a normális, hanem vízoldhatatlan kalciumvanadát keletkeznék, ami lehetetlenné tenné az elválasztást.

A savanyítás bármely ásványi savval történhet, és ezt követi a kalciumoxidos kezelés. Modellkísérletek alapján megállapítható volt, hogy a 8—10 p_H-intervallumban CaO-felesleggel az elválasztás teljessé tehető, vagyis a foszfát gyakorlatilag teljesen csapadékba, a vanadát pedig gyakorlatilag teljesen a szűrletbe kerül.

Nem lehet azonban — és felesleges is —, a lecsapószer mennyiségét túlságosan növelni, mert a nagytömegű csapadék vanádiumot adszorbeál. Különösen fennáll ez akkor, ha a savanyítás H_2SO_4-al történik, mert ilyenkor a CaO-os kezelésnél finom eloszlású $CaSO_4$ keletkezik, amely erősen adszorbeál.

A vanadát és a foszfát elválasztásának tanulmányozására szolgáló modellek pro anal. ammóniummetavanadátból készültek, úgy hogy nátronlúgos vizes oldattal való főzéssel vittem oldatba a vanádiumot, nátriummetavanadát alakban.

Az oldat lehűtése után adtam hozzá a nátriumfoszfátot a komplexképződés elkerülése végett. A komplexképződés még a kellő óvatosság mellett is megtörténik bizonyos idő után, és a vanádiumvegyületek kiszámíthatatlan viselkedése miatt, célszerű friss modellekkel dolgozni. A bemérések mellett — elsősorban vanádiumra — ellenőrző elemzést végeztem az oldatban is, új analitikai eljárással,[6] mely nagy pontosságú, gyors módszernek bizonyult.

A modellkísérletek után a vanádiumiszap 1 : 5 arányú vizes oldatában végeztem kísérleteket. Az eredmény igen megnyugtató volt. A vanádium itt is gyakorlatilag teljesen oldatba került, mint kalciumvanadát. Ugyanakkor természetesen kevés foszfát is került a szűrletbe a kalciumfoszfát oldhatóságának megfelelően (érzékeny foszfát próbával kimutatható volt). Ez a foszfátkoncentráció azonban már nem akadálya a gyakorlatilag foszformentes vanádiumpentoxid kinyerésének. A vanádiumpentoxid, nagy adszorpcióképessége ellenére, a kis foszfátkoncentráció mellett, forró vizes mosással teljesen elválasztható a foszfátoktól. Az erőteljes forró vizes mosás nem csökkenti a vanádiumpentoxid termelést. A foszfáttól való elválasztás előfeltétele, mint fentebb kifejtettük, az előzetes savanyítás volt. A modellkísérletben ez semmi nehézséget sem okozott, az iszapnál azonban a karbonátok elbomlásából keletkező CO_2 igen kényelmetlen a nagymértékű habképződés miatt. Ezt a nehézséget úgy sikerült elhárítani, hogy a savanyítást melegen, nagy folyadékfelületet biztosító edényben végeztük el. Ilyen körülmények között a mechanikai keverés, ami különben a habképződést mozdítaná elő, elősegíti a hab eltűnését. A fenti feltételek mellett a savnak vékony sugárban történő, folyamatos csurgatása is lehetővé vált.

Koncentrált kénsavat használtam, hogy az oldattérfogat felesleges növelését elkerüljem.

A savanyításnál is külön gondot kell fordítani a hőfokra, a már említett foszfát-komplexképződés miatt. Ennél a savanyításnál ugyanis még mind az alumínium, mind a foszfor a vanádiummal együtt oldatban van. Tekintetbe kell ugyanis venni, hogy a koncentrált sav adagolása hőfokemelkedéssel jár. Legcélszerűbb kb. 40—50 C°-on kezdeni a savanyítást, a külső melegítés egyidejű megszüntetésével. Az oldat hőmérséklete 60—70 C° fölé ne emelkedjék. Tehát a széndioxidképződés, mint erősen lassító tényező, alsó határt szab a hőfok beállításának, a komplexképződés pedig, mint vanádiumveszteséget okozó faktor, felső határt szab. A savanyítás nem történhet 6-os p_H alá, mert ekkor már a vanádium kiválása is bekövetkezhet.

Ezt követi a CaO-os vagy oltott meszes kezelés, amikor a p_H emelésének függvényeként az R_2O_3 csoport jelenlévő fémjeit és a fluoridot követően csapadékba visszük a foszfátot is. A CaO-os kezelés is állandó keveréssel történik. Az iszap vanádiumtartalma, mint a modellkísérletek alapján várható volt, gyakorlatilag teljesen az oldatba került.

A CaO-os kezeléssel megtisztított oldat vanádiumtartalmának kinyerése már járt utakon történhetett. Az oldatból a vanádium kinyerésére, a savanyítást (p_H = 2,8- 3,2) követő forralást választottam, az egyéb pl. ammóniaigényes megoldásokkal szemben, nemcsak azért, mert olcsóbb, hanem mert közvetlenül vanádiumoxidhoz vezet, ami előnyös a továbbfeldolgozás szempontjából.

Az utolsó fázisban — ha a savanyítás után az oldatot állni hagyjuk —, a V_2O_5 kocsonyás, nehezen szűrhető állapotban válik ki, mint hidrogél. Ezért a forralás mindenképpen szükséges. Tapasztalatunk szerint a fenti módon előkezelt vanadátoldatot forralással 1 : 4 arányban be kell párolni ahhoz, hogy megfelelő vanádiumkitermelést kaphassunk.

A vanádiumpentoxid kicsapását az anionok közül legjobban a Cl^--ion segíti elő, sorrendben utána a SO_4^{--}-ion következik. A sósavas kezeléssel elérhető klorid-ion hatás azonban igen komoly apparatív nehézségeket okoz és ipari méretben elég költséges. Éppen ezért a kénsavas kezelést választottam, mert így a SO_4^{--}-ion hatása is biztosítható és a kitermelés teljesen megfelelő. Igen valószínű volt — és tapasztalataink ezt igazolták —, hogy erős besűrítés és forralás mellett az anion-effektus erősen alárendelt jelentőségű és a kitermelésre lényeges befolyással nincsen. Így pl. a V_2O_5 ki-

[6] *Veres Imre:* Vanádium gyorsanalitikai meghatározá sa elsősorban timföldgyári fehériszapban. (Közlés alatt).

nyerése salétromsavval is megfelelően biztosítható. Ipari méretben a technikai kénsav teljesen megfelelő és káros következménnyel a V_2O_5 tisztaságára nincsen.

A lecsapás körülményeitől függően a kivált V_2O_5 színe a sárgásvöröstől a barnás-vörösig változik. A fehériszapból e módszerrel előállított V_2O_5 általában barnás-vörös.

A V_2O_5-ot a kiváló Na_2SO_4-tól forró vizes mosással lehet megszabadítani. A teljes tisztítás ferrovanádiumra való feldolgozás esetén felesleges, mert a Na_2SO_4 amúgyis salakba kerül. A V_2O_5 a forralás után jól szűrhető.

Amennyiben a V_2O_5 katalizátorként kerülne felhasználásra, vigyázni kell arra, hogy a kalcinálás bőséges levegő felhasználásával történjék.

Ferrovanádiumra való feldolgozás esetén zárt berendezésben dolgozunk, mert levegőelvonással alacsonyabb oxidokhoz jutunk.

A vanádium tehát, mint V_2O_5 végtermék, illetve levegőelvonással történő hevítéssel, mint alacsonyabb oxidok (vanádiumtetroxid, vanádiumtrioxid) keveréke nyerhető ki. Ez utóbbi a következő lépésként történő redukció szempontjából előnyösebb. A magyarországi energiaviszonyok figyelembe vételével egyedül a Beketoff-Goldschmidt-féle aluminotermikus eljárás lehet a feldolgozás további útja, amely azonban még problémákat okoz.

A V_2O_5 leszűrése után igen kevés vanádium marad az oldatban sok Na_2SO_4 mellett. Az iszap ugyanis eredetileg is tartalmaz 35—45% Na_2SO_4-t, és ezenkívül a kénsavas kezelésnél a szabad lúg és nátriumkarbonát is nátriumszulfáttá alakul át. Az eljárás során tehát az összalkalitást, mint Na_2SO_4-ot nyerjük ki. A véglúgból a Na_2SO_4 kikristályosodik. Ez ipari tisztaságú és közvetlenül felhasználható, pl. savanyú pácként, vagy pedig elektrolitikus elbontása is szóbajöhet. Utóbbi módon gyakorlatilag tiszta nátronlúgot lehet előállítani, a jelenlévő szennyezések ellenére. A kristályosításnál megfelelő hűtéssel, közepes kristályméretre kell törekedni, amely a legmegfelelőbb tisztaságú és anyalúgot zárványként csak kis mértékben tartalmaz.

A vanádiumiszap teljes feldolgozását tehát a fenti eljárás úgy oldja meg, hogy a vanádiumon kívül a jelentős foszfor-, fluor- és nátrontartalom is értékes vegyület formájában nyerhető ki, mint szuperfoszfát, nátriumfluorid és nátriumszulfát. Ennek részletezése azonban meghaladná a tárgy keretét. A megoldás ajkai iszap esetében is használható. Nincs elvi különbség a friss, vagy pedig a hányóiszap feldolgozása között sem.

A technológiai megoldást igyekeztünk üzemszerűen elvégezni, abból a meggondolásból kiindulva, hogy tudományos és műszaki problémáknál korántsem a bonyolultabb megoldások fejlettebbek. Ennek folytán az eljárás vegyianyag- és energiaigénye szerénynek mondható. A feldolgozás során csak H_2SO_4-re és CaO-ra van szükség. A technológiai folyamat üzemszerű kivitelezése drágább fémekből vagy kerámiai anyagokból készült apparatúrát nem igényel.

A vanadát és foszfát fent közölt elválasztása és a vanádium kinyerése teljesen hasonlóan oldható meg vanádiumtartalmú acélokról lefújt Thomas-salakok esetében. A Thomas-salak, mint ismeretes, ugyancsak tartalmaz foszfort és ebben az esetben is a fő probléma a vanádiumnak a foszfortól történő elválasztása. Egy ilyen vanádiumtartalmú beolvasztás után másodszor lefújt Thomas-salak összetétele a következő:

V	6,5%	Cr	2,2%
P_2O_5	5,9%	CaO	8,9%
Fe	23,1%	MgO	1,9%
Mn	18,8%	SiO_2	11,1%

A magyaróvári fehériszap mintában (az elemzést l. fentebb) a $V_2O_5 : P_2O_5$ arány 1,86, tehát sokkal kedvezőtlenebb, mint a Thomas-salaknál. Ez utóbbinál a modulus valamivel több, mint kettő. (A V-ot ugyanis át kell még számítani V_2O_5-re.) Még kedvezőbb a összehasonlítás a Thomas-salak javára az ajkai vanádiumiszap esetében. Az utóbbinál ugyanis a modulus csak 0,43 az alacsony vanádiumpentoxid-koncentráció miatt.

Az eljárást ki kívánjuk terjeszteni szovjetunióbeli vanádiumércekre, így elsősorban vanadinitre $Pb_5Cl(VO_4)_3$, montramitre $Pb(Cu,Zn)OHVO_4$, karnotitra $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2$, továbbá a kolai vanádiumércekre és foszfátokra is. Ez esetekben a jelenlevő fémektől való elválasztás ugyanazon elvi meggondolások alapján hajtható végre, mint a foszfátoktól való közölt elválasztás, tehát a kalciumvanadát jó oldhatóságát használjuk itt is fel.

A fenti vanádiumkinyerési eljárás más eljárások mellett módot ad, — a sorrakerülő üzemi kísérletek után — a hazai vanádiumüzem felállítására, ez pedig a magyar nemesacél-gyártás szempontjából igen fontos lépés, de erősen érdekli a hazai, sőt a szomszédos népi demokráciák vegyiparát is a V_2O_5 katalizátor miatt.

Ezúton is köszönetet mondok *Csákvári Béla* és *Garai Tibor* munkatársaimnak, akik a jelen dolgozat részét képező technológiai eljárásnak ipari méretekre történő előkészítésénél már eddig is komoly segítséget nyujtottak.

Összefoglalás

1. Kísérleteket folytattam vanadátok foszfátoktól vizes oldatban történő elválasztásának tanulmányozására a p_H és a lecsapószermennyiség függvényeként.

Az eredmények szerint vizes oldatban lecsapószerként Ca^{++}-ionokat használva az elválasztás gyakorlatilag teljes 8-as p_H felett és lecsapószerfelesleg esetén. Az elválasztás előzetes savanyítás után CaO-al is elvégezhető.

2. Az 1. alatti elválasztás timföldgyári vanádiumiszap feldolgozására is átvihető, ha ezt az ú. n. fehériszapot 1 : 5 arányú vizes kilúgozást követő, konc. H_2SO_4-val p_H = 6-ig történő savanyítás után porított CaO-dal vagy oltott mésszel kezeljük. A foszfor és egyéb szennyezőktől való elválasztás után a kalciumvanadát alakjában oldatban levő vanádium kinyerése már ismert módon

történik savanyítás és forralás útján. A V_2O_5 mellett kinyerhetők az iszap többi értékes komponensei, így a foszfor, fluor és nátriumszulfát.

3. Az eljárás mind hányó-, mind friss iszap esetében alkalmazható. A kísérleteket az ajkai és magyaróvári timföldgyár vanádiumiszapjával végeztük.

Несколько вопросов, связанных с обработкой ванадиевых илов отечественных бокситовых заводов, главным образом отделение ванадатов от фосфатов. *Вереш Имре*

1. Опыты производились с целью изучения отделения ванадатов от фосфатов в воднам растворе в зависимости от p_H и количества осаждающего вещества.

По данным опытов в водных растворах, где в качестве осаждапщего вещества пользовались какнами Ca^{++}, при p_H выше 6 и в избышке осаждающего вещества отделение практически полное.

В случае предварительного подкисления отделение можно производить и при помощи CaO.

2. Указанный в 1 пункте способ отделения можно применить и при обработке ванадиевого ила бокситовых заводов, если его, так называемый белый ил, предварительно выщелочить водой в отношении 1 : 5, затем подкислить концентрированной H_2SO_4 до p_H=6 и обработать порошкообразной C_aO или гашеной известью.

После отделения фосфора и других загрязнений, ванадий, находящийся в растворе в виде ванадата кальция, можно получить уже известным методом — путем подкисления и кипячения.

Наряду с V_2O_5 можно получить и другие ценные компоненты ила, как например, фосфор, фтор и сульфат натрия.

3. Метод применям как в случае отработанного ила, так и в случае свежего ила. Опыты проводились с ванадиевым илам айкаского и мадьяроварского бокситовых заводов.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. XII. 10.

Fotozselatinok minősítése nefelometriás úton II.

EVVA FERENC

A közlemény első részében[1] beszámoltam az Amman—Brass-féle fotozselatin vizsgálati módszerről, ennek alkalmazásáról és azokról a méréstechnikai javításokról, melyeket a módszerrel kapcsolatban alkalmaztam.

A továbbiakban szeretnék röviden kitérni azokra a kiegészítő kísérletsorozatokra, melyeknek elvégzése a módszerrel kapcsolatban feltétlen indokolt volt. Már az 1947. évi zürichi fotográfiai kongresszuson, ahol *Ammann* módszerét ismertette, több hozzászólás hangzott el, melyek néhány kiegészítő kísérletsorozat szükségességére mutattak rá. Így *M. Abribat*[2] a p_H befolyásának tanulmányozását tartotta szükségesnek. *A. Steigmann*[3] a következő kiegészítő vizsgálatokat ajánlotta: az érlelési kísérletek kiterjesztése 1. a dezaktivált zselatinokra, melyekből mosással eltávolítottuk az érzékenyítőket, 2. az 5,5 p_H-nál aktív szénen szűrt zselatinokra, melyekből így a késleltetőket távolítjuk el és végül 3. a mosott és aktív szénen szűrt zselatinokra, melyekből így mindkét vegyületcsoportot eltávolítottuk. *Steigmann* szerint továbbá minden zselatint azonos p_H-nál kellene vizsgálni.

Ammann egy további közleményében[4] egy-két példát szolgáltat a mosással, illetve a hidrogénperoxiddal való dezaktiválásra, de további kísérletek, mint arról levélbeli érintkezés útján is meggyőződtünk, a jelzett irányokban nem történtek. Kívánatos volt tehát elsősorban a p_H befolyását, másodsorban pedig a *Steigmann* által ajánlott alternatívák lehetőségeit megvizsgálni.

A p_H befolyásának vizsgálata

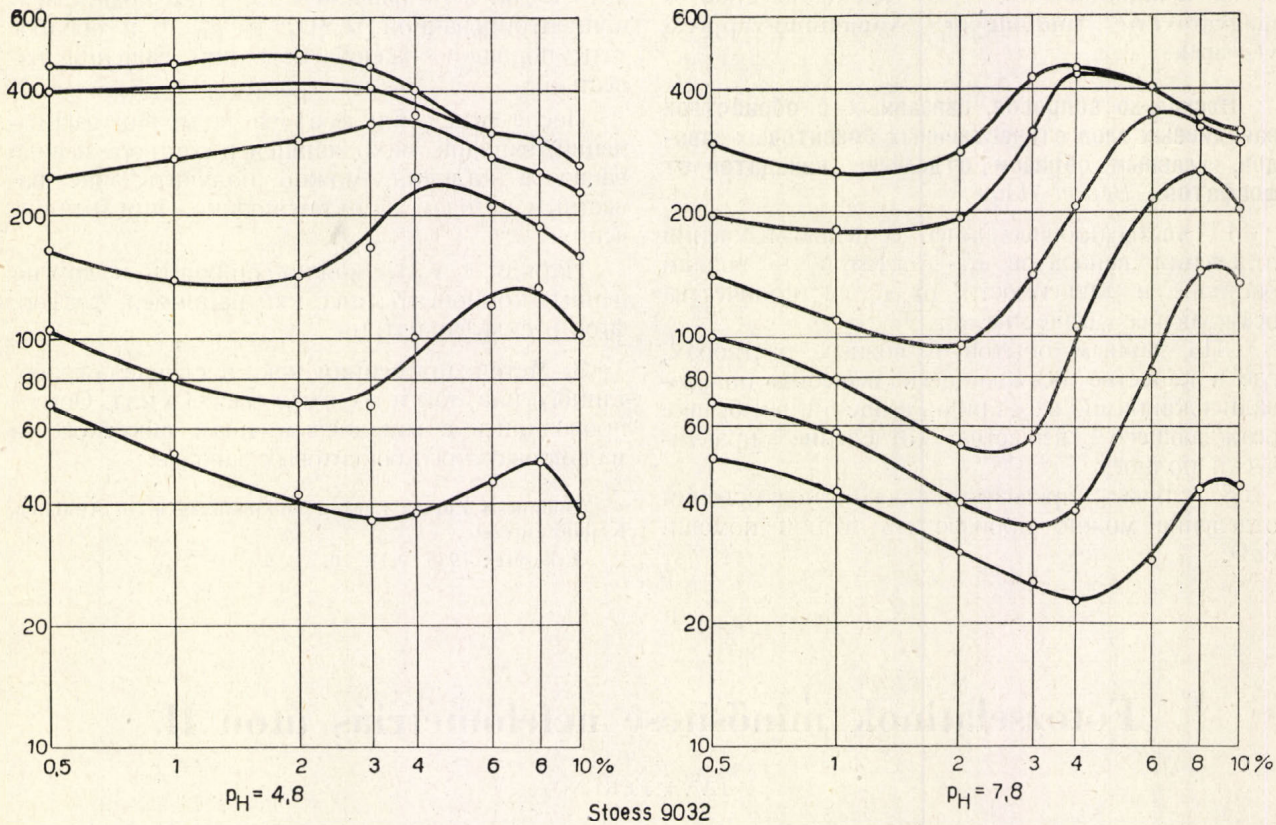
A vizsgálatoknál teljesen hasonlóan jártam el, mint azt már a közlemény első részében ismertettem, csupán a zselatinoldatok p_H-ját állítottam be különböző értékekre. A p_H beállítása és mérése hasonlóképpen történt, mint azt már egy korábbi, másirányú zselatinvizsgálatnál ismertettem, úgyhogy rövidség kedvéért erre utalok.[5]

A szokványos fotozselatinok p_H-ja általában 5 és 7 között változik, leggyakrabban 6 körül van. Ezekből az eredeti p_H-n kívül az izoelektromos pont (p_H = 4,7) közelébe és egy lúgos p_H értékre ($p_H > 7$) állítottam be a zselatinoldatokat. Mivel a vizsgálatok a legkülönbözőbb karakterű zselatinoknál is egyértelmű eredményre vezettek, nem volt szükséges más esetekre kiterjeszteni a vizsgálatokat.

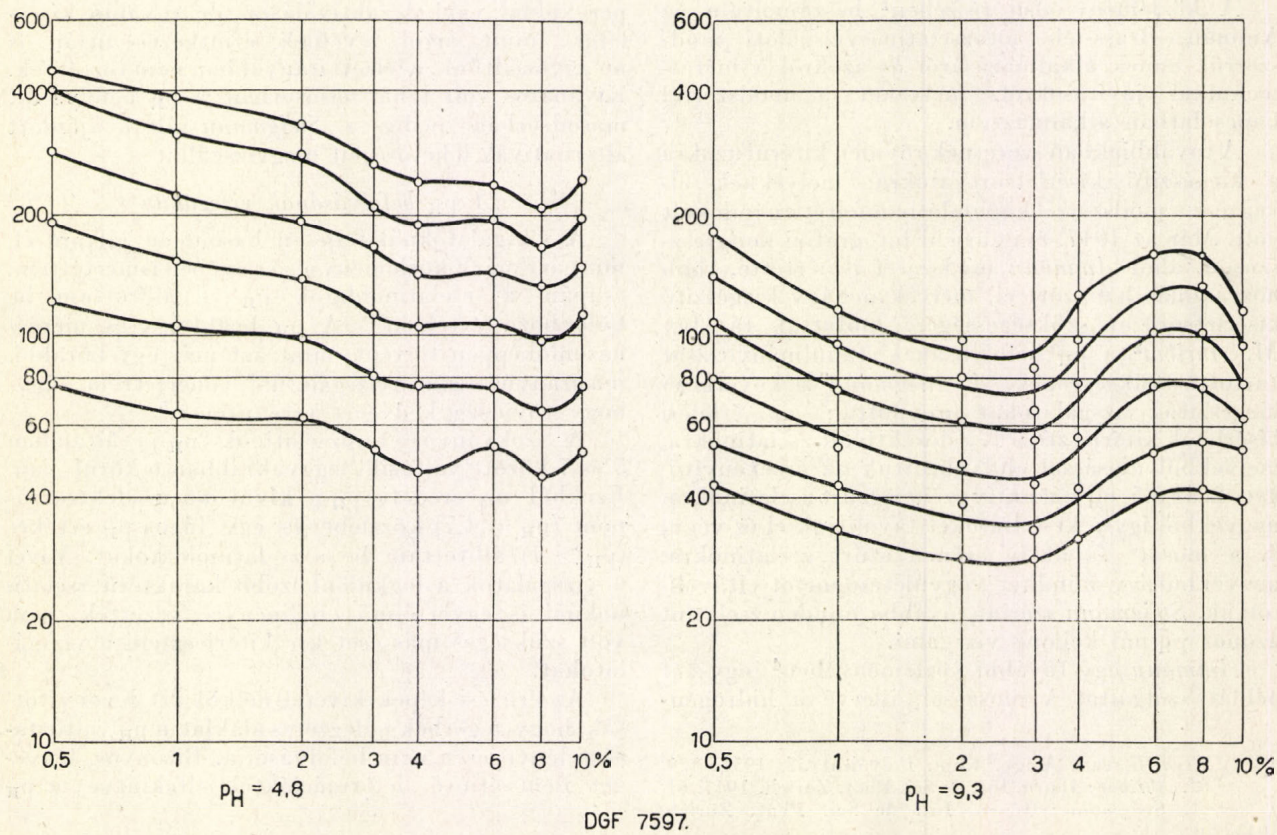
Az érlelési képek kivétel nélkül azt bizonyították, hogy a görbék jellegzetes alakját a p_H változtatása lényegesen nem befolyásolja. Bizonyos, lényeget nem érintő deformációktól eltekintve a p_H

[1] *Evva Ferenc:* Magy. Kém. Folyóirat *57*, 1951. 129.
[2] *M. Abribat:* Journ. Int. de Sci. Phot. Zürich, 1947. 61.
[3] *A. Steigmann:* Journ. Int. de Sci. Phot. Zürich, 1947, 20.
[4] *H. Ammann-Brass:* Sci. Ind. photogr. *12*, 1949. 441.
[5] *Evva F.:* Magy. Kém. Folyóirat *57*, 1951. 43.

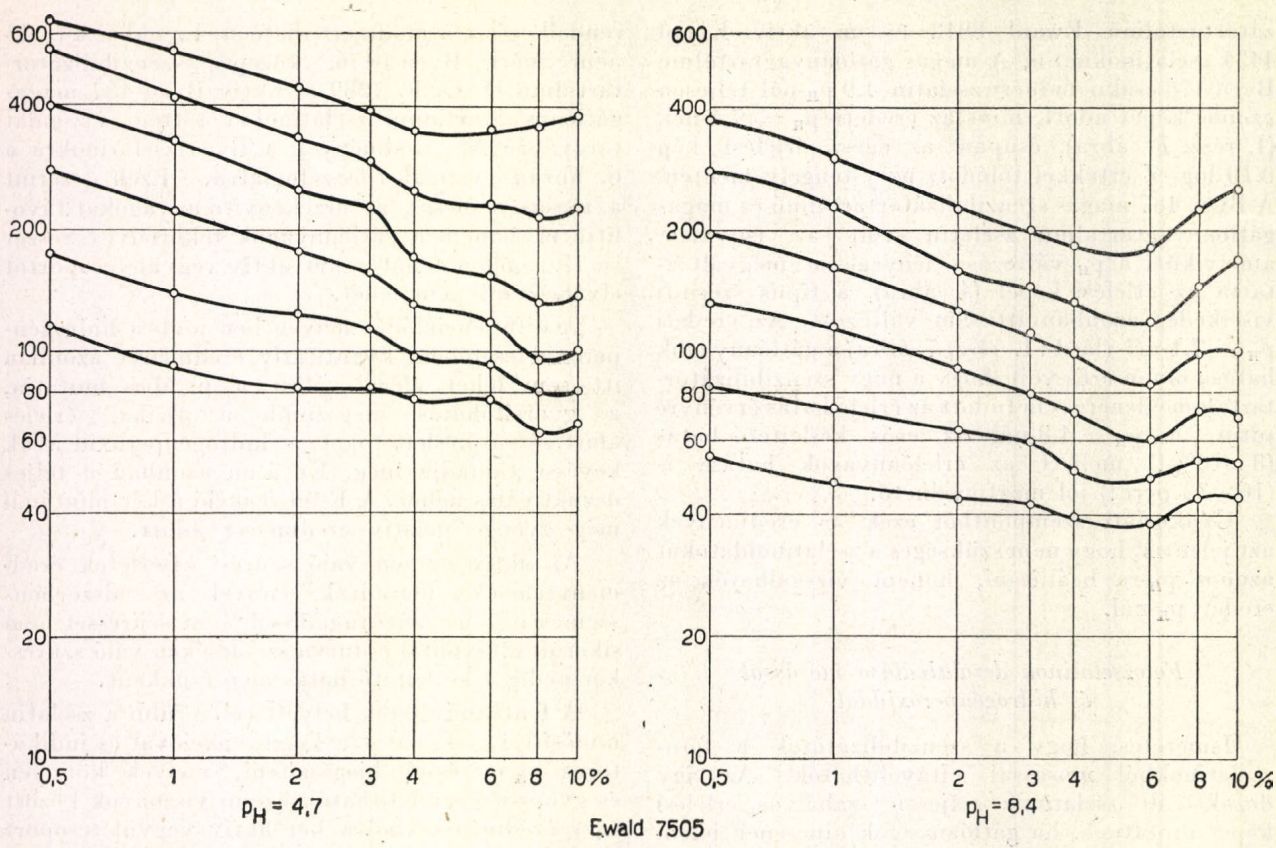
változtatására a görbék helyzete csupán párhuzamosan az y (rel. zavarosság)-tengellyel tolódik el, éspedig savas irányban felfelé, lúgos irányban lefelé. A hidrogénionok tehát gyorsítják, a hidroxilionok lassítják az érlelést. Ez a megállapítás, mint azt azóta végzett vizsgálataim bizonyítják, nem általánosítható minden további nélkül más emulziótípusokra.



Stoess 9032
1. ábra



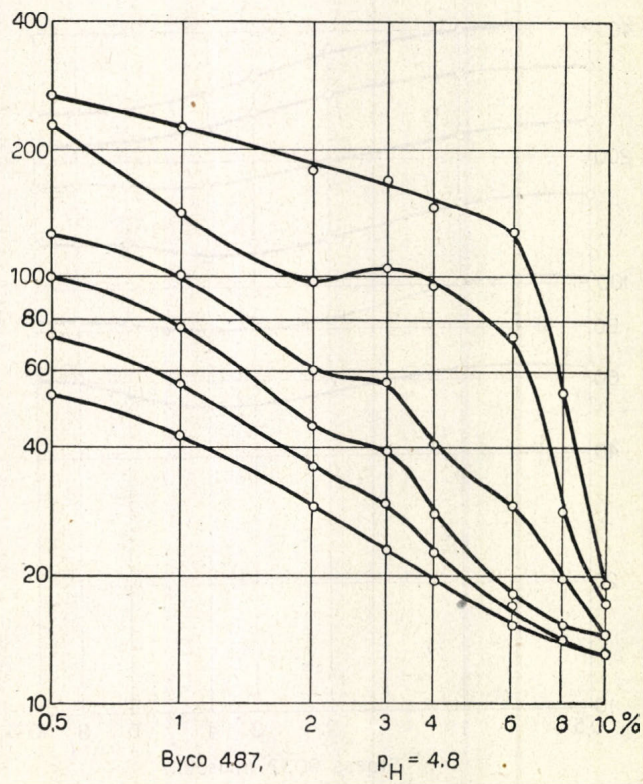
DGF 7597.
2. ábra



3. ábra

A mondottakra példaképül szolgál az 1., 2., 3. ábrán látható három, különböző karakterű zselatin. A D. G. F. 7597 csaknem inert zselatin eredeti p_H-ja 6,4 (érlelési kép : I. rész 4. ábra), az Ewald 7505 közepes szenzibilizátortartalmú s eredeti p_H-ja 6,1, míg a Stoess 9032 nagy szenzibilizátortartalommal rendelkezik, és eredeti p_H-ja 5,8 (eredeti érlelési kép : I. rész, 7. ábra). Az érlelési képeken megfigyelhető bizonyos deformáció, de a zselatinok típusképe ugyanaz marad. Nevezetesen a D. G. F. 7597 zselatin továbbra is a csaknem inert zselatinok érlelési képét mutatja. Gyorsulást az érlelésnél sehol sem tapasztalunk. Feltűnő az erős minimumképződés a lúgos közegben, mely azonban, bár kevésbbé határozottan más p_H-nál is fellép. Az Ewald 7505 zselatinnál az y-tengely mentén fel-, illetve lefelé való eltolódáson kívül jóformán semmit sem változik az érlelési kép. Ugyanez a helyzet a Stoess 9032 zselatinnál is, itt azonban meg kell jegyeznünk, hogy egy másik hatás is szerepet játszik, mely az érlelési képen vízszintes (az x-tengellyel párhuzamos) deformációt idéz elő. A lúgos közegben ugyanis az ezüsthalogenidnek a kéntartalmú érzékenyítőkkel lejátszódó reakciója sokkal intenzívebb, mint savas közegben[6] Nagyobb koncentrációknál ez a hatás túlkompenzálja a lúgos közeg érleléslassító hatását s a szemcsenövekedés utoléri, sőt túlhaladja a savas közegben lefolyt hasonló folyamatot. Ez a két ellentétes hatás olyanszerű deformációt idéz elő, mintha a görbéket összenyomnánk az x-tengellyel párhuzamosan, minek következtében a görbék minimumjai még élesebben rajzolódnak ki.

Hasonlóak voltak az eredmények a csaknem inert Hasselt & Vilvorde XR, a közepes szenzibili-



4. ábra

[6] *R. E. Liesegang:* Z. Wiss. Phot. *39*, 1940. 101.

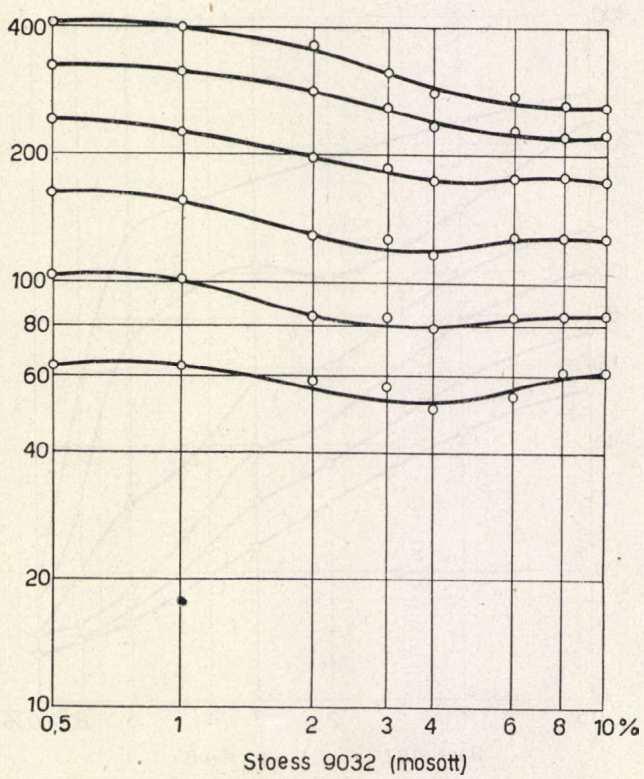
zátortartalmú Ewald 8042 és az aktív, Koepf 4434 zselatinoknál is. A magas gátlóanyagtartalmú Byco 476 csaknem inert zselatin 4,9 p_H-nál teljesen azonos képet adott, mint az eredeti $p_H = 7{,}4$-nél, (I. rész, 5. ábra), csupán az egész érlelési kép 0,10 log Z értékkel tolódott az y-tengely mentén. A Byco 487 magas szenzibilizátortartalmú és magas gátlóanyagtartalmú zselatin volt az egyetlen, amelyiknél a p_H változása lényegesen megváltoztatta az érlelési képet (4. ábra), a típus szerinti viselkedés azonban itt sem változott. Az eredeti $p_H = 7{,}1$-nél (lásd : I. rész, 7. ábra) a gátlóanyagok hatása olyan erős volt, hogy a nagy szenzibilizátortartalom ellenére sem tudott az érlelő hatás érvényre jutni. A $p_H = 4{,}8$-nál az erős késleltető hatás (8—10%!) mellett az érlelőanyagok hatása is (16—32 perc!) jól megfigyelhető.

Gyakorlati szempontból ezek az eredmények azt jelentik, hogy nem szükséges a zselatinoldatokat azonos p_H-ra beállítani, hanem vizsgálhatók az eredeti p_H-nál.

Fotozselatinok dezaktiválása mosással és hidrogénperoxiddal

Ismeretes, hogy a szenzibilizátorok a fotozselatinokból mosással eltávolíthatók. Az így dezaktivált zselatinok teljesen szabályos érlelési képet mutatnak, ha gátlóanyagok nincsenek jelen, jeléül annak, hogy az érlelőanyagok a zselatinból el lettek távolítva. Például szolgáljon az erősen aktív Stoess 9032 zselatin, mely mosással való dezaktiválás után teljesen hasonló és szabályos képet ad, mint a totál inert zselatinok (5. ábra).

A gátlóanyagban dús zselatinok dezaktiválásnál való viselkedésére nem állottak még eddig adatok



5. ábra

rendelkezésre a módszert illetően. Ez okból a csaknem inert Byco 476, közepes szenzibilizátortartalmú D. G. F. 7289 és aktív Byco 487 magas gátlóanyagtartalmú zselatinokat tettem vizsgálat tárgyává. Az eredmények a Byco zselatinokra a 6. ábrán vannak összefoglalva. Ezek szerint a mosás nemcsak az érzékenyítő anyagokat távolítja el, hanem a gátlóanyagok tekintélyes részét is. Ily módon tehát a két aktív vegyületcsoportot elválasztani nem lehet.

A differenciálódás lényegében jobb a hidrogénperoxid esetében, kvantitatív eredményt azonban itt sem lehet elérni. Mint a 6. ábra mutatja, a gyorsítóhatás megszűnik a fizikai érlelés alatt, és a késleltetőket a hidrogénperoxid csak kevéssé támadja meg. Ez úton azonban a teljes dezaktiválás nehéz. A Feigl-reakció a két mintánál még gyenge pozitív eredményt adott.

Az aktív szénen való szűrési kísérletek eredménytelenek maradtak, mivel az adszorbens szemcséit sem centrifugálással, sem szűréssel nem sikerült eltávolítani, durva szemcséken való szűréskor pedig a késleltető hatás nem csökkent.

A fenti műveletek helyett célszerűbb a zselatin minősítési vizsgálatot a Feigl-reakcióval és indikátoros p_H-méréssel kiegészíteni, melyek könnyen és gyorsan végrehajthatók üzemi viszonyok között is, s eredményeikből a két aktív vegyületcsoport hatására külön-külön indirekte tudunk következtetni.

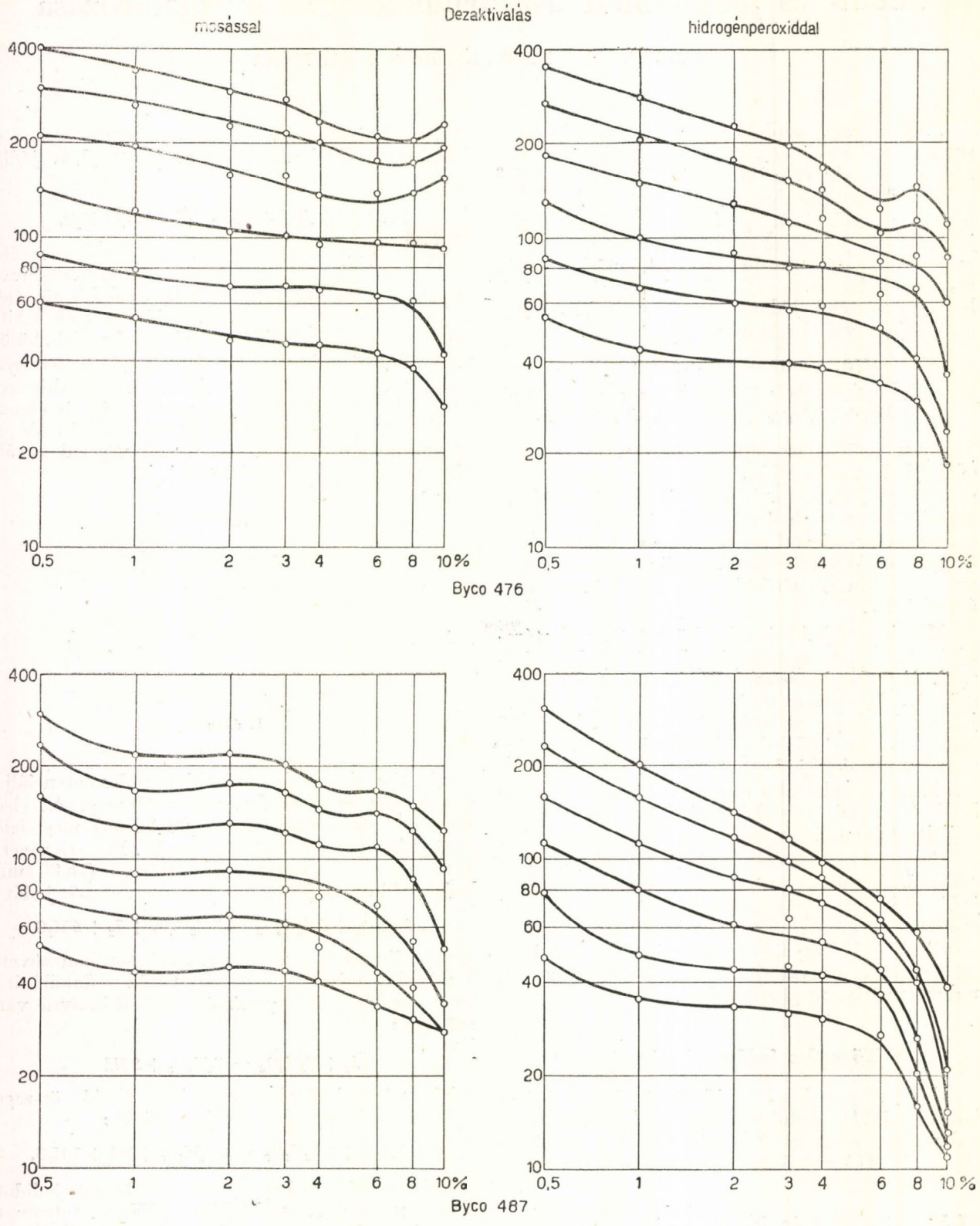
Beiträge zur nephelometrischen Prüfung von Photogelatinen nach Ammann. *F. Evva*

Die nephelometrische Charakterisierung von Photogelatinen nach *Ammann* (siehe früheres Referat des Authors : Magy. Kém. Folyóirat (57, 1951. 129.) wurde bei verschiedenen p_H-Werten durchgeführt. Es wurde bei allen Gelatinesorten festgestellt, dass die Variation der p_H mit der Ausnahme kleinerer, aber unwesentlicher Deformationen — das charakteristische Reifungsbild nicht verändert.

Das ganze Reifungsbild verschiebt sich parallel mit der y-Achse (rel. Trübung), und zwar die H-Ionen vergrössern, die OH-Ionen vermindern die Reifungsgeschwindigkeit. (Diese Aussage hat aber keine allgemeine Gültigkeit). Es ist also nicht nötig bei den verschiedenen Gelatinen den p_H-Wert auf einen und denselben Wert einzustellen.

Ferner wurde die Wirkung der Desaktivierung durch Waschen und H_2O_2 auf hemmungskörperreichen Gelatinen studiert. Das Waschen entfernt nicht nur die Reifungskörper, sondern auch den grössten Teil der Hemmungskörper. Auf solcher Weise kann man also die beiden, aktiven, Gruppen nicht trennen. Eine bessere Differenzierung gab die Desaktivierung durch H_2O_2, was aber auch keine volkommene Trennung gibt.

Das Verfahren der Entfernung der Hemmungskörper mit Filtration durch Aktivkohle konnte man nicht durchführen. Es gelang die Aktiv-



6. ábra

kohlenteilchen weder durch Zentrifuge, noch durch Filtration von den Gelatinelösungen zu trennen.

Statt der oben erwähnten Verfahren ist es empfehlenswerter die Prüfung mit der Feigl'schen Reaktion und p_H-Messung durch Indikatorlösungen (welche schnell und bequem durchfürbar sind) zu ergänzen.

Vác, Optikai Kutató Intézet Fotokémiai Osztálya.

Érkezett: 1951. V. 4.

Jodát- és jodid-ionok aszkorbinometriás meghatározása

ERDEY LÁSZLÓ, BODOR ENDRE és B. PAP ILONA

Aszkorbinsav-mérőoldattal számos oxidáló anyagot határozhatunk meg közvetlen térfogatos elemzési módszerrel.[1] Előző közleményeinkben vas(III)-[2] és klorát[3]-ionok meghatározását írtuk le. Jodát-ion mint erős oxidáló anyag fölös sav és káliumjodid jelenlétében pontosan és minden nehézség nélkül meghatározható aszkorbinsavval. A módszer alapja az, hogy jodát-ionok káliumjodid nagy feleslegéből hat egyenértékű jódot tesznek szabaddá, mely aszkorbinsavval titrálható:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \text{és}$$
$$3\,J_2 + 3\,C_6H_8O_6 = 6\,HJ + 3\,C_6H_6O_6 \quad \text{összegezve}$$
$$HJO_3 + 3\,C_6H_8O_6 = HJ + 3\,C_6H_6O_6 + 3\,H_2O.$$

Ilyen módon az eljárás teljesen hasonló az eddigi jodometriás eljárásokhoz azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a jodát-ion és jodid-ion reakciójából felszabaduló jódot tioszulfát helyett aszkorbinsav-oldattal mérjük. Ez az eljárás pontos és gyorsan keresztülvihető. Eddig is alkalmaztuk az aszkorbinsav-mérőoldat hatóértékének megállapítására.

Hátránya a jodát-ionok e közvetett meghatározásának, hogy nagymennyiségű káliumjodidot igényel. Egy meghatározáshoz kb. 1,5—2 g-ra van szükség. Az elemzés során sok esetben hátránnyal jár az is, hogy az oldatból kevés káliumjodid alkalmazásakor szilárd jód csapódhat ki, és így a megnövekedett jódtenzió miatt veszteség állhat elő. Ezzel az oldattal a meghatározás nem ismételhető meg, mivel a káliumjodid hozzáadásával a jódtartalmat bizonytalan módon megnöveltük.

Ezeknek a szempontoknak figyelembevételével célszerűnek láttuk aszkorbinsav-mérőoldatunkat jodát meghatározására alkalmazni és kikísérletezni azokat a körülményeket, melyeknél nem szükséges a vizsgálandó anyaghoz káliumjodidot adni és ezzel együtt megvalósítani jodát-ionok közvetlen reduktometriás meghatározását.

Közvetlen jodátmeghatározás

Elég nagy redukálóerejű mérőoldattal jodát-ionok jodiddá redukálhatók. E célra tehát a redoxnormálpotenciálok szerint mind a nátriumtioszulfát (II.), mind az aszkorbinsav (III.) alkalmas.

I. $JO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e \rightleftarrows J^- + 6\,H_2O$ ..... $E_1 = +1{,}085$ V

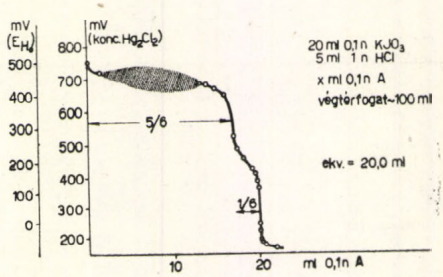
II. $2\,S_2O_3^{--} \rightleftarrows S_4O_6^{--} + 2\,e$ ..... $E_2 = +0{,}17$ «

III. $C_6H_8O_6 \rightleftarrows C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 2\,e$ ..... $E_3 = \text{kb.} + 0{,}19$ «

A redukció során keletkező jodid-ionok a még jelenlevő jodát-ionokat savanyú közegben jódig redukálják:

IV. $5\,J^- + JO_3^- + 6\,H^+ \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O.$

Ezen IV. számú folyamat közepes redukáló erejű mérőoldat alkalmazása esetén bizonytalanná teszi jodát-ionoknak egyértelműen jodiddá történő redukcióját, mivel a koncentrációviszonyok a titrálás során a jódképződés számára kedvezőek, különösen ha a redukáló mérőoldat miatt savanyú közegben kell dolgozni. Azonban aszkorbinsav-mérőoldat alkalmazásakor a végpont így is észlelhető még potenciometrikus titrálással is, de a meghatározást nagyon lassan kell végezni a túltitrálás veszélye miatt (1. ábra).



1. ábra

A titrálás során az oldat redoxpotenciálja két helyen ugrásszerűen változott meg. Az első ugrás az egyenértékpontnak (20,20 ml) megfelelő érték 5/6-od részénél következik be. Ez arra vezethető vissza, hogy ennél az értéknél (16,85 ml) redukálódott teljesen az oldatban levő jodát:

V. $2\,HJO_3 + 5\,C_6H_8O_6 = 5\,C_6H_6O_6 + J_2 + 6\,H_2O$

a második ugrás a várt egyenértékpontban következett be, mivel a keletkezett jód redukálására még további két egyenérték aszkorbinsavra van szükség:

$$J_2 + C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2\,HJ$$

tehát végeredményben a két reakció összege a következő egyenlettel fejezhető ki:

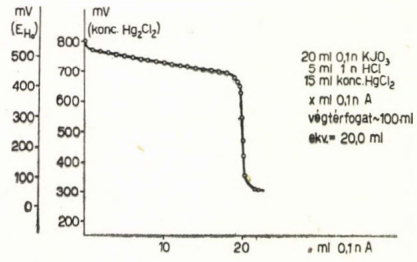
VI. $HJO_3 + 3\,C_6H_8O_6 = 3\,C_6H_6O_6 + HJ + 3\,H_2O.$

Ha a jodát redukciójából keletkezett jodidot komplex alakban megkötjük, a IV. sz. folyamat nem játszódhat le, vagyis a titrálás jódkiválás nélkül végezhető el. A jodid-ionok megkötésére igen alkalmasnak találtuk a higany(II)-ionokat. Ezekkel nagyon kis mértékben disszociáló jodomerkurát komplex-ionok keletkeznek, mint azt a stabilitási állandó nagyságrendje is bizonyítja:

$$\frac{[Hg^{++}]\,[J^-]^4}{[HgJ_4^{--}]} \cong 10^{-30}.$$

[1] *Erdey:* Magy. Kém. Folyóirat. *56.* 1950. 262.
[2] *Erdey és Bodor:* Magy. Kém. Folyóirat. *56.* 1950. 277.
[3] *Erdey és Bodor:* Magy. Kém. Folyóirat. *57.* 1951. 78.

Potenciometrikus titrálással valóban igazolható (2. ábra), hogy ilyenkor a jodát-ionok közvetlenül oxidálják az aszkorbinsavat és a reakció az I. sz. egyenlet szerint megy végbe. Ekkor a titrálás során csak az egyenértékpontban tapasztalható potenciálugrás.



2. ábra

Végpontjelzés

A potenciometrikus titrálást, ha csak lehetséges igyekszünk elkerülni, mert — bár pontos— körülményessé és hosszadalmassá teszi a módszert. A közvetlen jodátmeghatározásnál nem alkalmazhatunk keményítő indikátoros végpontjelzőt, mivel a titrálás során átmenetileg sem képződik elemi jód. Ellenben a jodid megkötésére amúgyis feleslegben alkalmazott higany(II)-ionok alkalmasak a végpont jelzésére, mivel az első felesleges csepp aszkorbinsavval higany(I)-ionokká redukálhatók :

VII. $2\,Hg^{++} + 2\,e \rightleftarrows Hg_2^{++}$ ..... $E_5 = +0{,}91$ V

A keletkezett higany (I)-ionok kloridos oldatban zavarosodással (kalomel) jelzik a reakció végpontját.

A VII. sz. folyamat lassú és önmagában nem alkalmazható a reakció végpontjának jelzésére, de tapasztalatunk szerint szelénessav katalizátor jelenlétében a higany(II)-ionok redukciója oly gyorssá válik, hogy a kalomelkiválás pontosan az egyenértékpontban következik be.

A végpontjelzés szelénessav jelenlétében higany (II)-ionokkal megoldható tehát, de az aszkorbinsavas jodáttitrálás végpontjelzésének pontosságát a jodid-higany(II), illetve a szelénessavval katalizált higany(II)-aszkorbinsav rendszerek reakciósebessége fogja megszabni. A kísérleti körülmények kellő megválasztásával tehát megfelelő pontosság érhető el.

A jodátredukció optimális körülményei

A meghatározás optimális körülményeinek megállapítására 20,00 ml 0,1 n káliumjodátot titráltunk 0,1 n aszkorbinsavval különböző savkoncentráció, higany(II)-ionkoncentráció és szelénessavkoncentráció mellett.

Túl nagy savkoncentráció esetében (0,1 n felett), már olyan gyors a jodát-jodid reakció, hogy a higany(II)-ionok jelenléte nem tudja a jódkiválást megakadályozni. Kisebb savkoncentrációnál ilyen hiba nem észlelhető. Legjobbnak bizonyult a 10 ml 0,1 n HCl/100 ml savkoncentráció, azaz végtérfogatra számítva az oldat 0,01 n sósavat tartalmazott (1. táblázat).

Kis higany(II)-ionkoncentráció esetében higany-(II)jodidkiválást észleltünk. Túl sok higany(II)-klorid alkalmazásánál viszont a higany(II)-ion redukciójának sebessége nagyobb lesz, mint a jodáté, ezért már jóval az egyenértékpont előtt mutatkozik a kalomelkiválás (2. táblázat). Optimális higany(II)-ionkoncentráció 9—20 ml telített higany-(II)-klorid/100 ml.

1. táblázat

15 ml telített $HgCl_2$ + 1 ml m H_2SeO_3 100 ml végtérfogatban

0,1 n KJO_3 ml	0,1 n HCl ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %	Megjegyzés
	0,00	15,95	—20,2	Igen gyenge opalizálás
	1,00	16,76	—16,2	«
	2,00	17,58	—12,1	«
20,00	5,00	19,82	— 0,9	Határozott Hg_2Cl_2-kiválás
	10,00	19,96	— 0,2	«
	15,00	20,09	+ 0,4	«
	20,00	20,70	+ 3,5	«
	30,00	20,97	+ 4,9	«

2. táblázat

10 ml 0,1 n HCl + 1 ml m H_2SeO_3 100 ml végtérfogatban

0,1 n KJO_3 ml	Telített $HgCl_2$ ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %	Megjegyzés
	0,00	19,82	— 0,9	Erős J_2-kiválás, végpont J_2 eltűnése
	1,00	8,94	—55,3	Erős J_2-kiválás, végpont J_2 eltünése
	2,00	19,78	— 1,1	HgJ_2-kiválás
	3,00	20,58	+ 2,9	Hg_2Cl_2+HgJ_2-kiválás
	4,00	20,47	+ 2,3	Hg_2Cl_2+HgJ_2-kiválás
	5,00	20,38	+ 1,9	Hg_2Cl_2-kiválás
	6,00	20,28	+ 1,4	« «
	7,00	20,17	+ 1,3	« «
	8,00	20,11	+ 1,05	« «
20,00	9,00	20,06	+ 0,3	« «
	10,00	20,00	0,00	« «
	11,00	20,00	0,00	« «
	12,00	19,98	— 0,10	« «
	15,00	19,98	— 0,10	« «
	20,00	19,98	— 0,10	« «
	50,00	18,53	— 7,3	« «
	kb. 5 g	13,94	—30,3	« «

Katalizátorként 1 mólos szelénessavoldatot használtunk, melyből 1 ml-t alkalmazva kaptuk a legjobb eredményeket (3. táblázat).

3. táblázat

10 ml 0,1 n HCl + 15 ml telített $HgCl_2$ 100 ml végtérfogatban

0,1 n KJO_3 ml	m H_2SeO_3 ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %
	0,00	50,00	+250
	0,5	20,10	+ 0,5
20,00	1,0	19,99	— 0,05
	2,0	20,18	+ 0,9
	5,0	20,35	+ 1,7

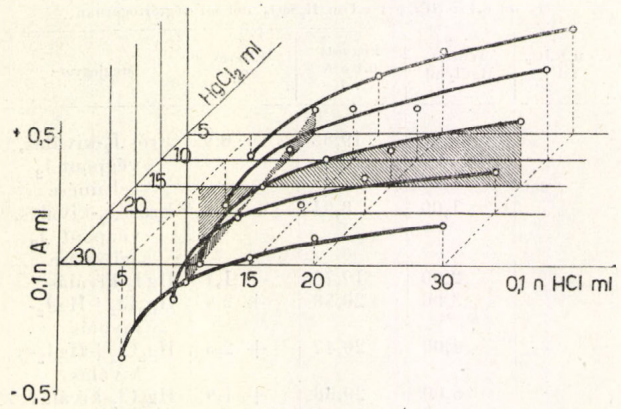
A reakciósebességi viszonyok szobahőmérsékleten a legkedvezőbbek és csak 60 C° felett végzett meghatározásoknál észlelhető lényeges eltérés (4. sz. táblázat).

4. táblázat

10 ml 0,1 n HCl + 15 ml telített $HgCl_2$ + 1 ml m H_2SeO_3 100 ml végtérfogatban

0,1 n KJO_3 ml	t C°	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %
20,00	20	20,00	0,00
	40	19,93	— 0,3
	60	19,93	— 0,3
	80	15,67	—21,6

A fenti adatokból látható, hogy a mellékreakciók hatása elsősorban a sósavkoncentráció és higany(II)klorid-koncentráció függvénye. Ezen két változónak a hatását az 5. táblázatban közölt mérési adatok alapján olyan térbeli koordinátarendszeren tüntettük fel, melynek tengelyére az alkalmazott telített higany(II)-klorid ml-t és 0,1 n HCl ml-t, valamint az elméleti értéktől való 0,1 n A ml eltérést tüntettük fel. Ebből is látható, hogy az észlelt végpont akkor közelíti meg legjobban az elméleti egyenértékpontot, ha 15 ml telített higany(II)kloridot és 10 ml 0,1 n HCl-t használunk 100 ml végtérfogat esetében (3. ábra).



3. ábra

Ezek szerint a további meghatározásainkat úgy végeztük, hogy a vizsgálandó jodát-ionokat tartalmazó oldathoz 10 ml 0,1 n sósavat, 15 ml telített higany(II)klorid-oldatot, 1 ml 1 mólos szelénessavat és annyi vizet adtunk, hogy a várható végtérfogat 100 ml legyen. Az előkészített oldatot hidegen addig titráltuk, míg az o datban kezdődő zavarosodás mutatkozott. A titrálást az egyenértékpont közelében lassan kell végezni, mivel a higany-(II)-redukció jelen körülmények között nem reverzibilis, és az egyszer már kiválott kalomel a kis jodátfeleslegben már nem oldódik fel.

5. táblázat

0,1 n HCl ml	konc. $HgCl_2$ ml					
	5	10	15	20	30	
5	19,91	19,83	19,71	19,67	19,64	Fogyott 0,1 n A ml
10	20,08	20,04	20,00	19,99	19,92	«
15	20,23	20,20	20,09	20,02	20,02	«
20	20,32	20,20	20,13	20,13	20,10	«
30	20,40	20,34	20,24	20,15	20,15	«

A higítás hatását 0,1 n és 0,01 n méretekben vizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy 0,1 n oldatok esetében 0,3%-nál nagyobb pontossággal végezhető a titrálás és az indikátorhiba elhanyagolható (6. táblázat). 0,01 n oldatoknál az indikátorhiba értékét külön kísérletekben meghatároztuk + 12 ml-nek találtuk 100 ml végtérfogatban. Ennek tekintetbe vételével 0,01 n méretben a 7. táblázat szerinti értékeket kapjuk. 0,5% átlagos eltéréssel végezhető a titrálás.

6. táblázat

10 ml 0,1 n HCl + 15 ml telített $HgCl_2$ + 1 ml m H_2SeO_3 100 ml végtérfogatban

0,1 n KJO_3 ml	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %
5,00	5,05	+1,0
10,00	10,00	0,0
15,00	15,05	+0,3
20,00	20,00	0,0
25,00	24,98	—0,1
30,00	29,95	—0,2

7. táblázat

10 ml 0,1 n HCl + 15 ml telített $HgCl_2$ + 1 ml m H_2SeO_3 100 ml végtérfogatban
Indikátorhiba : +0,12 ml

0,01 n KJO_3 ml	Fogyott 0,01 n A ml	Indikátorhibamentes érték	Eltérés %
5,00	5,17	5,05	+1,0
10,00	10,17	10,05	+0,5
15,00	15,17	15,05	+0,3
20,00	20,17	20,05	+0,3
25,00	25,17	25,05	+0,2
30,00	30,24	30,12	+0,4

A módszer reprodukálhatóságának megállapítására 20 párhuzamos vizsgálatot végeztünk 20 ml 0,1 n KJO_3-oldattal az optimálisnak talált körülmények mellett. Ezen vizsgálatok középértéke 19,99 ml volt, mely 0,05%-kal tér el az elméleti fogyástól.

Ezek szerint a jodát-ionok közvetlen aszkorbinometriás meghatározását a következőképpen végezhetjük :

A 15—150 mg JO_3^- -t tartalmazó semleges oldatot titráló lombikban 10 ml 0,1 n sósavval savanyítjuk, 10 ml 0,1 mólos szelénessavat és 15 ml telített higany-(II)klorid-oldatot adunk hozzá. Vízzel annyira higítjuk, hogy a várható végtérfogat 100 ml legyen. Az így előkészített oldatot 0,1 n aszkorbinsavval titráljuk, — a végpont közelében nagyon lassan — míg gyenge opalizálás nem jelzi a reakció végpontját.

1 ml 0,1 n aszkorbinsav megfelel 3,5669 mg KJO_3-nak, 3,2986 mg $NaJO_3$-nak, 2,1153 mg J-nak, 2,782 mg J_2O_5-nak. A módszer pontossága ± 0,2%-nál jobb.

Idegen ionok befolyása a titrálásra

Erősen oxidáló és redukáló anyagokon kívül zavarják a meghatározást : sok HNO_3, F^-, sok ClO_3^-, BrO_3^-, sok PO_4^{3-}, Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, sok Fe^{2+}, AsO_3^{3-}, Ba^{2+}.

A meghatározás pontosságát csökkenti HNO_3, sok SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, sok J^-. Nem zavar NO_3^-, Cl^-, kevés ClO_3^-, ClO_4^-, K^+, Na^+, NH_4, Cd^{2+}, kevés Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} (8. táblázat).

8. táblázat

Kísérőanyag	KJO_3-kísérőanyag mólaránya	Fogyott 0,1 n A ml	Eltérés %	Megjegyzés
HNO_3	3 : 1	20,08	+ 0,4	Kevés csökkenti a pontosságot, sok zavar
	1 : 1	20,18	+ 0,9	
	1 : 3	21,17	+ 5,8	
KNO_3	1 : 1	19,98	— 0,1	
	1 : 5	19,98	— 0,1	
	1 : 10	20,02	+ 0,1	
Na_2SO_4	1 : 1	19,89	— 0,5	Sok csökkenti a pontosságot
	1 : 5	19,77	— 1,1	
	1 : 10	19,52	— 2,4	
NH_4Cl	1 : 1	20,00	0,0	
	1 : 5	20,03	+ 0,15	
	1 : 10	20,03	+ 0,15	
Na_2HPO_4	1 : 1	19,93	— 0,35	Kevés csökkenti a pontosságot, sok zavar
	1 : 5	14,88	—25,6	
NaF	1 : 1	19,03	— 4,7	Zavar
NaCl	1 : 1	19,99	— 0,05	
	1 : 5	19,99	— 0,05	
	1 : 10	20,02	+ 0,10	
	1 : 20	10,99	— 0,05	
	1 : 50	20,00	0,00	
KCl	1 : 10	19,99	— 0,05	
NaBr	1 : 10	20,00	0,00	
	1 : 100	20,00	0,00	
KJ	20 : 1	19,96	— 0,2	HgJ_2-kiválás sok KJ hozzáadására
	10 : 1	19,98	— 0,1	
	5 : 1	20,00	0,0	
	2 : 1	20,01	+ 0,05	
	1 : 1	20,00	0,00	
$KClO_3$	1 : 1	20,04	+ 0,2	Sok zavar
	1 : 10	20,74	+ 3,7	
$KBrO_3$	10 : 1	20,59	+ 2,8	Zavar
	1 : 1	27,86	+38,4	
$AgNO_3$	1 : 1			Fehér csapadék
Pb $(CH_3COO)_2$	1 : 1			Fehér csapadék
$FeSO_4$	1 : 1	19,67	— 1,7	Sok zavar
	1 : 10	16,64	—16,8	
$Bi(NO_3)_3$	1 : 1			Fehér csapadék
$CdSO_4$	10 : 1	20,00	0,00	
	1 : 1	19,85	— 0,75	Sok csökkenti a pontosságot
	1 : 10	18,87	— 5,6	
$CuSO_4$	1 : 1	20,01	+ 0,05	
As_2O_3	1 : 1			Kalomel-kiválás
$MnSO_4$	1 : 1	19,50	— 2,5	Csökkenti a pontosságot
$BaCl_2$	1 : 1			Fehér csapadék
$CrCl_3$	1 : 1	20,15	+ 0,75	Sok csökkenti a pontosságot
	1 : 10	20,60	+ 3,0	

Ismételt jodáttitrálás aszkorbinsavval

A jodátmeghatározást ugyanabban a vizsgálandó oldatban 2—3-szor is megismételhetjük. Az eljárás azon alapszik, hogy az egyszer már jodiddá redukált jodátot brómos vízzel oxidáljuk[4]. Így mennyiségileg oxidálódik a jodid jodáttá. A jodát azután aszkorbinometriásan ismét mérhető, ha az oxidálószer feleslegét elvettük.

A meghatározás kivitele a következő: A jodátoldatot az ismertetett módon aszkorbinsavval titráljuk. A megtitrált oldatot hidegen fölös (kb. 30 ml) telített brómos vízzel oxidáljuk. Kb. $^1/_4$ órai állás után a bróm színének még meg kell maradnia. Ha az oldat elszíntelenedett volna, újból kevés brómos vizet kell hozzáadni. Ezután a hideg oldathoz 2 ml 40%-os formaldehidet adunk, majd addig adunk hozzá cseppenként nátriumhidroxidot, amíg a felesleges bróm színe éppen eltünik. 20 ml 0,1 n sósav, 15 ml telített higany(II)klorid hozzáadása után a keletkezett jodát ismét titrálható. Az ismételt titrálással kapott eredményeink a 9. táblázatból láthatók.

9. táblázat

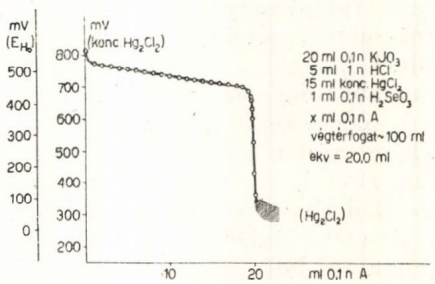
Bemért 0,1 n KJ ml	Fogyott 0,1 n A ml		
	Először	Másodszor	Harmadszor
20,00	19,97	19,95	20,08
	19,97	20,06	20,06
	19,99	19,82	20,10
	19,98	20,06	20,04

Aszkorbinsavas jodátmeghatározás potenciometrikus végpontjelzéssel

Az aszkorbinsav-jodát reakció egyenértékpontjában az oldat redoxpotenciálja ugrásszerűen változik, ezért a meghatározást potenciometrikus végpontjelzéssel is elvégezhetjük. A titrálást sima platina indikátorelektróddal és telített kalomel összehasonlító elektróddal végeztük. A meghatározást elvégezhetjük szelénessav jelenlétében is (4. ábra), de erre itt nincs szükség, mivel a titrálás csak higany(II)klorid jelenlétében is símán elvégezhető (lásd: 2. ábra).

Gyakorlati alkalmazási lehetőségek

Jodát, valamint jodáttá történő oxidálás után jodid és jód a fent ismertetett módon egyszerűen meghatározható aszkorbinsavval. Ezáltal a módszer kiválóan alkalmas összes jódtartalom közvetlen mérésére. »Jódtinktura« esetében pedig egyetlen bemérésből meghatározható a J_2 és az összes jódtartalom. A szabad jódtartalmat ugyanis a



4. ábra

[4] *M. Jean*: Bull. Soc. Chim. *5*. 1935. 605.

bemért mennyiségnek alkohollal való higítása után aszkorbinsavval megtitráljuk. Az oldatból az alkohol kiforralása után alikvot részt veszünk ki, majd 30 ml brómos vízzel 1/4 óráig állni hagyjuk. A brómfelesleget a már leírt módon eltávolítjuk. Ezután 20 ml 0,1 n sósavval savanyítjuk, majd higany(II)klorid és szelénessav hozzáadása után az oldatot 0,1 n aszkorbinsavval titráljuk. (Lásd: 10. táblázat).

10. táblázat

1. sz. minta		2. sz. minta	
mg J_2/m^3	mg KJ/ml	mg J_2/ml	mg KJ/ml
66,0	20,9	66,0	24,8
66,0	21,4	66,1	25,0
66,2	20,6	66,1	25,2
66,2	21,0	66,2	25,0

Egyes kísérletek elvégzésében *Gegus Ernő* volt segítségünkre, kinek e helyen is köszönetünket fejezzük ki.

Összefoglalás

Aszkorbinsav-mérőoldat jodát meghatározására is alkalmazható. Ha a meghatározást gyengén sósavas közegben higany(II)klorid és szelénessav jelenlétében végezzük, nem keletkezik jód és a redukció egyértelműen jodidképződésig megy végbe. A végpontot kalomelkiválás jelzi. A szelénessav a kalomelkiválás elősegítésére szükséges. A titrálás potenciometrikus végpontjelzéssel is elvégezhető, de ilyenkor nincs szükség szelénessavra. A módszer jodidmeghatározásra is alkalmazható oly módon, hogy a jodidot előzően brómos vízzel jodáttá oxidáljuk. Ezen az úton a meghatározás ugyanazon oldatból többször is megismételhető. Előzetes brómos oxidálás után összes jódtartalom határozható meg e módszerrel közvetlen úton.

Die ascorbinometrische Bestimmung von Jodat- und Jodid-Ionen. *L. Erdey, E. Bodor und I. B. Pap*

Dir Ascorbinsäuremasslösung ist auch zu Jodatbestimmungen geeignet. Wird die Bestimmung in schwach salzsaurer Lösung, in Gegenwart von Quecksilber(II)-Chlorid und seleniger Säure durchgeführt, so entsteht kein Jod und die Reduktion läuft eindeutig bis Jodidbildung. Kalomelausscheidung kennzeichnet den Endpunkt der Bestimmung. Selenige Säure ist nötig um die Kalomelausscheidung zu begünstigen. Die Titration ist auch potentiometrisch ausführbar. Man kann auch Jodide bestimmen, wenn sie vorher mit Bromwasser zu Jodaten oxydiert werden. Dadurch kann man die Bestimmung in derselben Lösung mehrmals wiederholen. Nach vorheriger Oxydation kann man den Gesamtjodgehalt auch bestimmen.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1951. V. 8.

Germánium koloriméteres mikromeghatározása

ERDEY LÁSZLÓ és BODOR ENDRE

Az aszkorbinsav és oxidációs termékei közötti egyensúly elektrokémiai szempontból inaktív, ezért redox-folyamatoknál való alkalmazásuk esetén jóval kevesebb tényező gyakorol hatást az átalakulásokra, mint az eddig elterjedten használt redox-rendszerek esetében. Különösen nagy jelentőségű az aszkorbinsavnak ez a tulajdonsága azoknál a mennyiségi meghatározásoknál, ahol katalitikus hatások is érvényesülnek.

Egy további előnye az aszkorbinsav alkalmazásának, hogy maga a reagens és oxidációs termékei is színtelenek, és ezért a koloriméteres meghatározásokat nem zavarja a redukálószer extinkciója.

Számos koloriméteres eljárást dolgoztak ki a molibdenát-molibdénkék reakció alapján. Ez az elv elsősorban molibdén, esetleg különböző redukálószerek mennyiségi meghatározására alkalmazható. A redukálóanyagoknak molibdenát-ionokra gyakorolt hatása felhasználható továbbá néhány ion katalitikus alapon való meghatározására is. Ezeknél a színeződéssel járó folyamatoknál első termékként olyan heteropolisavak keletkeznek a molibdenát- és vizsgálandó ionok között, melyek sokkal könnyebben redukálhatók molibdénkékké, mint a molibdenát-ion. Az ilyen reakcióknál tehát e vizsgálandó ionok jelenléte katalizálja a molibdénkékké való redukciót. A katalitikus koloriméteres eljárásoknál a meghatározandó ion koncentrációjától függően változik a molibdénkék extinkció-értéke. Természetszerűen ezek az átalakulások nagy mértékben függnek a reakció körülményeitől. A katalitikus koloriméteres vizsgálatokra vonatkozó alábbi vizsgálataink célja az, hogy ezeket a körülményeket tisztázzuk, és a könnyű reprodukálhatóság érdekében a minimumra szorítsuk le a molibdénkék reakcióra hatást gyakorló tényezők szerepét. Ezeket a szempontokat tartva szem előtt — és felhasználva az aszkorbinsavnak előzőkben kifejtett kedvező redukciós viszonyait — kézenfekvőnek látszott ennek az analitikában még közel sem kielégítő módon értékelt redukáló anyagnak a molibdénkék reakciókon alapuló folyamatoknál való alkalmazása.

Katalizátorok nélkül az aszkorbinsav csak $p_H = 5$ értéknél kisebb hidrogénionkoncentráció mellett reagál számottevő sebességgel molibdenát-

ionokkal. Katalizátoroknak lúgos oldatban is van szerepük a reakció lefolyására, savas oldatokban ellenben — eddigi vizsgálataink szerint — csak SiO_3^{2-}, GeO_3^{2-}, PO_4^{3-} nyomok és aránylag nagymennyiségű AsO_4^{3-} ionok katalizálják a reakciót.

A híradástechnikai szempontból egyre nagyobb jelentőségű germániumnak analitikai szempontból fontos a nyomelemzése és felkutatása, ezért elsősorban ennek az ionnak meghatározására alkalmaztuk az aszkorbinsav-molibdenát reakciót.

Germánium mikromeghatározási módszerek

Kismennyiségű germánium meghatározására spektrográfiai és koloriméteres módszereket alkalmaztak. A spektrográfiai módszerek nyersanyagok vizsgálatánál csak meggyőző kémiai vizsgálatok után és akkor is csak tájékoztató mennyiségi meghatározásokra alkalmazhatók germánium esetében. A koloriméteres meghatározási módszerek úgyszólván mind molibdenát felhasználásán alapuló módszerek változatai.[1] Ennek az eljárásnak lényege az, hogy a molibdenát-ionokat ecetsavas közegben vas(II)-ionokkal redukálják, s a reakciót a meghatározandó germánium-ionok katalizálják. A germániumtartalmú és germániumnélküli »vak« extinkcióértékek különbségéből kiszámítható a germánium mennyisége. Nagy hátránya az eljárásnak, hogy minden egyes vizsgálat mellé vakértéket és ismert mennyiségű germánium-oldattal meghatározott ellenőrzőértékeket kell felvenni. A redukálószerül használt vas(II)ammóniumszulfátoldat koncentrációja, valamint a vas(II)-sóoldat levegőn való oxidációja is nagy mértékben befolyásolja az extinkcióértékeket a nagy mértékben változó redoxpotenciál miatt.

Az aszkorbinsav-molibdenát reakció

Brintzinger vizsgálatai[2] szerint az aszkorbinsav a molibdenát-ionokat lúgos, semleges, vagy gyengén ecetsavas közegben molibdénkékké redukálja. Tapasztalatunk szerint ez a reakció erősebben savas közegben is végbemegy GeO_3^{2-}-ionok katalitikus hatására. Részletes vizsgálatokat folytattunk annak tisztázására, hogy ez a reakció mi módon értékesíthető germánium koloriméteres meghatározására. Elővizsgálataink szerint csak abban az esetben számíthatunk reprodukálható értékekre, ha a katalitikus reakciót a sorozatos meghatározásoknál teljesen azonos módon végezzük. Különösen lényeges a savkoncentráció pontos megtartása.

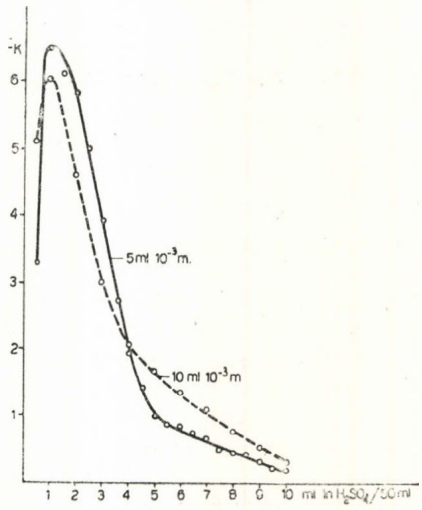
A germánium jelenlétében előállított molibdénkék extinkciója

A reakció során keletkező kékszínű oldat extinkciójának mérésére Pulfrich-fotométert használtunk. Legkedvezőbbnek az S 72-es színszűrő bizonyult. A vizsgálatokhoz gravimetrikus úton pontosan ellenőrzött germániumoxidtartalmú anyagot használtunk, melyből különböző mólkoncentrációjú oldatokat készítettünk. Az oldatok készítéséhez kétszer desztillált vizet és tárolásához parafinozott edényeket használtunk. A felhasznált reagensek *pro analysi* minőségűek voltak, melyeket szintén kétszer desztillált vízből készítettünk és parafinozott edényekben tároltunk.

Az extinkció-értéket a reagáltatás után 20 perc mulva olvastuk le, mivel azt tapasztaltuk, hogy a szín 15 perc alatt állandósul, és ezután már csak kis mértékben erősödik. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használtunk.

A koncentrációviszonyok pontos megtartását oly módon biztosítottuk, hogy a vizsgálatra szánt anyagot minden egyes meghatározás előtt 50 ml-es mérőlombikban töltöttük fel és ebből 10 ml-t használtunk fel a mérésre. Elsősorban a savkoncentráció kérdését kellett tisztáznunk: 5 ml, illetőleg párhuzamos vizsgálatokban 10 ml 10^{-3} mólkoncentrációjú germánium törzsoldatot 50 ml-re higítottunk, majd ebből 10 ml-hez ugyancsak 50 ml-es mérőlombikban különböző mennyiségű 1 n kénsavat, 3 ml 0,05 mólos ammónium-molibdenát-oldatot és 10 ml 0,1 n aszkorbinsav-oldatot adtunk. Húsz perc mulva az oldat térfogatát 50 ml-re egészítettük ki, majd mértük az extinkciót. Mérési eredményeinkből szerkesztettük meg az 1. ábrát.

A mérési adatok alapján 5 ml 1 n kénsav pro 50 ml, azaz 0,1 n kénsavkoncentráció bizonyult a legkedvezőbbnek, mivel ebben az esetben a legnagyobb a különbség a különböző koncentrációjú



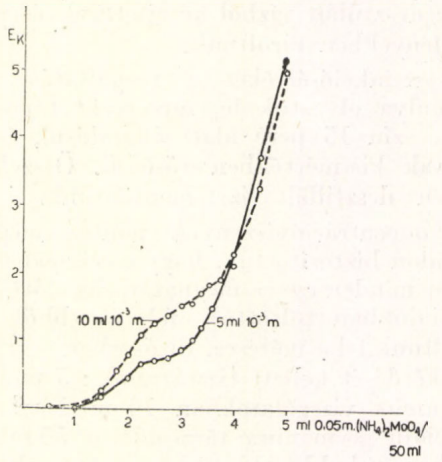
1. ábra

germánium-oldatok extinkciója között. Érdekes, hogy kisebb savkoncentráció esetében jóval nagyobb az extinkció értéke, ellenben mennyiségi meghatározásokra nem használható a folyamat, mivel éppen kisebb germániumkoncentráció esetében kaptunk nagyobb értékeket. Nagyobb savkoncentráció esetében viszont az extinkció értéke és a különböző germániumkoncentrációnál mért szín erőssége is lényegesen csökken.

[1] *I. P. Alimarin* és *B. N. Ivanov-Emin*: Mikrochemie. *21.* 1. 1936.
R. E. Kitson és *M. G. Mellon*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *16.* 1944. 128.
D. F. Boltz és *M. G. Mellon*: Anal. Chem. *19.* 1947. 875

[2] *Brintzinger*: Koll. Zeitschrift. *78.* 1937. 22.

Az optimális molibdenátkoncentrációt hasonló vizsgálatok segítségével állapítottuk meg: 5 ml, ill. párhuzamos vizsgálatokban 10 ml 10^{-3} mólos germánium-oldatot 50 ml-re higítottunk. Ezekből a törzsoldatokból 10 ml-t 1 n kénsavval savanyítottunk, 50 ml-es mérőlombikban. A párhuzamos mintákhoz különböző mennyiségű 0,05 mólos

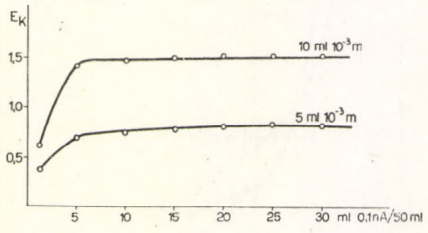


2. ábra

ammóniummolibdenát-oldatot és 10 ml 0,1 n aszkorbinsavat adtunk, majd 20 perc mulva feltöltöttük a mérőlombikot és mértük az extinkciót. Adataink alapján szerkesztettük a 2. ábrát.

A grafikonból látható, hogy célszerű 3 ml 0,05 mólos/50 ml, azaz 3.10^{-3} mól ammóniummolibdenát-koncentrációt alkalmazni. Ennél kisebb koncentráció esetében lényegesen kisebb az extinkció, nagyobb koncentráció esetében — jóllehet nagyobb az extinkció — a mérés bizonytalanná válik.

Az aszkorbinsavkoncentráció változtatásának a reakcióra gyakorolt hatását a következő kísérletsorozatban vizsgáltuk: 5 ml, illetőleg 10 ml 10^{-3} mólos germánium-oldatot 50 ml-re higítottunk, melyből 10 ml-t 5 ml 1 n kénsavval és 3 ml 0,05 mólos

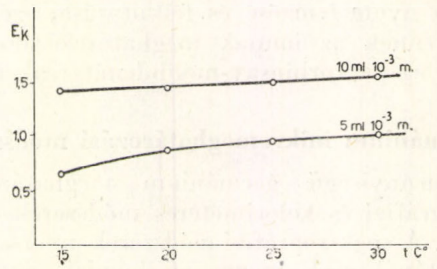


3. ábra

ammóniummolibdenát-oldattal elegyítettünk, majd az így előkészített oldatot különböző mennyiségű 0,1 n aszkorbinsav-oldattal redukáltuk. Húsz percnyi várakozás után 50 ml-re higítottunk és fotometráltunk. Eredményeinket a 3. ábra foglalja magába. 5 ml 0,1 n/50ml, vagyis 10^{-2} n aszkorbinsavkoncentrációnál nagyobb redukáló anyagmennyiség már nem okoz lényeges változást az extinkcióban. További kísérleteink során 2.10^{-2} n aszkorbinsavkoncentrációt alkalmaztunk.

Katalitikus reakcióknál lényeges a hőmérséklet szerepe. Vizsgálat alá vettük a már megállapított optimális koncentrációértékek mellett az extinkciónak hőmérséklettől való függését. Erre vonatkozó méréseinket a 4. ábrában foglaltuk össze.

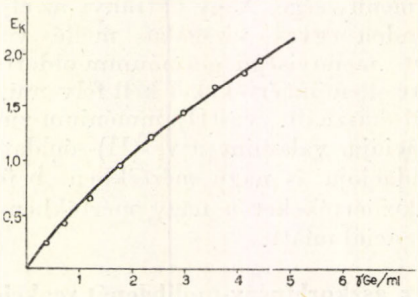
Közönséges laboratóriumi hőmérsékleten (15—30 C°) az extinkcióérték nem függ lényegesen



4. ábra

a hőmérséklettől. A mutatkozó kis eltérésből adódó hibák kiküszöbölésére további vizsgálatainknál általában 20 C°-ú reagenseket és desztillált vizet használtunk.

A koncentráció és a hőmérsékleti viszonyoknak tisztázása nagyon lényeges kérdés volt. Molibdénkék reakción alapuló kolorimétéres meghatározásokkal



5. ábra

kapcsolatos kedvezőtlen tapasztalatok főleg arra vezethetők vissza, hogy a kidolgozott eljárások ezeket a kérdéseket nem tisztázták elég részletesen. Húsz-húsz párhuzamos vizsgálattal tisztáztuk az általunk helyesnek talált körülmények között a reprodukálhatóság kérdését: 5 ml, ill. 10 ml 10^{-3} mólos germánium-oldatot használtunk fel a vizsgálathoz, s azt tapasztaltuk, hogy a különböző mérések maximális szórása 5%, ami egy katalitikus kolorimétéres meghatározásnál teljesen kielégítő.

A germánium hatására bekövetkező extinkciónak a germániumkoncentrációtól való függését 10^{-3} mólkoncentrációjú oldatból kiindulva határoztuk meg, az előzőkben ismertetett koncentrációviszonyok mellett. Mérési adatainkat az 1. táblázatban foglaltuk össze, mely alapján az 5. ábrát szerkesztettük meg.

Az 5. ábrából látható, hogy a germánium hatására keletkező molibdénkék nem követi szigorúan a Lambert—Beer-törvényt, ezért szükséges összehasonlító grafikon felvétele. Az általunk alkalmazott reagenskoncentrációk esetében 0,05—4,5 γ Ge/ml végkoncentráció esetében alkalmazható a módszer.

Az optimális kísérleti körülmények megválasztására vonatkozó vizsgálataink alapján germániumnyomokat a következő módon határozhatunk meg: A vizsgálandó, kb. 10^{-3}—10^{-4} mólkoncentrációjú oldatot 50 ml-re töltjük fel s ebből 10 ml-t 50 ml-es

1. táblázat

10^{-3} mólos oldatból	
γ Ge/ml	E_k
0,290	0,21
0,581	0,42
1,161	0,68
1,742	0,85
2,323	1,32
2,934	1,43
3,485	1,66
4,066	1,80
4,356	**1,92**

mérőlombikba mérünk. Ehhez az oldathoz 5 ml 1 n H_2SO_4-et, 3 ml 0,05 mólos ammóniummolibdenátoldatot és 10 ml 0,1 n aszkorbinsav-oldatot adunk. Húsz percnyi állás után az elegyet 50 ml-re töltjük, majd Pulfrich-fotométerben S 72-es szűrő mellett fotometráljuk. A kapott extinkciót ismert germániumtartalmú molibdénkék extinkció-értékeiből rajzolt grafikon segítségével számítjuk ki.

Gyakorlati alkalmazási lehetőségek

Folyamatban vannak vizsgálataink, melyek alapján a fentiekben kidolgozott módszert ásványokban igen kis mennyiségben előforduló germánium meghatározására tudjuk felhasználni. Vizsgálataink egyrészt a germániumtartalom dúsítására és elválasztására, valamint az idegen ionok esetleges zavaró hatásának kiküszöbölésére irányulnak. Egyéb molibdénkéken alapuló kolorimetriás eljárásoknál, így PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, AsO_4^{3-} meghatározásánál is alkalmazzuk.

E helyen is köszönetünket fejezzük ki *Buzás Lajosnénak* és *Faber Zsuzsannának*, akik a kísérletek elvégzésében voltak segítségünkre.

Összefoglalás

A molibdenát-aszkorbinsav reakció $p_H = 5$ értéknél nagyobb, kisebb p_H-nál csak nagyon kis sebességgel játszódik le. Germániummolibdenát heteropolisav ellenben még ennél erősebben savas közegben is redukálható aszkorbinsavval molibdénkékké. A keletkezett kékszínű oldat fényelnyelése nem változik szigorúan a Beer-féle törvény szerint, ezért a vizsgálatokat ismert germániumtartalmú oldatokkal felvett extinkciós görbe segítségével lehet kiértékelni. A szerzők vizsgálatot folytatnak egyéb, az aszkorbinsav-molibdenát-reakciót katalizáló ionok koloriméteres meghatározására.

Die kolorimetrische Mikrobestimmung von Germanium *L. Erdey und E. Bodor*

Die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Molybdänat läuft über $p_H = 5$ schnell, bei geringerem p_H aber nur sehr langsam ab. Die Germaniummolybdänat-heteropolysäure wird durch Askorbinsäure auch in einer noch stärker sauren Lösung reduziert. Die Extinktion der so entstandenen blauen Lösung folgt nicht ganz dem Lambert—Beerschen Gesetze, darum muss man zur Messung die Extinktionskurve einer bekannten Germaniumlösung benützen. Verfasser führen weitere Versuche aus um die Ascorbinsäure-Molybdänblaureaktion zur kolorimetrischen Bestimmung anderer Salzen anzuwenden.

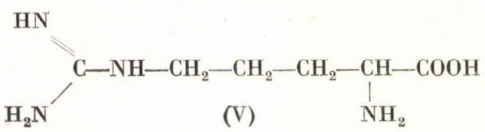
Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1951. V. 8.

Természetes guanidinvegyületek II.

I. JA. POSZTOVSZKIJ és N. P. BEDNYAGINA*

2. Arginin

A legelterjedtebb természetes guanidinvegyület az l(+)-arginin (V) (α-amino-δ-guanidino-valeriánsav)

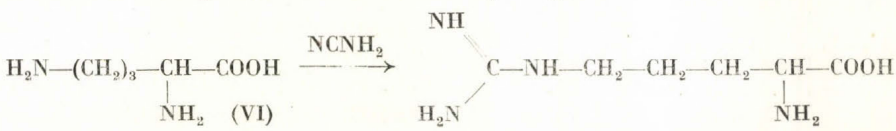


(V)

szerkezetét jobbraforgató ornitinből (VI) és cián-amidból kiinduló szintézisével igazolták.[11]

Az arginin tekintélyes helyet foglal el az aminosavak közt, csaknem minden fehérjében előfordul, egyes, főleg egyszerű felépítésű fehérjék pedig, mint a protaminok és a hisztonok, különösen gazdagok argininban. Egyes protaminok, pl. a halak spermatozoáiban előforduló klupein és szalmin, 90%-ig tartalmaznak arginint.

Magas arginintartalom jellemzi az emberi placenta proteinjeit is. Ha nem is tudunk még általánosítani a csíraszövetek argining azdagságáról rendelkezésünkre álló ismeretek alapján, mégis szembetűnik ezeknek az arginintartalmú proteineknek sajátságos előfordulása.



(VI)

* Успехи Химии, Т. XX- вып. 2, 1951. 141.

Az argininban gazdag fehérjék felépítésének, vizsgálatának igen sok munkát szenteltek. Kiderítették,[12] hogy az egyik legegyszerűbb szerkezetű, kismolekulájú fehérje, a heringek spermáiból előállított klupein (molekulasúlya 4470) 22 molekula argininból (A), 2 molekula alaninból (Al), 2 molekula szerinből (Sz), 3 molekula prolinból (P), 1 molekula oxiprolinból (Op), és 3 molekula valinból (V) épül fel. Az aminosavmaradékok sorrendjét a következő vázlat tünteti fel[13] (csak a monoaminosavak sorrendje önkényes):

HN< P—AA—AA—V—Sz—AA—AA—Op—V—AA—AA—

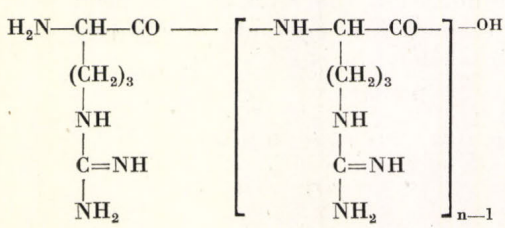
—P—Al—AA—AA—P—Sz—AA—AA—V—Al—AA—COOH

Az utóbbi években felmerült az a kérdés, hogy a fehérjékben található argininrészek guanidincsoportjai szabad állapotban vannak-e jelen. A kérdést argininban gazdag fehérjék, klupein, szalmin, edesztin stb. nitrálásával próbálták eldönteni.[14]

Nitrálás után a proteint hidrolizálták és a hidrolizátumból kinyerték az arginint. Bebizonyosodott, hogy a guanidincsoportok jelentős része nem lépett reakcióba a nitráláskor, tehát a proteinben nem volt szabad állapotban jelen. Az azonban még nincs bebizonyítva, hogy a guanidincsoport résztvesz-e a peptidkötésben. Érdekes megemlíteni ezzel kapcsolatban, hogy a klupeinnak és a szalminnak, melyek egyenlően gazdagok argininban, különböző szerkezeti felépítésűeknek kell lenni.

Erre vall a két protein guanidincsoportjainak különböző mérvű hidrolizálhatósága. A hidrolízis előrehaladását a kivált karbamid mennyiségével ellenőrizték. A szalmin guanidincsoportjai sokkal könnyebben hidrolizálhatók, mint a klupeinéi.

Az argininban gazdag fehérjék tanulmányozására szintetikus kutatásokat is használtak. Így az *α*-aminosavak N-karboxilánhidridjeinek polimerizációja[16] alapján újabban sikerült poliarginint előállítani:[17]



poliarginin

A nyert polipeptid körülbelül 26 arginin-molekulát tartalmazott és molekulasúlya megközelítette a klupeinét. Kémiai és enzimatikus sajátságairól még nem jelent meg közlemény, és valószínű, hogy a nyert modell tulajdonságaiban eltér a természetes protaminoktól.

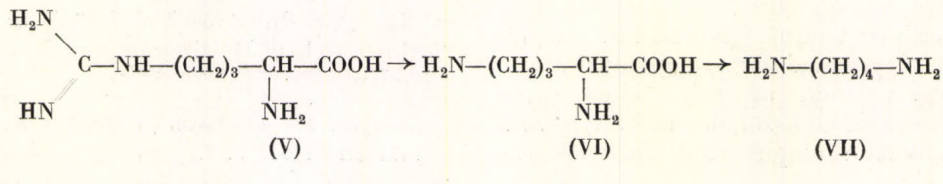
Arginin szabad állapotban néhány növényi csírában, pl. fenyőcsírában fordul elő. Állati szervezetben ritkán található szabad állapotban, de fellelhető a gerinctelenek izomszöveteiben, ahol talán a hiányzó kreatint helyettesíti.

A fehérjéknek rothasztó baktériumok enzimjei hatására végbemenő rothadásakor az arginin hidrolízist és dekarboxileződést szenved és putreszcinné alakul (VII).

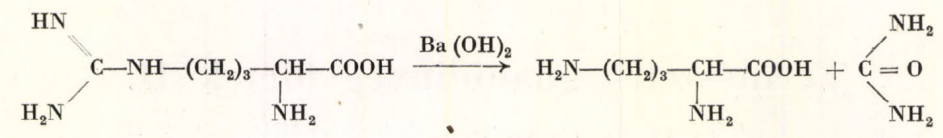
Baritvízzel melegítve az arginin ornitinra és karbamidra hidrolizál.

A természetben is végbemegy hasonló hidrolízis argináz enzim hatására, amely emlősök, kétéltűek és halak májában található. A vesék által kiválasztott karbamid is az arginin hidrolízise útján képződik a szervezetben. Érdekes, hogy a madarak és csúszómászók szervezete, mely nem választ ki karbamidot, nem tartalmaz argináz enzimet.

Az emlősök szervezetében az anyagcsere folyamán lejátszódik az argininnek hidrolízise és szintézise is, így az arginin egy átalakulási körfolyamatban vesz részt (ornitin-körfolyamat a májban)[20]. (Lásd: 243. oldalon V*)



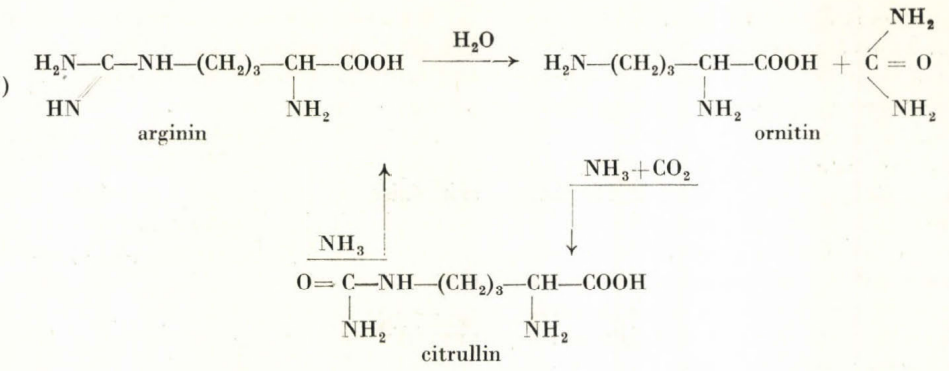
(V) (VI) (VII)



Az arginin szintézise ornitinből a szervezetben ammónia és szénsav (talán karbaminsav) hatására megy végbe, az így képződött citrullin később argininná alakul, egy még kevéssé tanulmányozott enzim hatására. Ilyen enzimet szarvasmarha májából állítottak elő. Ez az enzim in vitro is elősegítette az argininnak citrullinból való anaerób képződését.[21] Így az arginin résztvesz az ammónia ártalmatlanításának folyamatában a szervezetben.

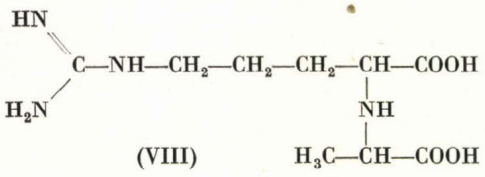
Érdekes megemlíteni az arginin résztvételét a baktériumok anyagcseréjében. Néhány baktérium képes az arginint a táptalajból hasznosítani, mások nem tudják felhasználni.[22] Sőt, az arginin és az argininban gazdag proteinek néhány baktérium, pl. a proteusok növekedésére még gátlólag is hatnak. Feltűnő a különbség a Gram-pozitív és Gram-negatív mikrobák anyagcseréje között, ami kapcsolatos az argininnel szemben tanusított viselkedésükkel. Megállapították, hogy a Gram-pozitív

(V*)



kokkuszok arginindehidroláz enzimet tartalmaznak és képesek arginint asszimilálni: az arginint ornitinné alakítják, ammónia keletkezése közben. A Gram-negatív baktériumok nem rendelkeznek ezzel a képességgel, nem tudnak arginint fölvenni[24]. A baktériumok szabad arginintartalma szintén különböző.

Néhány tengeri állat, pl. az *Octopus octopodie* nevű polip kivonatából egy argininszármazékot állítottak elő, melyet oktopin-nak neveztek el (VIII).



(VIII)

Szerkezetét bizonyítja szintézise argininból és piroszőlősavból[25] redukáló közegben, a megfelelő Schiff-bázis átmeneti képződésén keresztül. (VIII*)

Feltételezhető, hogy az oktopin biológiai képződése ugyanezen az úton történik. Ez a szintézis példa a kémiai átamidálódás olyan esetére, ahol megfogható a Schiff-bázis stádiuma.

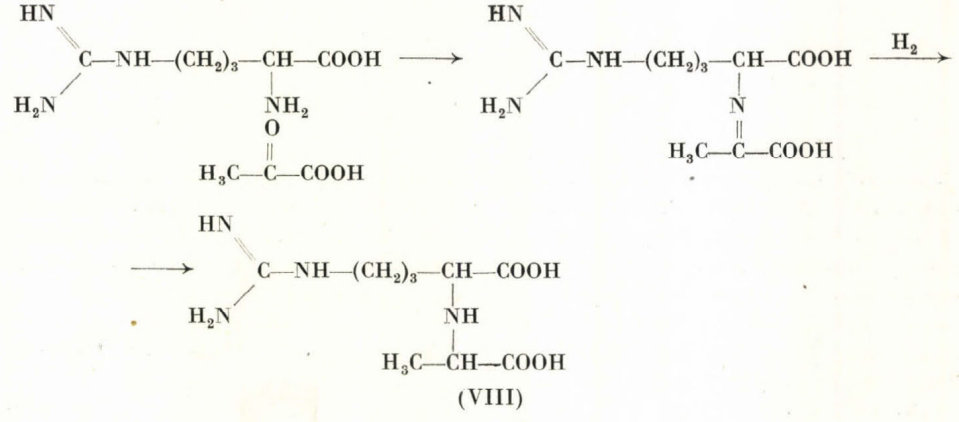
3. Kreatin és kreatinin

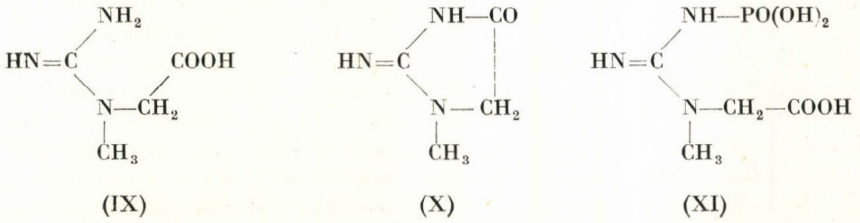
Másik, aránylag egyszerű guanidinvegyület, amely nagy szerepet játszik az állati szervezet anyagcseréjében, a kreatin (IX) és anhidridje a kreatinin (X).

A kreatint szabad állapotban és foszforsavhoz kötve, mint foszfagént (XI) az izmok ~ 0,5%-ban tartalmazzák. A kreatinin a vizelettel ürül ki; a naponta kiválasztott mennyiség állandó, embernél ~ 1,6 g-ot tesz ki: ez csak kevéssé ingadozhat. Normális anyagcsere esetén kreatin nincs a vizeletben, megjelenése úgynevezett kreatinuria, melyet különböző okok idézhetnek elő, pl. anyagcserezavarok, éhezés.

Bár a kreatin és a kreatinin már több mint 100 éve ismeretes, kapcsolatukat és szerepüket a szervezetben csak az utolsó évtizedben tanulmányozták részletesebben. Megállapították, hogy az állati szervezetben levő összes kreatin 98%-a az izomszövetekben koncentrálódik, és egyenes arányban van az izommunkával *(Palladin* 1922).[26] A foszforilezés és defoszforilezés folyamatainál, melyek igen fontos szerepet játszanak az izomösszehúzódásnál, nagy-

(VIII*)





(IX) (X) (XI)

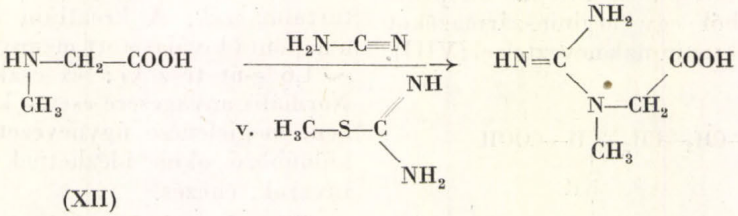
jelentőségű az adenozintrifoszfát (röv. ATP) mint foszforsavátvivő. Fontos a foszfagén exoterm bomlása is az izomtevékenység energetikája szempontjából. A foszfagén szerkezetét szintézisével bizonyították be.[27]

Érdekes megjegyezni, hogy az alacsonyabbrendű állatok, így az ázalékállatok szervezetéből a kreatin hiányzik. A kreatin, később ismertetendő módon, az aminosavanyagcsere folyamán keletkezik argininból. Ebből következik, hogy a gerinctelleneknél ez az anyagcsere megszakad egy közbeeső stádiumban, az argininképződésnél. Gerinctelen állatokban a kreatin és foszfagén funkcióit arginin és argininfoszforsav végzik el.[18] Ami a baktériumoknak kreatinnal szemben tanusított viselkedését illeti, a baktériumok többsége csak nehezen tudja a kreatint a táptalajból hasznosítani, sok baktérium pedig egyáltalán nem is képes felhasználni.[29] Ez annál érdekesebb, mert a szabad guanidint és arginint teljesen fel tudják venni a mikroorganizmusok.

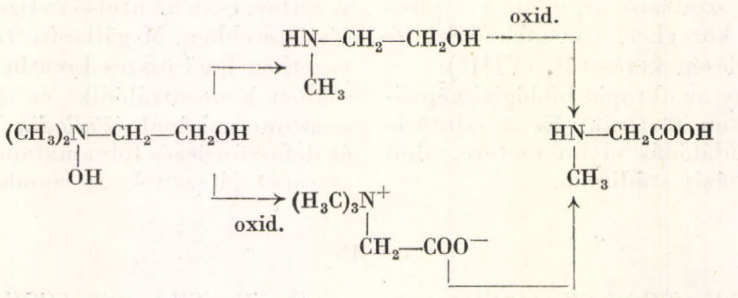
A kreatin szintetikusan előállítható metilglikokoll (szarkozin) (XII) guanidinezésével, cián-amid, metilizotiokarbamid vagy más guanidinképző anyag segítségével.

A régebbi irodalomban (1913—1914) elhangzottak olyan föltevések,[31] hogy talán a guanidin bioszintézise is ugyanezen az úton történik, t. i. szarkozinból (XII) indul ki. A szarkozin előállítható kolinból (XIII), betainná (XIV) oxidálva, majd demetilezve.

A további elképzelés, hogy a szarkozin kreatinné guanidineződik; a guanidinező szer a föltevés szerint izokarbamid, ami kevéssé valószínű. Úgy látszott, hogy a kreatinszintézisnek ezt az elméletét igazolja az a tény, hogy kolint és betaint békába fecskendezve, megnőtt az izmok kreatintartalma, és emelkedett a kreatinin-kiválasztás. Viszont az újabb (1940), nitrogénizotopot tartalmazó szarkozinnal végzett állatkísérletek[30] azt mutatták, hogy a szarkozin nem a kreatinképződés közbenső terméke, és a kreatin keletkezése a szervezetben egész



(XII)

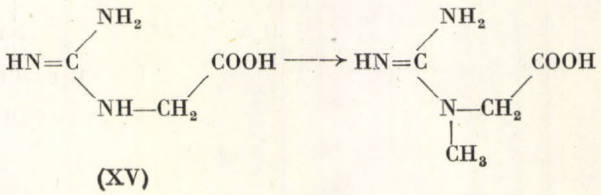


(XIII) (XIV) (XII)

A kreatinin az állati anyagcsere végterméke, a veséken át távozik, akár a karbamid. Kísérleteket végeztek állatokon N^{15}-izotoppal megjelölt kreatinnal, és sikerült kimutatni, hogy a szervezetbe a kreatin alakul kreatininná, nem pedig fordítva. A kreatinin a szervezetben foszfagén defoszforileződése, nem pedig kreatin vízvesztése útján képződik, bár szintetikusan könnyen előállítható kreatinból savakkal melegítve.

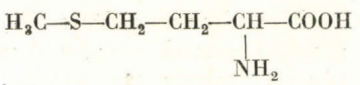
Igen érdekes a kreatin bioszintézisének áttekintése. A kérdés története jellemző példa arra, hogyan változtak a bioszintézisre vonatkozó nézetek. Jelentős munkát végzett a kreatin-anyagcsere felderítésében *A. V. Palladin:* elsőnek határozta meg és bizonyította be, hogy milyen úton képződik a szervezetben a kreatin argininból, és megállapította a kreatin biológiai szerepét. Fontosak voltak a szervezetben végbemenő szintézis igazolása szempontjából az izotopokkal végzett kutatások is.

más úton történik. A kreatin képződése guanidinoecetsavból (glikociamin) (XV) indul ki, mely a szervezetben szabad állapotban található. A guanidinoecetsav (XV) kreatinné metileződik:

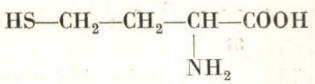


(XV)

Ezzel kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy a kolin hatásosan működik közre a kreatinképződésnél, amint ezt már korábban is föltételezték, de nem mint a szarkozinképződés kiindulási terméke, hanem mint metil-donor. A metilezés, mint ismeretes, fontos szerepet játszik az anyagcserében. Metilezőszer[33] lehet a metionin (XVI), a fehérjékben előforduló aminosav.



(XVI)



(XVII)

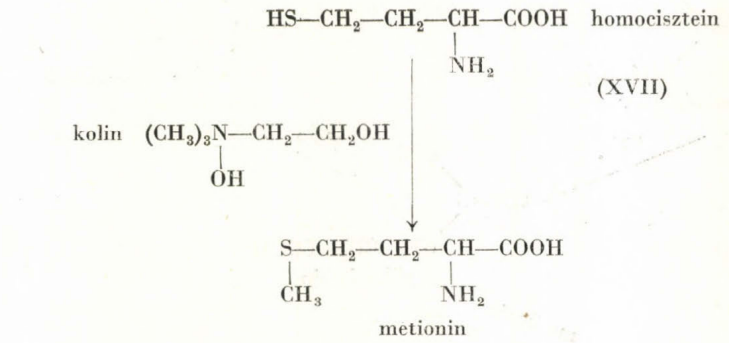
A glikociamin metilezését a pajzsmirigy hormonja a tiroxin katalizálja. Nyulaknál a pajzsmirigy hiánya miatt nem indul meg a föletetett glikociaminnak kreatinné való átalakulása, de azonnal megkezdődik, ha pajzsmirigykivonatot vagy tiroxint juttatnak a nyúl szervezetébe.[24]

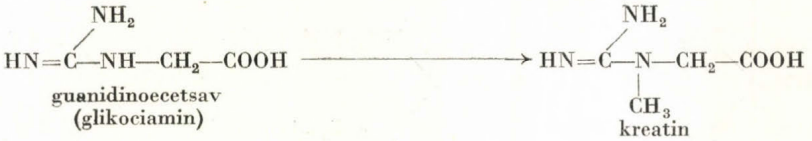
Az újabban (1948) radioaktív szénizotopokkal különböző állatokon végzett vizsgálatok szerint[35] beigazolódott, hogy metionin képződhet a szervezetben homocisztеinből (XVII), mely metilcsoportját a kolinból nyeri. Ilyenformán a következő összefüggés tárul fel a kreatin-képződésben szerepet játszó metilcsoport vándorlását illetően :[79]

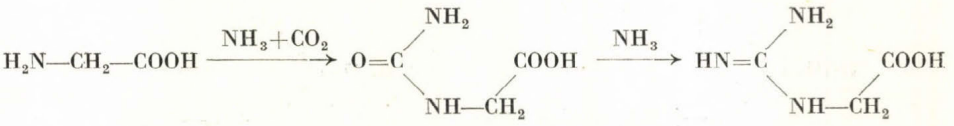
Ebben a folyamatban a metilcsoport kétszer vándorol : a kolinból a homocisztеinbe és a metioninból a glikociaminba.

A guanidinoecetsav kétféle kiindulási anyagból keletkezhet a szervezetben[36] : glikokollból és ecetsavból. A glikokoll (XVIII) ammónia és szénsav (vagy karbaminsav) hatására guanidineződik glikociaminná ureidoecetsavon (XIX) keresztül. Ez a szintézis az argininnek ornitinből való bioszintéziséhez hasonlóan megy végbe (l. fent).

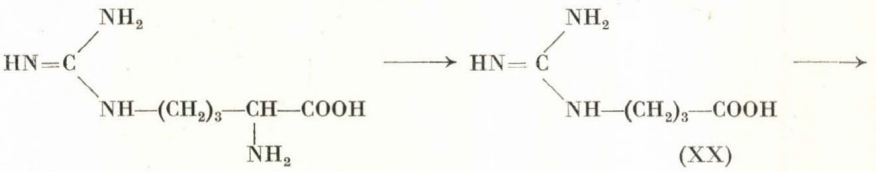
Az arginin az oxidációs folyamatokban glikociamint ad guanidinovajsavon (XX) keresztül, amely β-oxidációval alakul glikociaminná.



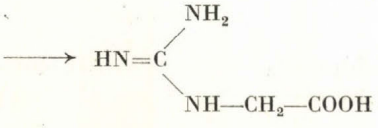




(XVIII) (XIX)



(XX)



Ezt az utat elsőnek *A. V. Palladin* fedezte fel, és bizonyította kísérletileg.[37]

Így a kreatin képződése és átalakulása a szervezetben az alábbi vázlattal foglalható össze. (XX*)

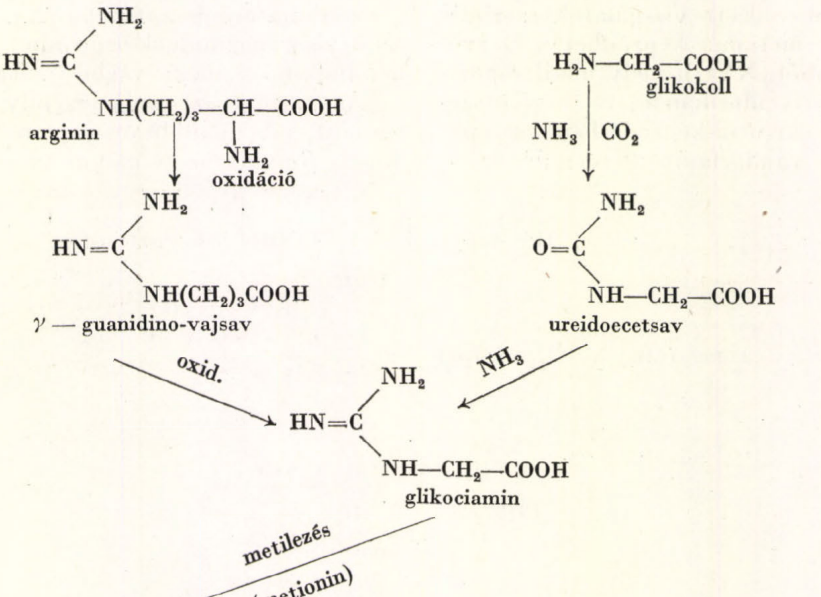
A kreatin képződésének mindkét útja, glikokollból is, argininból is igazolást nyert a legújabb kutatásokkal, melyek folyamán »megjelölt« nitrogént tartalmazó glikokollt és arginint etettek állatokkal. Bebizonyították[30], hogy aminocsoportjában nitrogénizotopot tartalmazó arginint a szervezetbe juttatva, az izmokban olyan kreatin jelenik meg, mely szintén aminocsoportjában tartalmaz nitrogénizotopot. (XX**)

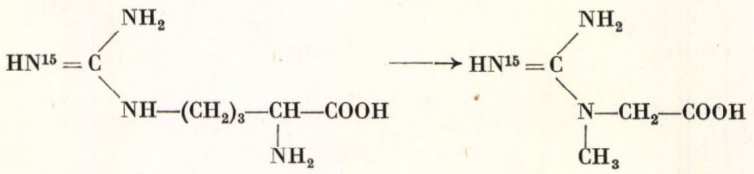
Ha pedig »megjelölt« glikokollt adagoltak, akkor a várakozásnak megfelelően, a kreatin szarkozinrésze tartalmazott izotopot.

4. Agmatin és arkain

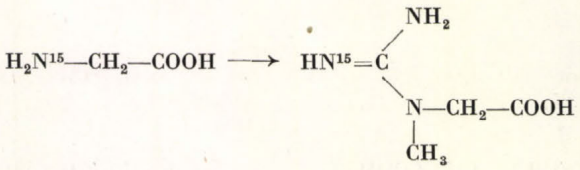
A természetben eléggé elterjedt két guanidinszármazék az agmatin (XXI) és az arkain (XXII) Az agmatint (amino-butil-guanidin) héringek tesztikulumából[39] és annak hidrolizátumából nyerték ki.[83] Előfordul néhány mocsári és tengeri állat kivonatában is. Szintétikusan putreszcinklórhidrátból és ciánamidból állították elő.[41]

(XX*)

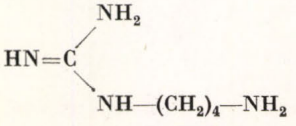




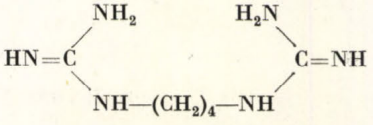
(XX**)

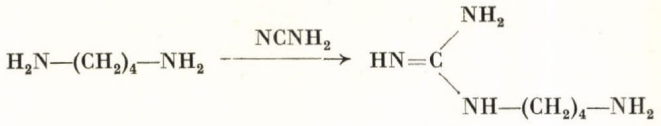


(XXI)



(XXII)





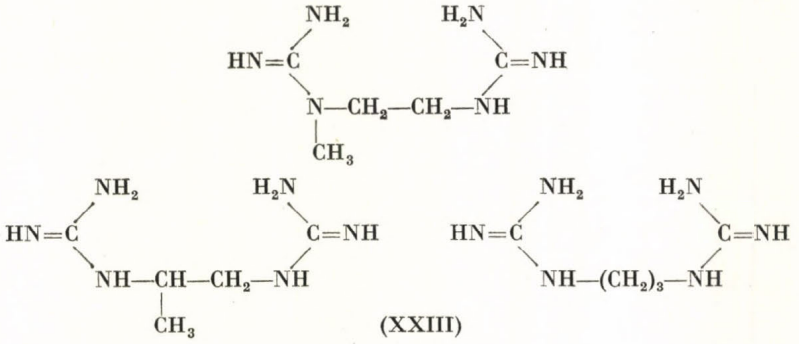
Az agmatin oxidálva[42] guanidint, guanidinovajsavat és borostyánkősavat ad. Rothadáskor, az argininhoz hasonlóan, putreszcin keletkezik. Az agmatin keletkezése a természetben arginin enzimatikus dekarboxilezésének eredménye. Állati szervezetben és baktériumokban az aminosavak speciális dekarboxiláz enzimek hatására dekarboxileződnek (ld. *Sz. R. Mardaseva* összefoglaló cikkét[43]). Az arginin arginindekarboxiláz segítségével dekarboxileződik, agmatin keletkezése közben. Az állati szervezet csak jelentéktelen mennyiségű arginindekarboxilázt tartalmaz, ez szabályozza és irányítja az agmatin képződését, melyre a szervezetnek nincs nagy mennyiségben szüksége. Van azonban néhány baktérium, melyek képesek az argininasszimiláció folyamán a táptalaj összes argininjét gyorsan és majdnem teljesen dekarboxilezni; ezek a baktériumok sok arginindekarboxilázt tartalmaznak. *Mardaseva*[43] vizsgálatai szerint egész sor baktérium sikerrel alkalmazható arginin mennyiségi kimutatására és tiszta agmatin előállítására.

Diguanidinvegyület lévén, az arkain erős bázis. Baritvízzel hidrolizálva, előbb agmatint, majd putreszcint ad. A szervezetben való képződése, átalakulása és szerepe az anyagcserében még nem tisztázott.

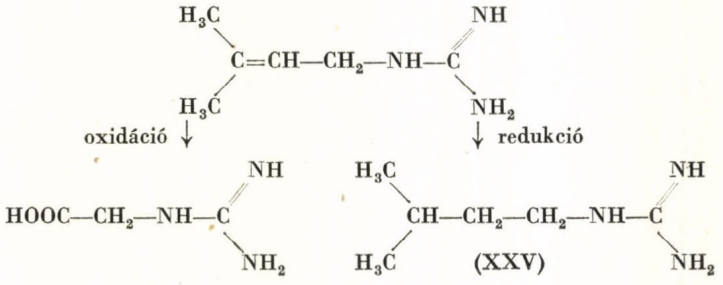
Húskivonatból és emlősök vizeletéből izolálták a $C_5H_{14}N_6$ képletű vegyületet, melynek sajátságai az arkainéhoz hasonlóak, de eggyel kevesebb metilcsoportot tartalmaz. Ezt a vegyületet vitiatin-nak (XXIII) nevezték el; szerkezete az alábbi három képlet egyikével írható le. Szintézise és vizsgálatai[48] nem adtak pontos választ a vitiatin felépítésére vonatkozólag; biológiai szerepe nem ismeretes.

5. Alkaloidák: galegin, szferofizin, szmirnovin

Ismeretes a növényvilágban néhány guanidintartalmú, egészen jellegzetes felépítésű alkaloida. Ennek a sornak első alkaloidáját, a galegint (XXIV) 1924-ben állította elő *Späth*[49] a *Galega officinalis*, nevű kecskerágófű magjaiból és leveleiből, melyek



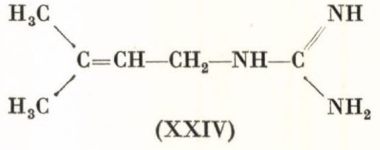
(XXIII)



(XXV)

Arkaint először 1931-ben állítottak elő puhatestűek családjába tartozó *Arca Noae*ból, és azonosították a tetrametilénguanidinnel, amit még 1922-ben szintetikusan állítottak elő putreszcinből és ciánamidból.[45] Így az arkain példa az olyan természetes guanidinvegyületekre, melyeket előbb szintetikusan állítottak elő, és csak később fedezték fel a természetben.*

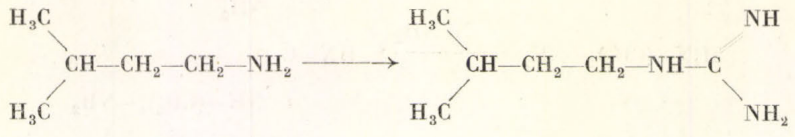
0,5%-ban tartalmazzák. A galegin 4-guanidino-2 metilbuten-2 (XXIV).



(XXIV)

Oxidálva glikociamint, redukálva dihidrogalegint (XXV) ad.

* Megjegyzendő egy hasonló eset, mikor egy másik természetes anyagot, a dikumarolt, melyet már 1909-ben szintetizáltak, csak 1940-ben fedeztek fel a természetben.



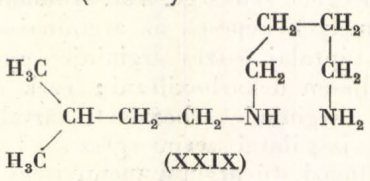
(XXVI) (XXV)

A dihidrogalegin szerkezetét izoamilaminból (XXVI) való szintézise igazolja, cianamiddal, vagy S-metil-izotiokarbamiddal guanidinezve.[51]

A galegin nagy mennyiségben mérgező. Kis adagja vérnyomásnövekedést okoz. Ezenkívül csökkenti a vér cukortartalmát; ezért kísérleteztek is a diabetesz gyógyítására való felhasználásával. A nép előtt már régóta ismeretes, hogy a kecskerágófű alkalmas a cukorbaj gyógyítására; ez bizonyítja a nép megfigyelőképességét a gyógyhatású növények felismerésével kapcsolatban.

1944-ben *G. P. Menysikov* és munkatársai egy másik guanidinsorbeli alkaloidát fedeztek fel, amelyet egy vadon tenyésző középázsiai növényből, a *Spherofisa salsula*ból nyertek ki és szferofizin-nek neveztek el. A szferofizin szerkezetének kérdését lebontási termékeire és részleges szintézisére vonatkozó nagyszerű vizsgálatokkal döntötték el. Érdekes röviden felidézni a szferofizin szerkezete felderítésének útját.

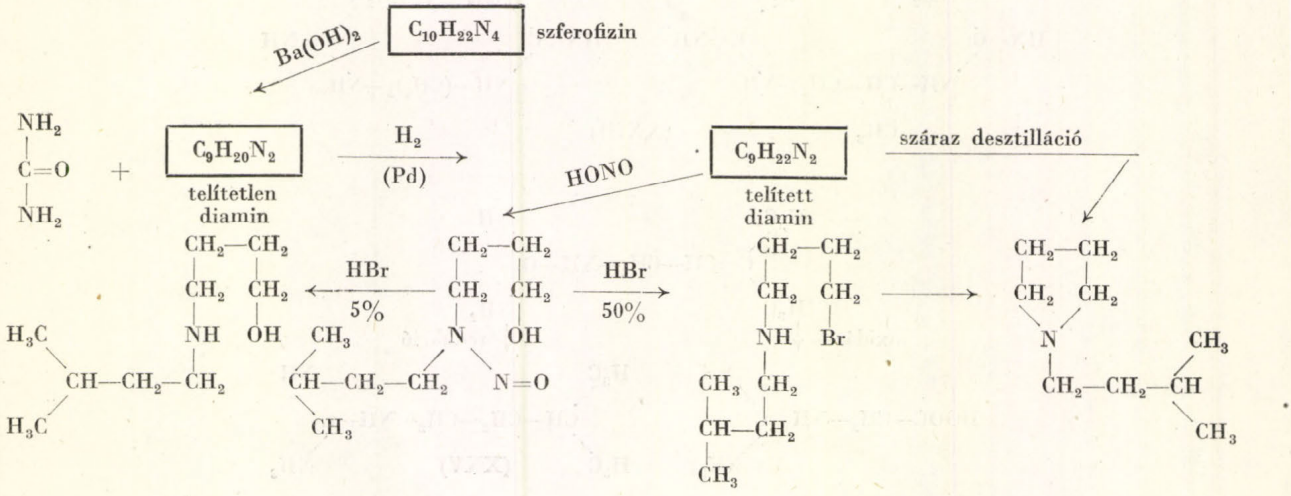
A szferofizin összetétele $C_{10}H_{22}N_4$, erős bázis. Erős bázikussága és a négy nitrogénatom egyidejű jelenléte a molekulában arra a feltevésre vezette a kutatókat, hogy guanidinszármazékkal van dolguk. Valóban, baritvízzel hidrolizálva karbamid leszakadása közben egy telítetlen kétértékű bázist, $C_9H_{20}N_2$ nyertek, amely *Adams* szerint hidrálva $C_9H_{22}N_2$ képletű diamint adott. Ez a diamin pirolízissel, vagy enyhébb úton, melyben az átrendeződés lehetősége kizárt, éspedig nitrózoszármazékon keresztül (XXVII), N-izoamilpirrolidinné (XXVIII) ciklizálódott. A nitrózoszármazék szerkezetét tömény és híg hidrogénbromiddal lejátszódó reakciói igazolták. Ebből következett, hogy a telített diamin $C_9H_{22}N_2$ tulajdonképpen N-izoamilputreszcin (XXIX).



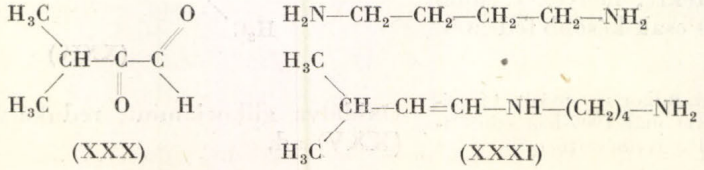
(XXIX)

A szferofizin ettől a diamintól csak egy guanidincsoportban és egy kettős kötésben különbözik.

A kettős kötés helyzetét a telítetlen diaminnak permanganát vizes oldatával végzett oxidációjával állapították meg. Így egyidejűleg hidrolízis is játszódott le és kétféle terméket nyertek: izobutirilformaldehidet (XXX) és putreszcint.



(XXVII) (XXVIII)



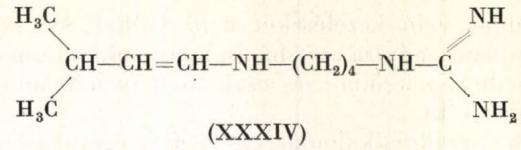
(XXX) (XXXI)

Mindebből kitűnik, hogy a kiindulási vegyületben csak az aldehid és a ketoncsoport szénatomjai között lehetett a kettős kötés, tehát a telítetlen diamin : izopropilvinilputreszcin (XXXI).

A guanidincsoport helyzetét a szferofizinben kielégítően bizonyította a dihidroszferofizin (XXXII) és izomérje, az izodihidroszferofizin (XXXIII) szintézise a $C_9H_{22}N_2$ összetételű telített diaminból, melyet az alábbi szkéma szemléltet. (XXXI*)

A kapott két bázis egyike azonosnak bizonyult a dihidroszferofizinnel (XXXII), amely szferofizin hidrálásával keletkezik.

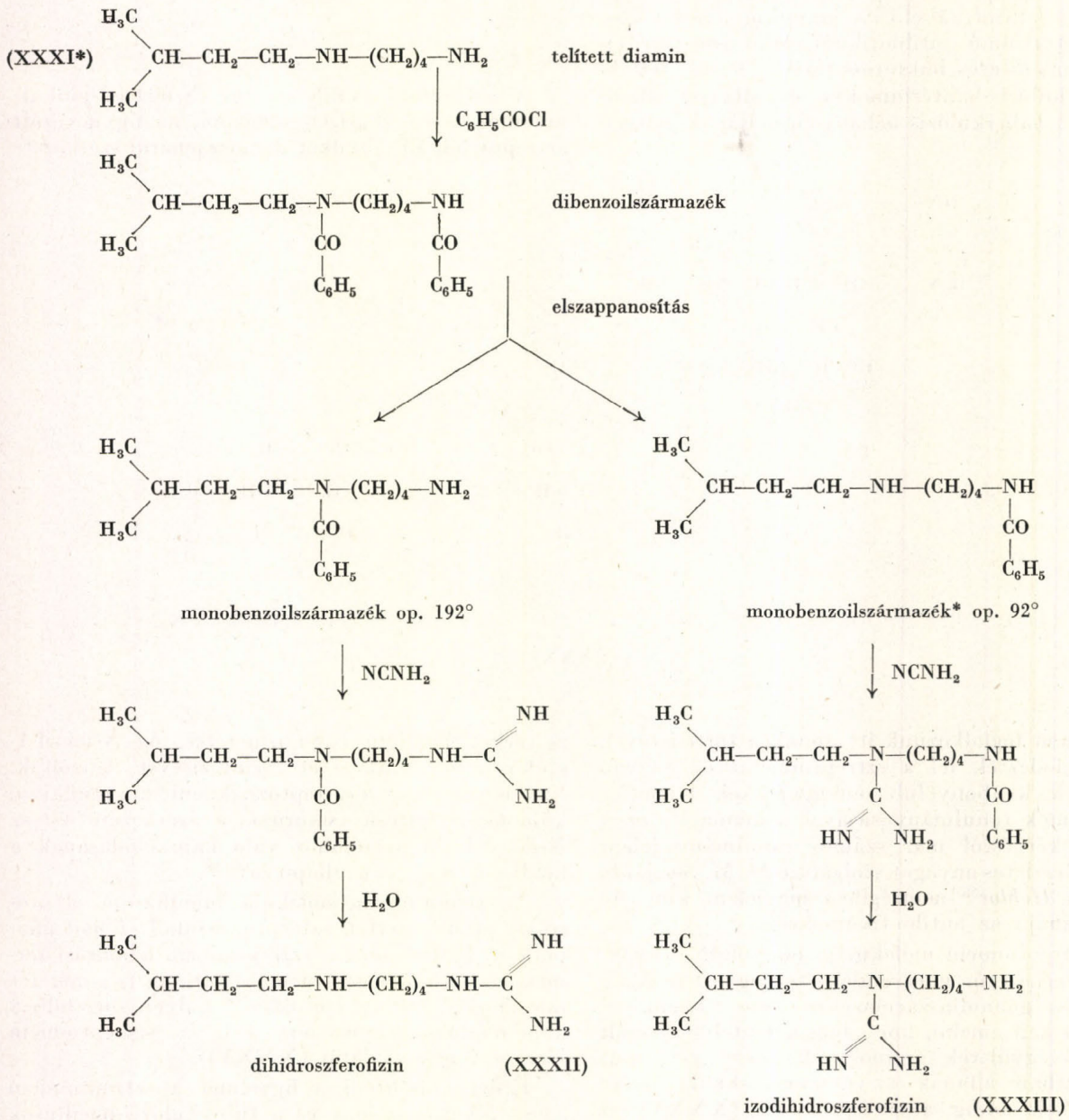
Mindezek a reakciók kielégítően bizonyítják a szferofizin, mint izopropilvinilagmatin (XXXIV) szerkezetét.



(XXXIV)

A szferofizin, a galegintól eltérően, csökkenti a vérnyomást és ezenkívül, hasonlóan az anyarozs első hatásához, a méh összehúzódását idézi elő. Ezért a szferofizin, mint fontos vérnyomáscsökkentőszer és ginekológiai gyakorlatban, mint az anyarozsnak megfelelő szer, klinikai alkalmazást is nyert.

G. P. Menysikov[52] véleménye szerint a guanidinsorbeli alkaloidák a növényekben elterjedtek, de még kevéssé ismeretesek, mivel erősen bázikus sajátságaik miatt a rendes alkaloid-kinyerési eljárással, a növényi nyersanyag ammóniumhid-



* A benzoilmaradék helyzetét az bizonyítja, hogy a 92 C° op.-ú származék nitrózovegyületet ad.

roxiddal való kezelésekor nem válnak ki. Így a szferofizin annyira erős bázis, hogy ammónium nem szabadítja fel sóiból, és csak tömény nátronlúggal csapható ki.

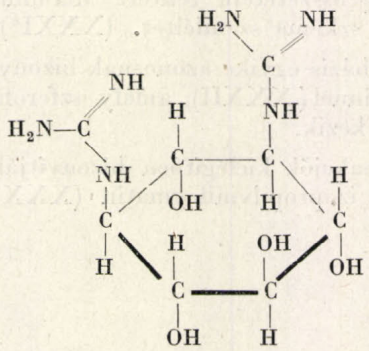
A guanidinalkaloidák elterjedettségéről alkotott felfogás valóban beigazolódott. 1948-ban leírtak még egy guanidinalkaloidát, a szmirnovint, melyet *A. A. Rjabinyin*[53] állított elő a *Smirnovia Turkestana* növény földfeletti részeiből.

Megállapították, hogy a szmirnovin a szferofizin, vagy az izoszferofizin monoacetil származéka. Az acetilcsoport helyzete még felderítetlen.

6. Sztreptomicin

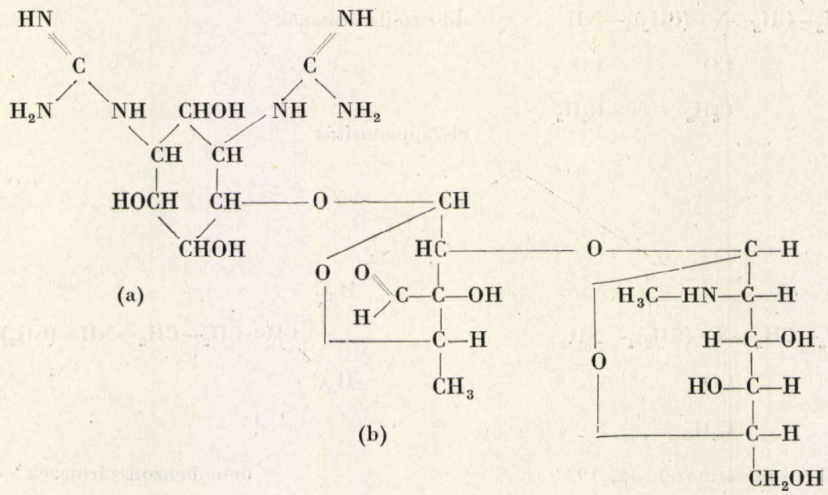
A legutóbbi évekig felfedezett természetes guanidinvegyületek közül legnagyobb érdeklődésre a sztreptomicin nevű antibiotikum tarthat számot, melyet a *Streptomyces griseus* sugárgomba tápoldatából, állítottak elő. A sztreptomicin az első guanidintartalmú antibiotikum. Mint ismeretes, a sztreptomicin erős bakteriosztatikus hatást fejt ki a tuberkulózis-baktériumokra és sikerrel alkalmazzák a tuberkulózis néhány formájának gyógyítására.

kapcsolódik egy nitrogéntartalmú diszacharidhoz, a sztreptobiózaminhoz *(b—c)*. A sztreptidin egyike az 1,3-diguanidino-2,4,5,6,-tetraoxiciklohexán nyolc lehetséges mozoformájának, éspedig a teljesen transz-konfigurációjú (XXXVI). Nemrégiben véglegesen bebizonyították a sztreptidin szerkezetét szintézisével.[56]



(XXXVI)

A sztreptobiózamin *(b—c)* N-metil-l-glükózaminból és egy $C_6H_8O_5$ aldózból, az úgynevezett sztreptózból áll. Mindkét monoszacharid szerkezete



(XXXV)

Mi nem foglalkozunk itt annak a történetével, hogyan fedezték fel a sztreptomicint és hogyan derítették ki bonyolult módszerekkel, lebontási termékeinek tanulmányozásával a kémiáját, mert erről a kérdésről már számos tanulmány jelent meg.[54] Részletes anyagot szolgáltat *M. M. Semjakin* és *A. Sz. Hohlov*[55] nemrégiben megjelent kimerítő monográfiája az antibiotikumokról.

A sztreptomicin molekulája bonyolult és sajátságos szerkezetű, nem emlékeztet egyetlen eddig ismeretes guanidinszármazékra sem. Ezenkívül külön ki kell emelni, hogy míg a fentebb vizsgált guanidinvegyületek aminosavak, vagy genetikus kapcsolatban állanak az aminosavakkal, illetve fehérjékkel, addig a sztreptomicin (XXXV) az aminocukrok közé sorolandó vegyület.

A sztreptomicin-molekula áll egy guanidinbázisból, a sztreptidinből *(a)* mely glükozidkötéssel és térbeli konfigurációja ismeretes. Az N-metil-l-glükózamin szerkezetét szintézisével igazolták. Ezidőszerint már a sztreptóznak, ennek a rendkívül különös felépítésű cukornak a szerkezete és az N-metil-l-glükózaminhoz való kapcsolódásának a módja is meg van állapítva[58, 59].

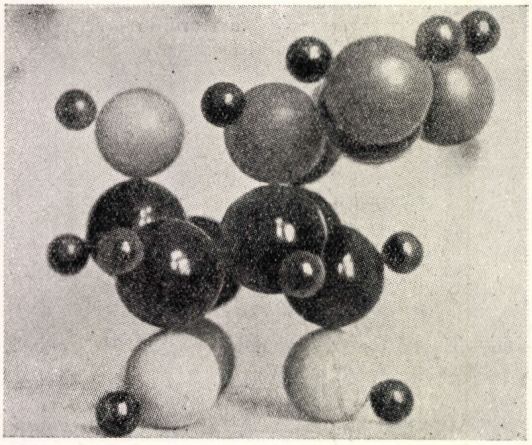
A sztreptomicin-molekula mindhárom alkotórészét elkülönítették sztreptomicinből szabad állapotban, illetve mint a sztreptomicin lebontási termékeinek különböző származékait. Az is ismeretes már, hogy ezek az építőkövek milyen sorrendben kapcsolódnak egymáshoz (ld. a sztreptomicin szerkezetének vázlatát (XXXV)).

Érdekes felhívni a figyelmet a sztreptomicin egyes alkotórészeinek és a tuberkulózis-bacillusok normális anyagcseretermékeinek néhány közös vonására. Elsősorban említendő, hogy a sztreptidin szerkezetileg közel áll a mezoinozithoz, mely sok

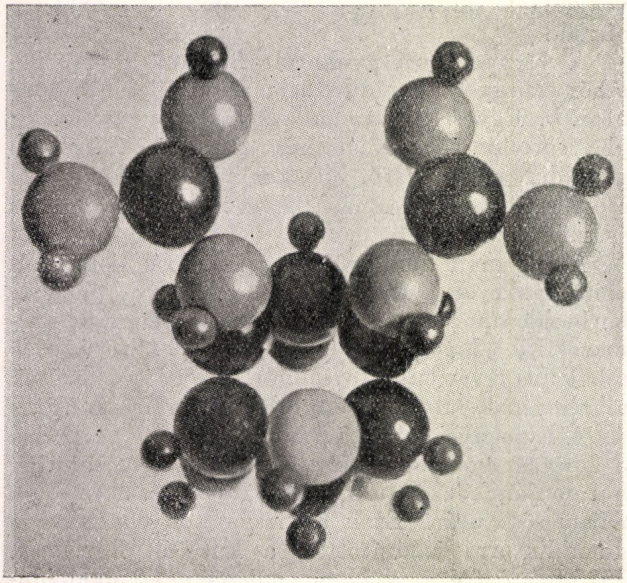
szervezet számára növekedési faktor és a tuberkulózis-bacillusok foszfatidjaiban és viaszában is előfordul. Az N-metil-l-glükózamin optikai antipodja az N-metil-d-glükózaminnak, amely a tuberkulózis-bacillusok tenyészetéből nyerhető ki, ahol 0,5%-nyi mennyiségben fordul elő.[60] Csak a sztreptóz nem ismeretes még eddig a természetben.

A sztreptomicin antibiotikus hatásában fontos szerepe van a guanidinrészeknek, úgy ahogyan azok a sztreptidinvázhoz kapcsolódnak. Aminocsoportokkal helyettesítve ugyanis megszűnik a baktériumellenes aktivitás. Így a nemrégen baritvizes hidrolízissel enyhe körülmények között a sztreptomicinből nyert származék,[61] amely guanidinrészeket nem tartalmazott, a sztreptomicintől és a dihidrosztreptomicintől eltérően, nem mutatott baktériumellenes aktivitást sem.

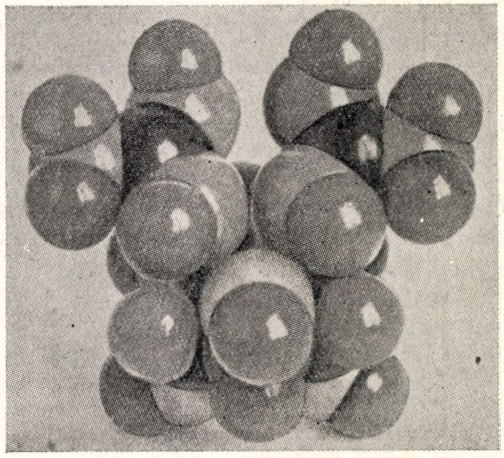
A guanidinrészek adják a sztreptomicin-molekula egész sztreptidinrészének a jellegzetes térbeli szerkezetet, amely bizonyára a sztreptomicin és biológiai szubsztrátuma egymáshoz való viszonyánál, például bizonyos nukleoproteidek síkszerkezetű pirimidingyűrűjének kölcsönhatásánál bír jelentőséggel. A sztreptidin-molekula térbeli felépítését szemléltetően mutatja be a molekula modelljének néhány fényképe.*



1. ábra
A sztreptidin modellje (oldalnézet)



2. ábra
A sztreptidin modellje (felülnézet)

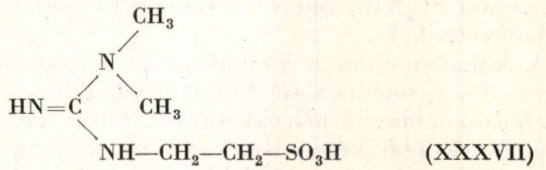


3. ábra

A sztreptidin-molekulában a ciklohexán váz a stabil »székformában« helyezkedik el. A guanidin és egyéb csoportok helyzete ennek térbeli elhelyezkedésével adva van[56] (XXXVI). Mint látható, a guanidincsoportok nagy térfogatot töltenek ki és ezzel megszabják a molekula alakjának jellemző vonásait.

7. Ritka és kevéssé ismert guanidinvegyületek

A ritkább és még hiányosan ismert természetes guanidinvegyületekhez sorolható néhány sajátos, a többi vegyületektől eltérő felépítésű származék. Ide sorolható például az aszterubin (XXXVII) kéntartalmú guanidinszármazék, melyet az *Asterias rubens* tengericsillagból nyertek ki.[62]

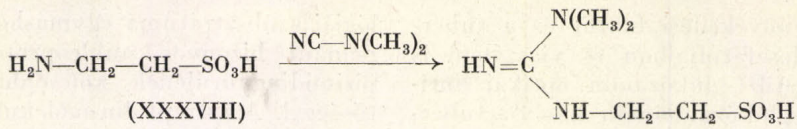


(XXXVII)

Amint a képletből látható, az aszterubin taurin és N-dimetilguanidin származéka. Permanganáttal oxidálva guanidint, baritvízzel hidrolizálva guanidint és karbaminil-taurint ad. Szerkezetét bizonyítja szintézise taurinból (XXXVIII) és dimetilciánamidból[63]

* A különböző atommodellek gömbjeinek átmérői megfelelnek az atomok közti távolságnak. Az 1. és 2. ábrán a fehér gömbök oxigént, a szürkék nitrogént, a feketék szenet, a kicsik hidrogént ábrázolnak; az —N=C< -csoportot a levágott gömbök jelzik. A 3. ábra ugyanezt a molekulát ábrázolja, de minden atom *hatásgömbjét* tünteti fel (1 cm az 1. és 2. ábrán 1,0 Å; a 3. ábrán 1,9 Å).

Az atommodellek a Sz. M. Kirov Urali politechnikai intézet ellenőrző és mérőműszer-műhelyében készültek.



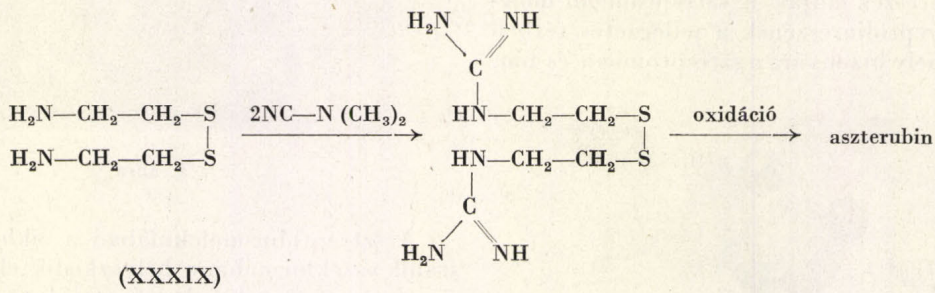
(XXXVIII)

vagy cisztaminból (XXXIX) dimetilciánamiddal oxidáció hatására[64].

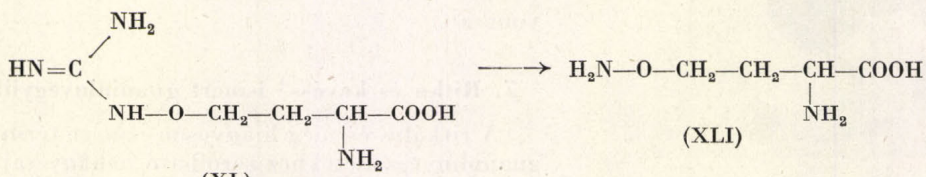
A természetben az aszterubin taurin guanidinezése és a keletkező taurociamin metilezése útján képződhet. Az aszterubin biológiai szerepe és fiziológiai hatása még kevéssé ismeretes, de kétségtelenül érdekességgel bír, különösen a taurin szerepére és átalakulásaira vonatkozó kutatások fényében. Önként kínálkozik a gondolat, nincsenek-e a természetben más guanidinezett aminosavak is, pl. szerin-, cisztein- stb. származékok.

kológiai szempontból indifferensnek bizonyult néhány ritka guanidinvegyület is, például az oktopin[67], kanavanin,[68] a szulfocsoportot tartalmazó aszterubin[69] pedig nem befolyásolja a vérnyomást, csak a vér cukortartalmát növeli.

Az egyszerű guanidinek: guanidin, metilguanidin és dimetilguanidin, amint már fentebb is említettük, igen toxikusak, hatásuk a kurarinéhoz hasonló: görcsöt, vagy — kisebb adagokban — nyilván a perifériás motorikus idegvégződésekre való hatásuk folytán, izombénulást okoznak.[70]



(XXXIX)



(XL) (XLI)

Egy másik sajátos felépítésű guanidinvegyület a kanavanin[65] (XL), amelyet a *Canavalia ensiformis* babból vontak ki.

A kanavaninban a guanidincsoport oxigénen keresztül kapcsolódik a szénhez. Itt a guanidinmaradék hidroxilaminszármazékként lép fel. Ennek a vegyületnek a szerkezete ismét azt bizonyítja, hogy milyen változatos összetételekben fordulhat elő a guanidinrész a természetes anyagokban. Argináz segítségével hidrolizálva a kanavanin karbamidra és egy kanalin-nak nevezett aminra (XLI) esik szét. Ez az aminhidroxilamin és homoszerin étere. A kanavanin és a kanalin szerkezetét szintézissel bizonyították.[66]

II.

A guanidinszármazékoknak az állati és emberi szervezetre kifejtett hatását vizsgálva, különösen kétféle típusú hatás említendő meg: a vérnyomásra és a vér cukortartalmára gyakorolt hatás. A karboxilcsoportot tartalmazó guanidinvegyületek: arginin, kreatin, kreatinin, nem rendelkeznek határozott farmakológiai hatással. Látható, hogy ezek a vegyületek a fehérjék rendes építőkövei. Farma-

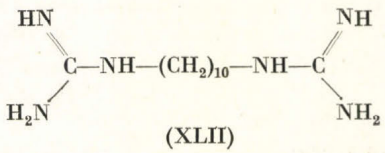
A perifériás idegrendszerre az olyan bonyolultabb vegyületek, mint pl. a sztreptomicin is, hatással bírnak.

A vérnyomásra gyakorolt hatásuk szempontjából az egyes guanidinszármazékok élesen különböznek. Egyesek vérnyomásnövekedést okoznak; ide sorolhatók: guanidin, metil-, és dimetilguanidin, galegin stb. Más guanidinek ellenkezőleg csökkentik a vérnyomást; ezek: agmatin, arkain és szferofizin.

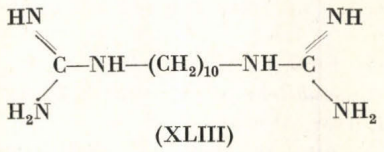
Ami a guanidinvegyületeknek a vér cukortartalmára gyakorolt hatását illeti, majdnem valamennyi karboxilcsoportot nem tartalmazó guanidinszármazék kis adagokban hypoglycaemiás hatású, azaz csökkenti a vér cukortartalmát, s ezért sok közülük alkalmasnak látszik a cukorbaj gyógyítására.

A hypoglycaemiás hatású vegyületek kutatása a huszas években indult meg, a hasnyálmirigy hormonjának, az inzulinnak előállítása és hatásának felismerése után. Ezek a vizsgálatok egyszerre a guanidinsorra irányították a kutatók figyelmét. 1925-ben felfedezték, hogy a galegin nevű alkaloidának (XXIV) hypoglycaemiás hatása van[72]; azután az agmatin (XXI.) és az arkain (XXII.) hypo-

glycaemiás hatását állapították meg.[73] Ezután számos közlemény jelent meg, melyek a különböző szintétikus polimetiléndiguanidinek vizsgálatával és előállításával foglalkoztak.[74] Ebből a vegyületsorból a legsikerültebb a szintalin (XLII) és a szintalin B (XLIII).

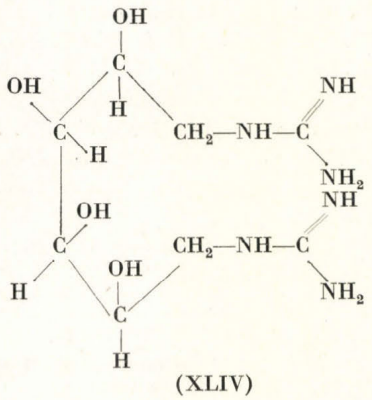


(XLII)



(XLIII)

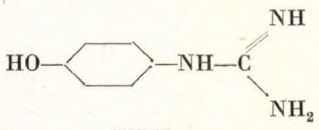
Bebizonyosodott, hogy a metilénlánc meghosszabbításával nő a hypoglycaemiás hatás, de erősödik a toxicitás is. A hatáserősség és a toxicitás közötti optimumot a szintalinban érték el. Az anyag toxicitásának csökkentése céljából megkísérelték a polimetilén láncot hidroxiltartalmú, cukorszerű lánccal helyettesíteni.[67] Így egy olyan vegyületet szintetizáltak (XLIV), melynek szerkezete némi hasonlóságot mutat a sztreptidin (XXXVI) szerkezetével.



(XLIV)

A kapott vegyület hatása azonban csak $^1/_3$-a a szintalin hatásának.

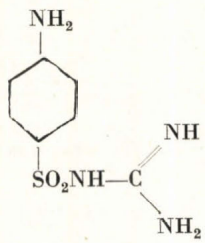
Ha már futólag megtárgyaljuk a gyógyhatású szintétikus guanidinszármazékokra vonatkozó kutatásokat, meg kell említeni, hogy még a mult század végén alkalmaztak először guanidinszármazékokat gyógyszerként, helyi érzéstelenítésre. Ide sorolható az akoin (XLV)[76] érzéstelenítő és homológjai.



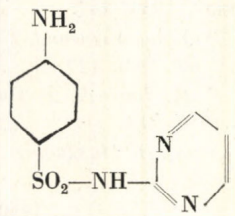
(XLV)

Ez a vegyületcsoport nem nyert széleskörű alkalmazást elég erős toxicitása és sóinak csekély oldhatósága miatt. 1934-ben *K. Sz. Topcsiev*[77] egy sor heterociklusos guanidinszármazékot állított elő, pl. dipiridilmetilguanidint stb. és mint érzéstelenítőkkel kísérletezett velük, de nem nyertek alkalmazást (mellesleg ezek a difenilguanidinnel együtt, a kaucsuk vulkanizálásának sebességét növelik[77]).

Más irányokban is folyik a gyógyhatású guanidinvegyületek kutatása. Így az elmult évtizedben a legaktívabb szulfamidkészítmények között egy guanidinsorbeli baktériumellenes anyag is felhasználást nyert: a szulfoguanidin (XLVI) (szulgin) és szulfodiazinok (XLVII) (a guanidin a gyűrű része).



(XLVI)



(XLVII)

Kétségtelen, hogy kimeríthetetlen az új értékes guanidinvegyületek szintézisének lehetősége és új guanidintartalmú fiziológiás hatású gyógyszerek és baktériumellenes anyagok várnak felfedezésre.

Nem kétséges, hogy az alkaloidák, aminosavak és cukrok között még számos új, természetes guanidinvegyületre fognak bukkanni. Azok a természetes guanidinvegyületek pedig, melyeknek tulajdonságait és jelentőségét már ismerjük, most farmakológiai és néha baktériumellenes hatásuk egészen új oldaláról mutatkoznak be.

IRODALOM:

[11] *Schulze, E. Winterstein*, Ber., *32*, 1899, 3191.

[12] *K. Felix*, Z. physiol. Chem., *249*, 1937, 111.

[13] *А. И. Опарин*, Возникновение жизни на земле, 1941, 2-е изд. АН СССР, 215.

[14] *J. Roche, M. Mourque*, C. A., 1948, 7347a; C. r., *226*, 1948, 1848.

[15] *J. Roche, M. Mourque*, C. A., 1947, 5909 g; C. r. *222*, 1946, 204.

[16] *R. Woodward, C. Schramm*, J. Am. Chem. Soc., *69*, 1947, 1551.

[17] *E. Katchalski, P. Spitnik*, Nature, *164*, 1949, 1092.

[18] *Th. Kutscher, D. Akkermann*, C. A., *25*, 1931, 5920; Z. physiol. Chem., *199*, 1931, 266—273.

[19] *Krebs*, Z. physiol. Chem., *210*, 1932, 83.

[20] *А. В. Палладин*, Учебник биологической химии, 1946, изд. 12, Медгиз, 232.

[21] *S. Ratner*, C. A., 1948, 3010h; J. Biol. Chem., *170*, 1947, 761.

[22] *B. Voliani, E. Snell*, C. A., *42*, 1948, 7827d; J. Biol. Chem., *174*, 1948, 893.

[23] *H. Euler, M. Jaarma*, C. A., 1948, 5544 i.

[24] *А. С. Коникова*, Усп. совр. биох., Сб. трудов, Медгиз, 1947, *1*, 99; *G. Hills*, Biochem. J., *34*, 1942, 1057

[25] *F. Knoop, C. Martius*, C., 1940, I, 1694; Z. physiol. Chem., *258*, 1939, 238.

[26] См. [20] 481.

[27] *K. Ziele, H. Meyer*, C., 1939, I. 4926; Z. physiol. Chem., *256*, 1938, 131—140.

[28] *J. Greenwald*, C. A., 1946, 2540; J. Biol. Chem., *162*, 1946, 239—250.

[29] *Ph. Lasseur, F. Escal*, C. A., 1946, 109.

[30] *K. Bloch, R. Schoenheimer*, C. A., 1940, 141[2], 4437[1]; J. Biol. Chem., *131*, 1939, 111.

[31] *O. Rieser*, C., 1913, II, 1500; C., 1914, I, 2190; Z. physiol. Chem., *86*, 1913, 415.

[32] *C. Weber*, J. Biol. Chem., *96*, 1935, 29.

[33] *H. Borsook, J. Dubnoff*, C. A., 1940, 2048; J. Biol. Chem., *132*, 1940, 559.

[34] *И. А. Смо, родинцев*, Общая биохимия, Снабтехиздат, 1934, 247.

[35] *V. du Vigneaud*, C. A., 1948., 8904h; Proc. Am. Phil. Soc., *92*, 1948 127.

[36] *H. Borsook, J. Dubnoff*, C., 1940, II, 2774; Science, *91*, 1940, 581.

[37] *А, В. Палладин*, С. r., *78*, 1915, 111; см. также[20] 242.

[38] *A. Kossel*, C., 1910, II, 232; Z. physiol. Chem. *66*, 1910, 257—261.

[39] *H. Steudel, K. Suzuki*, C., 1923, III, 259; Z. physiol. Chem., *127*, 1932, 1—13.

[40] *F. Holtz*, C., 1924, II, 686; *D. Ackermann, M. Mohr*, C., 1938, II, 1963; Z. physiol. Chem., *250*, 1937, 249.

[41] *A. Kossel*, Z. physiol. Chem., *68*, 1910, 170.

[42] *R. Engeland, F. Kutscher*, Ber., *43*, 1910, 2882.

[43] *С. Р. Мардашев*, Усп. совр. биол., *28*, 1949, 3 (6), 365.

[44] *F. Kutscher, D. Ackermann, O. Flössner*, C., 1931, II, 1713; Z. physiol. Chem., *199*, 1931, 273.

[45] *F. Kutscher, D. Ackermann*, F. Hoppe-Seyler, C., 1931, II, 1713; Z. physiol. Chem., *199*, 1931, 277; *A. Kiesel*, C., 1922, I, 827; Z. physiol. Chem., *118*, 1922, 284—300.

[46] *P. Link* и др., J. Biol. Chem., *136*. 1940, 47.

[47] *R. Anschütz*, Ann., *367*, 1909. 204. *R. Engeland*, C., 1909, I, 565; Z. physiol. Chem., *57*, 1908, 49—64.

[48] *M. Schenk, H. Kirchhof*, C., 1926, II, 2419; Z. physiol. Chem., *158*, 1926, 90—110.

[49] *E. Späth, S. Prokopp*, Ber., *57*, 1924, 474.

[50] *G. Barger, F. White*, C., 1924, I, 1543; Biochem. J. *17*, 1923, 827.

[51] *M. Schenk, H. Kirchhof*, C., 1926, II, 2419; Z. physiol. Chem., *158*, 1926, 90.

[52] *М. М. Рудинштейн, Г. П. Меньшиков*, ЖОХ, *14*, 1944, 161, 172.

[53] *А. А. Рядинин*, ЖОХ, *17*, 1947, 2265; ДАН, 1948, *61*, № 2, 317.

[54] *И. Я. Постовский, Н. П. Беднягина*, Усп. хим., *16*, 1947, 3; *Ю. О. Гадель*, Усп. хим., *17*, 1948, 565.

[55] *М. М. Шемякин, А. С. Хохлов*, Химия антибиотических веществ, Госхимиэдат, 1949.

[56] *M. Wolfrom, S. Olin, W. Polglase*, J. Am. Chem. Soc., *72*, 1950, 1724.

[57] *F. Kuehl, E. Flinn, F. Holly* и др., J. Am. Chem. Soc. *69*, 1947, 3032.

[58] *F. Kuehl* и др., J. Am. Chem. Soc., *70*, 1948, 2614, 2325, 2328; *N. Brink* и др., J. Am. Chem. Soc., *70*, 1948, 2085, 2321.

[59] *E. Roberts, R. Anderson*, C., 1931, I, 3248; J. Biol. Chem., *90*, 1931, 33; *M. Machobreuf, L. Levy, L. Fouze*, C. A., *31*, 1937, 6686; C. r., *204*, 1937, 1843.

[60] *H. Haworth*, J. Chem. Soc., 1947, 582.

[61] *M. Wolfrom, W. Polglase*, J. Am. Chem. Soc., *70*, 1948, 2835.

[62] *D. Ackermann*, C., 1935, I, 3942; Z. physiol. Chem, *232*, 1935, 206—212.

[63] *D. Ackermann*, C., 1935, II, 2073; Z. physiol. Chem. *234*, 1935, 208—211.

[64] *D. Ackermann, E. Müller*, C., 1935, II, 3528; Z. physiol. Chem., *235*, 1935, 233.

[65] *M. Kitagawa, T. Tomijama*, C., 1930, I, 1316; J. Biochem., *11*, 1929, 265; *M. Kitagawa, H. Jamada*, C., 1933, I, 2559.

[66] *M. Kitagawa, J. Tsukamoto*, C., 1937, II, 3763.

[67] *M. Mohr*, Z. physiol. Chem., *255*, 1938, 190.

[68] *W. Appel*, Z. physiol. Chem., *260*, 1939, 148.

[69] *D. Ackermann, H. Heinsen*, Z. physiol. Chem., *235*, 1935, 115.

[70] *L. Goodman, A. Gilman*, The Pharmacological Basis of Therapeutics, 1940, 386.

[71] См.[55] 341.

[72] *Müller*, Z. Biol., *83*, 1925, 239.

[73] *E. Frank, M. Nottmann, A. Wagner*, Arch. Exp. Path. Pharm., *115*, 1926, 55.

[74] *E. Frank, A. Wagner*, Klin. Wschr., *5*, 1926, 2100; *Claterwick* и др., J. Biol. Chem., *75*, 1927, 671.

[75] *S. Kavai, N. Sugijama*, C., 1937, II, 214.

[76] DRP 104361; Therap. Wschr., *13*, 1899, 36.

[77] *К. С. Топчиев*, ЖОХ, *4*, 1934, 400.

[78] *А. Н. Несмеянов*, Изв. АН СССР ОХН, 1950, 541.

[79] *Ср. А. Е. Браунштейн*, Биохимия аминокислотного обмена, Изд. АН СССР, 1949, 232.

Fordította: *Hajdu Hajnalka*

A lineáris polikondenzáció újtípusú reakciója — átarilezés

V. V. KORSAK és G. Sz. KOLESZNYIKOV *

Mindezideig csak olyan lineáris polikondenzációs rekaciók voltak ismeretesek, amelyek hidroxil, karboxil, amino és egyéb funkcionális csoportok részvételével lejátszódó átalakulásokon alapultak, és a kiindulási molekulák visszamaradó részei között éter-, amid-, vagy szulfidkötés képződéséhez vezettek.

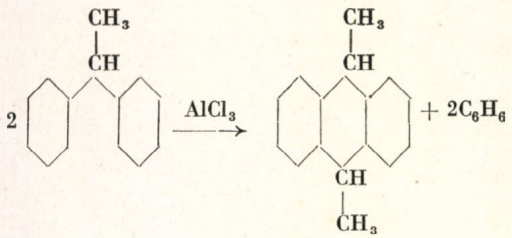
Így például lineáris poliészterek előállításánál — dikarbonsavak vagy észterük és glikol polikondenzációs reakciója a szén-oxigén-kötés felhasadásával folyik le, és ugyanilyen típusú új kötés képződéséhez vezet[1].

$$n\,.\,HOOCRCOOH + n\,.\,HOCH_2R'CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow HO(OCRCOOH_2R'CH_2O)_{n-1}CORCOOCH_2R'CH_2OH +$$
$$+ (2n-1)\,H_2O$$
$$n\,.R''OOCRCOOR'' + n\,.\,HOCH_2R'CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow R''O(OCRCOOCH_2R'CH_2O)_{n-1}CORCOOCH_2R'CH_2OH +$$
$$+ (2n-1)\,R''OH$$

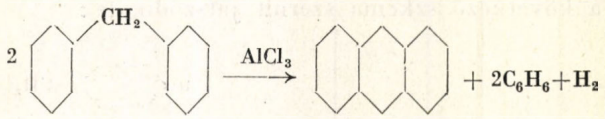
A poliészterképződés reakciójának kismolekulájú termékei a víz és az alkohol. Ennek megfelelően dikarbonsavak és diaminok[2], — dihalogén-származékok és aromás szénhidrogének[3] — dihalogénszármazékok és fémszulfidok ill. fémpoliszulfidok[4] — szénkéneg és diaminok[5] között lejátszódó analóg polikondenzációs reakciók eredményeképpen vizet, halogénhidrogént, fémhalogenidet és kénhidrogént kapunk.

Olyan lineáris polikondenzációs reakciókat azonban, amelyek szén-szén kötés felhasadásával és kismolekulájú aromás szénhidrogének — mint pl. benzol — kiválásával folynak le, mindezideig nem figyeltek meg.

Ismeretes, hogy 1,1-difeniletánnak vízmentes alumíniumklorid jelenlétében történő melegítése 9,10-dimetildihidroantracén képződéséhez vezet. A reakció a következő egyenlet szerint folyik le:



Ha difenilmetánt vízmentes alumíniumklorid jelenlétében melegítünk, antracén keletkezik:[7]



Ugyanakkor az irodalom nem utal aromás szénhidrogének olyan kondenzációjának a lehetőségére, amely lineáris nagymolekulájú kondenzációtermékek és benzol képződésével járna. Éppen ezért nagyon érdekes az 1,2-difeniletán általunk megfigyelt polikondenzációja, mely vízmentes alumíniumklorid jelenlétében folyt le, és amelynek eredményeképpen benzolt és olyan polifenilénetilt kaptunk, amely azonos felépítésű volt azzal a polifenilénetillel, amelyet a szerzők *A. V. Charcsevnyikovval* együtt diklóretán és benzol polikondenzációjából kaptak.[3]

A reakció 1,2-difeniletán és vízmentes alumíniumklorid keverékének száraz szénsaváramban, 100 és 140° hőmérsékleten történő melegítésével folyt le. A reakció eredményeképpen képződött benzol részben a hűtőben kondenzált, részben a szénsavárammal gőz alakjában távozott. A reakció végét a benzolkondenzátum képződésének megszűnéséből állapítottuk meg, ezután lehűtöttük a reakciós edény tartalmát, és sósavat, valamint benzolt adtunk hozzá.

Hogy a reakció termékei jobban oldódjanak benzolban, az elegyet vízfürdőben melegítettük. A teljes oldódás után a benzolos réteg elvált a vizestől, ekkor vízzel, gyenge lúgoldattal, majd újból vízzel mostuk, és kalciumkloriddal szárítottuk. A száraz benzolos oldatot leszűrtük, majd ledesztilláltuk róla az oldószert. Oldószermentesítés után vákuumdesztilláció következett, mellyel a benzol maradékát és a reakcióban részt nem vett 1,2-difeniletánt távolítottuk el (kb. az eredeti súly 6%-át).

A maradék polifenilénetil volt; benzolos oldatból történő metilalkoholos kicsapással tisztítottuk. A kivált polifenilénetilt elkülönítettük és 4—5 órán át 170—180°-os melegítéssel szárítottuk, 10—15 mm-es végnyomáson. A tisztítatlan és a kicsapott polifenilénetil viszkozimetriás molekulasúlymeghatározása 3860-as és 4080-as értékeket adott a 100°-on kapott termékre, míg a 140°-on nyert termék molekulasúlya 3890-nek és 4280-nak adódott.

A reakcióban keletkezett benzolt acetaniliddé alakítva azonosítottuk. A kapott acetilvegyület vízből történő átkristályosítása után 113—114°-on olvadt, és acetaniliddel keverve nem mutatott olvadáspont depressziót.

* Доклады Академии Наук СССР 1950. LXX. № 4.

[1] *Sz. R. Rafikov, V. V. Korsak* és *G. N. Cselnokova:* Dokl. Akad. Nauk, *57*, 1947. 357.

[2] *V. V. Korsak* és *Sz. R. Rafikov:* Zs. O. Ch. 14, 1944. 974.

[3] *V. V. Korsak, G. Sz. Kolesznyikov* és *A. V. Charcsevnyikova:* Dokl. Akad. Nauk, *56*, 1947. 169.

[4] *N. D. Zelinszkij, Já. I. Gyenyiszenko, M. Sz. Eventova* és *Sz. I. Chromov:* Zsurn. rezin. prom., *11*, 1934. 111.

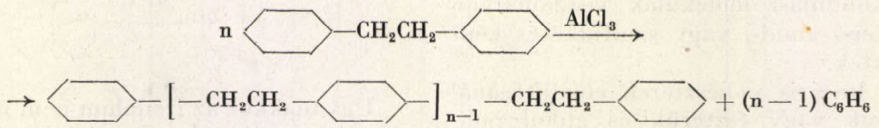
[5] *H. Kochey:* Journ. Chem. Soc. Japan, *62*, 1941. 3.

[6] *V. V. Korsak, K. K. Szamplavszkája* és *A. I. Germanovics:* Zs. O. Ch., *16*, 1946. 1065.

[7] *C. Radziewanowski:* Ber., *27*, 1894. 3238.

A kapott polifenilénetilt krómsavas oxidációnak vetettük alá, és az oxidáció eredményeként tereftálsavat kaptunk, amit dimetilészterének olvadáspontja alapján azonosítottunk.

A kapott eredmények alapján mondhatjuk, hogy az 1,2-difeniletán vízmentes alumíniumklorid jelenlétében bekövetkező polikondenzációs reakciója a lineáris polikondenzáció új típusa, amely a következő szkéma szerint játszódik le :



Ezek szerint az 1,2-difeniletán polikondenzációs reakciója olyan átalakulás esetét képviseli, amelyben a szén-szén kötés rá egyáltalán nem jellemző mozgékonyságot mutat, és ezzel az észter- és más labilis kötésekhez válik hasonlóvá. Ennek oka minden bizonnyal az alumíniumklorid aktiváló hatásában rejlik.

Ezen reakció törvényszerűségei nagyon emlékeztetnek más lineáris polikondenzációs folyamatokra jellemző törvényszerűségekre. Így például a reakciótermék benzolfelesleg és alumíniumklorid jelenlétében, sajátos »benzolízist« szenved, a hidrolízis, alkoholízis, acidolízis stb. reakcióhoz hasonlóan, melyek poliészterek és poliamidok esetében játszódnak le.

Fordította: *Moór Albert*

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11-13. Távbeszélő: 130-282
Budapest nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 2475 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. szeptember

Ultra- és szuperhangok fizikai-kémiai hatásai

Ifj. GREGUSS PÁL

A fizika fejlődése a kémiában is egyre újabb és újabb kutatási területeket tár fel. Így az elektromosság behatóbb tanulmányozásával egyidejűleg kialakult az elektrokémia, a fény hatásainak alapos vizsgálata pedig a fotokémiát hívta életre. Most, hogy a fizika egyik legfiatalabb ága, az ultrahangkutatás világviszonylatban is egyre nagyobb méreteket ölt és egyre nagyobb gyakorlati jelentőségre tesz szert, szükségképpen a kémiában is új fejezet nyílik, amelyet legtalálóbban szonokémia néven jelölhetünk. A kémia ezen új ágának feladata, hogy kiderítse a hangoknak, mint nagy intenzitású mechanikai rezgéseknek kémiai, fizikokémiai és kolloidkémiai hatásait. Attól függően, hogy a szonokémiai változásokat előidéző nagyintenzitású mechanikai rezgések még a hallható, vagy az emberi fül számára már nem hallható tartományba tartoznak-e, megkülönböztetünk szuperhangok és ultrahangok okozta szonokémiai változásokat. A szuperhangok és ultrahangok között tehát csak rezgésszámbeli különbség van : *minden ultrahang egyuttal szuperhang, ezzel ellentétben nem minden hallható hang szuperhang.*

A közönséges halliható hangok intenzitásának nagyságrendje 10^{-3}—10^{-9}W/cm² körül van (hangszóró $2{,}10^{-9}$W/cm², ágyúlövés 10^{-9}W/cm², míg a szuperhangok intenzitásának nagyságrendje 10 W/cm².

Jelen értekezésem célja, hogy a szonokémia három területén végzett kutatásaim eredményeiről számoljak be. E látszólag összefüggéstelen témákat az ipar vetette fel, mely az ultra- és szuperhangokat be kívánta kapcsolni a vegyipar műszerei közé. E kutatások tehát szoros összefüggésben vannak az ipar mindennapi problémáival, de emellett alapvető elméleti jelentőségűek is.

Témakörök

I. A nehézipar egyes ágaival kapcsolatban szükségessé vált olyan ultrahang eljárás kidolgozása, amelynek segítségével gyorsan, egyértelműen, üzemszerűen és üzembiztosan lehet maximálisan hat mm átmérőjű, gyakorlatilag végtelen hosszúságú fonalak belső inhomogenitásait megállapítani. A külföldi irodalomban ismeretes ultrahang vizsgálati módszerek[1,2,3] jelen esetben nem alkalmazhatók, mert

a) az ott használatos intenzitás és frekvencia nem kívánatos változásokat idézhet elő,

b) kiskeresztmetszetű hengeres tárgyról lévén szó, az ultrahang-intenzitás-változások az eddigi módszerekkel ki nem mutathatók.

Ezért elképzelésem az volt, hogy a fényérzékeny anyagok mintájára ultrahangra érzékeny — szonokrom — anyagokat keressek. A közvetlen ipari feladaton túl az a cél is vezetett, hogy esetleg egyúttal az ultrahang abszolút intenzitásának és intenzitásváltozásának mérésére — amely még eddig megoldatlan probléma — egyértelmű, pontos és bármikor reprodukálható módszert dolgozhatok ki. Ez nagyjelentőségű lenne az ultrahangkutatás számos ágában, így elsősorban az orvosi alkalmazás területén.

II. Építőiparunk rohamos fejlődésével és az előregyártott építőelemek alkalmazásának szélesebbkörű elterjedésével kapcsolatban felmerült a kérdés : hogyan lehetne a cement illetve beton szilárdulásának idejét megrövidíteni. Így a zsaluzást hamarabb lehetne levenni, ami komoly gazdasági előnyt jelentene. Ismerve az ultrahangok és a reopexia közti összefüggést, vállalkoztam arra, hogy a problémát a Mész- és Cementipari Központ megbízásából a tatabányai Cementgyár laboratóriumában kikísérletezzem. A közvetlen ipari feladaton túl az a cél is vezetett, hogy a cement, illetve beton kötési mechanizmusának eddig még nemigen tisztázott problémájára legalább részben fényt derítsek.

III. A tatabányai Cementgyárban folytatott kísérletek során merült fel bennem az a gondolat, hogy az úgynevezett porkéményeken eltávozó klinkerport szuperhangok segítségével visszanyerjem, mivel a szokásos drága elektromos portalanítási módszerek itt nem válnak be. E téren kutatócsoportom vezetője, *Tarnóczy Tamás* irányításával sikerült komoly eredményt elérnünk.

Szonokrom anyagok

Szonokromnak olyan anyagokat nevezünk, amelyek színintenzitása az ultrahang hatására megváltozik, vagy színüket megváltoztatják. Mikor ilyirányú kísérleteimet elkezdtem, nem volt tudomásom arról, hogy külföldön ezzel a kérdéssel bárki is foglalkozott volna. Közben *H. J. Dana* és *J. L. van Meter* cikkéből[4] értesültem, hogy

[1] *Szokolov S. J. :* Zavodszkaja Laboratoria IV. 1935. 1468.
[2] *Firestone, J. :* Acoust. Soc. Amer. XVII. 1945. 287.
[3] *Pohlmann :* DRP 710 413.

[4] *Dana* és *van Meter :* Electronics, 1950. ápr. 84—85.

hasonló kérdéssel foglalkoznak egyesek, de eredményeiket még eddig nem közölték.

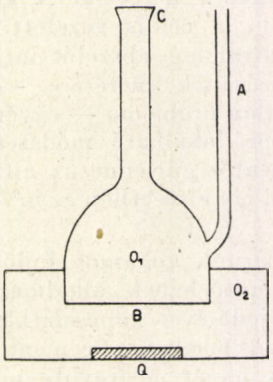
A probléma megoldásához először tisztázni kellett, hogy melyek az ultrahang jelenleg ismeretes hatásai közül azok, amelyek a kívánt színváltozás előidézésénél tekintetbe jöhetnek. Kézenfekvőnek látszott, hogy az ultrahang legismertebb három hatását

a) a hőhatást,

b) az oxidációs és redukciós hatást és

c) a molekuláris átrendező hatást vizsgáljam meg ilyen szempontból.

a) Ultrahang hatására folyadékokban és szilárd anyagokban pillanatok alatt nagy hőmérsékletemelkedés léphet fel. Ez a hőemelkedés a besugárzott anyagban történő hangnyelődés következménye. Különösen igen nagyfokú a felmelegedés ultrahang hatására a határfelületeknél, mint ahogyan azt *Freundlich, Söllner* és *Ragovszki* kimutatták[5].



1. ábra

Ismeretes, hogy a hatos koordinációs számnak megfelelően hat molekula kristályvízzel rendelkező kobaltklorid rózsaszínű kristályokat alkot. A négyes koordinációs szám szerint felépülő kobaltklorid viszont kék, míg ha összes kristályvizét elveszíti, színtelen. A vízmolekulák felvételével, illetve leadásával a koordinációs szám könnyen változik s ezáltal a kristály színváltozása is bekövetkezik. Amennyiben tehát az ultrahang hatására másodperceken belül a kobaltklorid kristályszerkezetében a kristályvizének határfelületén olyan nagyfokú hőmérsékletemelkedés léphet fel, amely elegendő ahhoz, hogy kristályvizét elveszítse, úgy a kristály rózsaszínének másodperceken belül kékre kell változnia, sőt hosszabb besugárzás esetén színét is el kell veszítenie.

E meggondolások kísérleti igazolására a következő berendezést használtam:

Az ultrahang rezgéseket kvarcoszcillátorral állítottam elő. A rezgő kvarc átmérője 285 mm volt, és parafinolajban rezgett. A hang intenzitása kalorimetriás meghatározások alapján kb. 2,5 W/cm²-nek adódott. A rezgések frekvenciája 800 kc/s és 1600 kc/s volt. A rezgések kivezetésére az 1. ábrán látható berendezés szolgált. Ez egy nagyobb *A* oldalcsővel ellátott harangalakú edény, amelynek *B* szélesebbik végére celofánhártya van feszítve. Az üvegedényt O_1 parafinolajjal töltöttem meg, gondosan ügyelve, hogy levegőbuborék ne maradjon benne. Ezt úgy értem el, hogy a harangot az olajjal való megtöltés után pár percig ultrahang hatásának tettem ki. Miután a harangban levő olaj gáztalan lett, a keskenyebbik *C* végét is celofánnal kötöttem le, gondosan ügyelve arra, hogy levegőbuborék ne kerülhessen alája, mert az ultrahang már egyetlen molekula vastagságú rétegen is gyakorlatilag teljes visszaverődést szenved[6]. Az *A* oldalcsőbe néhány csepp parafinolajat cseppentettem, hogy a nívója magasabb legyen, mint a harang nyaka, hogy ezáltal az olajnak a két celofánhártyához való tapadását még jobban elősegítsem. Az oldalcső a hangnyomás okozta térfogatváltozás kiegyenlítésére is szolgál. Záróhártyául azért használtam celofánt, mert ez olajban az ultrahang számára gyakorlatilag teljesen átlátszó. Az így elkészített berendezést a *Q* kvarc fölé O_2 olajfürdőbe helyeztem. Ezáltal a kvarcról kisugárzó ultrahang energiát az olajfürdőből ki tudtam vezetni.

A vizsgálandó rózsaszínű kobaltklorid kristályból egy kb. 2,85 mm átmérőjű és 0,65 mm vastag kristályt a *C* hártyára helyeztem és az ultrahang generátort, amely 1600 kc/s frekvencián dolgozott a 10. számú legnagyobb intenzitásfokra állítottam be. A bekapcsolás után a kristály 15 mp-re kékszínűvé vált. A készülék kikapcsolása után 40 mp-re eredeti színét visszanyerte. A *C* hártya hőmérséklete a besugárzás alatt nem emelkedett 34,5 C° fölé. A készülék újbóli bekapcsolása után 3 perc 15 mp-re a kristály teljesen elszíntelenedett. 15 perccel a készülék kikapcsolása után sem nyerte vissza a kristály kék vagy rózsa színét. A kísérletet többször megismételve az említett értékektől ± 10%-nál nagyobb eltérést nem tapasztaltam.

Celofánhártyát kobaltklorid vizes oldatával vontam be és szobahőmérsékleten napokon keresztül hagytam száradni. Így a celofánhártya rózsaszínű lett egy rendkívül vékony kobaltklorid rétegtől. Az így kapott celofánhártyát helyeztem a sugárzó harang *C* végére. A készüléket az előbb említett módon bekapcsolva 25 másodperc után kék színeződést kaptam, amely a besugárzás megszünte után 15 percre sem változott vissza rózsaszínűvé. Hosszabb, 5 perces besugárzás után a celofán elszíntelenedett, azonban a besugárzás megszünte után 3 perccel kék színét majdnem teljesen visszanyerte. Kontrollképpen a kobaltklorid kristályt más úton ugyancsak 34,5 C°-ra melegített celofánlapra helyeztem és semmiféle színváltozást sem észleltem.

Az említett kísérletsorozatot 800 kc/s frekvencián hasonló energiaviszonyok mellett megismételve az előbbiekhez hasonló jelenségeket nem észleltem.

A kobaltklorid kristály 1600 kc/s frekvencián tapasztalt viselkedésének a magyarázata abban keresendő, hogy az ultrahang energia a frekvenciának megfelelően periódikusan váltakozó kb. 230 C°-ú lokális hőmérsékletet hozhat létre[6].

[5] *Freundlich, Söllner* és *Ragovszki*: Klin. Wochenschrift *11*, 1932. 1512.

[6] *Bergmann*: Der Ultraschall, 1949.

Az a tény, hogy a kristály kék színe a sugárzás megszünte után rövid idő alatt visszaalakul rózsaszínűvé, míg ha már színtelenné vált, a kék szín visszanyerése csak jóval hosszabb idő után következik be, mint ahogyan azt az elveszett kristályvíz-molekulák számából várhatnók, érdekes következtetéseket enged meg.

Így valószínűvé teszi, hogy a kék kobaltklorid kristálynál a négyes koordinációs számnak megfelelően a vízmolekulák — ellentétben az eddigi felfogással — nem tetraéderesen helyezkednek el, hanem az elrendeződés planáris. Ugyanis, mikor a hatos koordinációs szám szerint felépülő rózsaszínű kobaltklorid kristály két molekula kristályvizet veszít el, az kétféleképpen történhetik : vagy két ciszhelyzetű vízmolekula szakad le, s ekkor tetraéderes elrendeződés keletkezik, vagy pedig két transz helyzetben levő, s így planáris elrendeződés alakul ki. Ha a központi mag hatos és négyes koordinációs számmal is képez vegyületeket, akkor az utóbbi esetben koordinatíve telítetlen vegyületet kapunk. Ha az elrendeződés planáris, a koordinatíve telítetlen vegyület nagyon könnyen telítetté válhat : a sík felett és alatt még két gyököt köt meg, és így a kötött gyökök száma hatra emelkedik. Tetraéderes konfiguráció esetén azonban a két újabb koordinációs kötés kialakulása már sokkal nehezebb. Mivel az ultrahangsugárzás okozta színváltozás a sugárzás megszünte után egészen rövid idő alatt visszaalakul, a fentiek alapján arra lehet következtetni, hogy az ultrahangsugárzás hatására először nem cisz, hanem transz helyzetben levő vízmolekulák szakadnak le, és így a négyes koordinációs kobaltklorid kék színe a planáris elrendeződéssel függ össze. Ezt látszik bizonyítani az a tény is, hogy pl. a kobaltkloridnak piridinnel négyes koordinációs szám szerint alkotott planáris elrendeződésű komplexének színe is kékes ibolya. (Az ibolyás árnyalatot valószínűleg az okozza, hogy nem víz, hanem piridin van koordinatíve kötve.)

A celofánhártyán levő kobaltklorid bevonatnak a kristályétól eltérő viselkedése valószínűleg a celofán anizotrop tulajdonságaival és az előbb említett planáris elrendeződéssel függhet össze. E feltevés azonban még további kísérleteket tesz szükségessé.

Bármennyire érdekes szonokémiai problémákat is vet fel a kobaltklorid e viselkedése, ultrahang-intenzitásváltozás indikációjára azonban mégsem volt alkalmazható.

b) Az ultrahang oxidációs hatását először *Beuthe*[7] írta le, majd utána számos szerző közöl ultrahang-okozta olyan kémiai jelenségeket, amelyek oxidációval függtek össze. Ennek ellenére az ultrahang-okozta oxidáció mechanizmusa még a mai napig sincsen teljes mértékben felderítve. Az első feltevés az volt, hogy ultrahang hatására a vízben elnyelt oxigén a vízzel hidrogénperoxidot alkot, és az oxidációs jelenségek ennek köszönhetők. *Loiseleur*[8] szerint az aktív oxigén és a hidrogénperoxid képződéséhez szükséges hatalmas energiát a kavitáció szolgáltatja.

Kavitáción azt a jelenséget értjük, amikor egy folyadékban nyomásváltozás hatására üregek képződnek, amelyek pillanatok alatt hevesen összeesnek. Ez alkalommal 10^4 atmoszféra nagyságrendű nyomásváltozás is bekövetkezhet, mint ahogyan azt *Rayleigh*[9] kiszámította. Mivel pedig N frekvenciájú ultrahangrezgéskor N-szer léphet fel ilyen kavitáció, könnyen érthetővé válik az aktív oxigén keletkezését elősegítő hatalmas energiák felszabadulása.

A kavitáció következtében azonban nemcsak hidrogénperoxid keletkezik, hanem salétromossav és salétromsav is, mint ahogyan azt *Poloczki*[10] kimutatta. Szerinte minden 100 ml levegővel telített vízben 40 perc ultrahang-besugárzás hatására 0,151 mg hidrogénperoxid, 1,590 mg salétromossav és 0,167 mg salétromsav képződik. Így tehát az ultrahang oxidációs hatása a hidrogénperoxid mellett a két utóbbival is magyarázható. *Grabbar* és *Prudhomme*[6] még nyilvánosságra nem hozott vizsgálatai szerint tiszta, levegőtől mentes vízben is bekövetkezhet ultrahang hatására oxidáció, amennyiben kavitáció fellép.

Már *Beuthe* feltételezte, hogy az ilyen kavitáció alkalmával a határfelületen elektromos töltések keletkeznek, amelyek aztán az oxidációs folyamatokat létrehozzák. Ezen feltevést elméletileg *Frenkel*[11] alapozta meg, aki a kavitációkor fellépő elektromos töltések nagyságrendjét is kiszámította. *Frenkel* két fajta kavitációt különböztet meg : egy úgynevezett egyensúlyi és egy szakítási kavitációt. Az első akkor észlelhető, amikor a nyomás a folyadék gőznyomása alatt lassan csökken, miközben szférikus üregek keletkeznek, míg az utóbbi olyan gyors nyomáscsökkenéskor tapasztalható, mint amilyen az ultrahang-hullámok hatására következik be. Ez a folyadék szétszakadásához és lencsealakú üregek képződéséhez vezet. Csakis ilyen esetekben szabadulhatnak fel elektromos töltések.

Elektrokémiai értelemben oxidációnak azokat a folyamatokat nevezzük, amelyek során valamely ion vagy atom elektronokat veszít, vagyis pozitív töltéseinek száma nő. Mivel, mint az előbbiekből látható, ultrahangok hatására elektronok szabadulhatnak fel, érthető *Szolovjeva*[12] közlése, miszerint ferroszulfát vizes oldata 300 kc/s frekvenciájú ultrahang hatására ferriszulfáttá alakult át.

Ezen közlés alapján jutottam arra a gondolatra, hogy a káliumferrocianidnak káliumferricianiddá való oxidációját kíséreljem meg ultrahanggal és így a berlinikék-Turnbull-kék színreakciót használjam esetleg fel ultrahang intenzitásváltozás indikációjára.

E célból celofánfenékkel ellátott próbacsőben 10 ml 2%-os káliumferrocianidoldatot 20 percen át sugároztam be 800 kc/s frekvencián és kb. 2,5 W/cm² intenzitás mellett. A besugárzás után az oldat színe a hasonló koncentrációjú káliumferricianid oldat színéhez hasonlított, bár annak intenzitását nem érte el. A vas(III)-cianid kimuta-

[7] *Beuthe :* Z. Phys. Chem. A *163*, 1933. 161.
[8] *Loiseleur :* C R. Acad. Sci. Paris, *218*, 1944. 876.
[9] *Lord Rayleigh :* Phil. Mag. *34*, 1914. 94.
[10] *Poloczki :* J. Alk. Chem. (URSS) *17*, 1947. 649., 1048.
[11] *Frenkel :* Acta Physicochim. (URSS) *12*, 1940. 317.
[12] *Szolovjeva :* J. Phys. Chem. (URSS) *9*, 1937. 77.

tását káliumjodiddal végeztem. *Erdey* szerint[13] a vas(III)cianidok sósavval megsavanyított oldatában jódkiválás folytán a káliumjodid barna színeződést idéz elő:

$$2H_3Fe(CN)_6 + 2HJ = 2H_4Fe(CN)_6 + J_2$$

és ez a reakció jellegzetesen megkülönbözteti a vas(II)cianidoktól. Mivel a jódkiválás elég intenzív volt, felhasználtam a keletkezett káliumferricianid kvantitatív meghatározására is[14]. Az ultrahang hatására bekövetkezett káliumferricianid keletkezést abból a szempontból vizsgáltam, hogy a káliumferrocianid az idő függvényében milyen mértékben alakul át káliumferricianiddá. Mivel feltételezhető volt, hogy a káliumferricianid mellett az előbb már tárgyalt okoknál fogva olyan anyagok is képződnek, amelyek a káliumjodidból szintén szabadítanak fel jódot, ezért ellenőrzésképpen 10 ml desztillált vizet azonos körülmények között vizsgáltam. A besugárzott desztillált víz választott ugyan ki káliumjodidból jódot, de olyan kis mennyiségben, hogy annak kvantitatív meghatározása a módszer hibahatárán belül volt. *Poloczki* már említett adatait figyelembevéve ez várható is volt. Éppen ezért a káliumferricianid jelenlétének tulajdoníthattam a káliumjodidból történő teljes jódkiválást.

1. táblázat

10 ml káliumferrocianid 2%-os oldatában keletkezett kálium-ferricianid és az általa káliumjodidból kiválasztott J_2 mennyiségének megfelelő $Na_2S_2O_3$

	800 kc/s		1600 kc/s	
Perc	$Na_2S_2O_3$	$K_3Fe(CN)_6$	$Na_2S_2O_3$	$K_3Fe(CN)_6$
3	0,54 ml	1,778 mg	0,53 ml	1,745 mg
6	1,24	4,083	1,20	3,950
12	2,36	7,770	2,39	7,869
24	4,76	15,672	4,77	15,705

A kísérletet 1600 kc/s frekvencián megismételve ugyanannyi ideig tartó besugárzás alatt a káliumferrocianidoldat fokozatosan zöldes, majd kékeszöld színeződést vett fel. Káliumjodiddal sikerült a káliumferricianid keletkezését kimutatni, sőt kvantatíve is meghatározni. Az így kapott értékeket az 1. táblázat foglalja össze, amelyek alig különböznek a 800 kc/s frekvencián kapott értékektől. A káliumferrocianidból keletkezett káliumferricianid mennyisége mindkét frekvencián az idővel egyenesen arányos.

Bár mind a 800 kc/s, mind pedig az 1600 kc/s frekvencián majdnem azonos mennyiségű káliumferricianid keletkezett, a második esetben a káliumferricianid keletkezését még egy másik reakciónak is kellett kísérnie, mivel az oldat színe lényegesen eltért a 800 kc/s frekvencián besugárzott oldat színétől.

Ismerve az ultrahang salétromossav- és salétromsav-képző hatását, felmerült bennem a gondolat, hogy a káliumferricianidból nitroprusszid-hidrogénsav keletkezhet:

$$K_4Fe(CN)_6 + 5HNO_3 = H_2Fe(CN)_5NO + 4KNO_3 + CO_2 + NH_3$$

A nitroprusszid-hidrogénsav, illetve kálium és nátrium sói fémszulfidok lúgos oldatával intenzív ibolyavörös színeződést adnak. Ezért az ultrahanggal besugárzott oldathoz nátriumszulfid vizes oldatát cseppentettem és a szulfidokra jellemző színeződés pillanatok alatt jelentkezett. A színeződés állás után eltűnt.[13] Sajnos, a keletkező nitroprusszid-hidrogénsavat kvantitatíve meghatározni nem állt módomban.

A ferro-ferricianid átalakulás ugyan egyelőre nem látszik alkalmasnak ultrahang-intenzitás indikációjára, ellenben a nitroprusszid-hidrogénsav keletkezése valószínűleg járható utat jelent.

c) Ismerve az ultrahang oxidációs és redukciós hatását, valamint tudva, hogy vizes oldat besugárzásakor salétromos sav és salétromsav is keletkezhet, olyan festéktípusokkal akartam kísérletezni, amelyek ezekre a hatásokra vagy színváltozással könnyen reagálnak, vagy pedig olymérvű roncsolódást szenvednek, hogy ennek következtében az oldat színének intenzitása lényegesen csökken. Ezért választásom az alizarin típusú festékekre esett. Kérésemre a Vegyipari Kereskedelmi NV Igazgatósága két festéket, alizarinfekete R-et és alizarinkék B-t, míg a Ciba Festékgyár alizarinzöld G-t és alizarinszafirolt bocsátott rendelkezésemre, amiért ezúton mondok köszönetet.

A kereskedelmi névvel jelölt festékek tapasztalati és szerkezeti képletének identifikálása során[15] kiderült, hogy az alizarinfekete R jelölésű festék tulajdonképpen naftalin származék és azonos a naftazarinnal, a másik három azonban valóban alizarin származék.

Vizsgálataimat most is 800 kc/s és 1600 kc/s frekvencián végeztem kb. 2,5 W/cm² energiával. Egyszerre 5 ml oldatot sugároztam be, 3, 6, 12,

2. táblázat

Alizarinfekete R $\log \frac{I_0}{I}$ *értékei*

	10 cm^{-1}	1390	1515	1640	1755	1890	2000	2130	2325
perc	anyag	0,050	0,129	0,250	0,585	0,629	0,355	0,235	0,198
3	800 kc/s	—	0,088	0,198	0,468	0,483	0,287	0,213	0,185
	1600	—	—	0,180	0,326	0,340	0,240	0,176	0,155
6	800	—	0,040	0,135	0,266	0,406	0,246	0,191	0,176
	1600	—	—	0,085	0,140	0,215	0,180	0,145	0,125
12	800	—	—	0,042	0,100	0,198	0,198	0,166	0,147
	1600	—	—	—	—	0,071	0,105	0,090	0,072
24	800	—	—	—	—	0,034	0,077	0,105	0,080
	1600	—	—	—	—	—	—	—	—

[13] *Erdey L.:* Bevezetés a kémiai analízisbe, I. rész. 1945. 237.

[14] *Erdey L.:* Bevezetés a kémiai analízisbe, II. rész. 1947. 211.

[15] *Schultze:* Farbstofftabellen, 1931.

3. táblázat

Alizarinszafirol $\log \frac{I_0}{I}$ *értékei*

	10 cm^{-1}	1390	1515	1640	1755	1890	2000	2130	2325
perc	anyag	0,199	1,070	2,460	2,600	1,640	0,780	0,479	0,373
6	800 kc/s	0,212	0,920	1,950	2,200	1,400	0,780	0,478	0,375
	1600	0,210	0,915	1,945	2,200	1,450	0,775	0,477	0,375
24	800	0,209	0,798	1,300	1,700	1,200	0,830	0,520	0,502
	1600	0,210	0,800	1,295	1,712	1,200	0,840	0,517	0,504

illetve 24 percig. Mivel az ultrahang hatására az egyes festékeknél általában nemcsak intezitásbeli, hanem már szabadszemmel észlelhető színváltozás is bekövetkezett, a változás mértékét nem tudtam Duboscq-féle koloriméterrel kiértékelni, hanem Pulfrich-féle szakaszos fotométerrel végeztem vizsgálataimat.

Az eredmények kiértékelésénél tekintetbe kellett vennem, hogy Pulfrich-féle szakaszos fotométerrel

a) a vizsgált oldat abszorpciós görbéjének legfeljebb nyolc pontja volt meghatározható. Így a görbe csak mint burkoló görbe szerepelhet, amely még középfinom szerkezetet sem mutathat, a maximum pedig csupán mint főmaximum vehető figyelembe.

b) a színszűrők sem bocsátanak át élesen meghatározott hullámhosszú fényt, éppen ezért elegendőnek tartottam, hogy a görbe megszerkesztésekor a hullámszámot 10 cm^{-1} egységben adjam meg, az utolsó számjegyet pedig 5-re vagy 0-ra kerekítettem.

Az abszorpciós maximumok és minimumok helyét a fel- és lemenő ágak utolsó pontjaiból határoztam meg az alábbi képlet alapján:

$$\nu^*_{max\,(min)} = \frac{\varepsilon_1 \nu_1^* + \varepsilon_2 \nu_2^*}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

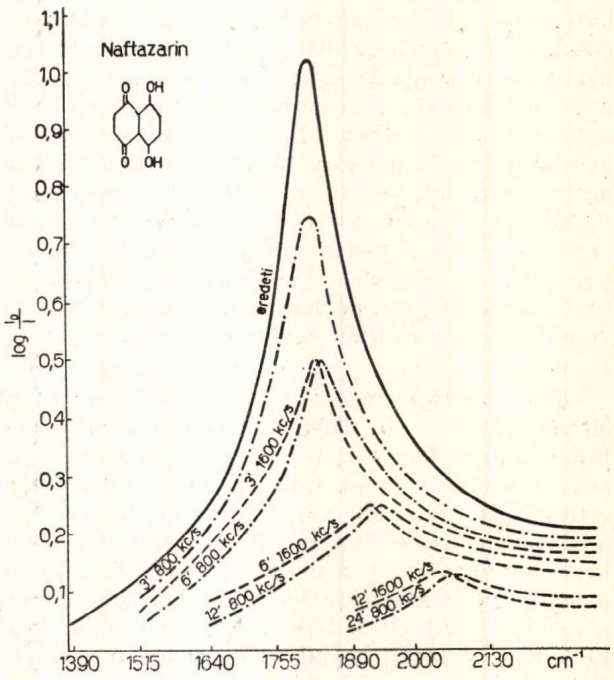
ahol $\nu_{max(min)}$ a görbe maximum, illetve minimum helyének hullámszáma, ν_1^* és ν_2^* a felmenő illetve lemenő ág utolsó pontjához tartozó hullámszám, ε_1 és ε_2 a felmenő, illetve lemenő ág utolsó pontjának $\log \frac{I_0}{I}$ értéke.

A vizsgált anyagok abszorpciós maximumainak ily módon mért és számított értékei az irodalmi adatokkal megegyeztek, illetve alig tértek el. Így az alizarinfekete R-re az irodalomban 1820.10 cm^{-1}-et találtam, 1820.10 cm^{-1}-et mértem, alzarinszafirolra az irodalmi érték 1697.10 cm^{-1}, mértem 1698.10 cm^{-1}-et, míg az alizarinzöldre két irodalmi értéket találtam: 1519.10 cm^{-1} és 1627.10 cm^{-1}, az én mérésem 1630.10 cm^{-1} [15,16,17,18]

Törzsoldatok készítése előtt a naftazarint vákuumszublimációval, a másik három festéket pedig alkoholban való átkristályosítással tisztítottam. A törzsoldat készítéséhez 1000 ml desztillált vízbe 0,2 g festéket mértem be, tehát 0,02%-os oldattal dolgoztam. A fotometriás vizsgálatoknál állandóan 1 cm-es küvettát használtam.

1. A *naftazarint* először *Zincke* és *Schmidt*[19] írta le és mint az alazarin analógját fogta fel. Innen ered a festék téves kereskedelmi elnevezése is. *Dimroth* és *Ruck*[20] bórészterreakcióval kimutatták, hogy a hidroxilcsoport para-helyzetű, majd *Zahn* és *Ochwat*[21] maleinsavanhidridből és hidrokinonból szintetizálva végérvényesen bebizonyította, hogy a naftazarin 5,8 dioxi-1,4-naftokinon.

A naftazarin abszorpciós maximuma 800 kc/s frekvencián történő besugárzás hatására kétféle változást is szenved. Részben csökken az abszorpciós maximuma (7. táblázat, 5. ábra), részben pedig az abszorpciós maximum helye jelentős mértékben eltolódik a rövidebb hullámhossz felé (6. táblázat, 2. ábra). 1600 kc/s frekvencián hasonló



2. ábra

jelenségeket észlelhetünk (6. és 7. táblázat, 5. ábra). Az abszorpciós maximumnak az idő függvényében történő változását véve tekintetbe, azt tapasztalhatjuk, hogy 800 kc/s frekvencián kezdetben rohamosan, majd lassabban csökken a maximum

4. táblázat

Alizarinkék B $\log \frac{I_0}{I}$ *értékei*

	10 cm^{-1}	1390	1515	1640	1755	1890	2000	2130	2325
perc	anyag	0,940	0,745	1,250	0,871	0,381	0,159	0,085	0,060
6	800 kc/s	0,950	0,750	1,247	0,869	0,379	0,163	0,088	0,059

[16] *Dimroth:* Ann. *446*, 1926.
[17] *Formanek:* Farbstoffe, 1913.
[18] *Mayer* és *Fischer:* Ber. *46*, 1913. 85.
[19] *Zincke* és *Schmidt:* Ann. *286*, 1895. 27.
[20] *Dimroth* és *Ruck:* Ann. 446, 1926. 123.
[21] *Zahn* és *Ochwat:* Ann. *462*, 1928. 72.

5. táblázat

Alizarinzöld G $\log \frac{I_0}{I}$ *értékei*

	10 cm^{-1}	1390	1515	1640	1755	1890	2000	2130	2325
perc	anyag	0,080	0,590	0,999	0,735	0,398	0,183	0,258	0,486
12	800 kc/s	0,105	0,365	0,525	0,396	0,263	0,168	0,245	0,422
	1600	0,160	0,580	0,915	0,780	0,550	0,470	0,500	0,640
24	800	0,145	0,394	0,427	0,338	0,235	0,168	0,250	0,388
	1600	0,165	0,465	0,758	0,810	0,568	0,485	0,485	0,620

értéke. Úgy látszik, mintha a csökkenés a hatodik percig majdnem lineáris, onnan kezdve logaritmikus volna. 1600 kc/s frekvencián besugárzott oldat abszorpciós maximumának csökkenése hasonló módon megy végbe azzal a különbséggel, hogy a hárompercnyi besugárzáskor észlelt maximum csökkenése megfelel a 800 kc/s frekvencián történő hat perces besugárzásnak, a hat perces a tizenkét percesnek és a tizenkét perces a huszonnégy percesnek. Ebben az esetben tehát a maximumcsökkenés három percig közelítőleg lineárisnak, onnan pedig logaritmikusnak vehető. 1600 kc/s frekvencián huszonnégy percig tartó besugárzás esetén már annyira elszíntelenedett az oldat, hogy nem is lehetett kiértékelni. Logaritmikus csökkenést feltételezve az extrapoláció is (5. ábrán szaggatott vonallal) gyakorlatilag csaknem színtelen oldatot jelez.

800 kc/s frekvencián az abszorpciós maximum eltolódását az idő függvényében vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az első hat percben az eltolódás csak kismérvű, majd hirtelen meggyorsul, hogy ezután ismét lassúbbá váljék. 1600 kc/s frekvencián a három, hat, tizenkét perces besugárzáskor bekövetkező abszorpciós maximum eltolódás megegyezik a 800 kc/s frekvencián hat, tizenkét, huszonnégy perc alatt elért eltolódással. A két eltolódás közti különbséget kísérleti hibának is lehetne esetleg felfogni, bár ennek ellentmond az eltérés szabályos volta és az, hogy a mértékegységek megválasztásánál a hibalehetőségeket egyszer már figyelembe vettük.

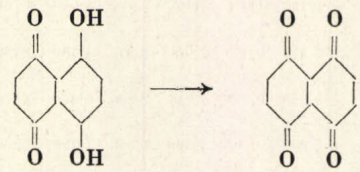
Az abszorpciós maximum csökkenése nyilvánvalóan azt jelenti, hogy az eredeti anyag koncentrációja csökken. Az eltolódás pedig azt, hogy egy másik anyag is keletkezik, amelynek abszorpciós maximuma azonban már az ultraibolyába esik.

6. táblázat

Maximum-minimum eltolódás mértéke 10 cm^{-1}

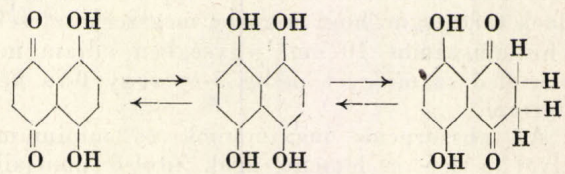
	kc/s	Besugárzás ideje									
		24	12	6	3	Max.	Min.	3	6	12	24
II.	800	2 075	1 945	1 840	1 825	1 820	—	—	—	—	—
	1600	—	2 060	1 930	1 827	1 820	—	—	—	—	—
III.	800	1 705	—	1 700	—	1 698	—	—	—	—	2 275
	1600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V.	800	1 580	1 600	—	—	1 630	2 035	—	—	2,045	2 045
	1600	1 700	1 665	—	—	1 630	2 035	—	—	2 050	2 065

Az ultrahang oxidációs hatására gondolva feltételezhető, hogy az alábbi reakció megy végbe :



A keletkezett termék az 1,4,5,8-naftodikinon volna, amely valóban majdnem színtelen és így az abszorpciós maximum csökkenését és eltolódását esetleg megmagyaráznia. Ismerve az 1, 4, 5, 8-naftodikinon nagyfokú oxidálóképességét és azt, hogy 0,2 g 1, 4, 5, 8-naftodikinon 21,28 ml 0,1 n nátriumtioszulfátnak megfelelő jódot szabadít fel káliumjodidból[22], besugárzott oldataimat ilyen szemszögből is megvizsgáltam. Még a negyven percen át 1600 kc/s frekvencián besugárzott oldat sem mutatott jódkiválást és így feltételezhető, hogy 1,4,5,8-naftodikinon nem keletkezett, annál kevésbbé sem, mivel ez nagyon könnyen visszaalakul naftazarinná, ezt azonban a besugárzott oldatoknál hetekig tartó állás után sem tapasztaltam.

A másik lehetőséget a következő reakció szemlélteti :



Ez az átalakulás azonban csak akkor következik be, ha az ultrahangnak redukáló hatást tulajdonítunk[22,23]. Maga az 1, 4, 5, 8-tetraoxinaftalin szintén színtelen és így a jelenséget megmagyarázná, ellenben rendkívül könnyen oxidálódik, annyira, hogy oldott állapotban már az elnyelt levegő hatására is rózsaszín színnel visszaalakul naftazarinná.

Feltételezhető azonban, hogy az előbb említett reakció pillanatok alatt a felső nyíl irányában fut le, s így 1,4-dioxo-5,8-dioxi-1,2,3,4-tetrahidronaftalin keletkezik. Ez már állandó és oldata halványzöldes színben fluoreszkál. Mivel ezt a fluoreszkálást nem tapasztaltam, nem tartom valószínűnek, hogy 1, 4-dioxo-5, 8-dioxi-1, 2, 3, 4-tetrahidronaftalin keletkezett volna. Legvalószínűbb, hogy az abszorpciós maximum csökkenését és eltolódását a naftazarinnak oxálsavvá történő oxidációja okozta. A naftazarin ugyanis salétromsavval oxálsavvá bontható le[24]. Ily irányban folytatott vizsgálataim teljes bizonyosságot nem szolgáltathattak, ugyanis az amúgyis híg oldatban rendkívül kis mennyiségben keletkezhető oxálsav kimutatására egészen megbízható, érzékeny reakció

[22] *Zahn* és *Ochwat :* Ann. *462*, 1928. 86.
[23] *Dimroth :* Ann. *411*, 1915. 339.
[24] *Zahn* és *Ochwat :* Ann. *462*, 1928. 74.

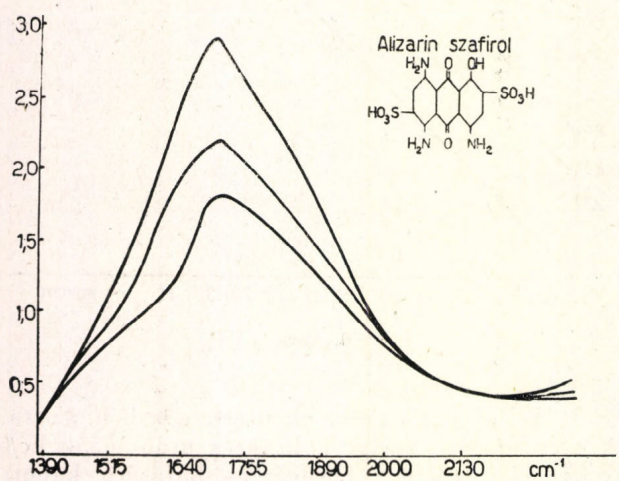
nem állt rendelkezésemre, s így a kérdés végleges eldöntése az ultraibolyában felveendő spektrumtól várható.

7. táblázat

Maximum-minimum csökkenés értéke $\log \frac{I_0}{I}$

	kc/s	Besugárzás ideje									
		24	12	6	3	Max.	Min.	3	6	12	24
II.	800	0,125	0,255	0,500	0,750	1,250	—	—	—	—	—
	1600	—	0,125	0,250	0,490	1,250	—	—	—	—	—
III.	800	1,800	2,200	—	—	2,900	—	—	—	—	0,400
	1600	1,800	—	2,200	—	2,900	—	—	—	—	0,400
V.	800	0,465	0,565	—	—	1,150	0,170	—	—	0,150	0,150
	1600	0,885	0,940	—	—	1,150	0,170	—	—	0,465	0,465

2. Az *alizarinszafirol* abszorpciós maximuma a 800 kc/s frekvencián történő besugárzás esetén — a naftazarinéhoz hasonlóan — az idő függvényében vizsgálva csökken, azonban az abszorpciós maximum helye egyáltalában nem tolódik el (6. és 7. táblázat, 3. és 5. ábra). Érdekes, hogy az eredetileg minimummal nem rendelkező abszorpciós görbén a besugárzási idő növekedésével mindinkább egy abszorpciós minimum kialakulása mutatkozik, és ugyanakkor a vörösben eddig majdnem egyenes felmenő ág inflexiót kap.

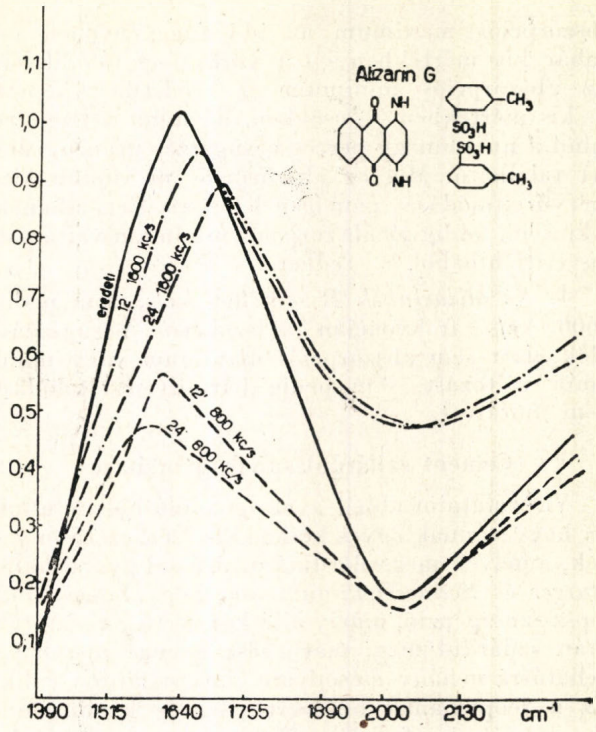


3. ábra

A kísérletet 1600 kc/s frekvencián megismételve a kísérleti hibahatárokon belül ugyanezen értékeket kaptam.

Az itt észlelt jelenségek kémiai magyarázata a vegyület rendkívül bonyolultsága miatt egyenlőre nem lehetséges. Valószínű, hogy az ultraibolyában történő spektroszkópiai felvételek erre a kérdésre is majd feleletet adnak.

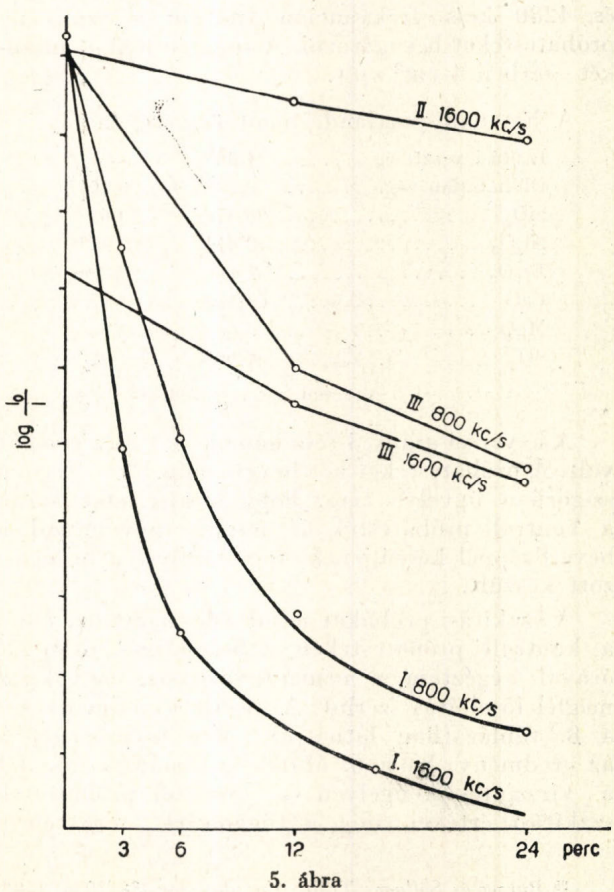
3. Az *alizarinzöld G* abszorpciós maximuma az 1600 kc/s frekvencián történő besugárzás hatására az idő függvényében csökken és az ultraibolya felé eltolódik (6. és 7. táblázat, 4. és 5. ábra). Az abszorpciós minimum az eredetihez képest emelkedik, de mind a tizenkét, mind a huszonnégy



4. ábra

perces besugárzás után a kísérleti hibahatárokon belül ugyanott található. Az abszorpciós minimumnak az idő függvényében történő eltolódását nem észleltem.

A kísérletet 800 kc/s frekvencián megismételve arra az érdekes eredményre jutottam, hogy az



5. ábra

abszorpciós maximum az idő függvényében — habár kis mértékben — a vörös felé tolódik el. Az abszorpciós minimum az eredetihez képest — kis mértékben — csökken, de mind a tizenkét mind a huszonnégy perces besugárzás után ugyanott található. Míg az abszorpciós maximum kismérvű eltolódását nem igen lehet kísérleti hibának tekinteni, addig az abszorpciós minimum változása kísérleti hibából is eredhet.

4. Az *alizarinkék B* sem 800 kc/s, sem pedig 1600 kc/s frekvencián a szokásos besugárzási idők alatt sem abszorpciós maximum vagy minimum változást, sem pedig bármilyen eltolódást nem mutatott.

Cement szilárdulásának gyorsítása

Vizsgálataim abból a meggondolásból indultak ki, hogy vannak egyes kolloidális szerkezetű anyagok, amelyek megszilárdulása rázással gyorsítható. *Burger* és *Söllner*[25] kimutatták, hogy koncentrált gipsz-szuszpenzió, amely álláskor esetleg csak órák után szilárdul meg, már egész gyenge ultrahang behatásra néhány másodperc alatt szilárddá válik. Ez a reopexiának nevezett jelenség kaolinszuszpenzióknál is fennáll. Természetes szilárdulási ideje 17 óra, gyenge ultrahang behatásra pedig a szilárdulás 15—30 másodperc alatt bekövetkezhet.

Ezen irodalmi adatok alapján valószínűnek tartottam, hogy a cement, illetve beton szilárdulásának idejét ultrahangbesugárzással meg lehet rövidíteni.

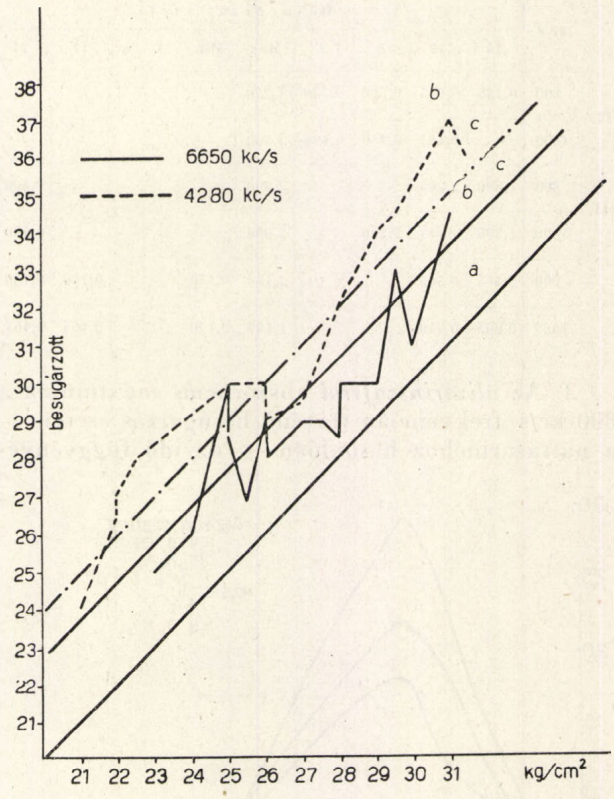
Kísérleteimhez egy 40 W kimenőenergiájú kvarc oszcillátort használtam, amellyel 6550 kc/s és 4280 kc/s frekvencián tudtam a szabvány próbatesteket besugározni. A sugárzó felület mindkét esetben 4 cm^2 volt.

A használt portlandcement összetétele:

Izzítási veszteség	1,03%	—
Oldhatatlan rész	0,19%	0,19%
SiO_2	20,41%	20,61%
Al_2O_3	6,84%	6,96%
Fe_2O_3	2,61%	2,64%
CaO	64,13%	64,77%
MgO	3,62%	3,64%
SO_3	1,90%	1,92%
Összesen	100,73%	

A keverési arány 3 rész homok és 1 rész cement volt. A próbatesteket két beverőgéppel készítettem szigorúan ügyelve arra, hogy a kísérletek során a kontroll próbatestek is mindig ugyanazzal a beverőgéppel készüljenek, mint amivel a besugárzott készült.

A szakítási próbákat mind a besugárzott, mind a kontroll próbatesteken a besugárzás után 24 órával végeztem a cementgyári szabványoknak megfelelő előírás szerint. A kísérleti eredményeket a 8. táblázatban láthatjuk. Még szembetűnőbb az eredmény, ha a 6. ábrát tanulmányozzuk. Itt a vízszintes tengelyen a kontroll próbatestek szakítási értékei, míg a függőleges tengelyen a besugárzás után kapott szakítási értékek vannak kg/cm^2-ekben feltüntetve. Az *a* egyenest kapnánk akkor, ha az ultrahang semmiféle változást sem okozna. Amennyiben az ultrahang hatására nagyobb szilárdsági értékeket kapunk, úgy ennek az egyenes



6. ábra

felett kell jelentkeznie, ellentétes esetben alatta. A *c* egyenes 2 órával a beverés után 6550 kc/s frekvencián történt besugárzás hatására kapott szakítási értékek középértékét jelenti, míg a *b* görbe a hibahatáron belüli természetes szóródást. Jól látható, hogy a besugárzás után nyert értékek magasabbak a kontrollértékeknél, mégpedig annál inkább, minél alacsonyabb frekvencián dolgozunk. Még alacsonyabb frekvenciákon valószínűleg sokkal jobb hatásfokot érhetünk el. Ennek egyelőre műszertechnikai akadályai voltak.

A frekvenciafüggés mellett vizsgáltam azt is, hogy milyen mértékben befolyásolja az eredményeket, ha a besugárzás a beverés után két vagy három óra mulva történik. A vizsgálat eredményeit a 8. sz. táblázat középértékek, illetve százalékos rovatában találjuk. Feltűnő, hogy bármelyik vizsgált frekvencián közvetlenül a beverés után történő besugárzásra a mérési hibahatáron belül nem történt változás. A 6550 kc/s frekvenciánál kétségeket kizáróan megállapítható, hogy ha a beverés után három órával történik a besugárzás, jobb a hatásfok, mint ha már két óra elteltével sugároznánk be, míg 4280 kc/s frekvenciánál a két és három órás eredmények között lényeges különbség nincsen.

A jelenségek magyarázatát részben a cement kötési és szilárdulási mechanizmusában, részben az ultrahangoknak hidroszólokra gyakorolt specifikus hatásában kell keresni.

[25] *Burger* és *Söllner*: Trans. Faraday Soc. *32*, 1936. 1598.

8. táblázat

Cementszakítási értékek kg/cm²

	Beverés után azonnal				Beverés után 2 órával				Beverés után 3 órával			
	6550 kc/s		4280 kc/s		6550 kc/s		4280 kc/s		6550 kc/s		4280 kc/s	
	kontr.	sug.	kontr.	sug.	kontr.	sug.	kontr.	sug.	kontr.	sug.	kontr.	sug.
1.	23,5	24,0	26,0	26,5	26,0	28,0	29,5	34,5	26,5	30,0	23,0	26,0
2.	26,5	26,0	24,0	24,0	28,0	30,0	31,0	37,0	22,5	26,5	27,0	30,5
3.	28,0	27,5	23,0	22,5	24,0	26,0	26,0	30,0	25,0	27,5	25,0	30,0
4.	24,5	25,5	26,5	26,0	23,0	25,0	25,0	30,0	21,0	24,0	24,0	28,5
5.	27,5	27,0	27,0	28,0	27,5	29,0	25,0	28,5	21,0	24,0	22,0	25,5
6.	26,0	26,0	30,0	30,0	29,0	30,0	22,5	26,5	25,0	28,0	26,5	30,0
7.	25,0	24,5	25,0	25,4	29,5	32,0	22,0	27,0	25,0	27,5	28,0	32,0
8.	31,0	30,5	27,0	27,0	29,0	31,0	26,0	29,0	22,0	24,5	26,5	29,5
9.	28,5	27,5	26,5	27,0	28,0	30,0	28,0	32,0	25,0	27,0	23,5	28,5
10.	29,0	29,0	24,5	24,5	23,0	25,0	29,0	34,0	27,0	30,0	24,0	27,5
Átl.	26,95	26,75	25,95	26,1	—	—	—	—	24,0	26,9	24,95	28,8
%	—	—	—	—	—	—	—	—	12,0		15,4	
11.					29,0	30,0	21,0	24,0				
12.					29,5	33,0	25,0	30,0				
13.					23,0	25,0	22,0	27,0				
14.					25,0	30,0	28,0	32,0				
15.	6550 kc/s középérték:				30,0	31,5	26,0	29,0	4280 kc/s középérték:			
	kontroll: 25,92								kontroll: 25,85			
16.	sug.: 28,72				26,0	28,0	31,5	36,0	sug.: 29,97			
	% 10,8								% 15,9			
17.					27,0	29,0	27,0	29,0				
18.					24,0	26,0	25,0	28,5				
19.					23,0	25,0	25,5	27,5				
20.					25,0	30,0	22,5	28,0				

A cement kötése jelenlegi ismereteink és az általános felfogás szerint kémiai és kolloidkémiai folyamat. A cement durván diszpergált heterogén rendszer, amely a vízzel nagy viszkozitású szuszpenziót alkot. A diszpergáló anyag az egyes cementrészecskékkel kémiailag különböző módon reagál. A portlandcement trikalciumszilikát tartalma a víz hatására szétesik egy mészszegény hidratált kalciumszilikátra — főként dikalciumhidroszilikátra — és kalciumhidroxidra. A kalciumhidroxid molekulárisan megy oldatba, míg a dikalciumhidroszilikát kolloidálisan oldódva szólt képez. Ez a szól liofil és a koaguláló hatásokkal szemben meglehetősen ellentálló. Ezt az ellentállást a szólban egyidejűleg jelenlevő kolloidális kovasav okozza, amely mint védőkolloid szerepel. Ezen dikalciumhidroszilikát mellett a portlandcement kalciumaluminát-tartalma is a diszpergáló vízben kolloidálisan oldódik. A kalciumaluminát szólok a kalciumhidroszilikát szólokkal ellentétes elektromos töltéssel rendelkeznek és ha a kalciumaluminát az oldószerben egy bizonyos koncentrációt elér, hirtelen beáll mindkét hidroszól koagulációja. Eközben egyik oldalon mészdús aluminát, a másik oldalon kalciumhidroszilikát gél és gélszerű kovasav keletkezik. Így tehát a klinkerrészecskék körül egy gélréteg jön létre, amely a cementrészecskék első összetapadását eredményezi. Ekkor indul meg a cement kötése. Ennek a gélrétegnek képződése megnehezíti a víznek a klinkerrészecskékhez való további odajutását és így a szilárdulást előidéző reakciók sebessége a géltömegek kis diffuziósebessége miatt lényegesen lecsökken. A még nem hidratizálódott klinkermagok a szükséges vizet most már a gélből vonják el. Így a géltömeg, amelyből a víz vonódik el, mindjobban megkeményedik és ezáltal a cement szilárdsága nő. Ahhoz, hogy a cement a szabványban előírt 7 napos szilárdságát elérje, 1,5 μ, hogy 28 napos szilárdságát 3,5 μ, és hogy 90 napos szilárdságát elérje, 5 μ mélységig kell a hidratációnak teljes mérvűnek lenni, mint ahogyan azt *Anderegg* és *Hubbell* kimutatták[26].

Az elmondottak alapján az ultrahangoknak a cement szilárdulására való hatása könnyebben értelmezhető. Közvetlenül a beverés után történő besugárzás esetén azért nem mutatkozott az ultrahangnak semmi hatása, mert az első koaguláció, a megkötés folyamata még nem indult meg. A későbbi besugárzások azért bizonyultak eredményesebbnek, mert érvényesült az ultrahangnak

a) diffuziót elősegítő hatása[27],

b) katalizáló hatása[28],

c) a kristályosodási folyamatokat elősegítő hatása — ugyanis a szilárduló cement kolloidális állapota csak átmeneti, később kristályos szerkezetet vesz fel[29,30],

d) nem utolsó sorban pedig az ultrahangok frekvenciáinak megfelelő, periodikusan változó lokális hőmérsékletemelkedést előidéző hatás, mivel az emelkedő hőmérséklet a cement hidratációját közismert módon elősegíti.

Sajnos a kísérletek folyamán a kvarcoszcillátor elromlott s így kénytelen voltam ezeket a készülék üzemképessé tételéig abbahagyni. A kísérletek folytatása az 1951. évi tudományos munkatervem egyik központi kérdése.

Cementtartalmú aeroszolok koagulálása

Áramló gáztérben diszpergált szilárd részecskéknek akusztikus kicsapása külföldi irodalomból és szabadalmakból már rég ismeretes. Cementpornak a kicsapása azonban — valószínűleg éppen a hatás frekvenciaspecifikus volta miatt — tudomásom szerint eddig még nem ismeretes[6]. Az ultra-, illetve szuperhangok aeroszolokat koaguláló képessége három hatáson alapszik:

a) A gáztérben kisebb diszpergált részecskék a hangtér hatására együttrezgésbe jönnek és így mozgás közben beleütköznek az álló nagyobbakba, mivel azok nem követik a tér rezgését. Az összeütközés következtében létrejön az ortokinetikus koaguláció. A Stokes-törvényből levezethető, hogy a hatás erősen frekvenciafüggő: minél kisebb a diszpergált szemcse, annál magasabb frekvenciára van szükség a koagulációhoz.

b) A fellépő hidrodinamikai vonzóerő.

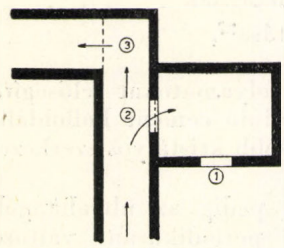
c) A sugárnyomás, amely állóhullám esetén a csomópontokban és a legnagyobb kirezgési

[26] *Anderegg* és *Hubbell*: Concrete *37*, 1930. 94.
[27] *Frei* és *Schiffer*: Phys. Rev. Bd. *71*, 1947. 555.
[28] *Szeljakov* és *Frost*: Szovjet szabadalom 50 985.
[29] *Tippmann*: Koll. Zeitschrift, *55*, 1931. 85.
[30] *Belinszki*: (URSS) J. Exp. Theoret. Phys. *6*, 1936. 1176.

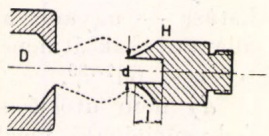
helyen egyaránt nulla, a legnagyobb viszont középen ; így a részecskéket a rezgési maximumokba nyomja.

Kísérleteinket a tatabányai Cementgyár úgynevezett porkéményeinek egyikében és egy kazánkéményben végeztük. A porkéményben eltávozó klinkerpor visszanyerésével nemcsak a levegő tisztítása, a veszendőbe menő cementpor visszanyerése, az eddig becementesedő tetők óvása volt a cél, hanem a felhasználatlanul eltávozó meleg poros levegőnek portalan állapotban a termelésben való további felhasználhatóságának biztosítása is, míg a kazánkéményeknél a dolgozók egészségének megvédése.

A 7. ábrán láthatjuk annak a porkéménynek alaprajzát, amelyben a kísérleteinket végeztük. Az 1., 2. és 3. számú helyen történt a saját súlyuknál fogva eddig is visszahulló nagyobb szemcséjű klinkerpor kiürítése, valamint a besugárzás hatására lehulló klinkerpor eltávolítása.



7. ábra



7/a ábra

Az akusztikus tér előállítására Hartmann-féle gázáramgenerátort használtunk. Ennek működési elvét a *7/a)* ábrán láthatjuk. A *D* nyíláson keresztül legalább 0,9 atmoszféra túlnyomással, tehát a hangsebességnél nagyobb sebességgel áramoltatunk ki levegőt. Ilyenkor a légáramlat periódikus szerkezetet vesz fel. A periódikus szerkezetben úgynevezett instabilis helyek lépnek fel, amelyek lehetővé teszik hanghullámok keletkezését, ha e helyek egyikére l hosszúságú és d átmérőjű üreget, mint rezonátort helyezünk. Ezáltal egy kipprezgés-féle jön létre, mivel az üreg periódikusan túlnyomásos levegővel telítődik, miközben az összenyomott levegőt kilöki. Az így kapott rezgés hullámhossza:

$$\lambda = 4\,(l + 0{,}3\,d)$$

Mivel a legjobb hatásfokot akkor kapjuk, hogyha $l = d$, úgy $\lambda \sim 5{,}2\,l$. A mi esetünkben $l = 6$ mm, ami kb. 11 kc/s frekvenciának felel meg. A hitelesítés hangfrekvenciagenerátorral lebegési módszerrel történt és 5,5 kc/s frekvencia körüli értéket kaptunk, az elméletileg számítottnak kb. a felét. Az eltérést valószínűleg az okozta, hogy készülékünket nem tudtuk az első instabilis helyre beállítani.

A generátor akusztikus energiája

$$L_{ak} = 3\,d^2\,\sqrt{p - 0{,}9}\ \text{W}$$

ahol p az alkalmazott túlnyomás, a mi esetünkben 2,8 atmoszféra. Így hanggenerátorunk teljesítménye kb. 150 W-nak adódott. Mivel a sugárzófelület 1260 cm² volt, az egy cm²-re eső akusztikus energia kb. 0,12 W.

A generátort egy 3 lóerős légkompresszor tartotta üzemben. A befektetett energia 2,2 kW, az akusztikus energia 0,15 kW, így készülékünk hatásfoka 6,8% volt, ami jobb, mint az eddig ismeretes legmagasabb irodalmi érték.

9. táblázat

Egy óra alatt $\frac{\text{saját súlyánál fogva}}{\text{besugárzás hatására}}$ *lehullott klinkerpor kg*

		Frekvencia	Magától	Besugárzott	Megjegyzés
Egyes számú porkémény	1.	3000 c/s	2,00	5,75	
	2.	3000 c/s	2,75	5,00	
	3.	3000 c/s	3,50	2,40	1,6-szoros hatás
	1.	3000 c/s	2,00	7,50	Síp ferde állásban
	2.	3000 c/s	2,75	12,00	
	3.	3000 c/s	3,50	2,30	2,7-szeres hatás
	1.	4600 c/s	4,20	18,00	Síp ferde állásban
	2.	4600 c/s	5,60	12,00	
	3.	4600 c/s	16,50	137,00	6,3-szoros hatás
	1.	5500 c/s	3,00	7,85	Gyengébb üzem, síp egyenes, hang nem tiszta
	2.	5500 c/s	3,80	2,75	
	3.	5500 c/s	0,80	10,75	2,8-szoros hatás
	1.	3900 c/s	3,00	4,20	Gyengébb üzem, síp egyenes, hang nem tiszta
	2.	3900 c/s	3,80	2,90	
	3.	3900 c/s	0,80	4,90	1,6-szoros hatás
	1.	4600 c/s	3,00	10,30	Gyengébb üzem, síp ferde, hang tiszta
	2.	4600 c/s	3,80	4,80	
	3.	4600 c/s	0,80	4,40	2,6-szoros hatás
Kazán	—	600 c/s	43,00	70,30	1,6-szoros hatás
	—	3000 c/s	43,00	145,00	3,4-szeres hatás

Méréseink eredményeit a 9. táblázatban láthatjuk összefoglalva. Az egyes adatok közti ingadozások részben onnan adódnak, hogy a kemencék termelése és a szél erőssége is ingadozott, részben pedig, hogy a készülék néha elhangolódott és így a készülék hangja nem volt tiszta, végül pedig, hogy a generátornak a vízszinteshez való szögét 30°-ra változtattuk, s ezáltal a besugárzott tér akusztikus állapotát befolyásoltuk. Mindezeket egybevetve, a besugárzás alkalmával visszahullott pormennyiség az ugyanannyi idő alatt magától visszahulló pormennyiségnek átlagban háromszorosa volt.

Végül kísérleteinkkel kapcsolatban csak annyit szeretnék megjegyezni, hogy bár a hallható tartományba tartozó szuperhangokkal dolgoztunk, a munkásokat ez nem zavarta, mivel a készüléket megfelelő módon helyeztük el.

Összefoglalás

Ultra- és szuperhangok szonokémiai hatásait vizsgáltam. Megállapítottam, hogy

a) kobaltkloridkristály az ultrahangbesugárzáskor fellépő periódikusan váltakozó lokális hő hatására kristályvizét fokozatosan elveszíti és ebből molekulaszerkezeti következtetéseket vontam le ;

b) káliumferrocianid vizes oldata mind 800 kc/s, mind 1600 kc/s frekvencián káliumferricianiddá alakul át. Az átalakulást az idő függvényében kvantitatíve követtem és megállapítottam, hogy 1600 kc/s frekvencián a káliumferricianid mellett nitroprusszidhidrogénsav is keletkezik ;

c) megállapítottam, hogy a naftazarin vizes oldatának abszorpciós maximuma ultrahang hatására mind 800 kc/s, mind 1600 kc/s frekvencián csökken és a rövidebb hullámhossz felé eltolódik. A jelenségnek magyarázatot igyekeztem adni ;

d) három alizarintípusú festékoldat ultrahangokkal szemben viselkedését vizsgáltam. A hatások magyarázatát megadni még nem állt módomban;

e) ultrahangoknak cementszilárdulást gyorsító hatását vizsgáltam és erre vonatkozó elméleti meggondolásokat adtam;

f) cementportartalmú aeroszolok koagulálására számoltam be.

Köszönetet mondok kutatócsoportom vezetője, *Tarnóczy Tamás* egyet. intézeti tanárnak, aki kísérleteimet mindvégig a legnagyobb figyelemmel kísérte, és értékes szaktanácsaival ellátott.

Ezúttal mondok köszönetet a Mész- és Cementipari Központnak és a tatabányai Cementgyár üzemvezetőségének is, amiért a gyár területén végzett kutatásaimat lehetővé tették és támogatták.

Physikalische-chemiche Wirkungen des Ultra- und Superschalls. *P. Greguss jun.*

Einige physikalisch-chemische Wirkungen des Ultra- und Superschalls wurden untersucht.

Es wurde gefunden, dass Kobaltchlorid Kristalle infolge der bei Ultraschallbestrahlung auftretenden lokalen periodisch schwankenden Temperaturen ihren Kristallwassergehalt stufenweise verlieren. Diese Erscheinung erlaubte strukturchemische Folgerungen.

Die wässerige Lösung von Eisen(II)cyanid ging in Eisen(III)cyanid über bei einer Frequenz von 800 kc/s und 1600 kc/s. Bei der Frequenz 1600 kc/s entstand noch neben Eisen(III)cyanid auch Nitroprussidwasserstoffsäure.

Das Absorptionsmaximum der wässerigen Lösung von Naphtazarin nimmt ab und verschiebt sich gegen die kürzeren Wellenlängen. Eine wahrscheinliche Erklärung der Erscheinung wird gegeben. Drei wässerige Farbstofflösungen von Alizarintyp wurden in Ultraschallfeld untersucht. Für die auftretenden Änderungen konnte man bisher keine eindeutige Erklärung finden.

Es wurde gezeigt, dass Ultraschallbestrahlung die natürliche Verfestigungszeit des Zements verkürzt. Diese Ultraschallwirkung wird auch Theoretisch begründet.

Es wird von Koagulation zementstaubgehaltiger Aerosolen durch Superschall berichtet.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Intézete.

Érkezett : 1951. V. 4.

Kismennyiségű arany koloriméteres meghatározása

ERDEY LÁSZLÓ és RÁDY GYÖRGY

Arany meghatározására leggyakrabban használatos a fémarany súlyszerinti mérése, amit rendszerint hosszadalmas és költséges tűzi úton történő dúsítás előz meg. Ez utóbbi tiszta ólmot igényel, ami nem mindig áll rendelkezésre. Koloriméteres módszerek is ismeretesek, amelyek érzékenysége, és pontossága kielégítő ugyan, de mindegyik elkülöníti előbb valamely módon az aranyat. Legtöbbször redukálják, majd az így kapott fémaranyat dúsítják fémhigannyal, valamilyen higanyvegyülettel, vagy szín-tellurral. A gyűjtőanyag elűzése után történhet csak a kolorimetrálás.[1]

Az utóbbi években különböző szerzők parányi mennyiségű aranyat határoztak meg spektrográffal, tűzi úton történő dúsítás után.[2]

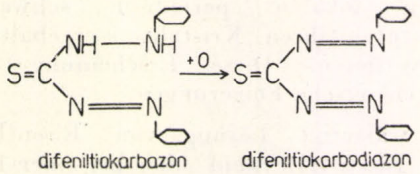
Célunk egy olyan aranymeghatározási módszer kidolgozása volt, melynél a kérdéses mintából oldás és bepárlás után (esetleg egy elválasztás közbeiktatásával), az egyes zavaróionok elfedése (maszkírozása) révén közvetlenül elvégezhető legyen a meghatározás.

Ditizon és fémditizonátok

Ismerve a *H. Fischer*[3] által az analitikába bevezetett difeniltiokarbazon (ditizon) reagens sok előnyét, megkíséreltük ezt a kémszert arany meghatározására felhasználni. Meg kell emlékeznünk a ditizon néhány, szempontunkból lényeges tulajdonságáról. A ditizon intenzív zöld színnel oldódik

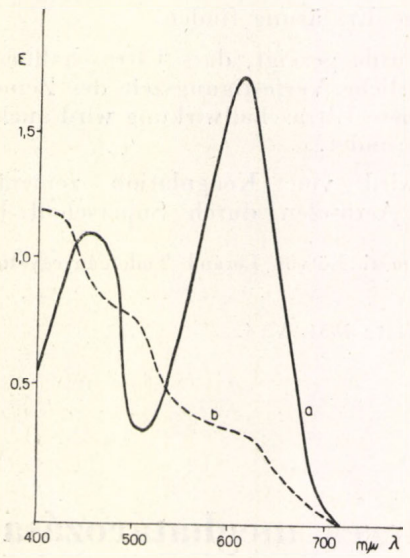
[1] *Sandell :* Anal. Chem. *20,3.* 1948. 253.
[2] *Seath, Beamish :* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *10,* 1938. 535.
[3] *H. Fischer :* Wiss. Veröff. Siemens—Konz. *4,* Nr. 2. 1926, 158.

kloroformban és széntetrakloridban. Barnás színnel oldódik lúgos kémhatású vizes oldatokban, de vízben és savakban oldhatatlan. Szilárd állapotban és oldatában is lassan oxidálódik és difeniltiokarbodiazonná alakul (1. ábra). Ennek színe szerves oldószerekben sárga. Vízben, savakban és lúgokban nem oldódik.



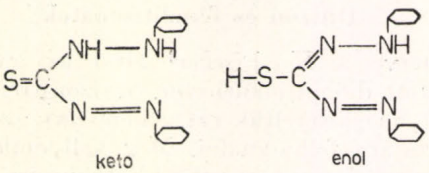
1. ábra
A ditizon és oxidációs terméke

A ditizon és az oxidációs termék széntetrakloridos oldatának fényelnyelését a látható és részben ultraibolya fényben a 2. ábra mutatja. Az *a* a zöldszínű ditizon görbéje, *b* a sárgaszínű oxidációs termék görbéje. A felhasználás előtt a ditizont mindig meg kell tisztítani ettől az oxidált terméktől.



2. ábra
A ditizon (a) és oxidációs termékének (b) abszorpciója

A ditizon-oldat a nehézfém-ionokkal intenzív színű belső komplex sók keletkezése közben reagál, függően a közeg p_H-jától és a jelenlévő anionoktól. Az oxidációs termék viszont már nem reagál. A ditizon-fémkomplexek szerkezetére nézve mai felfogás szerint a ditizonnak két tautomer formáját képzeljük el[4] (3. ábra). Ennek megfelelően a savas

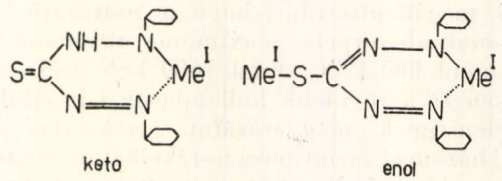


3. ábra
A ditizon két tautomer alakja

[4] *F. Feigl:* Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. *8.* 1936. 404.

közegben állandóbb keto-ditizonátok legvalószínűbb alakja egy hatos gyűrű, amelyekben a fém- az imidcsoport hidrogénjét helyettesíti és a fenilmaradékhoz kettőskötéssel kapcsolt nitrogénhez koordinatív kötődik. Az enol formában a szulfhidrilcsoport hidrogénjét szintén helyettesítheti fém, így ez kétszerannyi fémet tartalmazhat, mint a keto forma (4. ábra).

A ditizonát-komplexek vízben gyakorlatilag oldhatatlanok, ezért a meghatározandó ion a vizes oldatból sokkal eredményesebben oldható ki, mint bármely más esetben. Az egyensúly, a fémditizonát oldhatatlansága miatt, erősen eltolódik a széntetrakloridos réteg felé, ily módon higítási határról



4. ábra
A fémditizonátok

nem is kell beszélnünk. A reakció érzékenysége ezáltal nagyon megnövekszik, és a mi esetünkben ezért nem lesz szükség dúsításra.

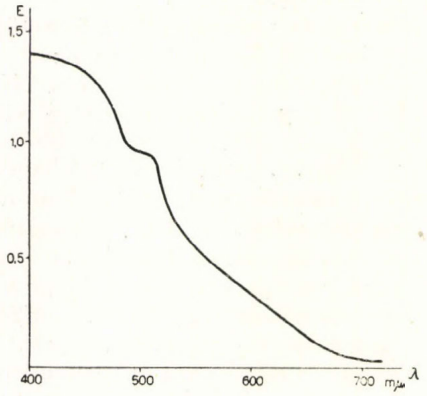
Az aranyditizonát keletkezésének lehetőségei

Az irodalom adatai szerint[5,6] arany-ionok a ditizonnal színeződést létesítenek, és ez minőségi kimutatásra felhasználható. Ezeknek az adatoknak birtokában fogtunk az arany meghatározásához.[7] Készítettünk ismert töménységű arany-(III)klorid-oldatot, előállítottuk az irodalomban is ismertetett sárgás-barna színt, a fölöslegben levő zöld ditizont eltávolítottuk, és megnéztük az így kapott széntetraklorid osoldat fényelnyelését a különböző szűrők esetén. Amint az ábrából látható (5. ábra), a görbe lefutása nagyon hasonlít a karbodiazon fényelnyeléséhez. Felvetődött tehát azonnal az a kérdés, vajjon nem oxidálja-e a háromértékű arany a ditizont. Ekkor ugyanis karbodiazon keletkezik, nem pedig aranyvegyület. E kérdés eldöntésére rendszeres vizsgálatok egész sorát végeztük el.

Először is azt döntöttük el, hogy a vizes rétegbe bemért Au^{+++} gyengén savas közegben, széntetrakloridos ditizon-oldattal történő összerázás után, melyik fázisba kerül. Összeráztunk tehát fölös mennyiségű ditizon-oldattal arany(III)-oldatot, majd gondosan elkülönítettük a két réteget egymástól. A vizes réteget nedves szűrőpapíron keresztül szűrtük, hogy a benne esetleg emulgeált széntetrakloridtól elkülönítsük. A széntetrakloridos réteget pedig többször összeráztuk megújított, gyengén savanyú kémhatású vízzel, végül pedig száraz szűrő-

[5] *H. Fischer:* Angew. Chemie. *47*, Nr. 39. 1934. 685.
[6] *H. Fischer:* Angew. Chemie. *50.* Nr. 50. 1937. 919.
[7] Munkánk befejezésekor jelent meg: *R. S. Young* The Analyst. *76.* 1951. 49. E cikk az aranyextrakcióval és színreitirálással foglalkozott, anélkül azonban, hogy egyrészt az aranyditizonát létezését, másrészt a módszert exakt módon vizsgálta volna.

papíron keresztül megszűrtük. A két mintát bepárlás után kloridokká alakítottuk, és külön-külön szénelektródákra párolva spektrografáltuk. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizes réteg legfeljebb spektrográfiai nyomokban tartalmaz aranyat, míg a széntetrakloridos rétegben minden esetben erős aranyvonalak jelentkeztek. Az arany tehát a vizes



5. ábra
Au-ditizonát abszorpciós görbéje

rétegből a széntetrakloridos rétegbe kerül. Hozzávetőleges mennyiségi meghatározást is végeztünk oly módon, hogy ismert mennyiségű (200—300 γ) aranyat fölös mennyiségű ditizonnal ráztunk össze, a széntetrakloridos réteget egy 100 ml-es lombikba mennyiségileg leengedtük, jelig töltöttük és alikvot részeket kipipettázva, meghatároztuk azok aranytartalmát. A módszerektől függően az arany 70—95%-át visszakaptuk.

Az arany tehát biztosan a széntetrakloridos rétegben van, és három formában kerülhet oda:

a) $AuCl_3$ alakjában oldódik a széntetrakloridban.

b) Az $AuCl_3$ oxidálja a ditizont és a fém Au-kolloid a széntetrakloridos rétegben marad.

c) Mint arany ditizon-komplex oldódik a széntetrakloridban.

Megvizsgáltuk tehát először azt, hogy oldódik-e az $AuCl_3$ széntetrakloridban. Összeráztunk 300—500 γ $AuCl_3$-ot tartalmazó oldatot széntetrakloriddal, ezt a réteget azután szénelektródra pároltuk. Spektrográffal arany nyomait sem tudtuk kimutatni a széntetrakloridos fázisban.

Így tehát csak két lehetőség maradt. Vagy karbodiazon + kolloid arany, vagy pedig aranyditizonát-komplex kerül át a széntetrakloridos fázisba. Ezért megvizsgáltuk, hogy találunk-e valami különbséget az oxidált termék és az *aranyditizonát* között, vagy pedig mutatkozik-e valamely jelenség, ami kolloid arany jelenlétét valószínűtlenné teszi.

Először Na_2SO_4 sicc. megfelelően előkészített, és ditizon-oldattal fémmentesre, majd tiszta CCl_4-al ditizonmentesre mosott rétegén keresztül kromatografáltunk egyrészt ditizon + karbodiazon-, másrészt fölös mennyiségű ditizonnal összerázott aranyoldat széntetrakloridos rétegét. Mindkét esetben azt találtuk, hogy kétszínű rétegre kromatografálódik az oldat: előresiet egy barnás-sárgás réteg, majd követi ezt a zöld réteg. Az aranyat tartalmazó oldat esetében a barnás-sárga fázist megvizsgálva, abból spektrográfiai úton sok aranyat mutattunk ki. Nehezen képzelhető el, hogy egy aranykolloid kevésbbé adszorbeálódjék oszlopunkon, mint a zöld ditizon.

A továbbiakban a karbodiazon és a kérdéses aranytartalmú oldat színállandóságát vizsgáltuk különböző vegyszerek hatására és az idő függvényében.

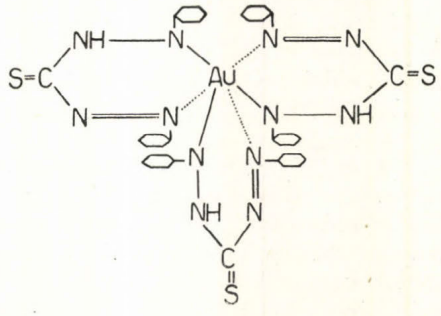
Azt tapasztaltuk, hogy míg a karbodiazon színe 1%-os KCN-al történő összerázásra gyakorlatilag alig változik, addig az arany hatására keletkező sárga színeződés eltűnik és a ditizon a lúgos kémhatású vizes rétegbe kerül. Ez pedig arra mutat, hogy a vegyület az aranynak ditizonnal alkotott komplexe. A legdöntőbb bizonyíték pedig, ami az Au-ditizonát keletkezése mellett szól és megdönti az esetleges oxidált ditizon, valamint a kolloid arany képződésének lehetőségét, az, hogy míg a karbodiazon színe állás közben nem változik, addig a sárga aranyditizonát állás közben visszazöldül, majd elérve egy színmaximumot, lassan oxidálódik és megsárgul. Ezen oxidált termék színe ezután már nem változik. Egyidejűleg aranytartalmú csapadék kiválása észlelhető. További különbség az oxidált ditizon és aranyditizonát között, hogy az oxidációs termék gyengén lúgos közegben Zn^{++}-ionos oldattal összerázva nem reagál. Az aranyditizonát viszont ugyanakkor piros színt ölt Zn-ditizonát keletkezése miatt. Az oxidált ditizonban tehát a ditizonmolekula annyira elroncsolódott, hogy Zn-ionokkal nem tud reagálni színes komplex keletkezése közben, míg az aranyditizonátban az aranyat cink helyettesítheti, és a komplex színe megváltozik.

Az aranyditizonát képletének megállapítása céljából ismert mennyiségű ditizon-oldatot feleslegben jelenlevő arany(III)-oldattal, ugyanannyi ditizont feleslegben réz(II)-oldattal, majd ezüst(I)-oldattal ráztunk össze. Meghatároztuk az ugyanazon mennyiségű ditizonnal reagáló arany, réz és ezüst mennyiségét, és azt találtuk, hogy megközelítően az egyenértéksúlyok arányában reagáltak:

$$Ag : Cu : Au = 214\,\gamma : 71{,}9\,\gamma : 118\,\gamma$$

$$\frac{214}{107{,}88} : \frac{71{,}9}{31{,}72} : \frac{118}{65{,}7} = 0{,}99 : 1{,}1 : 0{,}90$$

Ha elfogadjuk az irodalmi adatokat, melyek szerint egy ezüst-ion egy molekula, egy kétértékű réz-ion



6. ábra
Az arany-(III)-ditizonát képlete

két molekula ditizont köt meg savas közegben, akkor azt mondhatjuk, hogy egy háromértékű arany-ion savas közegben három molekula ditizonnal reagál.

A többi fémditizonát mintájára az aranyditizonát képlete tehát a 6. ábra szerinti.

Az arany mennyiségi meghatározására tehát egy aranyvegyületet használunk fel, ellentétben a legtöbb kolorimétereS meghatározással, melynél az arany(III)-ion csak oxidálja a kérdéses reagenst.

Arany meghatározása kolorimétterrel

Annak eldöntésére, hogy alkalmazható-e az arany által létrehozott sárgás-barna szín kolorimetriás meghatározásra, vagyis lehet-e a keletkezett ditizonát színerősségéből az oldat aranytartalmára következtetni, legelőször is ismert aranytartalmú oldatra volt szükség, mely nem tartalmaz más nehéz fémet. 1000-es finomságú fémaranyból indultuk ki, pontos bemérés után királyvízben oldottuk, a savfelesleget óvatosan elpárologtattuk, időnként sósavat adagolva, nehogy az aranyklorid termikus bomlása bekövetkezzék. Mérőlombikban az oldatot jelig töltöttük, ennek egy részét higítva oly oldatot kaptunk, melynek aranytartalma 2,4 γ arany/ml, 0,1 n sósavas közegben. A törzsoldat aranytartalmát súlyszerint is meghatároztuk. A továbbiakban ezzel a törzsoldattal dolgoztunk.

A zavaró szennyezések elkerülése végett üvegkészülékből többszörösen desztillált vizet, széntetrakloridot és analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk. Ammóniumhidroxidoldatot úgy készítettünk, hogy teljesen üvegből készült fejlesztő és elnyelő készülékben szublimált ammóniumkloridból nátriumhidroxiddal fejlesztettünk ammóniát és ezt nyelettük el többszörösen desztillált vízben.

A ditizon mindig szennyezett kevés oxidációs termékkel. Ezt a kémszeroldat készítésekor el kell távolítani, különös gonddal azonban az arany meghatározásánál, hiszen láttuk, hogy az aranyditizonát színe közel egyezik a karbodiazon színével. Úgy jártunk el, hogy 15—25 mg ditizont 100—200 ml széntetrakloridban oldottunk, és ezt az oldatot 1 : 200 higítású ammóniumhidroxidoldattal összeráztuk. A ditizon az ammóniás oldatba megy, a szennyező oxidációs terméket a széntetrakloriddal eltávolítottuk és kevés tiszta CCl_4-al megismételve a vizes oldat összerázását, a sárga oxidációs terméket elkülönítettük. Ezután 200 ml CCl_4-et adtunk az ammóniás oldathoz, híg sósavval gyengén megsavanyítottuk, és a két réteget összerázva a ditizont újból kioldottuk. Ezt a zöldszínű oldatot vízzel többször kimostuk, végül tiszta CCl_4-al higítottuk.

A ditizon-oldat levegő és fény iránt érzékeny, lassan oxidálódik. Ez az aranymeghatározás szempontjából lényeges, mert az oldatunk vakértéke ezáltal nő. Ezért olyan tartályos bürettában tároltuk, melynek folyadékpalackja barna üvegből készült és az oldatra 1%-os kénsavat rétegeztünk. Vizsgálva az adott körülmények között tárolt ditizon-oldat vakértékének növekedését azt találtuk, hogy három hétig gyakorlatilag változatlan vakérték mellett tárolható. Amennyiben fekete papírral bevont tekés bürettában, kénsavas réteg alatt és CO_2 atmoszférában tartjuk, vakértéke három hét alatt egyáltalán nem változik.

Megvizsgálva az aranyditizonát-oldat fényelnyelését különböző szűrőkkel, azt találtuk, hogy a legjobban megfelelnek az S 43 és S 47 szűrők. Mivel az S 47 szűrővel kényelmesebben tudtunk leolvasásokat elvégezni, a továbbiakban ezzel a szűrővel dolgoztunk.

Az extinkció és aranytartalom összefüggését a következő eljárással határoztuk meg:

A közelítőleg 0,1 n sósavas arany(III)-klorid törzsoldatból (2,4 γ Au/ml) kipipettáztunk ismert mennyiségeket egy 100 ml-es rövidszárú, üvegdugós rázótölcsérbe. Annyi vizet adtunk hozzá, hogy térfogata 50 ml legyen. Ezután 5 ml n kénsavoldattal megsavanyítottuk, 5 ml ditizon-oldatot és 5 ml tiszta CCl_4-ot adtunk hozzá, egy percig erőteljesen ráztuk és egy-két perces ülepítés után a széntetrakloridos réteget egy hasonló méretű rázótölcsérbe engedtük le, amelybe előzőleg 1 : 1000 higítású ammóniumhidroxid-oldatot adtunk. Az előző rázótölcsérbe mindaddig adtunk ditizont és a kirázást mindaddig ismételtük, míg néhány perces erőteljes rázás után a hozzáadott zöldszínű ditizon színe már nem változott. Ezt az utolsó részletet is leengedve a másik rázótölcsérbe, összeráztuk a híg ammóniaoldattal. A feleslegben alkalmazott zöldszínű ditizon ekkor a vizes rétegbe kerül. A kimosás teljessé tétele céljából egy másik rázóhengerben megismételtük az ammóniás kirázást. A most már csak az aranyditizonát sárgás-barna színétől megfestett széntetrakloridos réteget egyszeri vizes mosás után 10—20 ml-es mérőlombikba engedtük. A rázótölcsérekbe és a lombikba való leengedéseknél a maradék ditizonátot tiszta CCl_4-al utánmostuk.

Az így kapott oldat fényelnyelését S 47-es szűrő alkalmazása mellett 10 vagy 20 mm-es küvettában mértük, az oldatot a küvettába öntés előtt száraz szűrőpapíron mindenkor megszűrve. Összehasonlító oldatul a párhuzamos küvettába tiszta CCl_4-ot töltöttünk.

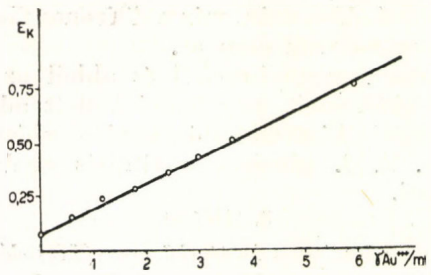
Eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kapott értékek alapján megszerkesztettük a 7. ábrán látható kiértékelő egyenest.

1. táblázat

Az aranytartalom és extinkció közötti összefüggés

Bemért Au (III) γ	CCl_4-os oldat térfogat ml	Au +++	Küvetta mm	Mért extinkció	E_K
vakpróba	10	—	30	0,21	0,07
12	20	0,6	20	0,30	0,15
24	20	1,2	20	0,48	0,24
36	20	1,8	20	0,55	0,275
48	20	2,4	20	0,70	0,35
60	20	3,0	10	0,43	0,43
72	20	3,6	10	0,50	0,50
120	20	6,0	10	0,75	0,75

Ezek szerint 10 γ és 120 γ közötti aranymennyiségek esetében lineáris az összefüggés az extinkció és az aranytartalom között.



7. ábra
Az Au-(III)-ditizonát kalibrációs egyenese az S47 szűrőnél

A 2. táblázat szemlélteti a kolorimetrálás eredményeit.

Felvetődött az a kérdés, hogy a királyvizes oldás után történő bepárologtatás alkalmával nem redukálódik-e a bemért arany egy része. Ennek ellenőrzésére több kísérletben különböző mennyiséget mértünk be elektrolit-aranylemezkéből és a kapott oldatokat különbözőképpen higítottuk.

2. táblázat
Arany meghatározása fotométerrel

Bemért Au (III) γ	E_K	Talált Au γ	Közép-érték	Eltérés γ	Közép-hiba	Közép-érték közép-hibája
	1,088	81,00		—3,73		
	1,188	89,88		+5,15		
	1,140	85,38		+0,65		
	1,228	93,50		+8,77		
83,76	1,212	91,62	84,73	+6,89	±5,38γ	± 1,70%
	1,120	83,62		—1,11		
	1,060	78,38		—6,35		
	1,092	81,00		—3,73		
	1,128	84,50		—0,23		
	1,064	78,38		—6,35		

A kísérletek egy részénél utólagos klóros vizes oxidációt is alkalmaztunk.* Ezt úgy végeztük, hogy az oldás és bepárlás után híg sósavoldattal feloldottuk a bemért mintát, 25 ml n kénsavoldatot adtunk hozzá és klóros vízzel forraltuk, majd a klórt teljesen elfőztük. Ezen túlmenően brómos vízzel is végeztünk utólagos oxidációt. Ennek az eljárásnak abban láttuk előnyét az előzővel szemben, hogy a keletkezett bromid kedvező a továbbiakban az ezüst melletti aranymeghatározásnál. A különböző módon készült törzsoldatból azután meghatároztuk azok aranytartalmát. A kapott értékek azt mutatták, hogy az utólagos oxidáció nélküli királyvizes oldás után is megfelelő oldat állhat rendelkezésre aranymeghatározáshoz. A bepárlásnál esetleg fellépő redukció elkerülése miatt (ami gondatlan vagy nem tiszta munka következménye) célszerű lehet klóros- vagy brómosvizes utólagos oxidációt alkalmazni.

* Erre a módszerre *Schulek Elemér* professzor úr volt szíves figyelmünket felhívni.

Idegen fémionok zavaró hatásának kiküszöbölése

Gyengén savas (0,5 n — 0,1 n) oldatban a következő fémionok reagálnak ditizonnal: Pd(II), Pt(II), Au(III), Hg(II), Ag(I), és Cu(II).

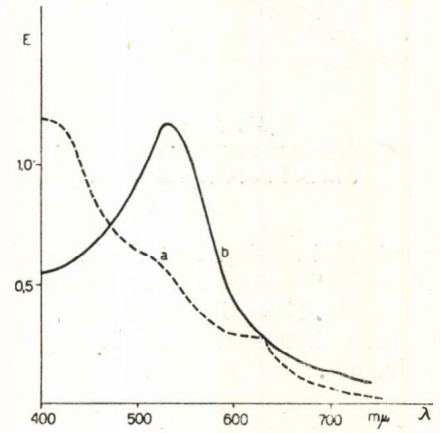
A palládium ditizonátja nem állandó rodanidion jelenlétében. A platina(IV)-ion nem reagál ditizonnal; a higany eltávolítható, de jól el is fedhető jodid-ionokkal. Az ezüst-ion nagy része, kloridos oldatban dolgozva, oldhatatlanul marad vissza, csak az oldhatósági szorzatnak megfelelő ionmennyiség juthat oldatba. Ez az érték csökkenthető bromid adagolásával.

A réz zavaró hatását vegyszerek segítségével nem tudtuk kiküszöbölni. Sem az irodalomban található lehetőségek, sem pedig más meggondolások alapján nem találtunk olyan reagenst, mely gyengén savanyú közegben úgy fedné el a rezet, hogy mellette az arany ditizonnal kirázható legyen.

Egyedüli célravezető megoldásnak látszott az arany- és rézditizonátok egymásmelletti meghatározására e kétkomponensű, kétszínű rendszer kolorimetriás mérése, két különböző színű monokromatikus szűrőn keresztül.

E célból felvettük a rézditizonát abszorpciós görbéjét különböző színszűrőkkel és összehasonlítottuk az aranyditizonát abszorpciós görbéjével (8. ábra).

Az arany- és rézditizonát e szerint olyan színrendszernek felel meg, amelyben az egyes anyagok abszorpciós sávjai nem különülnek el egymástól annyira, hogy spektrális elkülönítés létesíthető

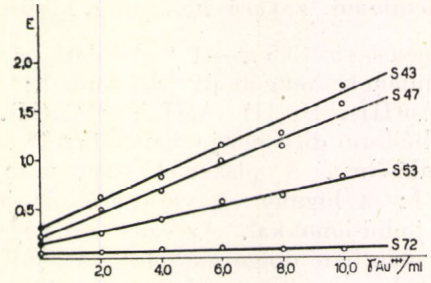


8. ábra
Au- (a) és Cu- (b) ditizonát abszorpciója

legyen. Ha azonban a Lambert-Beer törvény érvényes mindkét oldatra, akkor két megfelelő szűrőn való méréssel és az egyes alkotórészek tiszta oldataival készült kalibrációs egyeneseinek mindkét szűrőhöz tartozó hajlásszögéből megkaphatjuk egy egyenlet állandóinak értékeit, amellyel számolhatunk.

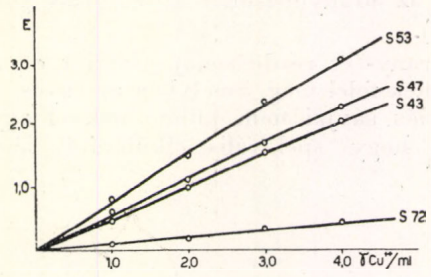
Felvettük tehát az aranytartalom és az extinkciós koefficiensek közötti összefüggést a számbajövő szűrőkkel (9. ábra) és ugyanezt tettük réz esetében is (10. ábra).

A kapott értékek szerint az aranyditizonát sárgás-barna és a rézditizonát pirosszínű oldatainak keverékéből az S 47 és S 72 szűrőket alkalmazva



9. ábra
Au-ditizonát extinkciós egyenesei
S43-S47-S53-S72 szűrőkkel

megkaphatjuk az aranytartalmat. Évégből leolvassuk az arany- és rézditizonát együttes extinkcióját az S 47 szűrőn keresztül. Az S 72 szűrőnél kapott értékből kiszámíthatjuk a réztartalmat, mivel itt az aranyditizonát nem mutat lényeges fényelnyelést. A kapott rézmennyiségnek megfelelő extinkciós értéket levonjuk az S 47 szűrőnél kapott arany + réz fényelnyeléséből. A különbségnek megfelelő aranyértéket az arany kiértékelő egyeneséről olvassuk le. Az eredményeket < 10% pontossággal tudjuk megadni.



10. ábra
Cu-ditizonát extinkciós egyenesei
S72-S53-S47-S43 szűrőkkel

A háromértékű vas-ion nem ad színes ditizonátot, de oxidáló hatása kellemetlen, mert hatására karbodiazon keletkezik. Zavaró hatását foszforsav alkalmazásával még 1000-szeres mennyiség esetén is kiküszöbölhetjük.

Aranymeghatározás színretitrálással

Kidolgoztunk egy színretitrálásos módszert is, mely elkerülhetővé teszi fotométer és koloriméter alkalmazását. Többféle módon jártunk el.

A) *Színretitrálás ismert hatóértékű arany(III)-oldattal*

Ennél a módszernél pontosan lemért mennyiségű ditizon-oldatot üvegdugós rázótölcsérbe mérünk, és addig engedünk hozzá kis részletekben bürettából ismert koncentrációjú arany-oldatot, míg a ditizon eredeti zöld színe sárgába nem csap át. Ezzel beállítottuk ditizon-oldatunk hatóértékét. A meghatározandó arany-oldatunkhoz fölös és ismert mennyiségű ditizont adunk, és jól összerázzuk. Ezután bürettából ismert aranyoldattal addig titráljuk, állandóan összerázva egy-egy aranyoldat részlet hozzáadása után, míg a ditizonos fázis színe éppen sárgába nem csap át.

A ditizon mennyiségéből és abból az aranymennyiségből, amit még hozzá kellett adnunk a színátcsapásig, kiszámítható a kérdéses oldat aranytartalma. A 3. táblázat a titrálás eredményeit szemlélteti.

3. táblázat

Színretitrálás ismert hatóértékű arany(III)-oldattal

Bemért Au γ	Talált Au γ	Középérték	Eltérés γ	Középhiba	Középérték középhibája
18,23	18,51	18,23	+0,28	± 0,37γ	0,71%
	18,43		+0,20		
	17,51		—0,72		
	18,30		+0,07		
	18,51		+0,28		
	18,09		—0,14		
	17,92		—0,31		
	18,55		+0,32		

B) *Titrálás ismert hatóértékű ditizon-oldattal*

Ennél a titrálási módnál először ismert mennyiségű arany-oldatot mérünk be egy rázótölcsérbe, majd a ditizon-oldatot bürettából engedve, kirázzuk az aranyditizonátot, közben a széntetrakloridos réteget állandóan leengedjük. A ditizon adagolását mindaddig folytatjuk, míg az utóljára hozzáengedett ditizonrészlet színe már nem változik. Színátmenet: sárga-zöld.

Ismeretlen arany-oldat esetén hasonlóan járunk el. A fogyott ditizon mennyiségéből következtetünk az aranytartalomra. A 4. táblázat az ily módon végrehajtott titrálás eredményeit mutatja.

4. táblázat

Színretitrálás ismert hatóértékű ditizon-oldattal

Bemért Au γ	Talált Au γ	Középérték	Eltérés γ	Középhiba	Középérték középhibája
83,76	85,84	83,76	+2,08	± 2,18γ	1,05%
	84,95		+1,19		
	84,36		+0,60		
	82,58		—1,18		
	84,95		+1,19		
	79,92		—3,84		

C) *Színretitrálás ismert hatóértékű ditizon-oldattal réz(II) jelenlétében*

A titrálást teljesen a B) pontban foglaltak szerint végeztük, csak itt a rézditizonát piros színének megjelenése jelzi a végpontot. Színátmenet: sárga-piros.

Az 5. táblázatban foglaltuk össze a réz mellett végzett titrálások eredményeit.

A titrálást az teszi lehetővé, hogy előbb az arany reagál a ditizon-oldattal és csak utána a réz. Természetesen az aranyditizonát is tartalmaz mindig csekély mennyiségű rézditizonátot, de mert a ditizonoldat faktorát is réz mellett állapítottuk meg, ez a hiba kiesik.

5. táblázat

Színretitrálás ismert hatóértékű ditizon-oldattal réz(II) jelenlétében

Bemért Au γ	Talált Au γ	Középérték	Eltérés γ	Középhiba	Középérték középhibája
62,28	62,64	62,85	—0,18	± 0,66γ	0,37%
	61,56		—1,26		
	63,07		+0,25		
	62,64		—0,18		
	63,50		+0,68		
	63,72		+0,90		
	62,64		—0,18		
	63,07		+0,25		

D) *Vas(III) jelenlétében foszforsavas közegben* is végeztünk meghatározásokat, ismert arany-oldattal az A) módszer szerint titrálva. — Különböző mennyiségű foszforsav jelenlétében végzett titrálásaink azt mutatták, hogy legpontosabb eredményt akkor kapunk, ha a foszforsavat megfelelő feleslegben (ötszörös mólarány) alkalmazzuk.

6. táblázat

Színretitrálás $FeCl_3$ és H_3PO_4 jelenlétében

Bemért Au(III) γ	Bemért Fe(III) γ	Hozzáadott H_3PO_4	Talált Au γ	Középérték	Eltérés γ	Középhiba	Középérték középhibája
50,26	5.000	5× mólarány	49,17	49,68	—1,09	± 1148γ	0,91%
			48,40		—1,86		
			49,30		—0,96		
			49,78		—0,48		
			50,95		+0,69		
			50,49		+0,46		

A titrálás eredményét a 6. táblázat mutatja.

Mindezeknél a titrálásoknál a pontosság növelése érdekében nem a kolorimetrálásnál használatos tömény ditizon-oldattal dolgoztunk, hanem azt szükség szerint három- vagy ötszörösére hígítottuk.

A színretitrálással gyorsabb és pontosabb módszer áll rendelkezésünkre, a fotométeres módszernél. Ezért további meghatározásainknál főként ezt alkalmaztuk.

Aranytartalmu ipari nyersanyagok vizsgálata

Módszerünk kidolgozása után rátértünk érceink és ipari hulladékanyagaink aranytartalmának meghatározására.

A bemért 0,5—10 g anyagot 30 ml tömény sósav és 10 ml tömény salétromsav elegyében, óraüveggel lefedett kvarctálban vagy üvegedényben oldottuk. Néhány órát hidegen állni hagytuk, majd vízfürdőn melegítettük. A heves reakció lezajlása után még 10 ml tömény sósavat adtunk hozzá és a klórgáz fejlődésének megszűnéséig vízfürdőn melegítettük. Tejes feloldódás után a savban oldhatatlan maradékot azbeszttel töltött Goochtégelyben leszűrtük, 1 : 1 higítású meleg sósavval mostuk, majd a szüredéket szirupsűrűre bepároltuk Tömény sósavval többször átnedvesítve megbontottuk a nitrátokat. 1 n sósavoldattal felvéve a maradékot, kiválott az ezüstklorid, melynek nagy része addig komplex alakban oldatban maradt. Szükség esetén mérőlombikban jelig töltöttük. 30—150 γ aranyat tartalmazó oldatrészletet pipettáztunk egy rázótölcsérbe, 1 ml 2 n KBr és vas jelenlétében megfelelő mennyiségű foszforsav hozzáadása után, ismert hatóértékű ditizon-oldattal színre titráltuk.

Sok vas esetén (> 10 mg Fe^{+++}), mint pl. piritben vagy piritpörkökben történő aranymeghatározásnál, egy közbeeső szétválasztási módszert iktattunk be : a fenti módon előkészített, sok vas(III)-at tartalmazó, teljesen nitrátmentes, gyengén sósavas oldathoz szilárd nátriumszulfitot, vagy aszkorbinsavat adtunk. Félóráig forraltuk, majd két óráig vízfürdőn tartottuk. A redukált aranyat leszűrtük, a szűrőpapírt jól kimostuk, megszárítottuk, és kvarctégelyben kiizzítottuk. Királyvízzel feloldottuk az aranyat, majd sósavval való többszöri bepárlás után a fentiek szerint meghatároztuk.

Eredményeinket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat

Technikai elemzések

Minta	A tűzi úton történt elemzés adatai			Ditizonos módszerrel talált Au érték
	Au	Ag	Cu	
Nemes iszap ...	2,93 g/kg	24 g/kg	sok	2,8 g/kg
Nemes iszap ...	1,42 g/kg	21,7 g/kg	sok	1,36 g/kg
Ipari hulladék	0,40 g/kg	33,08 g/kg	sok	0,45 g/kg
Pirit.....	20,8 g/t	92,8 g/t	470 9/kg	19,5 g/t
Szilikátos kőzet ...	~5 g/t	?	nyomok	4,6 g/t

Aranytárgyak karc elemzése

Sokszor a minta elemzése céljára nem áll rendelkezésünkre nagyobb aranymennyiség. *Donau*[8] dolgozott ki ilyen esetekre elemzési módszert. 2—3 mg anyagmennyiségből indult ki és dokimasztikus úton jutott eredményhez. Az általunk kidolgozott alábbi meghatározási módszernél a szükséges anyagmennyiség csak tizedrésze az előbbinek, és a mintavétel e módja nem csökkenti a tárgy értékét.

Mázatlan porcelán Raschig-gyűrűt használtunk fel a mintavétel alkalmával, melyet kiizzítás után mikromérlegen 2 γ pontosságig megmértünk. A megmért porcelángyűrűvel megkarcoltuk a vizsgálandó aranytárgy felületét, miközben a porcelángyűrűt szarvasbőrben fogtuk. Az elemzendő tárgy karcának súlyát megmértük a gyűrűn, azt királyvízben leoldottuk és aranytartalmát ismert faktorú ditizon-oldattal B) szerint titráltuk meg.

Eljárásunk a következő volt : A gyűrűt királyvízzel hosszabb időn keresztül tisztítottuk, majd vízzel alaposan megmostuk és elektromos kemencében kiizzítottuk. Súlyát mikromérlegen mértük. Ezt az eljárást többször megismételtük és azt találtuk, hogy a porcelángyűrű súlya maximálisan csak 5—10 γ-t csökkent ilyenkor, gyakorlatilag tehát nem változott. Ezután arany-oldatot csepeg-

[8] *Donau :* Mikrochemie. 27. 1935, 174.

tettünk rá, és kiizzítás után megmértük a gyűrű súlynövekedését. Az aranyat mikropohárban leoldottuk, a porcelángyűrűt eltávolítottuk és az aranyat az oldat bepárlása után, ismert hatóértékű ditizonnal megtitráltuk. Az eredmények jól megközelítették az elméleti értéket.

Ezután elektrolit-aranylemez karcának súlyát mértük meg. Az ismertetett eljárás alapján határoztuk meg az aranytartalmat, és a kapott értékek azt mutatták, hogy a módszer elvileg helyes. Azt találtuk továbbá, hogy a Raschig-gyűrű súlya gyakorlatilag nem változott, tahát a karcolás alatt nem porlott a felülete.

Raschig-gyűrű helyett használhatók kis súlyú mázatlan porcelánedények, porceláncsónak, sőt ezen edények cserepei is.

A $1000^0/_{00}$-es aranylemez vizsgálata után rátértünk ismert finomságú, arany+ezüsttartalmú, arany+réztartalmú ötvözetek karc elemzésére, azután pedig nemesfém jelzéssel ellátott ékszerek vizsgálatára.

8. táblázat

Karcelemzések

Minta	Aranytartalma karát	Ötvöző fém	Talált * aranytartalom karát
Elektrolit lemez	24	—	22,7
Ötvözet I. ..	14	ezüst	13,5
Ötvözet II...	14	réz	13,6
Órafedél	14	ezüst	14,7
Gyűrű	14	réz	13,4

* Több meghatározás középértéke.

A kapott eredményeinket a 8. táblázatban közöljük.

Amennyiben négy párhuzamos meghatározást végzünk, eredményünk hibája 5% körül mozog.

Módszerünkkel tehát aranytárgyaink finomsági fokát gyorsan és kielégítő pontossággal tudjuk meghatározni. Az elemzéshez szükséges aranymennyiség néhány tized mg és a kérdéses tárgy a mintavétel alkalmával szemmel alig láthatóan sérül csak meg.

Köszönetet mondunk *Buzás Lajosnénak*, *Gegus Ernőnek* és *Mondvai Imrének*, akik a kísérletek elvégzésében segítségünkre voltak.

Összefoglalás

A ditizon új alkalmazási módszerét dolgoztuk ki, kismennyiségű arany kolorimétereres és színretitrálásos meghatározására. Az aranykimutatást zavaró többi nehézfémek hatása kiküszöbölhető bromidionokkal és foszforsavval. Réz-ionok esetében az arany- és rézditizonátok egymásmelletti meghatározását a kétkomponensű, kétszínű rendszer kolorimetriás mérésével végeztük, két különböző színű monokromatikus szűrőn keresztül. Színretitrálás esetén, mivel előbb az arany-ionok reagálnak a ditizon-oldattal és csak utána a réz-ionok, a rézditizonát piros színének megjelenése jelzi a végpontot.

Leírt módszerünk alkalmas aranytartalmú ipari hulladékok, nemesiszapok, pörkök és ércek gyors aranymeghatározására.

Kidolgoztunk egy eljárást, mellyel aranytárgyak karcelemzését ismert hatóértékű ditizon-oldattal színretitrálással végezzük.

Módszeres vizsgálatokkal eldöntöttük azt, hogy arany(III)-klorid és ditizon-oldat gyengén savanyú közegben történő összerázása alkalmával a keletkezett sárgásbarnaszínű termék nem karbodiazon, hanem aranyditizonát.

Kolorimetrische Mikrobestimmung des Goldes.

L. Erdey und G. Rády

Eine neue Verwendungsmöglichkeit des Dithizons hat sich sehr gut zur Mikrobestimmung des Goldes bewährt. Das Verfahren ist so zur kolorimetrischen wie auch zur massanalytischen Bestimmung geeignet. Störende Schwermetalle werden mit Bromid und Phosphorsäure eliminiert. Falls Kupfersalze anwesend sind, so werden die Gold- und Kupferdithizonate nebeneinander bestimmt. Die zweifarbige, zwei Salze enthaltende Lösung wird bei verschiedenen monokromatischen Filtern photometriert. Will man die Bestimmung massanalytisch ausführen, so benützt man jene Eigenschaft des Dithizons, dass es erstens mit Gold reagiert und erst nachher mit Kupfer: die Erscheinung des roten Kupferdithizonats gibt also den Endpunkt der Goldtitration bekannt.

Zur schnellen Bestimmung des Goldgehaltes von Erzen, Industrieabfällen, Rost- und Elektrolytschlamm ist das beschriebene Verfahren ebenfalls gut anwendbar.

Einen aufgelösten Goldstrich von Schmuckwaren kann man mit einer gegen Gold eingestellten Dithizonlösung massanalytisch bestimmen.

Durch sorgfältige Untersuchung wurde eindeutig festgestellt, dass das gelbbräunliche Reaktionsprodukt, welches durch die Reaktion von Gold(III)-chlorid und Dithizon entstanden ist, nicht Carbodiazon sondern Golddithizonat ist.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke

Érkezett: 1951. V. 28.

A hidroxilamin mikromeghatározása fotometrálással I.

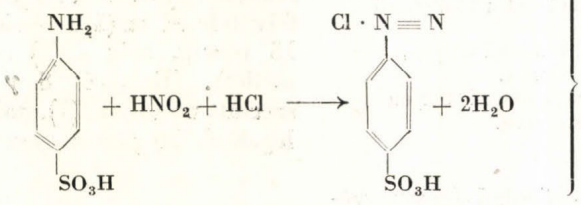
Vizsgálatok tiszta hidroxilamin-oldattal

JÁMBOR BÉLA

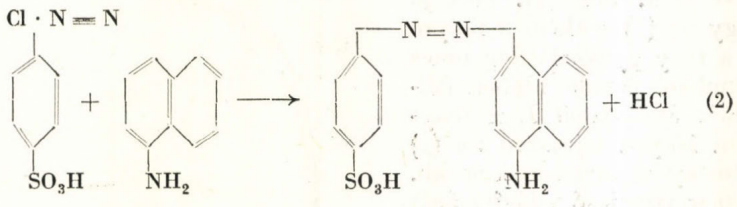
A hidroxilaminnak, mint a növényi nitrogén-anyagcsere közbenső termékének meghatározására kb. 20 éve szinte kizárólag a Blom-féle reakciót[1] alkalmazzák. Ennek lényege az, hogy a hidroxilaminra vizsgálandó oldathoz szulfanilsavat és jódot adunk, majd néhány perc múlva a jódot nátriumtioszulfáttal elszíntelenítjük és α-naftilamint adunk az oldathoz, a keletkezett piros azofestéket pedig fotometráljuk.

A reakció első részében a jód a hidroxilamint nitritté oxidálja, mely a jelenlévő szulfanilsavval diazóniumsóvá alakul s ehhez a jód elroncsolása után adott α-naftilamin hozzákapcsolódik, és a Griess—Ilosvay-reakcióból ismert piros azofesték keletkezik, melynek mennyisége arányos az eredetileg jelen volt hidroxilamin mennyiségével.

$$NH_2OH + 2J_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + 4HJ$$



(1)



(2)

Endres[2] szerint a fenti reakciók kvantitatív lejátszódnak és ezért az azofesték fotometrálásával, mérhető a hidroxilamin mennyisége. Kipróbálva azonban a módszert, ezzel ellentétben azt tapasztaltam, hogy soha sem kaptam meg a bemért hidroxilamin mennyiségét, hanem annak csak egy esetenként változó hányadát. Ezért szükségesnek látszott a módszer beható tanulmányozása.

Kísérleti rész

1. *A módszer* kipróbálására a lényegtelen eltérésekkel többek által leírt,[3–6] alábbi eljárást vettem alapul: 1—8 γ (NH_2OH)—N-t tartalmazó oldathoz 50 ml-es mérőlombikban 2 ml 2 n nátriumacetátot, 1 ml szulfanilsavoldatot (1 g szulfanilsav 100 ml 30%-os ecetsavban) és 0,5 ml jódoldatot (100 ml jégecetben 1,3 g jód) adunk, és 10 percig állni hagyjuk. Ezután a fölös jódot cseppenként hozzáadott n/10 nátriumtioszulfáttal elszíntelenítjük, majd desztillált vízzel kb. 48 ml-re feltöltjük, hozzáadunk 1 ml α-naftilamin-oldatot (0,25 g α-naftilamin 100 ml 30%-os ecetsavban). A jelig feltöltés után az oldatban erre lassan előtűnő piros színeződés által okozott extinkciót 15 perc múlva Pulfrich fotométeren S 53-as szűrővel, 3 cm-es küvettában megmérjük.

2. *A hidroxilamin törzsoldat* úgy készült, hogy a titrálással ellenőrzött[7] hidroxilaminklórhidrát alapoldatot úgy higítottam, hogy a törzsoldat 1 ml-je 8 γ (NH_2OH)—N-t tartalmazzon.

3. *A leírt módszerrel kapott eredményeket* az 1. táblázat mutatja. Látható, hogy a bemért hidroxilamin mennyiségének általában csak kb. felét »kaptuk vissza« nitrit alakjában. (Az eredményeket nitrittel készült alapgörbéből olvastuk le.) Feltűnő még, hogy a különböző időben végzett kísérletek eredményei egymástól is különböznek.

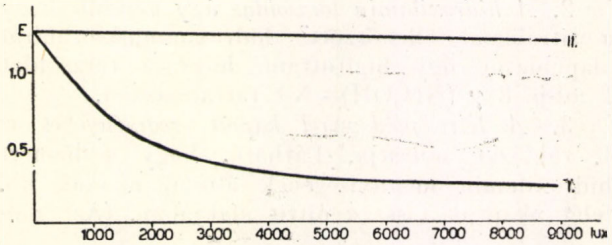
Minthogy feltevésem szerint a kiindulási módszerrel kapott hibás eredményeket több ismeretlen tényező egyidejű hatása okozza, hosszadalmas tapogatódzó vizsgálatokra kényszerültem, míg a jó eredményhez szükséges kísérleti feltételeket megállapíthattam.

Ezen kísérletek részletadatainak közlése nem volna célszerű, s ezért csak a kísérletek alapján kialakult helyes módszer 1—1 tényezőjének változtatásával kapott eredményekről számolok be.

[1] *Blom, J.:* Ber. *58*, 1926. 121.
[2] *Endres, G.:* Liebigs Ann. *518*, 1935. 109. és 122—126.
[3] *Laine, T* és *Virtanen A. I.:* »Stickstoffassimilation« c. fejezet *Bamann* és *Myrböck:* »Die Meth. Fermentforsch.« c. könyvében, 2719—41. Leipzig, 1941.
[4] *Steward, F. C.* és *Street, H. G.:* Ann. Rev. Biochem. *16*. 1947, 482.
[5] *Csáky, T. Z.* : Acta Chem. Scand. *2*. 1948, 450.
[6] *Lemoigne, M.* és *mások:* Bul. Soc. Chim. Biol. (Fr.) *18*, 1936. 840—67.
[7] *Erdey, L.:* Bev. a kémiai analízisbe, 105. oldal, Budapest, 1947.

4. *A helyesnek talált módszer* a következő: 0—8 γ (NH_2OH)—N-t tartalmazó vizsgálandó oldat p_H-ját 2—3 közti értékre állítjuk be, hozzáadunk 1 ml szulfanilsavat és *sötétben* 0,5 ml jódot. Ugyancsak sötétben 15 percig állni hagyjuk, aztán az oldatot — már világosságon — cseppenként hozzáadott nátriumtioszulfáttal elszíntelenítjük, 48 ml-re feltöltjük desztillált vízzel, azután hozzáadunk 1 ml α-naftilamint és a piros oldatot 15 perc múlva fotometráljuk.

5. *A fény hatása.* Bemérés 8 γ (NH_2OH)—N. A reakció első részét (szulfanilsavval és jóddal) különböző erősségű fényen, a (2) reakciót (α-naftilaminnal) sötétben elvégezve, a kapott összefüggést az 1. ábra I. görbéje mutatja; az (1) reakciót



1. ábra
8 γ bemért (NH_2OH)—N meghatározása különböző erősségű fény mellett.
I. Az (1) reakció különböző erősségű fényen, a (2) sötétben lejátszva.
II. A (2) reakció különböző erősségű fényen az (1) sötétben lejátszatva.

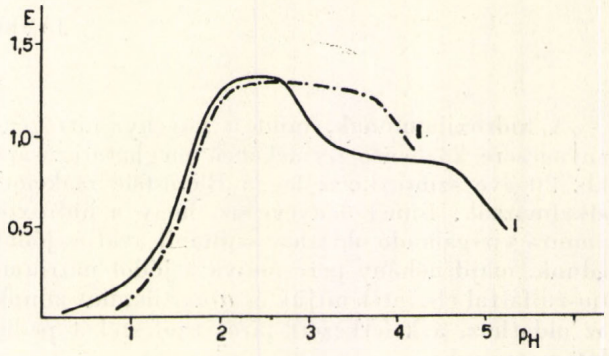
sötétben, a (2)-at különböző erősségű fényen végezve nyert összefüggést az 1. ábra II. görbéje mutatja. Láthatjuk, hogy az (1) reakció a fényre igen érzékeny, a (2)-ra a fény gyakorlatilag nincs hatással. A laboratóriumban derült időben délelőtt, az ablak közelében 500—1000 Lux fényerősséget mértünk. Ilyen fényen lejátszva az (1) reakciót, a kapott eredmény a vártnak csak kb. 60%-a. Este viszont, 100 wattos izzó világításánál kb. 100 Luxot mértünk. Ez esetben az eredmény kb. 90%-a a bemérésnek. Az 1. táblázatban közölt kísérleteinket nappal végeztük, hol derült, hol borús időben s így az eredmények nagy szórása érthető.

1. táblázat

Hidroxilamin-meghatározások az irodalomban leírt módszerrel

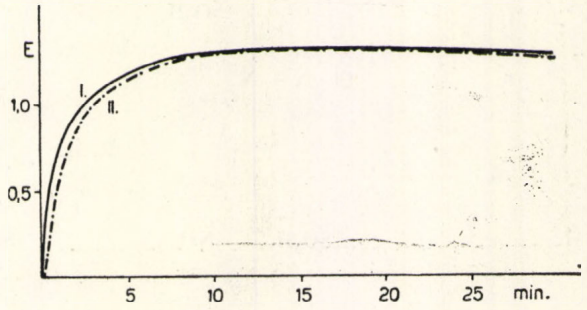
Bemért γ(NH_2OH)-N	Talált γ (NH_2OH) — N			
	I.	I.	III.	IV.
1,6	0,6	0,6	1,2	1,2
3,2	1,5	1,5	1,0	1,7
4,8	2,5	2,5	2,3	2,5
6,4	3,3	3,1	3,1	3,0
8,0	3,3	3,3	3,5	3,5

6. *A p_H hatásának* vizsgálatára először az (1) reakciót játszattuk le különböző p_H-n és a másodikat egységesen 2,5 p_H-n, majd az (1)-t egységesen 2,5 p_H-n és a másodikat különböző p_H-n (bemérés 8 γ (NH_2OH)—N). A kapott értékeket a 2. ábra I. és II. görbéje mutatja. Az ábrából látható, hogy mind az (1), mind a (2) reakció kvantitatív lefolyásához a p_H pontos beállítása szükséges. A görbék lefutása nagyjából hasonló a Griess—Ilosvay-reakció tanulmányozása kapcsán kapott görbékhez.[8]



2. ábra
8 γ bemért (NH_2OH)—N meghatározása különböző p_H mellett.
I. Az (1) reakció különböző p_H-n, a (2) 2,5 p_H-n lejátszatva.
II. A (2) reakció különböző p_H-n, az (1) 2,5 p_H-n lejátszatva

7. *A reakció időtartamának hatását* az eredményre a 3. ábra mutatja. Az I. görbét az (1) reakció különböző ideig való lejátszásával vettük fel, míg a (2) reakció egységesen 15 percig zajlott le; a II. görbe felvételénél az (1) reakciót játszottuk le egységesen 15 percig, míg a (2) reakciót változó időtartam mellett. (Bemérés 8 γ (NH_2OH)—N.) Az ábra szerint mind az (1), mind a (2) reakció egyaránt legalább 10 percet vesz igénybe.



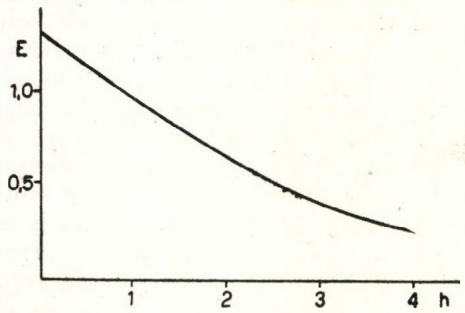
3. ábra
8 γ bemért (NH_2OH)—N meghatározása, a reakcióknak különböző időt engedve.
I. Az (1) reakció különböző ideig, a (2) 15 percig lejátszatva.
II. A (2) reakció különböző ideig, az (1) 15 percig lejátszatva.

8. *Az α-naftilamin késedelmes hozzáadásának hatása.* Bemérés 8 γ (NH_2OH)—N.

Sorozatvizsgálatoknál előfordult, hogy a nátriumtioszulfát hozzáadása után 1—2 óra telt el p_H-beállítással és méréssel s csak azután adtuk hozzá az α-naftilamint. Ilyenkor alacsony értékeket kaptunk, s ezért ezt a kérdést is meg kellett vizsgálni. A reakciókeveréket az (1) reakció lezajlása és a jód elroncsolása után különböző erősségű fényen 0—4 óráig állni hagytam, s azután adtam hozzá az α-naftilamint. Az így kapott eredményeket a 4. ábra mutatja. A vizsgálatot 400 Luxig terjedő fényerősségek mellett végeztem, s a 4. ábra görbéje

[8] *Jámbor, B.*: Agrokémia, Sajtó alatt.

a különböző fényerősségek mellett kapott adatok átlagolása alapján készült, miután a fénynek észrevehető hatása nem volt. Megjegyzendő még, hogy — különösen hosszabb állás esetén — a kapott értékek igen nagy szórást mutatnak.

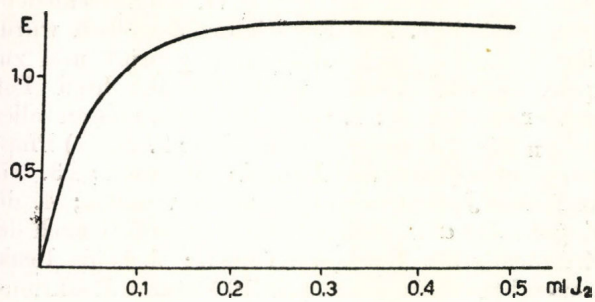


4. ábra

8 γ bemért (NH_2OH)—N meghatározása úgy, hogy az oldat az α-naftilamin hozzáadása előtt különböző ideig állt

Fentiekből következik, hogy a reakciókeverékhez a jód elroncsolása után rögtön hozzá kell adni az α-naftilamint, mert 1 órai késedelem az eredményt kb. $^1/_3$-ával csökkenti.

9. *A jód mennyiségének* a kapott értékre való hatását az 5. ábra mutatja. (Bemérés 8 γ (NH_2OH)—N). Ebből látható, hogy kb. 0,3 ml jódoldat kell a reakció 15 perc alatt való kvantitatív lefolyásához. Ez a bemért 8 γ (NH_2OH)—N-el egyértékű mennyiségnek kb. tízszerese.



5. ábra

8 γ bemért (NH_2OH)—N meghatározása különböző mennyiségű jóddal

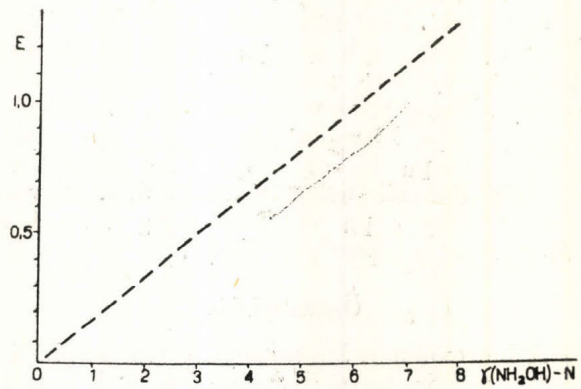
10. *Az eredményt befolyásoló tényezők hatásának összegezése.* Hogy a megvizsgált kísérleti tényezők pontos betartásának elmulasztásából eredő hibák nagyságáról áttekinthető képünk legyen, 2. táblázatunk közli, hogy 1—1 tényező hanyag kezelése esetén hány százalékkal csökken az eredmény. A szakirodalomból ismeretes módszer alapján dolgozva, egészen bizonyos, hogy a 2. táblázatban közölt hibák egyikét-másikát elkövetjük: hogy melyiket és milyen mértékben, az a véletlentől függ. Így egyszerre két vagy több tényező hibás megválasztása esetén könnyen előfordulhat, hogy pl. 1,30 extinkció érték helyett mérhető színeződést egyáltalában nem kapunk.

2. táblázat

A hidroxilamin-meghatározás eredményét befolyásoló néhány tényező hatása (veszteségi százalék)

Eltérés az előírástól	Veszteségi % (kb)
1. Az (1) reakciót szórt napfényen végezve (kb. 2000 Lux)	55
2. Az (1) vagy (2) reakciót p_H = 1-en végezve	80—90
3. Az (1) reakciót p_H = 4-en végezve	35
4. Az (1) vagy (2) reakcióknak csak 5 perc időt adva	20
5. α-naftilamin előtt ½ óráig állni hagyva	15
6. Az (1) reakcióhoz csak 0,1 ml jódot adva	25

11. *Az ajánlott módszerrel felvett alapgörbét* a 6. ábra mutatja. A 8 γ (NH_2OH)—N-nek megfelelő extinkcióérték (E = 1,30) pontosan annyi, mint a 8 γ (NO_2)—N esetében[8] jeléül annak, hogy a meghatározási reakciók az ajánlott módon végezve, kvantitatívan lefolynak.



6. ábra

Hidroxilamin fotometriás alapgörbéje. Pulfrich fotométer, S 53 szűrő, 3 cm küvetta

Az eredmények megvitatása

A legdöntőbb tényező a fény és a p_H. A fény szerepéről sem *Endres* (1. c.) nem tesz említést, akitől a Blom-reakció kvantitatív alkalmazása ered, sem pedig azok a kutatók, akik növénybiokémiai vizsgálataikat *Endres* módszerével végezték: *Laine* és *Virtanen* (1. c.), *Steward* és *Street* (1. c.), *Csáky* (1. c.), *Lemoigne* és mások (1. c.), stb. *Steward* és *Street* (1. c.) ment e téren a legtovább, amennyiben a Blom-reakció különféle nehézségeire rámutatva, azt ajánlja, hogy a kísérleti feltételeket szabványosítani kellene. Arról azonban, hogy a Blom-reakciót fénytől védve kell végezni, egyik szerző leírása sem tesz említést, holott sokkal lényegtelenebb körülményre kitérnek.

A p_H szerepére fent idézett szerző, továbbá *Feigl*[9] annyiban utalnak, hogy a reakció előtt az oldat aciditásának nátriumacetáttal való tompítását írják elő. Arra nézve azonban, hogy ez a tompítás milyen p_H értékig történjék, egyedül *Steward* és *Street* (1. c.) írnak elő határozott p_H-értéket, 2,8-at, anélkül azonban, hogy azt közelebbről megindokolnák.

Magától adódik ezekután a kérdés, hogy fentiek figyelmen kívül hagyásával az oximok, ill. hidroxilamin növényélettani szerepéről végzett eddigi vizsgá-

[9] *Feigl, F.*: Microchim Acta, *1*, 1937. 127—41.

latok[10–18] eredményei fenntarthatók-e legalább kvalitatív tekintetben, ha már azok kvantitatív adatai illuzórikusak. Előfordulhat ugyanis, — mint említettem — hogy a reakció kedvezőtlen körülmények között teljesen kimarad és ez esetben az eredmény még kvalitatív szempontból sem jó.

Előző közleményemben[8] rámutattam, hogy a fény hatása a diazotálási (tehát a szulfanilsavval való) reakcióra minimális, a kapcsolási (tehát az α-naftilaminnal való) reakcióra pedig, bár valamivel nagyobb, de még mindig lényegtelennek mondható gyakorlatilag. A Blom-reakció első szakaszára (jód + szulfanilsavval) való hatása viszont igen nagy (1. ábra). Ebből az következik, hogy a fény hatása ez esetben a jódnak a hidroxilaminnal való reakcióját tereli más irányba.

A sokféle lehetséges reakció és hatótényező okozza nyilván azt, hogy a p_H-nak a második ábrán jelzett befolyása a Blom-reakcióra meglehetősen szabálytalannak látszik, amennyiben annak hatása nem egyirányú, hanem az optimálisnál alacsonyabb és magasabb p_H-értékek is egyaránt kedvezőtlenek. (A mellékreakciók fellépése nélkül ú. i. az volna várható, hogy a p_H változása végig növelné, ill. csökkentené a kapott eredményt.

Összefoglalás

A hidroxilamin kis mennyiségének meghatározását a növény nitrogénasszimilációjának kutatása során *Blom* által 1925-ben közölt és *Endres* által 1935-ben kvantitatív módszerré kidolgozott eljárás alapján végezték. Az eljárás lényege az, hogy a hidroxilamint szulfanilsav jelenlétében jóddal nitritté oxidáljuk, s a nitrit a jelenlévő szulfanilsavval diazonium-sót alkot. Ehhez a fölös jód elroncsolása után α-naftilamint adva, a keletkező piros azofesték extinkcióját mérjük. Jelen vizsgálatok kiderítették, hogy fenti reakciót a fény és a p_H olyan nagy mértékben befolyásolja, hogy ezek figyelmen kívül hagyása az eredményt illuzórikussá teszik. Minthogy ezen hatótényezőkről, főleg a fény szerepéről, a szakirodalomban közölt eljárások nem tesznek említést, a szerző részletesen megvizsgálta, ezek, valamint a jódmennyiség, és a reakciós idő hatását és a vizsgálatok eredménye alapján olyan módszert közöl, mely az említett tényezők zavaró hatását kiküszöböli.

Photometrische Mikrobestimmung des Hydroxilamins. *B. Jámbor*

Bei Untersuchung der Stickstoffassimilation der Pflanze benutzt man zur Mikrobestimmung des Hydroxylamins das von *Blom* beschriebene und von *Endres* als quantitative Methode ausgearbeitete Verfahren. Grundsatz der Methode ist die Oxydation des Hydroxylamins zu Nitrit, mittels Jod in Gegenwart von Sulfanylsäure das, mit der letzteren zu einem Diazoniumsalz reagiert. Die, nach Zugabe von α-Naphthylamin entstehende rote Farbe kann photometriert werden. Bei Erprobung der Methode stösste der Vf. auf verschiedene Schwierigkeiten. Zur Beseitigung derselben wurde die Methode eingehend kritisch geprüft und zur quantitativen Arbeit wird das Beachten Folgender empfohlen: 1. Beide Reaktionsphasen sollen bei p_H 2,2—2,8 ausgeführt werden; 2. die (1) Phase muss unbedingt *im Dunkeln* ablaufen; 3. ein 10-facher Jodüberschuss ist zu verwenden; 4. die Zugabe des α-Naphthylamins muss sofort nach der Zerstörung des Jodes stattfinden; 5. beide Reaktionen benötigen mindestens 10 Minuten Reaktionszeit.

Budapest, Agrokémiai Kutatóintézet.

Érkezett: 1950. VI. 10.

[10] *Wood, I. G., Hone, M. R., Mattner, M. E.* és *Symon, C. P.* Australian I. Sc. Res. Ser. B. Biol. Sc. *1*, 1948. 38.

[11] *Lemoigne, M.* és *Desveaux, R.*: Bul. Soc. Chim. Biol. (F. r.) *18*, 1936. 604.

[12] *Virtanen, A. I.* és *Laine, T.*: Acta Chem. Fenn. B. 10, 1937. 24. és 2.

[13] *Virtanen, A. I.* és *Laine, T.*: Biochem. J. *83*, (i) 1939.412.

[14] *Virtanen A. I.* és mások: J. pract. Chem. *162*, 1943. 71.

[15] *Virtanen A. I.* és mások: Nature, *157*, 1946. 25. és *158*, 1946. 515.

[16] *Chibnal, A. O.*: Protein Metabolism im Plant. 306. old. New Haven, 1939.

[17] *Blom, J.*: Zel. Bakt. Parasitenkunde, Abt. II. *84*. 1931. 60.

[18] *Virtanen, A. I.* és *Csáky T. Z.*: Nature, *161*, 1948. 814.

Aromás szulfidok készítése Friedel-Crafts reakcióval

VINKLER ELEMÉR, KLIVÉNYI FERENC és SZABÓ JÁNOS

(Előzetes közlemény)

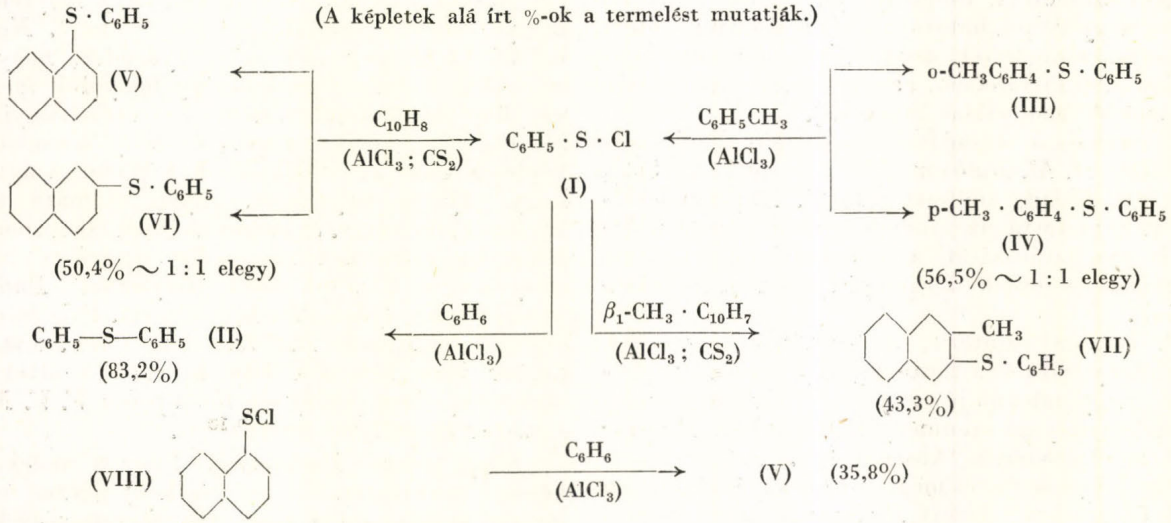
Tekintettel arra, hogy arilszulf nkloridok és aromás szénhidrogének Friedel-Crafts reakcióját — a rendelkezésünkre álló irodalmi adatok szerint— mindeddig kevéssé és nem nagy eredménnyel tanulmányozták, célul tűztük ki e reakciót aromás szulfidok készítésére felhasználni :

$$Ar \cdot S \cdot Cl + Ar'H \xrightarrow{AlCl_3} Ar \cdot S \cdot Ar' + HCl$$

E tárgyra vonatkozó első rendelkezésünkre álló közlemény *K. Fries* és *G. Schürmanntól*[1] ered. E szerzők antrakinon-1-szulfenkloridot és benzolt reagáltattak alumíniumklorid jelenlétében. Szulfidot nyertek ugyan, a kitermelésről azonban nem tesznek említést. *Lecher* és munkatársai[2] fenil- és p-tolil-szulfenkloriddal kísérelték meg a Friedel-Crafts reakciót. Kísérleteik azonban nem vezettek eredményre. Ilyen előzmények után kezdtük el *Lecher* és munkatársai kísérleteinek reprodukálását. Kísérleteink *Lecher* észleletével ellentétben, sikerre vezettek. Mialatt e kísérleteink folytak, jelent meg *N. Kharasch* és *Ch. M. Buess*[3] közleménye. E kutatóknak sikerült alumíniumklorid jelenlétében különféle szénhidrogéneket 2,4-dinitrofenil-szulfen-kloriddal szulfidokká alakítani.

Alkalmas koncentráció és hőfok betartása mellett a következő reakciókat végeztük : fenil-szulfenkloridot (I) benzollal, toluollal, naftalinnal és metilnaftalinnal reagáltattuk. Valamennyi reakció sikerült. A fenil-szulfen-kloriddal analóg módon α-naftalin-szulfen-kloridot (VIII) is sikerült reakcióba vinni. E reakciókat szemléltetik az alábbi képletek :

(A képletek alá írt %-ok a termelést mutatják.)



Látható, hogy módszerünk egyes esetekben mind egyszerű, mind vegyes szulfidok készítésére jól felhasználható. E módszer lényege, hogy arilszulfen-kloridok aromás szénhidrogénekkel Friedel-Crafts típusú magszintézis elve szerint reagálnak A belépő ariltiogyök helyét a magon lévő szubsztituens határozza meg. Toluollal végzett kísérleteink világosan mutatják, hogy a metilcsoport főleg — és közelítőleg egyenlő mértékben — orto és para helyzetbe irányít, (III és IV). Naftalinnal végezve e raekciót α- és β-vegyület (V és VI) gyakorlatilag egyenlő arányú keveréke keletkezett. A VII vegyület szerkezetvizsgálatát még nem fejeztük be.

Az ismertetett szulfidok (II, III, IV, V, VI) jellemzése szulfonokká való átalakítás, továbbá olvadás és forrpont meghatározás alapján történt.

E szulfidokat bizonyos heterociklusos vegyületek kiindulási anyagaként kívánjuk felhasználni. Ilyen irányú kísérleteink még folynak.

Die Darstellung aromatischer Sulfide mit Friedel-Crafts'schen Reaktion. (Vorläufige Mitteilung.) *E. Vinkler , F. Klivényi und J. Szabó*

Im Gegensatz zu der Beobachtung von *Lecher* und Mitarbeitern[2], gelang es uns in Gegenwart von Aluminiumchlorid Arylsulfenchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Sulfide umzuwandeln. Die Reaktionen wurden durch beiligende Formeln (I—VIII) veranschaulicht. Die Veröffentlichung vorliegender Mitteilung schien zweckmässig, mit besonderer Rücksicht darauf, dass indessen die Mitteilung von *N. Kharasch* und *Ch. M. Buess*[3] erschien. Diese Authoren stellten, ebenfalls verschiedene Sulfide dar, mittels der Reaktion von 2,4-Dinitro-phenyl-sulfen-chlorid mit aromatishen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminium-Chlorid. Weitere Versuche sind im Garge.

[1] *K. Fries* és *G. Schürmann* ; Ber. 52. 1919. 2181.
[2] *H. Lecher, F. Holschmeider, K. Köberle, W. Speer* és *P. Stocklin* ; Ber. 58. 1925. 411.
[3] *N. Karasch* és *Ch. M. Buess* ; Amer. Chem. Abstr. 44. 1951. 2467. h.

Szegedi Tudományegyetem Gyógyszerészi Vegytani Intézete.

Érkezett : 1951. VII. 4.

Szerves vegyületek molekuláris átrendeződései a Butlerov-féle szerkezetelmélet megvilágításában

(A. E. Favorszkij emlékére)

SZ. N. DANILOV*

A kémiai tudományok a kémiai elemek D. I. Mendeljev-féle periódikus rendszerének törvénye, *A. M. Butlerov* szerkezetelmélete és *Pasteur-Van't Hoff* sztereokémiai elmélete alapján fejlődtek ki gyümölcsözően.

A kémiai vegyületek felépítésének általános elmélete (a szerkezetelmélet és a sztereokémia) lehetőséget nyujt a szén legváltozatosabb vegyületeinek (a szerves anyagoknak) és az összes többi elemek vegyületeinek (szervetlen anyagoknak) harmónikus rendszerbe való beillesztésére, megmagyarázására és tulajdonságaik megjósolására.

A szerves kémia abban az időben lépett fejlődésének különösen gyors útjára, mikor *A. M. Butlerov*[1] előadásaiban (1861), közleményeiben és »Bevezetés a szerves kémia részletes tanulmányozásába« című hírneves könyvében 1863—1864-ben megállapította az atomok kapcsolódásának szigorú törvényszerűségeit a molekulákban, a kémiai szerkezet és a Kémiai tulajdonságok összefüggését, pontos útmutatást adott a kémiai szerkezet felismerésére alkalmas módszerekre vonatkozólag, és kísérletileg bebizonyította a szerkezetelmélet megdönthetetlen voltát, mint ami nemcsak ismert anyagok leírására és tulajdonságaik megvilágítására alkalmas, hanem új anyagok és átalakulások tulajdonságainak megjóslására is.

A hosszú ideig megoldatlan kérdést jelentő »fizikai izomerek« csoportja az elmúlt évszázad utolsó negyedében határozott térbeni formát öltött a szerkezetelmélettel összhangban (aszimmetriás szénatomot tartalmazó, asszimmetriás molekulájú anyagok és geometriai izomerek).

A szénatom tetraéderes modelljére határozott formában *A. M. Butlerov* előbb mutatott rá (1862), mint azt *Kekulé* említette (1867). *Butlerov* lehetségesnek tartotta az atomok térbeni elrendeződésének meghatározását a molekulában, és őt a sztereokémia egyik megalapítójának kell tekintenünk.

A szerves szintézis, a természetes anyagok tanulmányozása és a természetes, valamint mesterséges nagymolekulájú anyagok tanulmányozása terén elért ragyogó eredmények elsősorban *Butlerov* szerkezetelméletének köszönhetők. A szerkezetelmélet kifejlesztése és megerősítése körül különösen nagy érdemeket szerzett *Butlerov* hírneves és igen kiterjedt orosz tudományos kémiai iskolája, melynek élén alapítója, *A. M. Butlerov* állott (1828—1886).

Butlerov szerkezetelmélete szorosan összekapcsolódik az előző elméleti nézetekkel, a szerves kémia eredményeivel, valamint a természetes anyagokra vonatkozó ismeretekkel és hatalmas átalakulást idézett elő a vegyészek nézeteiben, bár néhány vegyész, közöttük *Kekulé* is, nem ismerte el egyszerre, mégis szilárd alapokat helyezett le a szerves kémia későbbi ragyogó kifejlődése számára.

Butlerov csodálatos kísérleti munkássága és mélyértelmű elméleti megállapításai nagy elismerésben részesültek Oroszországban[4] és a legtöbb esetben külföldön is.[5] *Butlerov* eszméinek és felfedezéseinek nagy befolyása a szerves kémia kifejlődésére még világosabban láthatóvá vált a mi századunkban. Azonban néhány külföldi vegyész nem szentel *Butlerov* kiváló munkáinak olyan figyelmet, amilyet azok megérdemelnének; nem említik meg más vegyészeink munkáinak elsőségét, például *L. Fizer* és *M. Fizer*[6] szerves kémiáról írt könyvében, ami pedig a vegyészet történetének meghamisítását jelenti, és azt bizonyítja, hogy ezek a szerzők nem ismerik a szerves kémia kifejlődésének alapvető lépéseit. Sajnos, félreértésből, néha nálunk is aláértékelik *Butlerov* szerepét a szerves kémia elméleti fogalmainak kifejlesztésében (*Butlerov* aláértékelésére *Ju. A. Zsdanov* közleményeiben[7] találhatunk megemlített példákat).

A. Kekulé és *A. Couper*, akik érdemeket szereztek azzal, hogy összefoglalták a szénatom tetraéder jellegét *(Kekulé*[8]*)*, és az egymással szomszédos szénatomok lánc-, vagy gyűrűalakban való összekapcsolódásának lehetőségét (különösen *Couper*[9]*)* (az atomok kapcsolódásának elmélete), helytelenül magyarázták a kémiai képletek értelmét. *Kekulé* hosszú ideig meg volt arról győződve, hogy az atomok kölcsönös hatásáról, egy bonyolult szerves vegyület molekulájában nem lehet valamennyire is megbízható adatokat kapni, és hogy a racionális képletek csak az átalakulások képletei, valamint hogy egy és ugyanazon anyag számára több képlet is lehetséges. Saját munkáiban ellentmondásokat és következetlenségeket engedett meg, melyeket a további évek folyamán *Butlerov* műveinek befolyása alatt helyesbített. Fokozatosan érkezett el *Kekulé Butlerov* elméletéhez. Ezt *A. Gorbov* igen helyesen írta le kitűnő áttekintő közleményeiben (1929) régebben pedig *V. V. Markovnikov* és külföldi szerzők[10] is.

Nagy érdeme *Butlerovnak*, hogy a molekulák kémiai szerkezetének (felépítésének) pontos értelmezést adott, abból nagy következetességgel levezette az izomereket és polimereket, saját szerkezetelmélete alapján előre megjósolta új izomerek létezését, és elméletét érthető, bizonyítható formában adta elő. Már »Bevezetés a szerves kémia részletes tanulmányozásába« című híres művében, 1863—64-ben, és még korábban, a kazáni egyetemen tartott előadásaiban a szerves vegyületek minden csoportjára alkalmazva, kézzelfoghatóan ki-

* Журнал общей химии, 1950. 2.300.

fejtette szerkezetelméletét. Különösen érdeme van abban, hogy a szerves kémia elindult az organikus anyagok szerkezetének felismerése, a széleskörű szintézisek, az egyes atomok, atomcsoportok és vegyületek sajátságainak tanulmányozása útján. *Butlerov* a szerkezetelmélet lényegét a következőképpen foglalja össze: »A bonyolult molekulák kémiai természetét elemi alkatrészeinek természete, mennyisége és a molekula kémiai szerkezete határozza meg«[11].

Butlerov így vélte:[12] »Nemcsak jogunk, hanem kötelességünk is részecskéinkről és atomjainkról úgy beszélni, összes kapcsolataikkal együtt, mint amelyek valóban léteznek, eközben meg kell őriznünk biztonságos meggyőződésünket, hogy véleményünk nem reális tartalom nélküli absztrakció. Ellenkezőleg, bátran állíthatjuk, hogy az objektív világban létező dolgokkal ismert arányok kapcsolják össze azokat.«

Irodalmunkban az utóbbi időben érdekes közlemények jelentek meg (ezek között meg kell említeni *Ju. A. Zsdanov* munkáját[7]), amelyek ismét és ismét meggyőzően bizonyítják, hogy a szerves kémia szerkezetelméletének igazság szerint *Butlerov* nevét kellene viselnie.

Igen világos butlerovi irányzatot fejlesztett ki a múlt század 80-as éveitől kezdve a szerves kémiában *A. M. Butlerov* fiatalabb tanítványainak egyike, *A. E. Favorszkij* (1860—1945), aki a tudomány területén sokat fáradozott nagy hazánk szovjet időszakában is. 1950-ben, születésének kilencvenedik, szerkesztői tevékenysége megkezdésének ötvenedik, (az Orosz Fizikai-Kémiai Társaság Folyóiratának (ZsRFHO) kémiai részét 1901. óta, a Zsurnal Obscsej Himii-t 1931. óta szerkesztette 1945-ig) és halálának ötödik évfordulója volt. *A. E. Favorszkij* akadémikus a Szocialista Munka Hőse volt.

Munkája során következetesen továbbfejlesztette *Butlerov* szerkezetelméletét. Főként olyan átalakulásokat tanulmányozott, melyekben az egyik vegyület olyan másik vegyületté alakul át, amely az adott körülmények között állandóbb, de ugyanolyan összetételű; eközben sok esetben kimutatta az izomer átalakulások megfordítható voltát.

Maga *Butlerov* és példája nyomán tanítványai már mesterük életében a molekulák átrendeződésével, különösen az izomer- és tautomer átalakulásokkal kezdtek foglalkozni, megvilágítva az atomok kölcsönös befolyását *(A. M. Butlerov, V. V. Markovnikov, A. M. Zajcev)*, továbbá a telítetlen szénhidrogének polimerizációjával. Az izomer és polimer átalakulásoknak különösen nagy figyelmet szentelt munkáiban *Favorszkij* és az általa alapított szovjet tudományos iskolák.

Az egyensúlyi izomeria jelenségei

A molekulák átalakulása, amennyiben azok az adott körülmények között nem állandók, izomer-, tautomer- és polimer-átalakulások irányában folyik le. Nem nehéz megfigyelni az átmeneti eseteket a meg nem fordítható izomer átalakulásoktól az adott körülmények között megfordítható izomer-átalakuláson keresztül a tipikus tautomer átváltozásokhoz.

Ha az egyes anyagok teljesen meghatározott és emellett egységes képletét helyesen írjuk fel, akkor a butlerovi szerkezetelmélet előre megmutatja, miként alakul át az anyag az összetétel megváltozása nélkül különböző irányokban (izomerizáció és tautomeria) és a szénváz összetételének és felépítésének megváltozásával (pinakolin átrendeződés).

1887-ben *A. M. Butlerov* az izobutilén polimerizációjával foglalkozó munkájában[13] rámutatott arra, hogy a molekulák átrendeződése kiterjed az izomer és tautomer átalakulások típusaira is: »Ha a részecskékben megvan a hajlam az átalakulásokra, akkor az egész tömeg természetesen, vagy olyan reakciók hatásának veti magát alá, amelyek az egyik szerkezet sajátságainak felelnek meg, vagy olyan reakcióknak, amelyek a másik szerkezet jellemzői, szemmel láthatóan ama reagens természete szerint, melynek hatása alatt állanak, hogy úgy mondjam, láthatóan eme reakció irányában.« Ebben benne van nemcsak a tautomer-átalakulások definíciója, hanem általában az egyensúlyi izomeria meghatározása is.

Butlerov az anyagok molekuláit nem valamiféle megmerevedés állapotában, hanem mozgásban szemléli: »A kémiai vegyületek az alkatrészeiket alkotó atomok mozgásainak meghatározott összefüggését jelentik«, — így beszélt *Butlerov* az Orosz Fizikai-Kémiai Társaságban tartott előadásában, 1879-ben.[14]

Pontosan így mondta ki *D. I. Mendelejev* »Londoni előadásában«, 1889. május 31-én, hogy »A vegyészeknek el kell ismerniök, hogy maguk az atomok élő erővel ellátott, mozgásban lévő részecskék, melyek nem keletkeznek és nem vesznek el, akár maga az anyag.«

A. E. Favorszkij »Az egyensúlyi izomerizáció a $C_nH_{2n}Br_2$ és $C_nH_{0n+1}Br$ általános összetételű brómmal szubsztituált szénhidrogének melegítésénél« című dolgozatában kimondotta, hogy az izomer-átalakulásokról ezidőszerint elsősorban azt a következtetést lehet levonni, hogy az átalakulás csak az egyik irányban folyik le — az egyik forma átmegy a másikba, a saját izomerjébe; ily módon létrejött egy elképzelés az állandó és nem állandó részecskékről. Az izomer-változások jelenségeit úgy tekintették, mint ami annak következtében folyik le, hogy egy labilis szerkezetű alak szerkezetét kedvező körülmények között olyanra változtatja meg, ami azon körülmények között inkább állandó. Azonban később kezdtek ismeretessé válni a megfordítható átalakulások például a brómmal szubsztituált szénhidrogének átalakulásaiban. *Favorszkij* különösen világos példákat talált, úgy, hogy az állandó és labilis formák egykori beállítása már elégtelennek bizonyult. *Favorszkij* dolgozatában hivatkozik arra, amit *Butlerov* már szélesebb körben kimondott, tágabb értelmet adva az izomer-átalakulásoknak; ezen a nyomon haladva, a következőket írja: »A mechanikai hőelméletből és a disszociáció törvényeiből kiindulva, *Butlerov* először az izobutilénről szóló dolgozatában (1887), majd később a pétervári egyetemen 1883—1885-ig tartott előadásaiban, nemcsak megengedte olyan izomer formák létezésének lehetőségét, melyek a ciánsavhoz hason-

lóan a legnagyobb könnyedséggel át tudnak alakulni másik alakba, hanem az ilyen átalakulások lehetőségét kiterjesztette az összes folyékony és gáznemű halmazállapotú izomer anyagokra is.«

Butlerov különös érdeme a tautomeria, vagy másképpen dezmotropia, pszeudomeria, előrelátása és a tautomer-vegyületek első példáinak felfedezése is, amilyenek *Butlerov* (1870) és *Elytekova* (1877) viniléterei, valamint *Favorszkij* vinilalkoholjai és az azoknak megfelelő aldehidek és ketonok.

A tautomer-jelenségek felfedezését nem ritkán *Conrad Laar*nak tulajdonították, pedig egyebek között *Laar* alapvető közleményének[17] (1885) címe »Többféle képlet lehetősége egy és ugyanazon vegyület számára« is azt bizonyítja, hogy az ő téves nézetei *Gerard* és *Kekulé* régi nézeteinek visszhangjai. *Butlerov* jelentékenyen korábban (1877) rámutatott a jelenségre, amelyet később tautomeriának neveztek el; pontosan és a szerkezetelmélettel egybehangzóan jellemezte a tautomerek kölcsönös viszonyát.

Laar az oszcillációs elmélet álláspontját foglalta el, ez pedig a tényekkel nem volt összhangban, mert egy és ugyanazon vegyület számára különböző képletek létezését engedte meg. Formális jellege van a »kettős kötések« oszcillációs elméletének a benzol Kekulé-féle képletében is, amelyet néha a »rezonancia« elmélet részére felhasználnak. Még kevésbbé fogadható el a benzol hibrid szerkezetének rezonanciájáról kialakult nézet[23]. *Baly* angol tudós az acetecetészter tulajdonságait szemlélve, tagadta bármiféle határozott képlet helyességét, és arra hivatkozott, hogy ezen anyag ibolyántúli színképében lúg jelenlétében a rezonancia csomópontjai állítólag megjelennek[18]. Az acetecetészter további tanulmányozása során azonban bebizonyosodott, hogy az enolos és ketonos alakok, mint meghatározott anyagok léteznek. A szerves anyagok színének megmagyarázására egy időben (1910) *A. A. Poraj-Kosic*[19] az oszcillációs elméletből indult ki, később pedig *V. A. Izmailszkij* középállásban szabad vegyértékek jelenlétét tételezte fel.

A. E. Favorszkij, miután a brómatom áthelyeződési reakcióit a szénhidrogének egyszer és kétszer szubsztituált brómszármazékaiban — magas hőmérsékleten — tanulmányozta, és az összes lehetséges izomerek keletkezését észlelte, elsőként bizonyította be eme átalakulások megfordítható voltát — párhuzamba állította az izomer- és tautomer-átalakulásokat. Kimutatta, hogy a tautomeria jelenségeit és a közönséges izomerek megfordítható izomer-átalakulásait össze lehet foglalni a hasonló jelenségek egyetlen általános csoportjába az »egyensúlyi izomeria« közös elnevezés alatt, amely elnevezést korábban csak a tautomeria jelenségeire alkalmazták. *Favorszkij*nak ebben a közleményében sok fontos következtetés található az izomer- és tautomer-jelenségek természetéről és a reakció körülményeinek jelentőségéről.

Az egyensúly esete az izomer-átalakulásoknál elég gyakori. *Favorszkij* már régen bebizonyította acetilén- és dietilén-szénhidrogének egy során azok izomer-átalakulásainak egyensúlyi és megfordítható jellegét; bebizonyította, hogy az egyszer szubsztituált acetilének kétszer szubsztituált acetilénekké, vagy kétszer szubsztituált aszimmetriás allénekké alakulhatnak át lúggal való melegítéssel.

Fittig[21] is rámutatott arra az etilénsor származékaival kapcsolatban, hogy a β-, γ-akrilsavak általa felfedezett átalakulása α-, β-savakká vizes kálilúg hatására — megfordítható. A megfordítható átalakulás ilyen jelenségét *A. E. Favorszkij* és *M. G. Agejeva* a benziletilén és a metilfenilén izomer-átalakulásaiban is kimutatta (1905-ben).

Ilyenképpen *Favorszkij* saját munkáiban világosan bebizonyította azt, amit *Butlerov* is feltételezett, hogy ugyanis minden egyes anyagnak megvan a maga egységes képlete, ami mellett a környezet hatásától függően, végbemehetnek megfordítható átalakulások az anyag adott molekuláján belül. A molekula átrendeződése következtében a kiindulási anyag új anyaggá alakul át, izomerré, vagy tautomerré.

Butlerov már régen megcáfolta *J. A. Mensutkin* ismert vegyészünk szerves kémiai előadásaiban egyidőben (1884) szereplő ama téves állításokat, melyek szerint »a kémiai vegyületek részecskéi az izomerek minden formájában összekapcsolódhatnak.« Erre adott válaszában *Butlerov*[22] az Orosz Tudományos Akadémián 1885. január 29-én tartott előadásában azt mondta:

»Ezt olvasva, azt lehet gondolnunk, hogy fel kell tételezni annak lehetőségét, hogy egy és ugyanazon anyag egyidejűleg többféle szerkezetben egyesülhet. Az ilyen elképzelés szemmel láthatóan képtelenség volna; a részecskék különböző szerkezeteinek összekapcsolódása az anyag tömegében semmiképen nem ellenkezik a kémiai szerkezetről alkotott felfogással. . .

»Ha feltételezzük, hogy a részecskék képesek átcsoportosulni egyik és másik irányban, akkor a kémiai tulajdonságokat nem az izomerek száma fogja meghatározni, hanem a közreműködő reagens természete.«

N. A. Mensutkin, aki a régi elméleteken nevelkedett, néhány évig ellentmondott a szerkezet elméletnek, kitartott a racionális képletek *Gerard* szerinti írásmódja mellett, kiemelt olyan atomcsoportokat, melyek a helyettesítési reakcióknál szerepelnek, és úgy gondolta, hogy ezek a gyökök nem az atomok valóságos csoportosulását mutatják a molekulában, csupán papíron teszik könnyebbé néhány kémiai átalakulás ábrázolását.

Ebből az alkalomból *Butlerov* ezt írta: »Magától értetődik, hogy bármely kapcsolat megzavarása azzal, hogy valójában nem létezik, lehetetlen állapot. Ha arról beszélnénk, hogy a részecskékben nem léteznek a gyökök, viszont papíron léteznek, akkor ez a szavakkal való játék volna; ebben az esetben az azonosságoknak a kémiai jelenségek természetével való minden kapcsolat nélkül, csak a papíron véghezvitt megzavarása egyáltalán nem is szolgálná az anyagban lejátszódó valóságos jelenségek megmagyarázását.«

Butlerov eme helyes feltevései a vegyületek természetéről és a kémiai képletek értelméről a

»rezonancia« szerkezetelmélete mögött háttérbe szorultak és feledésbe merültek.

A szerkezetelmélet, és az általunk is ismert tautomer átalakulások jelenségeinek fényében az ugynevezett rezonancia-elmélet, amely mellett a külföldi és egyes szovjetunióbeli kémikusok állást foglaltak, tévesnek mutatkozik.

Semmiképpen sem lehet egyetérteni azzal a zavaros elképzeléssel, melyet a rezonancia-elmélet fejleszt ki több szerkezet egyidejű jelenlétének feltételezésével az egységes vázban, az ugynevezett szuperpozició következtében, amelyek nem változnak, és nem alakulnak át. Helytelenek azok az állítások, melyek a molekulák »sztatikus« és »szilárd«, »rezonáló« és irreális »hibrides« szerkezetéről szólnak. Semmiképpen sem lehet a molekulákat környezetükön kívül szemlélni, melyben azok léteznek. Az anyagok átalakulásai során nem lehet számításon kívül hagyni a reagensek és a körülmények szerepét, ami nemcsak a rezonancia-elméletben fordul elő, hanem néhány szerző elektronos szerkezetében is.

Egyébként a rezonancia elméletének alaptalan volta egyes buzgó hiveinek, például *G. Whelandnak*, szavaiból is kitünik, aki a rezonancia elméletéről szóló könyvében ezt írja: »A rezonancia elmélete nagyobb mértékben, mint a többi fizikai elméletek, elvont felfogás... Nem tükrözi vissza magának a molekulának bármilyen belső tulajdonságát, hanem matematikai módszer, amit a fizikusok, vagy vegyészek saját kényelmükre találtak fel.«

A mezomeria elmélete, melyet *C. Ingold* a rezonancia elméletéhez hasonlított, feltételezi, hogy az összes lehetséges szerkezetek egyike sem képes az anyag igazi felépítését visszatükrözni és hogy a mezomeria energiáinak forrása az elektronban »elfajulás«, az energia pedig »izgalom« a »rezonancia« energiájához hasonlóan.

Hogyha a mezomeres szerkezetek, például *Ingold* angol vegyésznél, fikciók, a valóságban nem léteznek[23], akkor a rezonancia hipotézise, ellentmond a szerkezetelméletnek.

A *Favorszkij* által felfedezett molekula-átrendeződések kétségtelenül nemcsak a szintetikus szerves kémia számára fontosak, hanem a szerves kémia elmélete számára is.

Favorszkij-féle átrendeződések az egyszer- és kétszer szubsztituált acetilén-, allén és általában a dietilén szénhidrogének sorában, melyeket 1884. és 1891. között fedezett fel és amelyeket a következő évtizedekben feldolgozott, az ilyen vegyületek különös mozgékonyságát és reakcióképességét bizonyítják.

A nyíltláncú és gyűrűs szénhidrogének *Favorszkij* által felfedezett acetilén-allén-dién átrendeződései, melyeket különböző körülmények között más szerzők is megerősítettek, többek között heterogén katalizátorok jelenlétében is, a halogénszármazékokra nézve is jelentőséggel bírnak, amit *T. A. Favorszkaja* és *A. E. Favorszkij* más tanítványai dolgoztak ki. Az ilyen átrendeződéseket szemmel láthatólag egyre gyakrabban lehet majd megfigyelni, a telítetlen szerves vegyületek más osztályaiban is.

Nem lehet említés nélkül hagyni *Favorszkij* által felfedezett más átrendeződéseket sem, melyek az elméleti szerves kémia szempontjából rendkívül fontosak, nevezetesen a diklórketonok átcsoportosulását káliumkarbonát jelenlétében akrilsavakká és a nyíltláncú monohalogénketonokét a polimetilénsorozat egybázisú savaivá.

A természetben igen elterjedt egyidejű oxidációs redukciós folyamatok megértésére különösen értékesek az α-ketonalkoholok és a lánc vége felé vándorló ketoncsoportokat tartalmazó izomer-ketonok átalakulásai (acetilén keletkezése),[24] melyeket *Favorszkij* fedezett fel és dolgozott ki munkatársaival 1914—1918-ig.

Azok a molekuláris átrendeződések, melyeket egyidejűleg oxidáció és redukció jelensége kisér egy és ugyanazon molekulán belül olyanformán, hogy a molekula egyik része oxidálódik, másik része pedig redukálódik, vagy a reakcióban több molekula vesz részt, melyek egyike ilyen esetben rendszerint vízmolekula, különösen azért rendkívül érdekesek, mert ezekben az oxigén és hidrogén arányosan megoszlik. Az átalakulás eközben vagy közvetlenül szénsav képződése irányában folyik, mint az erjedésnél, vagy leggyakrabban a molekulában lévő egyik szénatom nagyobb redukciója és a másik szénatom kisebb oxidációja irányában megy végbe.

Az oxidáló-redukáló anyag a benzolos átrendeződéseknél, a Cannizzaro-reakciónál és hasonlóknál a víz.

A molekulák között és a molekulákon belül végbemenő legfontosabb oxidációs-redukciós reakciók jegyzékét *Danilov* a katalitikus erjedéssel foglalkozó dolgozatában[25] foglalta össze 1949-ben.

A reakció lefolyásának útjai és a reagens szerepe

Favorszkij munkáiban sok fontos adatot közöl és sok mélyenjáró kérdést vet fel a reakciók lefolyásának útjairól, valamint az átmeneti alakok és a reagens szerepéről az izomer átalakulások jelenségeiben. A kérdés egész bonyolultsága és sokoldalusága kitünik *Favorszkij* állásfoglalásaiból,[26] különösen ha nyomon követjük nézeteit e kérdésekről a különböző évtizedekben.

A szerves kémiában sok szerzőnél ismételten felvetődnek ezek a kérdések, és egymástól eltérően oldják meg azokat a legkülönbözőbb reakciókkal kapcsolatban.

A. E. Favorszkij magiszteri (1891) és doktori (1895) disszertációiban szemléltetett izomer átalakulások világosan magyarázzák: 1. molekulavegyületek keletkezését a reagáló molekula és a reagens között; 2. a reakció lefolyását a reakció körülményei között kevéssé állandó átmeneti termékeken keresztül, melyek a kiinduló molekulákból jöttek létre.

Magiszteri disszertációjának előszavában *A. E. Favorszkij* kevéssé gyümölcsözőnek tartja »azt a felfogást az izomerizáció jelenségeiről, mely szerint azokat úgy értelmezik, mint a részecskék atomjainak vegyüléséből létrejövő eredményt képződése pillanatában a fizikai körülmények és egyuttal a kémiai reagensek befolyása alatt.«

Az ilyen szemléletet különösen állhatatosan fejlesztette *Favorszkij* tudományos vezetője, *Butlerov* egyetemi laboratóriumi asszisztense *M. D. Lyvov*, aki később a leningrádi Technologiai Intézet professzora lett.

Ilyen magyarázatot adott *A. E. Favorszkij* az egyszer szubsztituált acetilének átalakulására lúgos alkohol jelenlétében allén formákon át kétszer szubsztituált acetilénekké és a dietilén szénhidrogének (a kettőskötések 1,5 helyzetben) átrendeződésére divinil-szénhidrogénekké (a kettőskötések helye 1,3 helyezetben). Mellesleg jegyezzük meg, hogy ezekben a munkákban, ugyszintén *L. M. Kucserov* munkájában is, melyet *A. E. Favorszkij* javaslata alapján végzett, az aszimmetriás dimetilallén izoprénné való izomerizációjával kapcsolatban, a divinilcsoport nagyfokú állandósága derült ki.

Favorszkij feltételezte, hogy a $C_n H_{2n-2}$ szénhidrogénsorozat izomer átalakulásai az alkoholát alkohol komponensének a kettes és hármas kötésekhez való addiciója és az alkohol ellenkező irányban való lehasadása következtében folynak le. A szerkezetelméletből folyó törvényszerűségek felhasználásán alapuló elgondolások termékenysége abból látható, hogy *A. E. Favorszkij* ezen az úton érkezett el ahhoz a gondolathoz, hogy az allénszénhidrogének átmeneti termékek, és valóban be is bizonyította azok izomerizációját kétszer szubsztituált acetilénekké. Bebizonyosodott azonban, hogy az allíléneknél és alléneknél a reakció körülményei között állandó viniléterek keletkeznek (1888), melyek melegítéskor nem alakulnak szénhidrogénekké. Ezek keletkezését *Favorszkij* úgy fogta fel, mint útmutatást olyan magyarázat lehetőségére, mely szerint az alkohol addiciós reakciója és lehasadása megfordított irányban is lefolyhat.

A reagens szerepe különösen szemléltetően látható a kétszer szubsztituált acetilének izomerizációjából egyszer szubsztituáltakká, melyek a reakció termékeiben, nátriumszármazékok alakjában halmozódnak fel (1887). Az egyszer szubsztituált acetilének és allének izomer átalakulásainak megfordítható voltát az izopropilacetilén és dimetilallén példáin mutatta be.

Más reakciók példái, melyeket *Favorszkij* a kiinduló anyagból a reagenssel alkotott átmeneti vegyületeken át értelmezett, a víz lehasadása az α-glikolokról.

Azon az alapon, hogy laboratóriumában az α-glikolok és halogénhidrogének oxonium származékait előállította, *Favorszkij* az α-glikolok dehidratációjának szkémáját, kénsavval, vagy cinkkloriddal, oxonium származékokon keresztül fejtette ki.

A Szovjet Tudományos Akadémia 1936. decemberi ülésein *Favorszkij* rendkivül érdekes előadásaiban arra mutatott rá, hogy ámbár az acetilén szénhidrogének izomer átalakulásainak szkémái régebben nagy sikereket értek el, ami új jelenségek megjóslásában nyert kifejezést, mégis az összegyűlt új adatok alapján kezdik ezeket a szkémákat újakkal helyettesíteni, »amelyek jobban megfelelnek a C_nH_{2n-2}-szénhidrogének molekuláris dinamikájának, ami azok izomer átalakulásait megszabja és irányítja». *Favorszkij* célszerűnek találta lemondani az átmeneti termékek feltevéseiről, és ezeket az átalakulásokat molekulánbelülieknek minősíteni, nevezetesen mint egy, vagy, két β-helyzetű hidrogénatomnak egyik szénatomról a másikra való áthelyeződését. A hidrogénatomok áthelyeződése szempontjából sok reakciót megvizsgáltak, elsősorban az acetilén-allén-dién átrendeződéseket, A telítetlen szénhidrogének átalakulásának néhány esetében előfordul a hidrogénatomok áthelyeződése α- és γ-helyzetbe is. A mozgékony atomok és atomcsoportok molekulánbelüli átrendeződése természetesen a reagens és a körülmények hatása alatt megy végbe.

Az izomer és polimer átalakulások ama szemléletének megvilágításában, mely szerint az átalakulások a molekulákon belül mennek végbe, *Favorszkij* sok reakciót vizsgált meg, például a hármas, vagy két kettős kötést tartalmazó anyagok körében.

A szerves kémiában gyakran megmagyarázható a reakció lefolyása a kiinduló anyagtól egy átmeneti terméken át a végtermék felé, és a reakció lefolyása előre meg is álapítható a szerkezetelmélet alapján. *Butlerov* szerkezetelmélete lehetőséget ad arra, hogy előre lássuk a molekulák különböző átalakulásait és szerkezeteit, azonban csupán olyan meghatározott körülmények között, melyeket csak kísérletek útján lehet megismerni.

Igen gyümölcsözőknek mutatkoztak a *Favorszkij* doktori disszertációjában kidolgozott szkémák a diklórketonok átalakulásáról átmeneti termékeken, oxikloridokon, monoklórketonokon át az akrilsor savaivá és a monoklórketonok átalakulásáról alkoholoxidokon keresztül telített savakká. *Butlerov* alkoholoxid alakjai, melyek az alkoholoxidból oxiketonba mennek át, igen alkalmasnak mutatkoznak az α-oxiketonok izomer átalakulásainak bemutatására, izomer oxiketonokká (1928). *Butlerov* szkémáit *Danilov* és *Venusz-Danilova* munkáiban arra használta fel, hogy előre lássa az α-oxialdehidek és α-halogénaldehidek savas- és oxiketonos átalakulásait (1927—1929).

A feltételezett közbenső termékek nem játszanak mindig jelentős, vagy kizárólagos szerepet az egyik, vagy másik reakcióban, mint azt *Danilov* és *Venusz-Danilova*[28] egy dolgozatában részletesen tisztázta az aldehidek és α-oxidok aldehidekké és ketonokká való izomer átalakulásainak tanulmányozásával kapcsolatban.

A reakciók magyarázata átmeneti vegyületeken keresztül néha egyáltalán nem bizonyult meggyőzőnek, különösen abban az esetben, ha a feltételezett közbenső anyag a reakció körülményei között nem képes fennmaradni, amint például α-oxidok nem keletkeznek az α-glikolok dehidratációjánál szereplő savanyú környezetben, ámbár azokat e reakciók átmeneti termékeinek tekintették (*K. A. Kraszuszkij*, 1902). A reakciók a szerkezetelmélettel teljes összhangban különböző irányokban folyhatnak le; néha a reakció termékéből olyan anyagok válhatnak ki, amelyeket, mivel azok képesek a végtermékké átalakulni, átmenetieknek nevezhetünk, de valójában eme átmeneti vegyületek csupán a kiinduló vegyületek-

nek és a végtermékeknek a reagenssel alkotott igen laza vegyületeinek szerepét töltik be. Például azt a tényt, hogy az aldehidek ketonokká izomerizálódhatnak, egyáltalán nem tekinthetjük bizonyítéknak arra, hogy az α-glikolok vízelvonásánál a ketonok kötelezően aldehiden keresztül jönnek létre. A reagens és a közeg természete fölöttébb lényeges a reakciók folyamán és meghatározza az átalakulás menetét, miközben a kiinduló anyag természete néha kevésbbé látszik meg a végtermék állományán, mint a reagensé (például az α-glikolok dehidratációjánál, az α-oxidok és aldehidek izomerizációjánál, és így tovább).

A reagens, vagy a katalizátor és más külső körülmények hatása alatt néha másodlagos reakciótermékek keletkezése közben az anyagok egy, vagy több irányban alakulhatnak át; eközben a reagens az adott körülmények között nem adhat a kiinduló anyagokkal állandó vegyületeket, mert ellenkező esetben a reakció az ilyen vegyületek létrejöttével megállana, mint például az $AlCl_3$-al és hasonló katalizátorokkal lefolyó reakcióknál ismeretes *(G. G. Gusztavszon, Friedel* és *Kraft's)*.

Az atomcsoportok kölcsönös hatása és Favorszkij elmélete a kötések feszültségéről

A. E. Favorszkij érdeklődött a szénatomokat más atomokkal összekötő kapcsolódások iránt,[26] úgyszintén a molekula fő váza körül elhelyezkedő különböző atomcsoportok kötéseinek sajátságai és ezek magyarázata iránt is (a többszörös kötések telítetlenségei központjai, a funkciós csoportok és gyűrűs csoportosulások stb). A kötések sajátságairól levont következtetéseit az izomer átalakulások nagy kísérleti anyaga alapján vonta le.

Ismeretes, hogy a telítetlenség központjai és a funkciós csoportok lényegesen befolyásolják az atomok és atomcsoportok tulajdonságait, utóbbiak pedig a maguk részéről úgylátszik, az egyes, kettős és hármas kötések, valamint a funkciós csoportok sajátságait. *A. M. Butlerov* és különösen *V. V. Markovnikov*[29] elsőként fordították figyelmüket az atomok és molekulák kölcsönös befolyására, valamint a reakció körülményeinek szerepére, és ez a szerkezetelmélet és a szerves kémia egészének kifejlődésére döntő befolyással volt, alapot nyujtott az elektronos szerkezetek számára, különösen az effektusok szerepére vonatkozólag, így például az induktív, vicinális stb. effektusokéra.

Favorszkij magiszteri disszertációjában — a telítetlen szénhidrogének példáján, egy másik közleményben, 1918-ban, az alkoholok haloidhidrinjeinek izomer átalakulásain, valamint a gyűrűs láncú telített szénhidrogének példáin — kifejlesztette a kötések feszültségéről szóló elméletét, de nem Bayer-féle feszültségek értelmében, hanem mint »a szénatomok közötti kötések olyan esetét, melyben azok a disszociációhoz közelálló állapotban vannak«. Itt, mint mindig, *Favorszkij* következetesen alkalmazta a szerkezetelméletet és eközben *Butlerov* és *Markovnikov* nézetei a molekulában lévő atomok és atomcsoportok kölcsönös befolyásáról szélesebb értelmezést nyertek.

Figyeljük meg *Favorszkij* legfontosabb következtetéseit az atomok és atomcsoportok kölcsönös befolyásáról:

1. (A C_nH_{2n-2} szénhidrogénsorozat izomer átalakulásainál »A metilcsoportok számának gyarapodásával együtt lehetőség szerint mindig végbemegy hidrogén kilépése a központi helyzetű szénatomokról, és ennek következtében a kettős kötések koncentrálódnak.«

2. »Ha az atomok kölcsönös hatását vonzásnak fogjuk fel, akkor a három hidrogénből álló csoport a metilcsoportban állandóbb lesz, mint a két hidrogénből álló atomcsoport a metiléncsoportban, és még inkább, mint az egyetlen hidrogén a CH-csoportban.« (Disszertáció). És később: »A szénvegyületek részecskéit alkotó atomok kölcsönös befolyása egyrészt a szénatomok polimerizációs elemi szén alakjában való kiválás felé irányuló törekvésében fejeződik, másrészt a szénhez kapcsolódó elemek atomjainak ellenhatásra irányuló törekvésében fejeződik ki.

3. »Alapos okunk van feltételezni, hogy a szénvegyületek részecskéiben lévő elemek szénnel egyesült atomjai nemcsak ez utóbbi hatása alatt állanak, hanem egymásra is kölcsönösen hatnak« (Disszertáció).

4. »Fel kell ismerni, hogy a szerves vegyületek részecskéinek kötéseiben feszültség van a szénatomok között, a disszociációhoz közelálló értelemben. A feszültség az egyszerű kötéseknél lesz a legnagyobb, a hármas kötéseknél a legkisebb; a kettős kötések ebben a vonatkozásban közepes helyzetet fognak elfoglalni.« (Dolgozat, 1918).

5. »Az egyszerű kötések feszültsége a gyűrűs csoportosulásoknál fogja a legnagyobb értéket elérni, a nyílt láncoknál pedig körülbelül a kvaternér szénatomnál.« (Közlemény, 1918).

6. »Ha a gyűrűben többszörös kötés lép fel, akkor a feszültség mind az egyszerű, mind a többszörös kötéseknél fokozódik. A többszörös kötésnél lévő tercier gyök fokozza annak feszültségét és növeli ama szénatom egyesülési készségét, amelyikkel szomszédos.« (Közlemény, 1918).

Ebben az 1918-ban megjelent közleményben sok érdekes következtetés található az atomok kölcsönös hatásáról, például a ciklopropén tulajdonságainak előrelátása, amit *M. Ja. Demjanov* és *M. N. Dojarenko* csak később írt le.

A feszültség elméletének fényében meg lehetne vizsgálni az α-oxidok oxigén hídjainak állandóságát, stb.

Meg kell említeni, hogy helytelen volna a reagens szerepét számításon kívül hagyni, amikor a molekulák átalakulását a kötések feszültségi elméletének fényében kívánjuk megvizsgálni. Így az α-oxidok izomerizációjánál a kénsav koncentrációjától függően aldehid, vagy keton keletkezik *(Sz. N. Danilov* és *E. D. Venusz-Daniloba*, 1927).

Az atomok kölcsönös hatása a molekulán belül azok átalakulása során a külső körülményektől nem lehet független.

Nem lehet az anyagok független jellemzőjeként szemlélni a kötések szilárdságát, feszültségét, az atomok és atomcsoportok mozgékonyságát, áthelyeződési készségét, de éppoly kevéssé a gyökök

úgynevezett affinitását sem, a külső körülmények különösen a reagens számításba vétele nélkül. Az anyag a reagens jelenlétében változékonyságra tesz szert, úgyszintén katalitikus-, fermentatív-, hő-, fény- és más tényezők által megszabott hatások alatt is.

Az anyagok vegytiszta formájában való tanulmányozására máris nagy segítséget nyujtottak, és még nagyobb lehetőségeket ígérnek a fizikai kutató módszerek, különösen azok, melyek sugárzó energiával működnek. Ezek a módszerek nehezen alkalmazhatók az egyidejűleg, vagy egymásután lefolyó kémiai reakciók körülményei között. Az anyagok sugárzó energia segítségével való tanulmányozásától az affinitás és a kémiai kötések természetének felderítését várhatjuk.

A kötésfeszültség és a molekulán belüli oxidáció-redukció elméletének fényében világosság derül az olyan jelenségekre, mint a molekulák robbanásszerű átalakulásai, a puskapor égése, a molekulák széthasadása az alkoholos és más erjedések körülményei között, a polimerizációs és kondenzációs reakciók stb.

Az atomok kölcsönös egymásrahatásának és a molekulák kölcsönös vonzásának különösen élesen kell megmutatkoznia a nagymolekulájú anyagokban.

A molekulák változékonysága (labilitása) azok polimerizálódásra, polikondenzálódásra való képességében mutatkozik meg, gyakran izomer átalakulások kíséretében *(Lebedev*, 1912.).

A nagymolekulájú vegyületek, melyek nagyláncokat alkotnak, vagy háromdimenziós szerkezettel jellemezhetők, jelentékenyen megnövelték azokat határokat, melyeken belül *Butlerov* szerkezetelmélete alkalmazható.

Sz. V. Lebedev[30], a divinil-kaucsukok előállításmódjának felfedezője, aki *Favorszkij* tudományos iskolájához tartozik, *Butlerov* szerkezetelméletét következetesen alkalmazva a természetes és mesterséges kaucsukok kémiájában, már 1912-ben helyesen jellemezte a kaucsukok molekuláit, mint nagy láncalakú szerkezeteket, ugyanakkor, mikor más vegyészek még sokáig úgy írták le a kaucsukot is, és általában a nagymolekulájú anyagokat, mint olyan kis gyűrűs molekulákból álló nagymolekulájú anyagokat, melyek állítólag nagy aggregátumokká képesek asszociálni.

Ámbár a nagymolekulájú anyagok molekulasúlyának meghatározása a rendelkezésre álló különböző módszerekkel nem is szolgáltat teljesen pontos adatokat, részben a makromolekulás vegyületek kémiai különlegességei miatt, mindazonáltal határozottan mutatják azok molekulasúlyának magasabb nagyságrendjét. Mindezideig egyáltalán nincs lehetőség azon makromolekulás anyagok molekulaméreteinek megállapítására, melyek oldhatatlanságukkal és megolvaszthatatlanságukkal tűnnek ki, és amelyeket háromdimenziós felépítésű molekulaszerkezet jellemez. A háromdimenziós molekulák szerkezete a gyémánt molekulájára emlékeztet, ami igen nagy-, de ismeretlen számú szénatomból épül fel.

A makromolekulás vegyületek kémiájában igazságtalan volna említés nélkül hagyni a molekulák ama értelmezését, melyet néhány évvel ezelőtt (1925) *Bergmann* német vegyész vetett fel[31]; ez ellentmond a szerkezetelméletnek, amely előre látta a különböző makromolekulákat. A makromolekulás vegyületek fizikai-mechanikai sajátságai (az anyagok szakítási szilárdsága, nyúlása, rugalmassága) részben a molekulák méreteitől, a láncok elágazásaitól, a láncszemek összekapcsolódásának sorrendjétől stb. függenek, de ezenkívül a molekulák kapcsolódásmódja az anyagban, például a rostokban (a molekulák felületi vonzásának, a cellulózrostokban feltételezett hidrogénkötéseknek a szerepe stb.), szintén befolyással van. Egyesek véleménye szerint a láncalakú makromolekulák mechanikai behatások alatt könnyen szakadnak (a hártyák és fonalak megfeszítésénél, kolloid malomban való felaprózásánál).

A kémiai kötések és a vegyrokonság alapvető kérdéseinek megoldásában a szerves anyagok természetének és átalakulásainak tanulmányozásán kívül nagy segítséget kell nyujtania a sugárzó energiák felhasználásán alapuló módszerek alkalmazásának (színképek stb).

A tudomány nagy sikere az elektron felfedezése, a kémiai elemek atomszerkezetének magyarázata és a vegyértékek, valamint a vegyi rokonság megvizsgálása az elektronelmélet fényében.

A jövő mutatja majd meg, hogy milyen mértékben lehet a vegyrokonságot és különösképpen a vegyi átalakulásokat az elektronok tulajdonságaival megmagyarázni. A kémiai elemek éles különbségei alapot adnak annak feltételezésére, hogy az anyagok vegyi tulajdonságait nemcsak az elektronok szabják meg, és hogy *Ju. A. Zsdanov*[7] szavaival kifejezve »a kemizmus a mozgás sajátos formája.«

A jelenkori elektronos nézetek nagyjában gyümölcsözően fejlesztik tovább *Butlerov* szerkezetelméletét, azonban csak további kutatások verhetnek hidat az atom elektronos szerkezetétől a szerves vegyületek sajátságainak és bonyolult átalakulásainak az elektronokkal való magyarázatáig.

Még előttünk áll a nagy munka, hogy megvilágítsuk, miben nyilvánul meg az elektronok tulajdonságainak kapcsolata a kémiai tulajdonságokkal és a kémiai molekulák átalakulásával.

Különös fontossága van annak a kérdésnek, lehetséges-e elektron-izomeria és melyek volnának a feltételezett elektron-izomeria és még továbbmenve, az elektron-tautomeria megkülönböztető vonásai, pédául *V. V. Razumovszkij* nézete szerint[32], amelyekben kifejezésre jut a feltételezett elektronelmozdulások szerepe.

Az »effektusok«, például a »vicinális effektus«-hoz hasonlóak, szerepének tisztázása, ami a szomszédos atomok hatását a haloid származékokban stb. megvilágítja, kétségtelenül összefügg a szerves kémia azon szabályszerűségeivel, melyeket *V. V. Markovnyikov*, *A. M. Zajcev*, *F. M. Flavickij*, *A. P. Elytekov*, *A. E. Favorszkij* és más kiváló vegyészeink fedeztek fel. A tudománynak ugyanezt az irányát fejezte ki *A. M. Berkenhejm*[34] elektromos szerkezeteiben.

A. M. Butlerov híres előadásától, 1861. szeptember 19-től, melynek címe »A kémiai szerkezetről«, működésének 90 éves évfordulójáig (1861—

1951) *A. M. Butlerov* szerkezetelmélete alapjaiban megingathatatlanul érkezett el; megerősödött, kifejlődött, tartalma kiszélesedett, általa megelevenedik a szerves kémia bonyolult és különleges épülete.

A további fejlődésének el kell vezetnie a vegyi anyagok és átalakulások viszonyainak további szélesköru általánosulásához, és a vegyérték, valamint a kémiai affinitás világos megfogalmazásához.

IRODALOM:

[1] Введение к полному изучению органической химии А. М. Бутлерова. Казань, 1864; А. М. Бутлеров, то же. С.-Пб., 1887.

[2] А. Бутлеров: Zeitschr. f. Ch. V. 297, 1862; VI. 504, 1863; А. И. Горбов, А. М. Бутлеров и химическое Отроение. Сборн., Л., 152, 1929.

[3] В. В. Марковников: Zeitschr. f. Ch. *8.* (*N. F. B. I.*), 1865; 280. А. И. Горбов, Сборн., 163, 1929.

[4] В. В. Марковников: ЖРХО, *19*, 89, 1887; Д. И. Менделеев; Реч, 11. января, 1887 г. Протокол общего собрания Русского физико-химического общества; С. Н. Данилов, Природа, *9*, 1936. 103.

[5] Geschichte der Chemie von *Ernst Meyer*. 298, Leipzig 1905; Палмер Уинни. Реч 27 марта, 1924. Г. См.: А. Е. Фаворский: Бутлеров как глава школы русских химиков. Сборн. А. М. Бутлерова, Изд. Акад. Наук СССР, 1929, 74.

[6] Л. Физер, М. Физер: Органическая химия. Ford. angolból M., 25, 1949. —

[7] Ю. А. Жданов: Успехи химии, XVIII, 1949. 473.

[8] *A. Kekulé*: Ann. Ch. Ph. *104*, 1857. 129; 106, 1858. 129.

[9] *A. Couper*: Ann. Chim. Phys. (3) *53*, 1858., 469.

[10] *E. Meyer*: Gesch. d. Ch. 1895., 282; В. В. Марковников; ЖРХО, *19*, 1887., 81; А. И. Горбов: Сборн. 1929., 141; Гьельт. История органической химии, 135 и др., 1937.

[11] А. Бутлеров: Zeitschr. Ch. Ph. *4*, 1861., 553.

[12] А. Бутлеров: ЖРХО, *17*, 1885., 5.

[13] А. М. Бутлеров: Lieb. Ann., 189, 1877., 76.

[14] А. М. Бутлеров: ЖРХО, *11*, 1879., 289.

[15] Д. И. Менделеев: Два лондонских чтения., Соч., т. 8, Изд. Акад. Наук СССР, Л., 642, 1948.

[16] А. Е. Фаворский: ЖРХО, *39*, 1907., 469.

[17] *K. Laar*: Ber., 18, 1885., 648.

[18] *Baly Desch*: Z. phys. Chem., *55*, 1906., 485.

[19] Д. А. Порай—Кошиц: ЖРХО, *42*, 1910., 1237.

[20] В. А. Измайлский: ЖРХО, *47*, 1915., 100; 48 (2), 1916., 19; Докл. АН СССР, 26 №9, 1940., 906, 962.

[21] *Fittig*: Lieb. Ann., *283*, 1894., 59.

[22] А. М. Бутлеров: ЖРХО, *17*, 1885., 5, 14.

[23] А. И. Киприанов: Электроная теория в органической химии. 23, 1946; *G. Wheland*, Advenced Organic Chemistry 391, 1949; *C. Ingold*: Chem. Rev., *15*, 1934., 225.

[24] А. Е. Фаворский: ЖРХО, *60*, 1928., 369.

[25] С. Н. Данилов: Гомогенный катализ в окислительно-восстановлительных превращениях.

[26] А. Е. Фаворский: Избр. Труды Акад. Наук СССР, 1940.

[27] С. Н. Данилов: ЖРХО, *59*., 1927., 1105.

[28] С. Н. Данилов, Э. Д. Венус-Данилова: ЖРХО, *59*, 1927., 187; ЖОХ, *17*, 1947., 1925.

[29] В. В. Марковников: Материалы по вопросу о взаимных влияниах атомов. Прил. к Уч. зап. Казанск. унив. 1869; ЖРХО, *8*, 1876., 16.

[30] С. В. Лебедев: Жизнь и труды. Химитеорет. изд. 1938.

[31] *M. Bergmann*: Ber., *59*, 1926., 2973.

[32] В. В. Разумовский: ЖОХ, *17*, 1947., 1981.

[33] Д. В. Тищенко: ЖОХ, *9*, 1939., 1380.

[34] А. И. Беркенгеим: ЖРХО, *47*, 1915., 605; 49 (2) 1917., 1.

Fordította: *Láng Béla*

Pályázati felhívás

az 1951. évi aspirantúrára

Népgazdaságunk fejlesztése, felemelt ötéves tervünk sikeres teljesítése egyre nagyobb feladatokat állítanak a tudomány művelői elé. Ezek a feladatok a szocializmus építése során mindinkább növekednek. A tudomány művelőire háruló feladatok maradéktalan végrehajtásának érdekében a Népköztársaság Elnöki Tanácsa 1950. évi 44. számú törvényerejű rendeletével szabályozta a tudományos káderutánpótlás tervszerű biztosítását, a kandidátusképzés (aspirantúra) megteremtésével.

A kandidátusképzés a néphez hű fiatalok számára lehetővé teszi, hogy valamely általuk választott tudományágban egy kiváló tudós szakmai vezetése mellett anyagi gondoktól mentesen minden erejüket szakmai továbbképzésükre fordíthassák. A kandidátusképzésben résztvevők (aspiránsok) tanulmányi ideje három év, ez idő alatt az aspiráns tudományos disszertációt készít, melynek nyilvános megvédése, továbbá az előírt vizsgák letétele után a »tudományok kandidátusa« fokozatot nyeri el. A Népköztársaság Elnöki Tanácsának 1950. évi 44. számú törvényerejű rendeletének 11. §-a értelmében különösen indokolt esetben az aspiráns képzésének időtartama alatt is szolgálati beosztásában maradhat.

A fenti számú törvényerejű rendelet értelmében pályázatot hirdetek az 1951. évi aspiráns-felvételre.

Az aspirantúrára jelentkezhet minden olyan, a néphez hű férfi, vagy nő, aki a tudományos pálya iránt kedvet és tehetséget érez, amennyiben

a) 40. életévét még nem töltötte be;

b) egyetemet, vagy főiskolát végzett, vagy ha egyetemi, vagy főiskolai végzettségnek megfelelő szakmai tudással rendelkezik.

A felvételi kérelmet az e célra az Országos Aspirantúra Bizottság (a továbbiakban: O. A. B.) által rendszeresített űrlapon *két példányban* az O. A. B titkárságához Budapest, V., Géza-utca 2.) kell beadni; az űrlapok ugyanott díjmentesen vehetők át. Minisztériumokban, nagyüzemekben és egyetemeken a pályázók a személyzeti osztályoknál kaphatnak űrlapokat. Vidéki pályázóknak — kérésükre — az O. A. B. titkársága postán küldi el az űrlapokat. A kérelemhez csatolni kell:

a) részletes önéletrajzot, két példányban;

b) születési anyakönyvi kivonatot;

c) főiskolai, vagy egyetemi végzettséget igazoló okmányt;

d) esetleges katonai kötelezettséggel kapcsolatos iratokat;

e) a pályázó által esetleg eddig közzétett tudományos munkákat, találmányainak, terveinek, racionalizálási és újítási javaslatainak leírását, továbbá ezekre vonatkozó esetleges szakvéleményeket.

Az így felszerelt kérelmet annak az intézménynek, vagy szervnek vezetőjéhez (egyetemeken a személyzeti osztályokon keresztül a dékánhoz) kell benyujtani, ahol a pályázó jelenleg alkalmazásban áll. Az intézmény, vagy szerv vezetője a pályázati űrlap mindkét példányára az erre a célra szolgáló rovatba véleményét rávezeti, az első példányt az összes mellékletekkel együtt közvetlenül terjeszti fel az O. A. B. titkárságához; a pályázati űrlap másodpéldányát az illetékes minisztérium személyzeti főosztályához terjeszti fel. A minisztériumok személyzeti főosztályai a felterjesztett pályázati űrlapokat véleményükkel ellátva folyamatosan továbbítják az O. A. B. titkárságához. Az a pályázó, aki

jelenleg alkalmazásban nem áll, kérését közvetlenül küldi be az O. A. B. titkárságához, kivéve, ha egyetemi, vagy főiskolai tanulmányait 1951-ben fejezte be, mely esetben kérelmét az illető egyetem, illetőleg főiskola vezetőjéhez nyujtsa be, aki azt véleményezve közvetlenül terjeszti fel az O. A. B. titkársághoz. Amennyiben a pályázó egyetemi, illetőleg főiskolai tanulmányait 1950-ben, vagy 1951-ben fejezte be és jelenleg alkalmazásban áll, úgy kérelmét jelenlegi munkahelyén kell benyujtani, azonban kérelmével egyidejűleg köteles kérvényt benyujtani azon egyetem, illetőleg főiskola vezetőjéhez, ahol tanulmányait végezte, az iránt, hogy nevezett egyetem, illetőleg főiskola a pályázó szakmai jellemzését az O. A. B.-nak közvetlenül küldje meg.

A pályázat beadásának határideje: 1951. **augusztus 31.**

Amennyiben a pályázó kéri, illetőleg azon intézmény, vagy szerv vezetője, ahol a pályázó alkalmazásban áll, javasolja, hogy a pályázó, mint aspiráns szolgálati helyén megmaradhasson, ezt megfelelően indokolni kell. A szolgálati helyükön megmaradt aspiránsok szolgálati kedvezményeit egy későbbi rendelettel fogom szabályozni.

A pályázat alapján az O. A. B. dönt, hogy a pályázót felvételi vizsgára bocsátja-e, határozatáról a pályázót értesíti. A felvételi vizsgán megfelelt pályázók aspiránsi munkájukat 1951. november 1-én kezdik meg.

Az aspiráns kiképzésének idejére ösztöndíjban részesül, melynek összege havi 1.000 Ft. Indokolt esetben az O. A. B. az ösztöndíj összegét 1.500 Ft-ig felemelheti. Az erre irányuló kérelmeket a felvételi űrlapon kell feltüntetni.

Az 1951. évi aspiráns-felvétel alkalmával az alábbi tudományszakokra lehet aspirantúrára pályázni:

NYELVTUDOMÁNY

magyar nyelvészet — orosz nyelvészet — szláv nyelvészet — finnugor nyelvészet — klasszika filológia,

IRODALOMTUDOMÁNY

magyar irodalomtörténet — orosz és szovjet irodalomtörténet,

ZENETÖRTÉNET

MARXIZMUS-LENINIZMUS

FILOZÓFIA

TÖRTÉNELEM

magyar történelem — Szovjetunió történelme — munkásmozgalom története — egyetemes történet,

PEDAGÓGIA

KÖZGAZDASÁGTAN

politikai gazdaságtan — agrárgazdaságtan — tervgazdálkodás,

JOGTUDOMÁNY

állam és jogelmélet — polgári jog,

FÖLDRAJZ

NÉPRAJZ

MATEMATIKA

ALKALMAZOTT MATEMATIKA

FIZIKA

atomfizika — elektromágneses hullámok — kozmikus sugárzás — szilárd testek fizikája — elméleti fizika, stb.

CSILLAGÁSZAT

METEOROLÓGIA

BIOLÓGIA

növényörökléstan — növényélettan — növényszövetten paleobotanika — állatszövettan — állatföldrajz — mikrobiológia,

AGRÁRTUDOMÁNYOK

agrobiológia (örökléstan, növénynemesítés) — növénytermesztés — növényvédelem — kertészet — erdészet — talajtan — mezőgazdaság gépesítése — állattenyésztés — állat egészségügy, parazitológia, belgyógyászat, kórbonctan),

ORVOSTUDOMÁNYOK

biokémia — biofizika — élettan — kórtan — gyógyszertan — experimentális morfológia — szövet- és fejlődéstan — orvosi biológia — kórbonctan — mikrobiológia és víruskutatás,

MŰSZAKI TUDOMÁNYOK

geodézia — geofizika — geológia — bányászat (bányaművelés, bányagépesítés, bányabiztonság, szénelőkészítés ásványolaj- és földgáz-bányászat, stb.) — hidrológia — vízépítés — hidraulika — kohászat (vas-, alumínium-, színesfém-kohászat, kohógéptan, metallográfia) — gépészet (gépelemek, szerszámgépgyártás, mezőgazdasági géptan, bányagéptan, vegyészeti gépek, gázgépek, textilgépek stb.) — hegesztés — öntéstechnika — gyártástechnológia — műszaki mechanika — erősáramú technika (villamosgépek és berendezések) — energiagazdálkodás (hőtechnika, villamos áramtermelés és elosztás) — híradástechnika (vákuumtechnika, elektroncsőkémia) — automatizálás — mélyépítés (hídépítés, vasszerkezetek, út- és vasútépítés, talajmechanika) — magasépítés (épületszerkezetek, előregyártott és elő- és utófeszítő elemek) — építőanyagok — építőipar komplex gépesítése — közlekedéstudomány,

KÉMIA

szervetlen kémia — analitikai kémia — szerves kémia — fizikai kémia — kolloidkémia — kémiai technológia (ásványolaj kémia, szilikát kémia, nagynyomású technika, műanyagkémia).

A fenti felsorolásban a (nagybetűs) főcimek alá tartozó, de a (kisbetűs) részletezésben nem szereplő speciális tudományszakra vonatkozó pályázatok elfogadásáról az O. A. B. esetenként dönt.

Dobi István s. k., a minisztertanács elnöke.

FELHÍVÁS

A Népművelési Minisztérium felügyelete alá tartozó *Külföldi Sajtószolgálat Figyelőszolgálata* (Budapest, VI., Dalszínház-utca 1., félemelet, távbeszélő: 227—651, 227—488) 1951. július 16-án megkezdte működését. A Figyelőszolgálat feladata, hogy a bel- és külföldi sajtótermékekből előre megadott szempontok szerint lapkivágás formájában szemléket készítsen a hivatalok, intézmények, intézetek, vállalatok stb. számára.

Felhívjuk a Minisztériumhoz tartozó összes szervek figyelmét a Figyelőszolgálat munkájára, amely jelentős segítséget nyujt elsősorban a tapasztalatátvétel terén.

Budapest, 1951 július 18.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő: 130-282
Budapest Nyomda, V., Gerlóczy-utca 2. — 12767 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. október

Az oldószeres kenőolajfinomítás eredményeinek grafikus kiértékelése

VÁMOS ENDRE és ZAKAR PÁL

I.

Bevezetés

A kenőolajok oldószeres finomítása ma már rendkívül elterjedt, meglehetős részletességgel kidolgozott ipari eljárás. A kapcsolatos módszerek és eredmények rövid ismertetése céltalan, mert nem léphetné át a közismert alapjelenségek körét. Ezért csupán az eredmények grafikus megállapításának módszerei közül kívánok néhányat ismertetni olyan modellkísérletek kapcsán, melyek egyébként is elvi eredményekre vezettek.

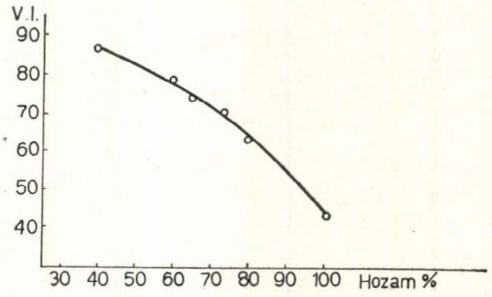
A kenőolajfinomítás sikeres végrehajtásának ismérve, hogy adott alapolajból a kívánt minőségű olajat lehetőleg nagy mennyiségben állítsuk elő. Általános felfogás szerint ez az eredmény elsősorban az oldószer szelektivitásán múlik. Valamely oldószert tehát annál szelektívebbnek tekintenek, minél nagyobb az 1 % finomítási veszteségre eső (veszteség=extrakthozam) minőségnövekedés viszkozitási indexben (V. I.-ben), fajsúly-viszkozitási állandóban (F. V. Á.-ban) vagy Conradson-számban kifejezve. Ezen meghatározás nem kielégítő ugyan, mégis az alábbiakban a szelektivitásra vonatkozóan ezt az irodalomban gyakran olvasható közelítő meghatározást tekintem irányadónak azzal a fenntartással, hogy gyökeresen téves az a nézet, mely szerint a szelektivitás az oldószer specifikus tulajdonsága. A szelektivitást ugyanis számtalan egyéb tényező, így az olaj minősége, a hőmérséklet, esetleges adalékok, a kioldás módja stb. alapvetően befolyásolja. A következőkben ezért nem is az oldószer szelektivitásáról, hanem mindig az extrakció szelektivitásáról fogok beszélni.

II.

Megfelelő függvény kiválasztása a grafikus módszerek alkalmazásához

A szelektivitás, hatásfok, illetve általában az eredmény grafikus ábrázolására, mint általában, itt is olyan függvény alkalmazása célszerű, mely a hozammal szembeállítva egyenest ad. Ilyen esetekben, mint ismeretes, fennáll az egyszerű grafikus interpoláció lehetősége. Ezenkívül az esetleges hibás eredményeket fel lehet ismerni arról, hogy az azoknak megfelelő pont messze az egyenesen kívül fekszik.

Megvizsgáltuk tehát ebből a szempontból a motorkenőolajokra jellemző minőségi állandókat. Világos, hogy a szokásos állandók[1] közül kizárólag a viszkozitási index, Conradson-szám, fajsúly-viszkozitási állandó (F. V. Á.), pólusmagasság és oxidációs stabilitás tarthat számot érdeklődésre. Ezek közelebbi vizsgálatánál el kell ejteni a Conradson-számot és az oxidációs stabilitást azért, mert a hozammal szembeállítva nem adnak egyeneseket és mérési hibahatáruk rendkívül nagy. A Conradson szám általában az abszcisszához aszimptotikusan közeledő görbét, az oxidációs stabilitás pedig a hozammal szembeállítva nyujtott S-hez hasonló görbét eredményez. Jobban használható a pólusmagasság és a viszkozitási index, mert ezek sem adnak ugyan egyenest, de legalább a mérési



1. ábra

»S« olaj V. I.-hozam függvénye krezolos finomításnál (5% víz 25 C°)

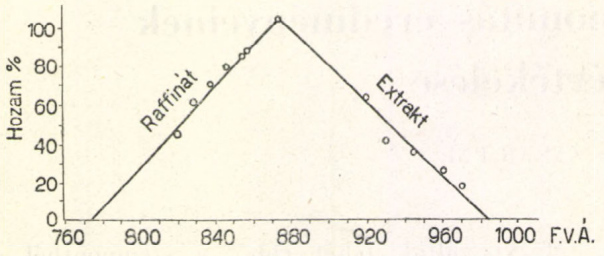
hibahatár sokkal kisebb. A pólusmagasságot figyelmen kívül hagytuk, mert azt nálunk csak egészen kivételes esetekben alkalmazzák olajok minősítésére. A viszkozitási indexet azonban néha igénybe vettük, különösen a nagyüzemi finomítások grafikus ábrázolásánál.

A viszkozitási index a hozammal szembeállítva az 1. ábrán látható görbetípust eredményezi. A görbe aránylag nem erősen ívelt; nagyobb hibája abban rejlik, hogy a viszkozitási index 120 fölött nemcsak hogy nem lineáris, de nem is egyértelmű függvény, és így egy viszkozitási index értéknek többféle viszkozitás-hőmérsékletviszony felelhet meg. Ez a körülmény a szélsőséges értékekig felvett

[1] *V. A. Kalicsevszki*: Szovremennie metodi proizvodsztva szmazocsnich maszel. Gosztoptechnizdat 1947.

egyensúlyi görbéknél a viszkozitási index használatát lehetetlenné teszi.

A F. V. Á. irodalmi adatok szerint a hozammal szembeállítva egyenest ad. Ettől a szabályszerűségtől ugyan egyes esetekben elég lényeges eltéréseket tapasztaltunk, mégis a rendelkezésre álló lehetőségek alapján a F. V. Á.-t kellett a fázisdiagrammok felvételének alapjául venni.



2. ábra

»S« olaj F. V. Á.-hozam egyenese (krezol, 5% víz, 20 C°)

A 2. ábrán látható F. V. Á. és a raffinát-, ill. extrakthozam közötti összefüggés. Intermedier bázisú paraf ntalanított motorolajpárlatra vonatkozóan, mint látjuk, az összefüggés nemcsak a raffinátokra, hanem közelítőleg az extraktokra is érvényes. Megjegyzem, hogy összes, itt tárgyalt kísérleteink kenőolaj alapanyaga az 1. táblázatban feltüntetett S_o és O_o jelű olaj volt.

1. táblázat

	O_0	S_0
d_{15}	0,935	0,937
Lobbanáspont (Marcusson)	254 C°	246 C°
Dermedéspont (MOSz)	+6 C°	+11 C°
Conradson-szám ...	2,22%	2,34%
cSt 50 C°	203,8	165,0
cSt 37,8 C°	484,0	341,4
cSt 98,9 C°	21,74	17,74
Engler 50 C°	26,8	22,0
V. I.	44	44
F. V. Á.	0,867	0,873

Mint látjuk, a F. V. Á. és hozam közötti összefüggést, a kisérleti hibák által okozott szórástól eltekintve, egyenes ábrázolja, mely interpolációra és extrapolációra alkalmas.

III.

A határraffinát és határextrakt fogalma

Ezen az alapon új fogalmat lehetett bevezetni, mely már a finomítás általános eredményére nézve tájékoztatást nyújt. Ez a határraffinát, illetve a határextrakt fogalma. A határraffinát az a raffinát, melynek F. V. Á.-ja az imént bemutatott egyenes segítségével 0% hozamra extrapolált értéknek felel meg. Azonos a határextrakt értelmezése. Az ezen raffináthoz, illetve extrakthoz tartozó F. V. Á. a finomítási folyamatra jellemző érték. Hangsúlyozni kívánom, hogy a F. V. Á. fenti extrapolált értéke nem az olajra jellemző, hanem a teljes folyamatra. A határraffinát tehát nem azt jelenti, hogy az illető olajból annál jobb, vagy a határraffinát F. V. Á.-ja által jellemzett anyagból, a kiindulási olajból véges mennyiség nem volna kinyerhető. Azonos kiinduló olaj esetén azonban a határraffinát és határextrakt F. V. Á.-ja az alkalmazott módszer sikerességére jellemző, és különféle módszerek szelektivitásának összehasonlítására alkalmas.

Azonos lépték alkalmazása esetén a raffinátokra és extraktokra jellemző egyenesek hajlásszöge is jellemző, és szükség esetén a folyamat szelektivitásának számszerű jellemzésére szolgálhat.

IV.

Fázisdiagrammok

Az oldószeres finomításokra vonatkozó teljes fázisegyensúlyok felvétele az eddig leírt módszerekkel nem lehetséges,[2] azonban, ha az oldószeres finomítási elegyet önkényesen megállapított háromkomponensű rendszernek tekintjük, akkor lehetségessé válik. Háromkomponensű rendszerek fázisdiagrammját térbeli koordináta-rendszerben vagy háromszög-diagrammban szokás ábrázolni. A térbeli koordináta-rendszerek bonyolultsága miatt az utóbbi módszer látszik megfelelőnek.

A háromszög diagrammok szerkesztésénél a finomítási elegyeket a következő komponensekből összetettnek tekintjük:

1. oldószer,
2. határraffinát,
3. határextrakt.

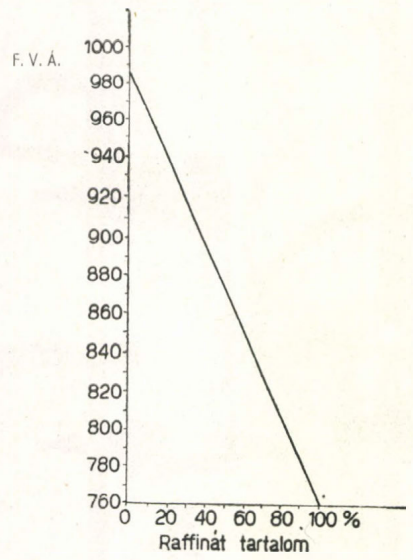
Egyes esetekben az oldószer vizet, vagy más adalékot tartalmaz. Ezeket nem vesszük külön figyelembe, hanem az oldószerhez számítjuk, és feltételezzük, hogy az adalék az oldószerrel arányosan oszlik meg a fázisok között. Ez a feltételezés ugyan helytelen, de abban az esetben, ha az adalékmennyiség az összoldószerhez viszonyítva kicsiny, az okozott hiba elhanyagolható. A fázisdiagrammok felvételének előfeltétele tehát az imént említett típusú F. V. Á-hozam diagrammokban az egyenesek felvétele és a 0% hozamra extrapolált értékek megállapítása.

Az ilyen módon megállapított határértékeket hipotetikus diagrammba vezetjük be. Ez olyan diagramm, mely egyenesben ábrázolja a F. V. Á.-t, a határraffinát, illetve reciprokskála alkalmazása esetén a határextrakttartalom függvényében. Ez a diagramm úgy készül, hogy a határraffinátnak és határextraktnak megfelelő pontot egy koordinátarendszerbe berajzolva egyenessel összekötjük. Fenti diagrammból leolvasható, hogy egy bizonyos olajból meghatározott körülmények között nyert ismert F. V. Á.-jú termék hány % határraffinát és határextrakt keverékeként fogható fel. A tárgyalásaink alapjául szolgáló olaj vonatkozó diagrammja a mellékelt 3. ábrán látható.

Ezen segéddiagramm igénybevételével rajzoljuk meg háromszögű fázisdiagrammunkat. A háromszögdiagramm baloldalán reciprokskálában találjuk a

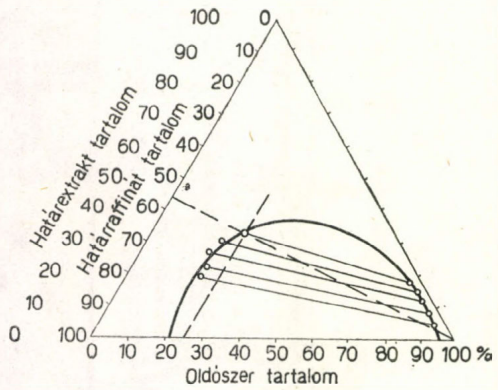
[2] *A. Farkas*: Physical Chemistry of the Hydrocarbons. Academic Press Inc. Publishers 1950.

határraffinát és határextrakt %-os mennyiségének megfelelő értékeket. A diagramm talpvonala az oldószer mennyiségét tünteti fel. A fázisdiagramm pontjait úgy határozzuk meg, hogy kikeressük, hány százalék oldószert tartalmazott a meghatározandó pont kisérleti alapját képező raffinát, illetve extrakt-keverék. A talpvonalnak az ezen oldószer-



3. ábra
»S« hipotetikus összetétel diagrammja

százaléknak megfelelő pontjából a baloldallal párhuzamosan egyenest húzunk. Ezután a segéddiagrammból megállapítjuk, hogy a vonatkozó raffinát, illetve extrakt a F. V. Á.-nak megfelelően hány százalék határraffinát és határextrakt keve-



4. ábra
»S« olaj fázisdiagrammja (krezol, 5% víz, 20 C°, 1 lépcső)

rékének fogható fel. Az ezen értékeknek megfelelő pontot a háromszög baloldalán kijelöljük, és a szembenfekvő csúccsal összekötjük. Az így kapott két egyenes metszéspontja képezi fázisdiagrammunknak egyik pontját. Ilyen módon rendre végigmenve a kísérletekben talált összes raffinát és extrakt eredményeken, pontok sorozatát kapjuk, melyeknek összekötésével megrajzolhatjuk a fázisdiagrammot.

Az ezen görbén alul eső egész területen a háromkomponensű rendszer egyfázisú. Természetesen a görbe kizárólag izoterm viszonyokra érvényes. A görbén fekvő pontok differenciális mennyiségű második fázissal egyensúlyban lévő fázis összetételeknek felelnek meg.

A háromszög-diagramm szerkesztésének módját és a tárgyalásunk alapját képező olaj fáziasdiagrammját a 4. ábrán láthatjuk.

Kitűnik ebből az is, hogy a megfelelő raffinátokat és extraktpontokat összekötő egyenesek (konnodák) a háromszög-diagramm talpvonala felé hajlanak. Általában minél meredekebbek ezen kötővonalak, annál sikeresebb extrakciót várhatunk.

Ez az ábrázolási módszer az extrakciós egyensúlyokra vonatkozóan sok értékes felvilágosítást nyújtó izotermákat ad, és mint később látni fogjuk, üzemi berendezések, különösen félfolytonos berendezések tervezése esetén értékes támpontul szolgálhat. Folyamatosan dolgozó üzemeknél azonban ezek a diagrammok nehézkesek és a gyakorlati kívánalmaknak nem felelnek meg, mivel a nagyüzemi gyakorlatban nálunk az olaj minőségét elsősorban a viszkozitási indexszel szokás jellemezni. Ezen nehézségek kiküszöbölésére részben az irodalomban már alkalmazott egyszerűbb grafikus módszereket vettük igénybe, részben az alább leírt kísérleteink alapján új ábrázolási módszert dolgoztunk ki.

V.

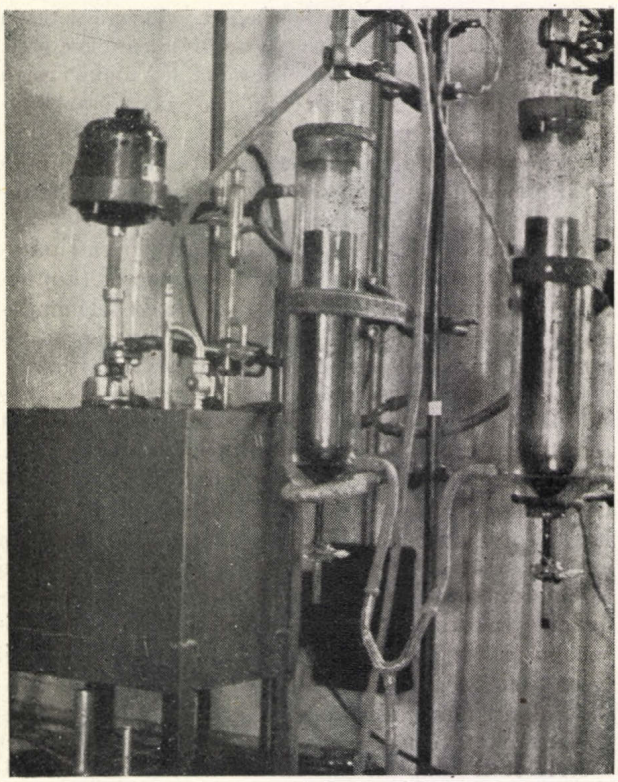
Kisérleti berendezés

Kísérleteinket a fent leírt minőségű olajokkal szakaszos és folytonos ellenáramú extrakcióval végeztük.

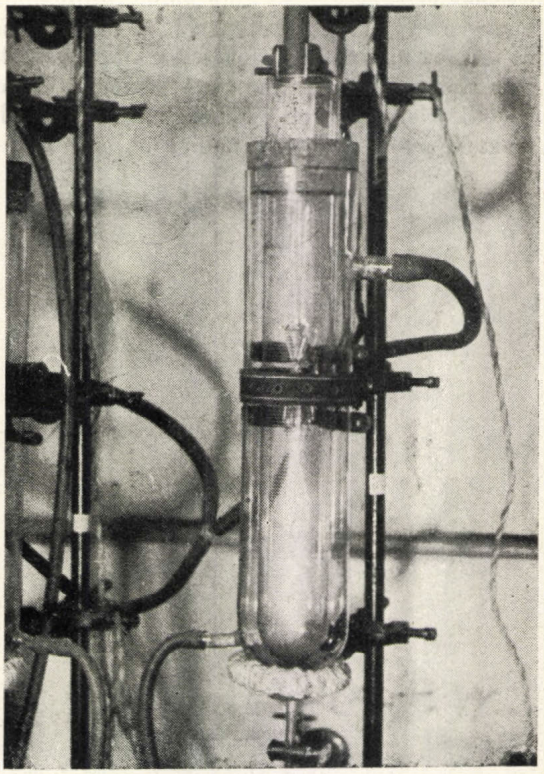
A szakaszos üzemű finomítás vizsgálatára az 5., 6. és 7. ábrán látható berendezést állítottuk össze. A berendezés leglényegesebb része négy darab, egyenként 750 ml befogadóképességű 500 ml-ig beosztott üvegreaktor volt, melynél a beosztást a kettősfalú edény belső üvegfalán alkalmaztuk. Minden reaktorhoz üvegfűtőköpeny tartozott a folyadék cirkuláltatása céljából, és minden reaktort 400 fordulatszámú elektromotorral hajtott keverővel láttunk el. Két-két reaktornak közös hőmérsékletbeállítása volt. Ezen berendezés felét mutatja az 5. ábra.

A hőmérséklet beállítása úgy történt, hogy a gáztermoregulátorral ellátott termosztátból elektromotorral meghajtott fogaskerékszivattyú segítségével a reaktor köpenyében fűtőfolyadékot cirkuláltattunk. Fűtőfolyadékul 80° alatti hőmérsékletre vizet, ezenfelül glicerint alkalmaztunk. A szivattyúk teljesítménye 4 lit./perc volt.

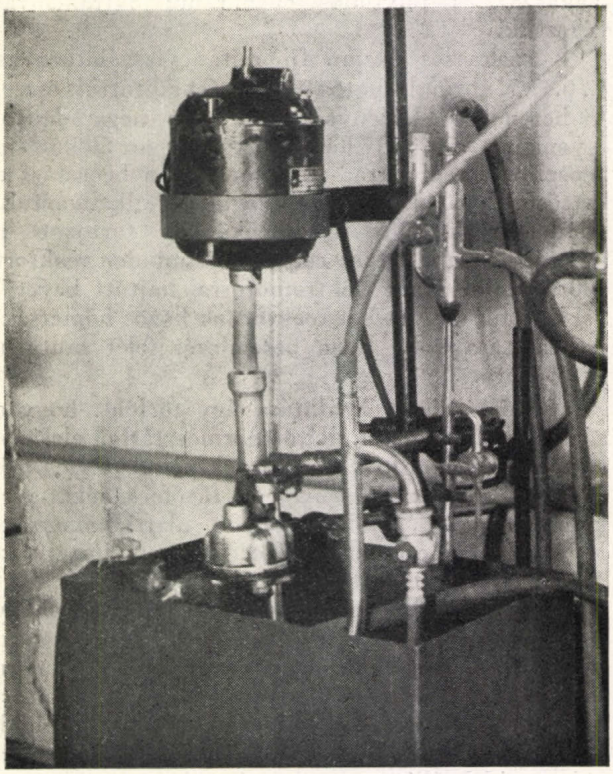
A kísérleteket mindenkor úgy végeztük, hogy a duplikátorba súly szerint bemértük az előre megszabott mennyiségű olajat és oldószert, majd folyadékcirkuláltatással felfűtöttük a duplikátort a kívánt szételegyedés hőmérséklete fölé legalább 20 C°-kal. Az elegyet azután 1—4 óra hosszat kevertük, majd beállítottuk a hőmérsékletet az előirányzott szételegyedési hőfokra, és ezen hőfokon tartva a keveréket 6—16 óra hosszat ülepedni hagytuk, végül a duplikátor alsó csapján az extraktot és



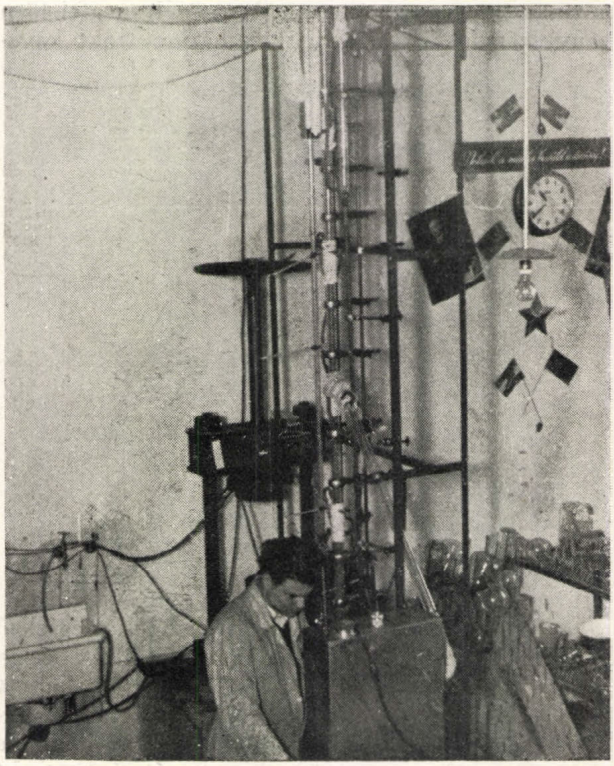
5. ábra
Szakaszos üzemű finomító berendezés



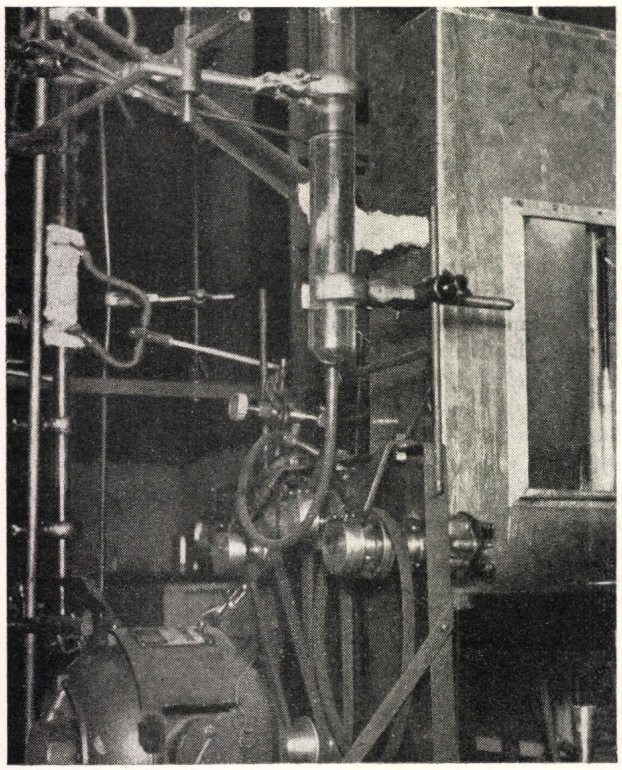
7. ábra
Szakaszos üzemű finomító berendezés reaktora



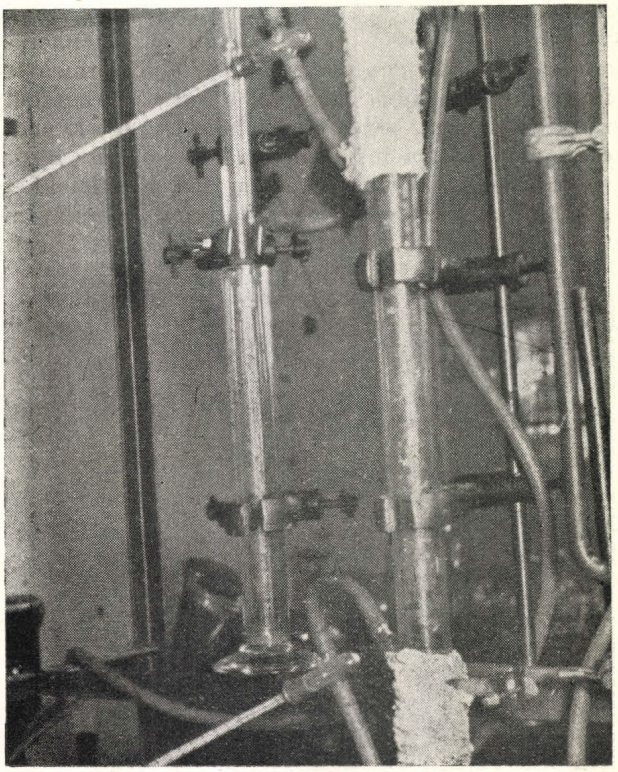
6. ábra
Szakaszos üzemű finomító berendezés szivattyúja és regulátora



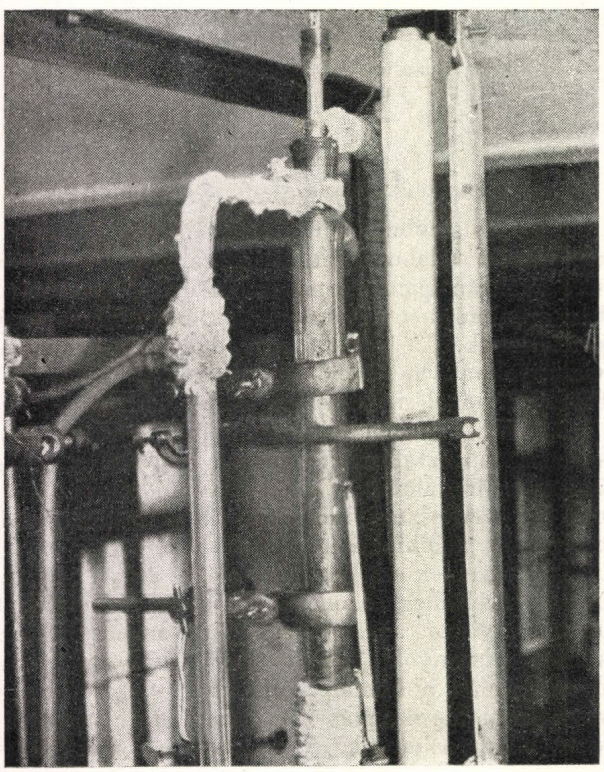
8. ábra
Folytonos üzemű finomító kolonna



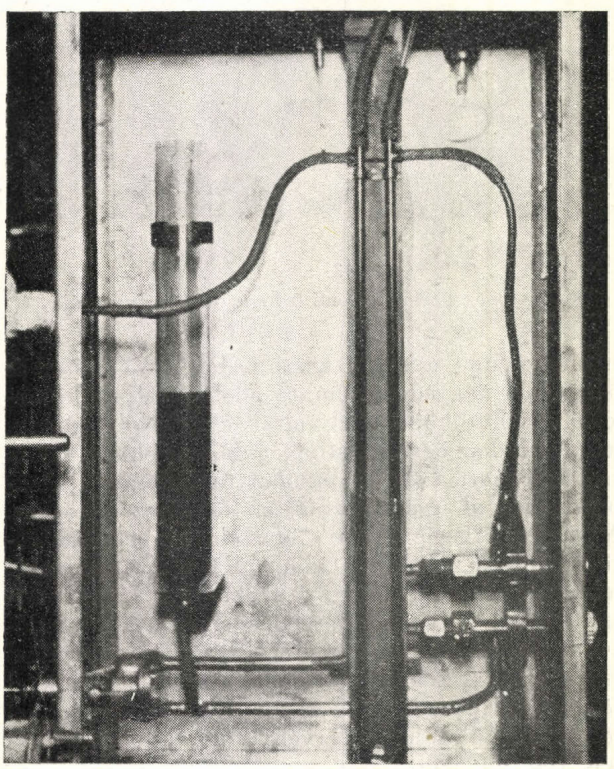
9. ábra
Folytonos üzemű finomító berendezés betápláló része



11. ábra
Folytonos üzemű finomító berendezés szedője és redisztribuciója



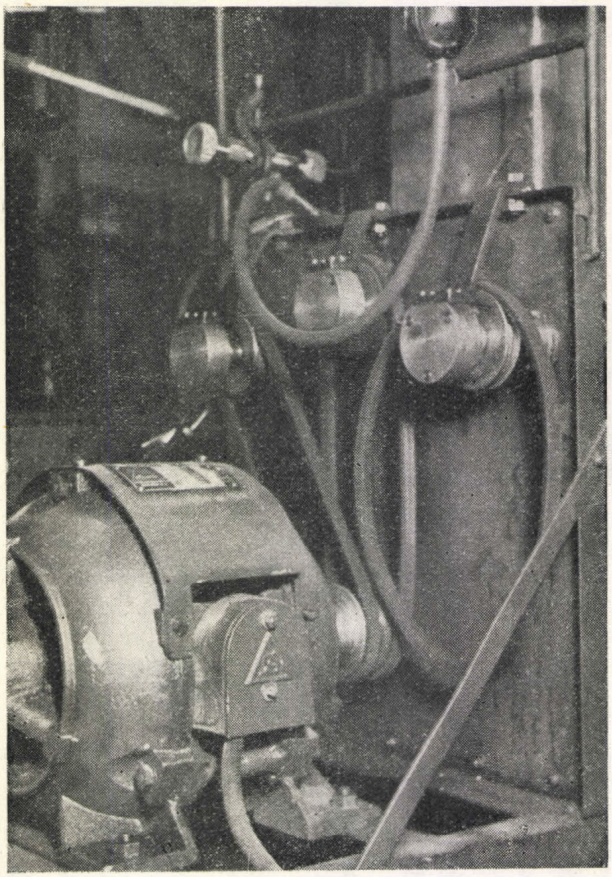
10. ábra
Folytonos üzemű finomító kolonna feje



12. ábra
Folytonos üzemű finomító berendezés parafinmelegítő szekrényének belseje

raffinátot külön-külön leeresztettük. Az így szétválasztott raffinátot és extraktot lemértük, majd vákuumdesztillációval és azt követő nitrogénbefuvatással oldószermentesítettük. Az oldószermentesített anyagot újból lemérve, a súlycsökkenésből számítottuk ki az oldószertartalmat. Az így kapott termékeket utófinomítás nélkül vizsgáltuk meg.

A szakaszos üzemű finomítási kisérletekkel egyidejűleg ellenáramú laboratóriumi kolonnát is szerkesztettünk (8., 9., 10., 11., 12. és 13. ábra).



13. ábra
Folytonos üzemű finomító berendezés szivattyúi

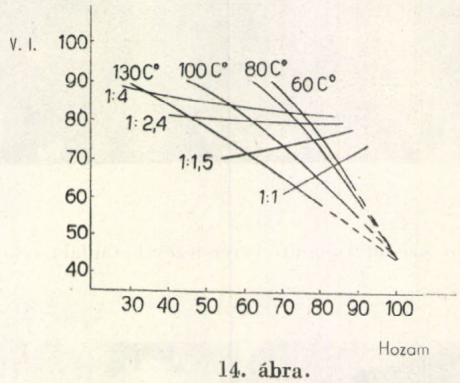
Ezen kolonna üvegből készült, hossza 3 méter és 6 egyenlő nagyságú elemből állott, melyek különkülön vízhűtőköpennyel voltak ellátva oly módon, hogy minden egyes testnek a hőmérséklete külön szabályozható volt, és minden test elosztófej közbeiktatásával csatlakozott a következő testhez. A kolonnát végig 7 mm ∅ Raschig gyűrűkkel töltöttük meg. A kolonna alján 1000 ml térfogatú, leeresztőcsappal ellátott, a szükséghez képest tetszés szerint eltávolítható szedőedény volt. A szedőedény szintén a fenti méretű Raschig gyűrűkkel volt töltve. A kolonna térfogata Raschig gyűrűkkel töltött állapotban 700 ml, a Raschig gyűrűkkel töltött szedő szabadon érvényesülő térfogata szintén 700 ml volt.

Az olaj, illetve oldószer betáplálását fogaskerékszivattyúkkal végezzük, és a betáplálás sebességét differenciálmanométerrel mérve tűszeleppel és mellékárammal szabályoztuk. A finomítást minden esetben úgy végeztük, hogy felső olajnívót tartottunk, vagyis az oldószer alkotta a folytonos fázist, és az olaj volt a diszperz fázis.

VI.
Hozadék-minőségi hálózat-diagramm

A mellékelt 14. ábra az előzőkben leírt szakaszos üzemű berendezésben furfurollal végzett finomítások eredményeit mutatja 0_0-olajra vonatkozóan.

Fenti kísérletekkel kapcsolatban a viszkozitási indexet a hozammal állítottuk szembe, és a különböző hőmérsékleteken végzett finomításokat különkülön görbében ábrázoltuk. Az oldószerarány szemléltetése céljából a görbesereg minden egyes tagjának azonos oldószerkoncentrációhoz tartozó pontjait keresztvonalakkal összekötöttük. Így hálózatszerű diagrammot kaptunk, melyen próbálgatás alapján és becsléses interpolációval a finomítás körülményeit ki lehet keresni. Extrapolálására azonban az ilyen diagramm semmi körülmények között sem alkalmas.



14. ábra.
Parafintalanított motorolajpárlat (»O« olaj) finomítása furfurollal

VII.
Hozadék-minőségi nomogrammok

Az eddigiekben leírt, az irodalomból átvett módszerek[3, 4] laboratóriumi vizsgálatok kiértékelésére gyakran igen hasznosak, az üzemi gyakorlatban azonban nem alkalmazhatók, nehézkesek vagy pontatlanok. Ez indított arra, hogy a nagyüzemi viszonyoknak megfelelő egyszerűsített gyors grafikus kiértékelési módszert keressünk.

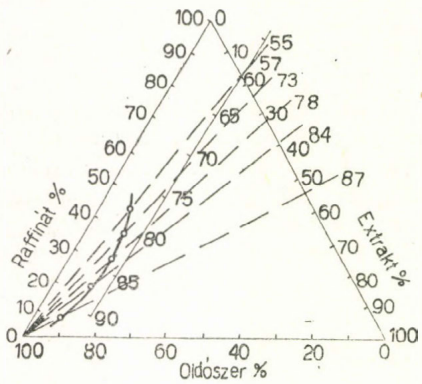
Az V. pontban leírt kísérleti berendezésben szerzett tapasztalatok és adatok alapján az eddig ismeretes irodalomban megadott módszerektől eltérő új szerkesztési módszert sikerült kidolgozni, melyet az alábbiakban ismertetünk.

Nagyüzemekben gyakran előáll az a helyzet, hogy közelítőleg azonos tulajdonságú olajokat az üzem viszonyainak megfelelően azonos hőmérsékleti viszonyok között kell finomítani. Ha ilyen formán a hőmérséklet, mint változó, rendszerünkből kiesik, más célravezető grafikus módszert alkalmazhatunk. A szokásos háromszög-dia-

[3] *E. Sz. Ekelj* és *K. N. Sabalil:* Optimalije uszlovija podácsi zsidkoszti v eksztrakcionnije kolonni. Zsurnal prikladnoj chimiji XIII. 2. 1950. 155—165,

[4] *M. V. Pentkovszki:* Nomografia. Goszudarsztvennoje izdatelsztvo techniko-teoreticseszkoj literaturi 1949.

grammban felrajzoljuk egy bizonyos olajból, egy bizonyos hőmérsékleten nyerhető komponensek arányát oly módon, hogy a baloldali skálán szerepeljen az oldószermentes raffináthozam, a jobboldali skálán az oldószermentes extrakthozam, a talpvonalon pedig a felhasznált oldószer mennyisége súlyszázalékokban, amint a 15. ábrán látható. A százalékokat a három komponens együttes mennyiségére vonatkoztatjuk.



15. ábra
Hozadék-minőségi háromszög-diagramm (»S« olaj, krezol, 5% víz, 20 C°)

Ez a diagramm semmi felvilágosítást sem nyujt az oldószeres extrakt- és raffinátfázis összetételére vonatkozóan, hanem csak azt adja meg, hogy a finomítási elegy teljes szétválasztásakor bizonyos oldószerszázalék alkalmazásánál hány súly % raffinát és extrakt nyerhető, abban az esetben, ha 100%-nak tekintjük a három komponens összegét. A kísérleti úton nyert értékekből pontsorozatot nyerünk, mely folytonos görbével köthető össze.

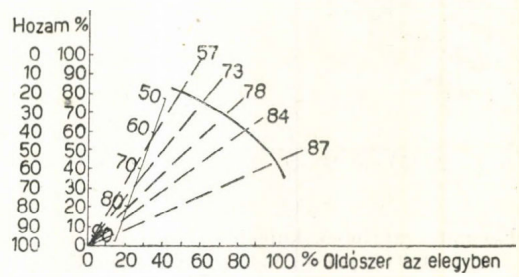
Ha ezen diagramm oldószer és raffinát oldalának találkozásánál levő csúcsból kiindulva egyeneseket húzunk a mérési pontokon keresztül, akkor sugársort nyerünk, amely csak segédbeosztásként szerepel. Minden sugárhoz hozzárendeljük a kérdéses kísérletben talált viszkozitási index értékét. Külön lapon lineáris skálát létesítünk, melyre rendre bevezetjük ugyanezen fentemlített viszkozitási index értékeket. Ezen lineáris skálát empirikus úton úgy igazítjuk a sugárnyalábhoz, hogy a lineáris skálában bejegyzett pontok mindegyike éppen a megfelelő viszkozitási indexet jelző sugárra essen. A lineáris skálának és a sugárnyalábnak összes megfelelő metszéspontjait a megfelelő diagrammba bejegyezzük, és így olyan pontsort nyerünk, melyen egyenes fektethető át és amely egyenesen a lineáris skálát felrajzolva, minden egyes kísérleti ponthoz, vagy interpolált értékhez tartozó viszkozitási index leolvasható. Ezen lineáris skála végleges berajzolása után a segédbeosztásként szereplő sugárnyalábot megszüntetjük.

Egy ilyen hozadék-minőségi diagramm felrajzolásához legalább 4 kísérleti pont szükséges. Az így készített diagramm a háromszöghálózaton kívül tartalmazza az empirikusan megállapított görbét és a szerkesztéses úton berajzolt viszkozitási indexskálát. Ezen diagramm alapján egyszerűen megállapítható, hogy a kérdéses olajból egy meghatározott viszkozitási indexnek megfelelően mennyi hozam érhető el és hogy az ehhez szükséges oldószer mennyisége mekkora. Ugyancsak megállapítható, hogy ismert oldószermennyiség esetén, milyen hozam és viszkozitási index érhető el, továbbá, hogy előirányzott hozam esetén mennyi oldószer alkalmazható és milyen lesz az index. Fenti rendszerű diagrammokból tehát az alább felsorolt határok között egy érték ismerete esetén, három ismeretlen olvasható le. A diagrammban való interpolálás szabatos, nem becslésszerű, az extrapoláció azonban nagy hibákat eredményezhet.

A diagramm érvényességének feltétele, hogy a kimérésének hőmérsékletét és az oldószer összetételét szigorúan betartsuk. Az olaj tekintetében irányadó, hogy a módszer csak azonos eredetű olajokra alkalmazható; a viszkozitási határ tekintetében azonban nem kell nagyon szigorúan betartani a kísérleti feltételeket. Motorolaj-desztillátok esetében $\pm$ 15 % viszkozitás-eltérésnél még jó közelítő értékeket kapunk.

Fenti diagramm célja tehát az, hogy egy már beállított, szokványos minőségű nyersanyagokkal dolgozó üzem munkáját megkönnyítse és lehetővé tegye, a nagyjából azonos kiinduló anyagból készült, különböző minőségű végtermékek előállításához szükséges körülmények, illetve a körülmények ismeretében a hozam és minőség kiszámítását. Ezen általunk szerkesztett diagramm pontossága akkora, amilyen a viszkozitási index meghatározásának pontossága.

A nemkivánatos számolgatások leegyszerűsítése céljából derékszögű koordináta-rendszerben is felrajzolhatunk hasonló nomogrammot oly módon, hogy az ordinátán reciprokskálára felrajzoljuk a raffinát, és extrakt kitermelését, azonban ez esetben a kiindulási olaj mennyiségét tekintjük 100%-nak. Az abszcisszára a finomításnál alkalmazott oldószer százalékát visszük fel, amelyre vonatkozóan azonban a három komponens összegét tekintjük 100 %-nak. Könnyebbség kedvéért pótskálán esetleg bejegyezzük a finomítási arányt is. Kísérletek alapján a háromszög-diagrammhoz tel-



16. ábra
Hozadék-minőségi nomogramm (»S« olaj, krezol, 5% víz, 20 C°)

jesen hasonló módon itt is pontokat veszünk fel, ezeket folytonos görbével összekötjük, és a kísérleti pontokon keresztül a derékszögű koordináta-rendszer origojához sugárnyalábot húzunk. Ezen sugárnyalábbal és a viszkozitási index-értékekkel a

továbbiakban teljesen úgy járunk el, mint azt a háromszög-diagrammnál tettük, és a lineáris skálát is teljesen hasonló módon rajzoljuk fel. Ez a diagramm a raffinát és extrakt-hozamra vonatkozóan számítás nélkül, közvetlen eredményt ad. Az oldószer mennyiségét itt is úgy kell kiszámítani, mint a háromszög-diagrammnál. Ilyen diagrammot ábrázol a 16. ábra.

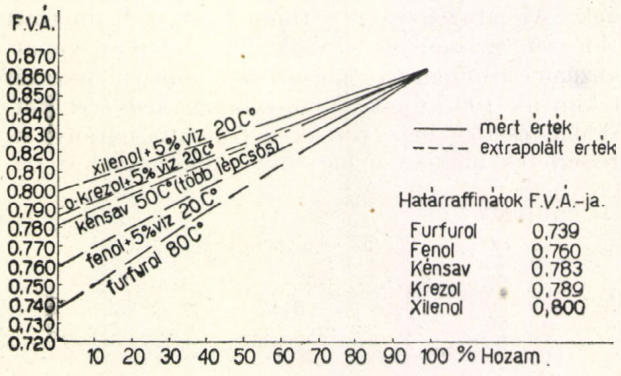
Fenti grafikus számítási módszerek közül ez utóbbi, mely folyamatos üzemben igen hasznos, a laboratóriumi munkánál viszonylag kevésbbé eredményesnek bizonyult.

VIII.

Különböző oldószerek összehasonlítása

Vizsgáljuk meg egy-egy példán, milyen továbbmenő következtetések vonhatók le az eddig felsorolt ábrázolási módszerek alapján. Példaképpen már felhoztuk azt a viszkoztási index-hozam diagrammot, amely a 0_0 olaj finomítására vonatkozik furfurollal különböző oldószerkoncentráció és hőmérséklet alkalmazása esetén. A görbesereg lefutása világosan mutatja, hogy jelen esetben a szelektivitás az alkalmazott hőmérséklet csökkenésével nő, de tapasztalataink szerint ez a megállapítás általánosságban is kiterjeszthető az oldószeres fínomítás minden területére. Ez abból tűnik ki, hogy az alacsonyabb hőmérsékletre vonatkozó görbék végig a magasabb hőmérsékletnek megfelelő görbék felett futnak. Az összekötő keresztvonalakból viszont kitűnik, hogy az oldószerszükséglet rohamosan emelkedik a hőmérséklet esésével. Ezen eredmények a már bemutatott 14. ábráról olvashatók le.

Szabatosabb, számszerűen kifejezhető eredményeket kapunk, mint már említettük, ha a F. V. Á.-t állítjuk szembe a hozammal. A mellékelt 17. ábra



17. ábra

Összehasonlító egyenesek különböző oldószerekkel elérhető finomítványok F. V. Á.-ra vonatkozóan

különböző oldószeres módszerek hatásfokának összehasonlítását mutatja be. Az oldószerek között szerepelnek a furfurol, fenol, krezol, xilenol és a magasabb fenol-homologok, végül összehasonlítás céljából a kénsavas finomítás egyenesét is felvettük. A kísérleti körülményeket minden oldószernél, illetve a kénsavnál is, úgy választottuk meg, hogy az üzemileg megvalósítható legkedvezőbb finomítási viszonyoknak feleljenek meg.

Mint már említettük, a hőmérséklet csökkentése a szelektivitást növeli. A hőmérséklet azonban gyakorlatilag nem csökkenthető bármely határon túl, mivel ennek határt szab az a tény, hogy az alacsony hőmérsékletek előállítása költséges, továbbá, hogy a hőmérséklet csökkenésével az oldószerszükséglet rohamosan emelkedik. Így furfurollal 80°-os hőmérsékleten dolgoztunk, mert bár ennél alacsonyabb hőmérséklet előállítható, az ilyen alacsony hőmérsékleten az oldószerszükséglet annyira megnő, hogy az extrakció nagyüzemben gazdasági okokból már nem alkalmazható. Ezzel ellentétben, krezolnál és a magasabb fenol-homologoknál a valójában szükséges túl alacsony hőmérséklet szab határt. Ezért az üzemben nehézség nélkül megvalósítható legalacsonyabb hőmérsékleten dolgoztunk. A különböző oldószeraránnyal végzett kísérletek eredményeként kapott pontokat egyenessel összekötve és 0 % raffinát-hozamra extrapolálva, a határraffinátoknak alábbi F. V. Á. értékeit kaptuk:

furfurol	0,739
fenol	0,760
kénsav	0,783
krezol	0,788
xilenol	0,800

A krezilsavval az üzemekben kivitelezhető hőmérsékleteken a finomítás nem lehetséges. Ezen adatok, valamint az ábra alapján világosan látható, hogy az üzemileg megvalósítható körülmények között alkalmazott oldószerek közül legsikeresebben a furfurol alkalmazható. Természetesen laboratóriumban, tehát üzemi szempontból irreális viszonyok között fenollal, illetve krezollal is elérhetők olyan eredmények, mint amilyeneket az előzőkben furfurollal kapcsolatban találtunk, sőt ennél jobb eredmények is. Ehhez azonban a finomítást igen alacsony hőmérsékleten és óriási oldószermennyiségek felhasználásával kellene végezni.

A fenolos oldószerekre vonatkozóan ugyanezen ábrából megállapítható, hogy azonos körülmények között annál kevésbbé hatásosak, minél több metilcsoportot, (illetve alkilcsoportot) tartalmaznak. Sorrendben tehát a más jellegű furfurol után a fenol, majd a krezol és xilenol jön, míg a magasabb homologokból álló krezilsav ezen körülmények között finomításra nem alkalmas, mert olajokkal a reálisan alkalmazható hőmérsékleteken minden arányban elegyedik.

Az összes fenolhomologok keverékét tartalmazó savanyú olajoknak megfelelő egyenes a diagrammban kb. a krezollal azonos helyre esik. Itt a homologok keverékének megfelelően a szelektivitás középértéke érvényesül.

Feltűnő és igen fontos, hogy a kénsav és krezol optimális finomítási egyenesei majdnem azonosak, amiből az következik, hogy azonos veszteség esetén a kénsav lényegileg éppen olyan eredménnyel finomít, mint a krezol. Ez esetben az oldószeres eljárás annyiban előnyösebb, hogy a finomítási veszteség nem felhasználhatatlan anyagban, hanem a kinyert extraktban jelentkezik, továbbá, hogy az oldószer a kénsavval ellentétben könnyen regenerálható.

Jelen fejezetben leírt kísérleteink és az alkalmazott grafikus módszerek lehetővé teszik, hogy

az oldószerek gyakorlati alkalmazhatóságának kérdése tekintetében az irodalomban megadott határozatlan, ellentétes véleményekkel szemben határozottan állást foglalhassunk. Ezenfelül ezen módszer kiindulópontja lehet olyan vizsgálatoknak, melyek a szelektivitás kérdéseiben közelebbi felvilágosítást nyujtanak.

Az eddigiekben elmondottak szakaszos üzemű, egylépcsős finomításra vonatkoznak. Folytonos üzemben természetesen lényegesen más viszonyok állanak fenn, különösen kénsav és krezol összehasonlítása tekintetében.

A továbbiakban ismét visszatérünk az irodalomban adott módszerek ismertetésére és összefoglalására.

IX.

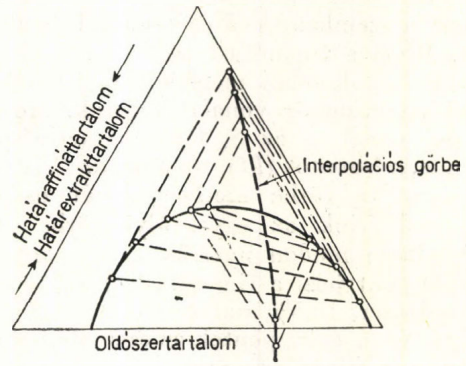
Ellenáramú izoterm extrakciós kolonnák viszonylagos hatásfokának meghatározása

A folytonosüzemű, ellenáramú finomítások, illetve pontosabban a finomító berendezések hatásfokának meghatározása fázisdiagrammokkal történik.[5] Ezen fázisdiagrammokon ugyanis — amint láttuk — a határraffinát- és határextrakt-tartalom alapján állapítjuk meg a pontokat azonos olaj alkalmazása esetén, ez pedig egyenértékű a F. V. Á. alapján történő meghatározással. Ez lehetővé teszi hogy egyazon diagrammon különböző finomítási módszereket vessünk egybe. Természetesen az összehasonlított módszereknek ugyanazon oldószerre és ugyanazon hőmérsékletekre kell vonatkozniok, és csupán az extrakció kivitelezési módja lehet változó.

Ismeretes, hogy egyébként azonos körülmények között az ellenáramú finomítás hatásfoka jobb, mint a szakaszos üzemü módszeré. Tudvalevő továbbá, hogy az olaj multikomponens rendszer lévén, az ellenáramú készülékek konstrukciójára vonatkozó szokásos számítási módszerek nem érvényesek, és így a folytonosüzemű ellenáramú berendezések hatásfoka előre nem számítható ki. A kész berendezés hatásfokát azonban számszerűen kifejezhetjük, ha megállapítjuk, hogy az illető berendezésben egy meghatározott keverési arány és hőmérséklet mellett milyen hozamot és minőséget értünk el, és grafikusan az alább részletezett módszerek szerint megállapítjuk, hogy az oldószeres kolonna által egy menetben elért eredménynek szakaszos üzemben való eléréséhez hány lépcsőben kell az extrakciót kivitelezni. Amennyiben a finomítást nem kolonnában, hanem centrifugában végezzük, úgy ezen grafikus számítási mód közvetlenül megadja, hogy hány lépcsőben kell a centrifugákon az olajat végigvezetni.

A szerkesztés kivitelezéséhez szükséges annak a módszernek az ismerete, amellyel az ilyen háromszög-diagrammokon a grafikus in erpoláció végrehajtható. Ez a módszer a 18. ábrán látható.

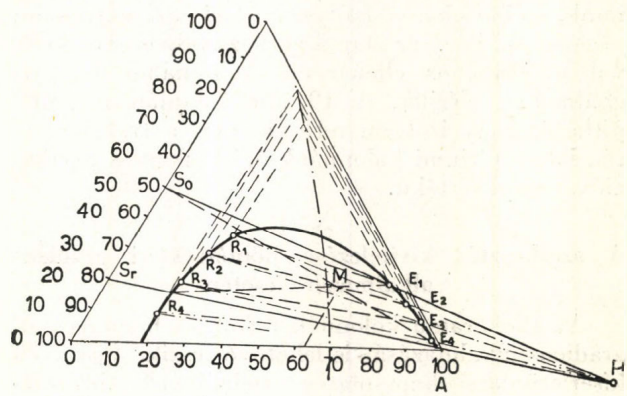
Miután a kísérletben meghatározott pontok alapján az extrakciós izotermát meghatároztuk, a kísérleti pontokon keresztül a háromszög száraival párhuzamosan egyeneseket húzunk. A megfelelő raffinát- és extrakt-ponton keresztül húzott egyenesek pontban metszik egymást, és az így kapott pontokat a diagrammon kijelöljük. Ugyancsak lefelé ellentétes párhuzamosokat húzva, a fenti módszerhez hasonlóan további pontsort nyerünk. Ezen pontsort folytonos görbével összekötve, az



18. ábra
»S« olaj interpolációs görbéjének felvétele (krezol, 5% víz, 20 C°)

enyhén hajlott interpolációs görbét kapjuk. Ezen görbére jellemző, hogy bármely pontjából kiindulva, az alapháromszög-diagramm száraival párhuzamos egyenesek húzhatók, és ezek a fázisdiagramm görbéjét metszik. A közös pontból húzott két egyenesnek a fázisdiagramm görbével alkotott metszéspontjai egymásnak megfelelő raffinátot és extraktot jelölnek. Ezen interpolációs görbe felhasználásával tehát bármely extrakt helyzetének ismeretében a hozzátartozó raffinátot szerkesztés útján kikereshetjük.

Fentiek ismeretében a torony hatásfokának számítása a mellékelt 19. ábrában látható módon



19. ábra
Laboratóriumi ellenáramú extrakciós kolonna extrakciószámának meghatározása (krezol, 5% víz, 20 C°)

történik. Ez az ábra az előzőkben leírt laboratóriumi ellenáramú kolonnánk hatásfokát mutatja be a laboratóriumi duplikátoros finomítással szemben, izoterm refluxmentes extrakció esetén.

A háromszög-diagrammba berajzoltuk a szakaszos extrakciónál talált izotermát. Megállapítottuk a kiindulási alapolaj F.V.Á.-jából, hogy ez az olaj hány százalék határraffinát és határextrakt keverékének fogható fel. A kapott eredmények alapján a háromszög-diagramm baloldalán kijelöltük az

[5] *M. R. Navarre:* Extraction Sélective. École Nationale Supérieure du Pétrole 1947.

ezen összetételnek megfelelő S_0 pontot. Kísérletileg megállapítottuk, hogy az ellenáramú kolonnában 1 : 2 arányú finomítás esetén az S_r összetételű raffinátot nyerjük. Ugyanezen háromszög-diagramm baloldali skáláján az S_r összetételnek megfelelő pontot is kijelöltük. Mindkét pontot a szembenfekvő csúccsal összekötjük, illetve az S_r-ből kiinduló egyenest a szembenfekvő csúcson túl meghosszabbítjuk. Mivel a finomítást 66% (1 : 2) oldószerrel végeztük, a talpvonal megfelelő pontjából a baloldallal párhuzamos vonalat húzunk. Megállapítjuk ezen vonal és az S_0A vonal metszéspontját. Ezt a metszéspontot (M), továbbá az S_0A vonal és az egyensúlyi görbe metszéspontját összekötve, meghosszabbítjuk az egyensúlyi görbe átellenes száráig. Ilyen módon nyerjük a E_1 pontot.

Az M pont jelzi a finomítási elegy összetételét (66% oldószer, 16,5% határraffinát, 16,5% határextrakt). Az S_r és E_1 pontok az ezen olajból toronyban nyert raffinát és extrakt összetételét jelzik.

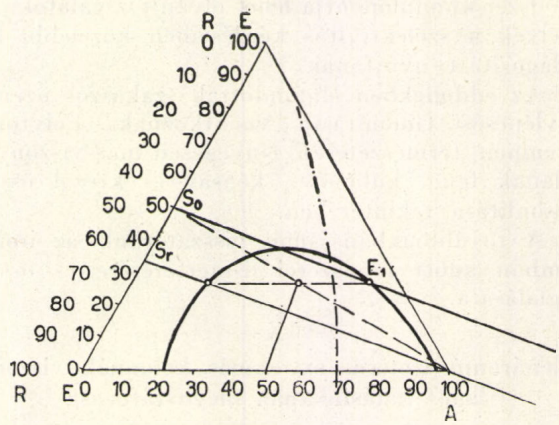
Ha összekötjük az S_0 és E_1 pontokat, és ezt az egyenest meghosszabbítjuk, akkor azt látjuk, hogy az így kapott egyenes az S_r-ből A-n át húzott egyenest P pontban metszi. Ezt a pontot *extrakciós pólusnak* hívjuk, és erre az jellemző, hogy lépcsőzetes extrakció esetén minden raffinát és az előtte levő extrakcióból származó extrakt egyensúlyi pontján át húzott egyenes ezen extrakciós pólusba fut be.

Ezután az így meghatározott E_1 extrakt pontnak megfelelő raffinát pontot (R_1) a fent említett interpolációs módszerrel kikeressük. Az R_1 pontot P-vel összekötjük és így megkapjuk a megfelelő E_1 pontot. Az ennek megfelelő R_1 pontot ismét interpolációval keressük ki és így továbbmenően megállapíthatjuk, hogy ezt a műveletet hányszor kell elvégezni, hány sugarat kell a P pontba húznunk, tehát hogy hányszor kell az extrakciót végeznünk, hogy az alapul vett szakaszos extrakcióval a folytonos ellenáramú kolonnához hasonló eredményt elérjük. A 19. ábra alapján megállapítható, hogy izoterm refluxmentes extrakció esetén laboratóriumi kolonnánk 3,5 szakaszos extrakcióval egyenértékű.

X.

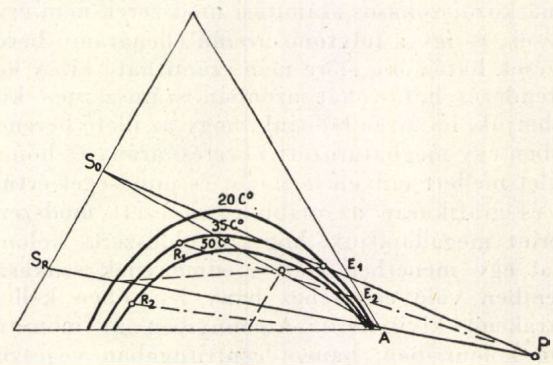
A szerkesztés kivitelezése hőmérsékleti gradiens alkalmazása esetén

Az ellenáramú kolonnák reflux és hőmérsékleti gradiens alkalmazását is lehetővé teszik.[6] Egy ilyen kísérletünkkel kapcsolatos eredmények ábrázolását mutatja be a 20. ábra. Azt látjuk, hogy ez esetben az S_0-ból és S_r-ből kiinduló egyenesek párhuzamosan futnak. Vizsgálataink folyamán más esetekben divergens egyenesek is létrejöttek. Ilyen körülmények között természetesen a szerkesztés kivitelezése nem lehetséges. Párhuzamos egyenesek esetén gyakorlatilag végtelen extrakcióval egyenértékű a kolonna. Az összehasonlítás természetesen nem is lehet szabatos, mivel a toronyban végzett extrakció a szakaszos extrakcióval szemben nem izoterm. Folytonosüzemű ellenáramú kolonnával kapcsolatban ezt a kérdést, épp úgy, mint a reflux kérdését, már grafikusan nem tudjuk megoldani. Félfolytonos centrifugás finomítás esetén azonban megközelíthetjük a problémát oly módon,



20. ábra
A hőmérsékleti gradiens hatása a szerkesztésre

hogy a kérdéses oldószerrel felvesszük az olajra vonatkozó izotermákat több hőmérsékleten, lehetőleg úgy, amint azt az üzemi körülmények között előreláthatóan várjuk. A 21. ábrán látható az ilyen esetekre vonatkozó szerkesztés, melynél minden egyes extrakt után az azonos pólusegyeneshez tartozó, de következő izotermával alkotott metszéspontra térünk át. Ez a módszer bizonyos képet ad a tényleges helyzetről, de nagyon sok meg nem engedhető egyszerűsítést és elhanyagolást tartalmaz, és azt lehet mondani, hogy ezzel a grafikus megoldásokban rejlő lehetőségeket, legalább is az itt megadott metodika lehetőségeit, a szélsőkig kimerítettük.



21. ábra
Szerkesztés hőmérsékleti gradiens esetén

Meg kívánom jegyezni, hogy különösen az utóbbiakban elmondott szerkesztési módszerek olyan sok tényezőből tevődnek össze, olyan sok kísérleti, szerkesztési véletlen és módszeres hibát tartalmaznak, hogy az elért eredményeket csak hozzávetőlegesnek lehet mondani. Végül le kell szögezni, hogy ellenáramú, refluxszal, hőmérsékleti gradienssel és egyéb hatásfokjavító berendezésekkel ellátott kolonnák hatásfokának számítása ezen grafikus módszerek segítségével is már telje-

[6] *T. G. Hunter*: Theoretical Principles of Solvent Extraction. The Science of Petroleum, III. 1818—1828. Oxford University Press 1938.

sen lehetetlen, és így más utat kell keresni e kérdések megoldására. A magunk részéről az erre vonatkozó vizsgálatokat megindítottuk, de bár határozott eredmények mutatkoznak, az elért részleteredményekről ez idő szerint még nem kívánunk beszámolni.

Ez úton mondok köszönetet dr. Freund Mihály műszaki egyetemi tanárnak munkám mindenirányú támogatásáért és a nyujtott segítségért.

Graphical methods of evaluating lubricating oil extraction processes. *E. Vámos*

This is a short critical survay of methods applied in literature. By means of these methods the conventional sulphuric acid process and the solvent extraction with furfural, phenol and phenol homologues are compared. It is shown that under optimum plant conditions furfural is the most effective single solvent. The selectivity of phenolhomologues decreases with the increasing number of alkyl substituents on the benzene nucleus.

Limitations of applicability of graphical methods are discussed. A new simplified method for current manufacturing control is presented.

Budapest, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Érkezett: 1951. II. 17.

Vanádium gyors-analitikai meghatározása elsősorban vanádiumiszapban és egyéb timföldgyári termékekben, valamint melléktermékekben

VERES IMRE

Bauxitjaink jelentős vanádiumtartalma szükségessé teszi, hogy megfelelő pontosságú gyors-analitikai eljárás álljon rendelkezésünkre.

A timföldgyártásban követni kell a vanádium útját a bauxittól, a vörösiszapon és aluminátlúgon keresztül a hidrátig, és az összegyűlő fehériszapig. Utóbbi feldolgozása újabb igényeket támaszt a vanádiumelemzéssel szemben.

Fontos továbbá követni a vanádium útját az alumíniumkohászatban is, mert a megfelelő szabványok szigorúan előírják a maximális vanádiumszennyezést, különösen ha elektrotechnikai célokra kívánják a fémet felhasználni.

A kémiai elemzési módszerek közül a térfogatos módszerek a leghasználatosabbak. Az ilyen típusú eljárások közül legtöbbször a permanganometriás titrálással találkozunk, amely a $V^{IV} \rightarrow V^{V}$ oxidáció alapján hajtható végre, a zavaró ionoktól való megfelelő elválasztás után. Ferrovanádium esetén, először tömény, 1,12 fajsúlyú sósavban oldják. *Charlot* például, ezt követően megfelelő előkészítés után ortofenantrolin Fe (II) sóját (ferroin) használja indikátorként, és 45—50 C°-nál titrálja a V^{IV}-et 1,5 p_H mellett.[1]

Más megoldás szerint alkalikus közegben 8,3 p_H-nál SO_2-al redukálják a vanadátot vanadillá. ($V^{V} \rightarrow V^{IV}$). A SO_2-felesleg elforralása után J_2-feleslegbe öntik az oldatot, mely oxidálja a vanadilt, és a fel nem használt J_2-ot arzénessavval titrálják vissza.

A permanganometria mellett a kromatometria a legfontosabb, alkalmazható térfogatos módszer. Ennél a módszernél előzetesen redukálják a vanadátot négyértékű vanadillé, és a redukáló ion feleslegét titrálják meg savanyú közegben bikromáttal. Ezt a megoldást vettem alapul vanádiumot meghatározó analitikai eljárásom kidolgozásánál. *Charlot* pl. difenilaminszulfon, ill. difenilaminszulfosavas-Ba indikátor segítségével végzi el a titrálást; koncentrált foszforsavval maszkírozva, ferroszulfátot használ redukálószerként.

A gravimetriás módszerek közül többek között a *Daubner* által javasolt merkurovanadátos lecsapást használják neutrális oldatból. A kvalitatív meghatározások közül gravimetriásan is alkalmazhatónak látszik a $BaCl_2$-al, $PbCl_2$-al és $MnSO_4$-al történő lecsapás, amelyek a vanádiumnak vízben gyakorlatilag oldhatatlan fehér fémsóit adják. A gravimetriás eljárások a vanádiumsók lassú és bizonytalan leválása miatt nehézkesek.

Használatosak vanádium meghatározására potenciometrikus eljárások is. Így pl. a permanganometriás eljárás potenciometrikusan is végezhető.

A legelterjedtebb vanádium-analitikai módszerek az optikaiak. Igen sok kolorimetriás eljárást használnak. *N. V. Makszimova* és *M. T. Karlovszkij* kolorimetriás módszere a foszfor-vanádium-molibdát komplex színét használja fel vanádium mennyiségi elemzésére. *R. V. Voroncsov* ferrocianidot használ a vanádium fotometrikus meghatározására.[2]

A meghatározandó színt be lehet állítani H_2O_2-dal is. Ekkor azonban Ti jelenlétében először HF-al el kell roncsolni a metatitánsavas-hidrogénperoxid-okozta sárga színt. Ez a megoldás, — megfelelő kalibráció esetén — alkalmasnak látszik vanádium melletti titán kvantitatív meghatározására is.

Magyarországon a H_2O_2-os módszer a legelterjedtebb. A legtöbb timföldgyár fehériszap elemzéseknél a vanádium meghatározását ma a következőképpen végzi:

A vanádiumsót (fehériszap) 105 C°-on szárítják, 1 g szárított iszapot nikkeltégelyben feltárnak, 5 g

[1] *G. Charlot:* Methodes modernes d'analyse quantitative, 1945.

[2] *R. V. Voroncsov:* Zavodskaja Laboratorija, *13*, 1947. 1155.

szilárd NaOH-al. A feltárás után desztillált vízben oldják. (A vanádiumtartalom, mint nátriumvanadát jól oldható alakban van.) Ezt követően 20 ml 80%-os H_2SO_4-t adnak hozzá, bepárolják, a SO_3-gőzöket lefüstölik. A lefüstölés után 500 ml törzsoldatot állítanak be. Ebből a törzsoldatból 50 ml-t vesznek rázóhengerbe, és ehhez 2 ml konc. H_3PO_4-t és 2 ml 3%-os H_2O_2-t adnak. 3 perces állás után általában Lange—Roth-féle fotométerrel fotometrálják.

Azonban az optikai — különösen a szubjektív összehasonlítással dolgozó — módszereknél, a relatív hibahatár kb. 10%-ig terjed, és szennyező anyagok erősen befolyásolhatják az eredményt. A pontos analitikai módszert igénylő tudományos kutatás a vanádium kémiája és metallurgiája területén nem dolgozhat ilyen módszerekkel. Emellett az ipar igényei is megkövetelik a pontosabb módszereket, különösen vanádiumfeldolgozó üzem létesítése esetén.

E két szempont figyelembevételével részletesen tanulmányoztam a térfogatos meghatározási módszereket. A cél az volt, hogy megfelelő pontos és egyszerű módszert dolgozzunk ki, és alkalmazzuk a timföldgyári kiinduló anyag, termék és melléktermékek vanádiumtartalmának meghatározására, anélkül, hogy lemondanánk a gyors meghatározásról, sőt lehetőleg fokozzuk az analízis gyorsaságát.

Az analitikai eljárás

A javasolt gyors-analitikai vanádium-meghatározási módszer a következő: kénsavra nézve 3 n oldatot kell beállítani, azután annyi 0,1 n Mohr-sóoldatot adunk hozzá, hogy kb. 20 ml Fe^{++}-felesleg legyen. A Fe^{++}-felesleget 2—3 csepp difenilamin indikátort használva, 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-oldattal titráljuk vissza. A titrálás szürkésibolyából sötétibolyába való átcsapásig történik. 1 ml Fe^{++}-oldat = 5,095 g vanádium = 9,095 g vanádiumpentoxid.

Az eljárás az eddigiekkel szemben egyszerű difenilamin indikátort használ. Továbbá elmarad a vasnak konc. H_3PO_4-al történő maszkirozása. Az átcsapás igen éles, ha a szürkéskékből 1 cseppre a sötétibolyába (mély ibolyakék) való átmenetet megszokjuk, és addig titrálunk. Új továbbá az eljárásban, hogy a timföldgyári termékekre és melléktermékekre, valamint vanádium meghatározására annak foszfortól való elválasztása esetén, pontosan ki van dolgozva (l. alább).

Ezenkívül az eddigi kromatometriás módszerekkel (pl. a Charlot-féle) szemben először mutat rá az eljárás arra, hogy oxidálóanyagok mellett redukáló ionok pl. arzenit is zavarnak.

A titrálást megelőzően a vanadát vanadillá redukálódik a hozzáadott Fe^{++} hatására. Mivel a difenilamin/difenilbenzidin redoxi-normál potenciálja a Fe^{++}/Fe^{+++} és V^{IV}/V^{V} redoxi-normál potenciáljai közé esik, úgy hogy az utóbbié a legnagyobb a három között, ezért a bikromátos visszatitrálás úgy történik, hogy először oxidálódik a Fe^{++}, és miután kvantitatíve Fe^{+++}-vé alakult át akkor oxidálódik a difenilamin. Tehát az indikátor a vanadil oxidációja előtt jelez.

A H_2SO_4-re nézve 3 n oldat beállítása, tehát a savanyítás, úgy történjen, hogy amennyiben lúgos oldatból indulunk ki (pl. a timföldgyári ú. n. vanádiumiszapnál, (l. alább) akkor először indikátorpapír segítségével 9 n H_2SO_4-al semlegesítjük és a megnövekedett oldattérfogat felét kitevő 9 n H_2SO_4-al beállítjuk a H_2SO_4-re nézve 3 n oldatot. A paralelleknél már a külön semlegesítés elmaradhat, és egyszerűen $X = \frac{a+b}{2} + b$ adja meg a szükséges 9 n H_2SO_4 ml-ek számát (X), ahol a = a kiindulás oldat térfogata, b = a semlegesítésre szükséges 9 n H_2SO_4 térfogata ml-ben.

Az eljárással 0,02%-os pontosságot értem el félmikrobürettát használva, a szükséges analitikai rendszabályok pontos betartásával (kalibrálás, naponta faktor stb.).

Tapasztalatom szerint a fent közölt pontosság csak akkor érhető el, ha a Mohr-só-fogyás legalább kb. 10 ml 0,1 n oldatra számítva. Kis Mohr-sófogyás esetén a relatív hibafaktor erősen megnő, és az eredményre %-szerűen jelentősen kihat (különösen egészen kicsiny, 1—2 ml fogyás esetén.)

Modellkísérletek

Modellkísérletben, bemért pro anal. vanádiumpreparátumot használva (NH_4VO_3), az egyik méréssorozat eredményei:

Bemérés 100 g-ra átszámolva	Meghatározott V g	Eltérés %
1. 100	99,982	—0,018
2. 100	100,019	+0,019
3. 100	100,020	+0,020
4. 100	99,990	—0,010
5. 100	100,019	+0,019
6. 100	100,020	+0,020
7. 100	100,020	+0,020

Minden mérési érték külön-külön parallelsorozat eredménye. A reprodukálhatóság az egyes paralleleknél teljesen megfelelő volt. Igen sok esetben a leolvashatóság határai között teljes egyezést mutattak a parallelek.

A kísérletek ezen fázisában ammónium-metavanadát (NH_4VO_3) preparátumot használtam. A törzsoldatot NH_4VO_3-ból NaOH vizes oldatában való melegítéssel egyszerűen készíthetünk, mert a NH_4VO_3 nátriumvanadáttá alakul át, és ez a vízben legjobban oldódó vanádiumsó. A felszabaduló NH_3 gáz melegítéssel elszáll, és így a reakció teljessé tehető. A melegítést indikáció mellett az NH_3 teljes elűzéséig kell folytatni. A törzsoldatból vett alikvot részekkel dolgoztam.

Az eljárás a MnO_4^--, CrO_4^{--}-, BrO_3^--, JO_3^--, NO_3^--ionok zavarják, valamint arzén is, ha As^{+++}-ion alakjában van jelen.

Az eljárás ugyanakkor nemcsak az optikai eljárásokkal szemben előnyös, amelyeknél egyszerűbb, pontosabb és kellő gyakorlat mellett gyorsabb, hanem az eddigi térfogatos módszerekkel szemben is. Így pl. a permanganometriás eljárásokkal szembeni előnye többek közt a $K_2Cr_2O_7$-

mérőoldat állandósága, az eddigi bikromátos oldószereknél pedig egyszerűbb és gyorsabb.

Az eljárás előnyei : 1. Gyors módszer. Amennyiben a szükséges vegyszerek készen állnak, percek alatt elvégezhető. 2. Nagypontosságú eljárás. Az előírt analitikai utasítások betartásával, + 0,02%-os pontosság érhető el. Technikai pontosság könnyűszerrel elérhető. Az optikai eljárásokkal szemben a szubjektív hiba lényegesen kisebb. 3. Egyszerű eljárás. Egyéb térfogatos módszereknél egyszerűbb, pontos utasításokkal laboránsra, sőt betanított munkásra is rábízható kellő ellenőrzés mellett. A vegyszerigény szerény, és viszonylag könnyen beszerezhető.

Az eljárás alkalmazása

1. *Vízben oldható V meghatározása*

Vízben oldható vanádiumsók esetén, bemérés és vízben való teljes feloldás után az eljárás közvetlenül elvégezhető. Így pl. a timföldgyári vanádiumiszap vanádiumtartalmának meghatározása — ami a feldolgozás szempontjából elsőrendű jelentőségű — a következőképpen történhetik. A 105 C°-on szárított, porított, mért iszapot 5-szörös mennyiségű vízben, időnként kevergetés közben kb. 50 C°-on 1 óra hosszat melegítjük. Ezt követően — a szűrés elkerülhető és felesleges — közvetlenül alkalmazhatjuk az eljárást, tehát 3 n H_2SO_4-nak megfelelő p_H beállítása után rögtön, melegen is titrálhatunk.

A vanádiumiszap vizes oldatának vörösbarnás színe az éles átmenet miatt ennél az eljárásnál egyáltalán nem zavar. Jelentősebb arzenittartalom esetén $(NH_4)_2S_2O_8$-os előzetes kezelés szükséges.

Analitikai pontossághoz előzetes szűrés után az oldat alikvot részét be kell párolni, majd Ni-tégelyben szárítani, és néhány szemcse NaOH-al fel kell tárni. Kényelmesebb és sokkal gyorsabb a vízben oldható vanádium közvetett meghatározása, ha a szűrés után a kiszárított oldhatatlan maradékot ötszörös mennyiségű szilárd NaOH-al feltárjuk, a feltárás után oldjuk, és törzsoldatot készítünk. Ezt követően az eljárás a fentiek szerinti. Az összes vanádiumtartalomból (1. alább) kivonva az oldhatatlan vanádiumtartalmat, megkapjuk a vízben oldható vanádium mennyiségét.

A vanádiumiszap vanádiumtartalma — tekintettel az iszap erős lúgosságára — a fenntebb leírt vizes oldás betartásával 98—99%-ban oldatba vihető.

Az eljárás alkalmas vízben oldódó tiszta vanádiumvegyületek pl. gyógyszerek közvetlen meghatározására is. Így a nátriumvanadát, mely intravénásan higannyal adagolva többek között szifilisz elleni gyógyszer is, vizes oldás után közvetlenül analizálható.

2. *Vízben nem oldódó vanádiumtartalmú vegyületek és anyagok vanádiumtartalmának meghatározása*

a) *Fehériszap teljes vanádiumtartalmának meghatározása.* Ha a fehér (vagy vanádium)-iszap teljes — vízben oldódó és nem oldódó — vanádiumtartalmát akarjuk meghatározni, akkor Ni-tégelyben lefedve ötszörös súlyú szilárd NaOH-al feltárjuk a 105 C°-on szárított és porított bemért fehériszapot. Melegen, de nem forró állapotban, (fröccsenés) desztillált vízben feloldjuk az ömledéket, majd elkészítjük a törzsoldatot. Legalább 1 g-ot tárjunk fel 100 ml törzsoldathoz. A megömlesztéskor vörös izzást kell elérni és legalább fél óráig kell folytatnunk a hevítést. Cél, hogy egynemű, tiszta olvadékot kapjunk és hogy a fehériszap részecskéi teljesen beolvadjanak.

Ezt követi az eljárásnak már leírt része, tehát most már ugyanúgy dolgozunk, mint vízben oldható vanádiumvegyületeknél.

A NaOH-os ömlesztésnél a vanádiumiszap teljesen elveszíti barnásvörös színét, tehát a bauxitból származó szerves anyag szennyeződés, amelyet az aluminátlúg hordoz magával, oxidálódik. Az, hogy a vanádiumiszap — amely timföldgyári melléktermék — szerves anyag szennyezőket tartalmaz, amelyek ömlesztésükkor oxidálódnak, bizonyítja, hogy mennyire helytelenek azok a még ma is hallható vélemények, hogy a bauxit ú. n. égetésekor a szerves anyag elég. A magyarországi üzemekben, a bauxit egész tömegében — elsősorban belül — nem éri el a kb. 350°-ot, amely a szerves anyagok elégéséhez szükséges. A NaOH-os feltárásnál tehát oxidáció következik be, s ez nemcsak a szerves anyagokra terjed ki, ezért felesleges is az $(NH_4)_2S_2O_8$-os vagy más előkezelés, és az oldat közvetlenül analizálható. Ez annál is előnyösebb, mert a vanádium redukálhatóságát a különféle szennyezések befolyásolják.

b) *A V_2O_5 vanádiumtartalmának meghatározása.* A V_2O_5 analízise igen fontos, mert a ferrovanádiumgyártás kiindulóanyaga és elterjedten használt katalizátor. Az anyagot 105 C°-on szárítjuk, lemérjük Ni-tégelyben, szilárd NaOH-dal feltárjuk (1 : 5). Az eljárás a továbbiakban a fenti.

c) *Foszforkomplexek vanádiumtartalmának meghatározása.* A két elem gyakran képez egymással és további elemekkel, pl. alumíniummal komplexeket, köztük vízben nem oldódó vegyületeket is. Általánosan használható itt is a NaOH-os feltárás. Néhány foszforkomplex 15—20%-os H_2SO_4-ban is oldódik, és ez azért előnyösebb, mert így azonnal 3 n, vagy ennél valamivel savanyúbb oldatot kapunk, amely esetben a titrálás közvetlenül elvégezhető, tehát minden esetben először ezzel próbálkozzunk meg. Ezen az úton elemezhetjük tehát a foszfátüledék vanádiumtartalmát is, mert a vanádium ott is rendszerint komplex alakban fordul elő. Nálunk legközvetlenebb és leggyakoribb alkalmazása a foszforkomplexek vanádiumtartalma elemzésének a timföldgyári foszfor-vanádium kiválások analízisénél lehet. Ezeknek a kiválásoknak rendszeres figyelemmel kísérése nagyon fontos a hidroszeparátor Dorrjában, kikeverő tartályokban stb., mert itt is minden esetben, ha foszfor és vanádium válik ki együtt, legalább részben komplexek alakjában találhatók.

d) *Egyéb timföldgyári anyagok elemzése* is a nátronlúgos feltárással történhet. Így pl. fontos a kész timföld elemzése. Gyakran szükséges a vörösiszap és bauxit vanádiumtartalmának elemzése. (Minden esetben 1 : 5 legyen a feltárandó anyag és nátronlúg viszonya.)

e) *Vanádiumércek elemzése.* A leggyakoribb vanádiumérc a vanadinit, $Pb_5Cl(VO_4)_3$, amely a Szovjetunióban elterjedten fordul elő, elsősorban az Uralban és Kazahsztánban. A vanadinit esetében a káliumszulfátos ömlesztést kell alkalmazni, vörös izzásnál bőséges levegő hozzájuttatással. A vanadinitnél szokásos KNO_3-os feltárást azért kell lehetőleg mellőzni, mert a NO_3^--ion zavarja az analízist, és ezért először pl. lefüstöléssel el kellene távolítani a salétromsavat.

Egy másik vanádiumércnek, a karnotitnak $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2$, az elemzése úgy történik, hogy először HNO_3-ban oldjuk, és azután H_2SO_4-os lefüstöléssel eltávolítjuk a HNO_3-at. Az eljárás a továbbiakban a már ismertetett módon folytatódik. A motramit Pb (Cu Zn)$OHVO_4$ esetében a KNO_3-os feltárást kell alkalmazni.

f) *A Thomas-salak vanádiumtartalmának elemzése.* A feltárás nátronlúggal, kálilúggal és nitrátokkal történhet. A nátronlúgos feltárás ajánlható. Az analízis a továbbiakban a már ismertetett módon folytatódik.

3. *Fémek és ötvözetek vanádiumtartalmának meghatározása*

Az eljárás e területen való alkalmazására kevesebb figyelmet fordítottam, mint a timföldgyári alkalmazására, mert véleményem szerint a fémeknél általában célszerű a spektroszkópiai meghatározás, a kémiai elemzés inkább mint ellenőrző módszer szerepelhet.

a) *Alumínium* V-szennyezése meghatározható NaOH-os ömlesztés útján. A NaOH-os ömlesztésnél a V vanadát alakjában oldódik fel, tehát az elemzés közvetlenül végrehajtható.

b) *Vanádiumacél és ferrovanádium elemzésénél* az ismert savas oldással kell kezdeni. Pl. használják az acél elemzésénél a tömény HCl-as oldást. Ezt követően oxidálni kell, hogy a V biztosan V^V (vanadát) alakjában legyen jelen. Az esetleges zavaró ionok eltávolítása után a javasolt eljárás ebben az esetben is alkalmazható.

4. *A vanádium analitikai meghatározása foszfortól való elválasztás esetén*

A leírt analízis ebben az esetben is alkalmazható és felhasználtam az elválasztás tanulmányozására. A tapasztalat szerint előzetesen p_H = 6-ig történő savanyítás után Ca^{++}-iont tartalmazó oldattal — vizes oldatban CaO használata esetén is — az elválasztás teljes és a szürletben kvantitatíve megtalálható a vanádium kalciumvanadát alakjában.[3] A lúgos oldatot először savanyítani kell H_2SO_4-ra nézve 3 n-ig. Ennek során a kalciumvanadátból 5-értékű vanádiumsav és kalciumfoszfát keletkezik. A kalciumfoszfát azonban az analitikai meghatározást nem zavarja, és így az elemzés a foszfortól való teljes elválasztás esetén is alkalmazható.

5. *A fémvanádium elemzése*

A tiszta fémek előállítása elméleti jelentősége mellett komoly gyakorlati segítséget nyujthat a metallurgiai szakemberek fontos tevékenységében. Éppen ezért kutatási terveinkbe felvettük a tiszta fémek vizsgálatát.

A fémvanádium tisztaságának 0,02% pontosságig történő ellenőrzésére is alkalmazható az eljárás, elsősorban ellenőrző módszerként, noha a tiszta és közel tiszta fémek esetében — így a vanádiumnál is — a szennyezések elemzése nyujthat elsősorban tájékoztatást. A fémvanádium esetében a 0,02% pontosságig ellenőrző analízis azért bír jelentőséggel, mert a »tiszta« vanádium fém is legtöbbször jelentős százalékban tartalmaz szennyezéseket.

Az eljárás azon alapul, hogy a fémvanádium szilárd NaOH-al ömlesztve nátriumortovanadát alakjában megömled, és az ömledék vízben feloldódik. Ezt meg kell előznie a fémeknél ismeretes leggondosabb átlagminta vételének (zsírtalanítás, forgácsolás stb.). A már oldatba került vanadát elemzése ismert módon történik.

Mivel a vanádium gyors és pontos megbízható elemzésének ilyen széles területen van jelentősége, további hasonló igényű elemzéseket kívánunk kidolgozni a vanádiumra. Elsősorban olyan módszerre gondolunk, amely az itt ismertetetthez hasonlóan előnyben van a használatos optikai módszerekkel szemben, pontossága és gyorsasága a permanganometriával szemben faktor-állandósága miatt és a régebbi kromatometriás módszerekkel szemben pedig, mert egyszerűbb. Ebben a munkánkban nagy segítséget nyujthatnak *V. Sz. Szürokomszkij* és *Sz. I. Melamjed* szovjet kutatók eredményei, akik több elem analízisére használták már a perjodátot, meghonosítva ezzel lényegében — kiterjedt használhatóságát tekintve — az analitika új elemzési módszerét, a perjodometriát. Az eljárást egy egész sor oxidimetrikus meghatározásra kidolgozták.[4] A perjodometriát kívánjuk mi is alkalmazni a vanádium oxidimetriás meghatározására a mostani megoldás mellett. A $K_2Cr_2O_7$ helyett KJO_4-ot használva meg kívánjuk tartani a fent részletezett kromatometriás eljárás összes lényeges elemeit a feltárástól az indikátorig.

Ez egyúttal lehetővé teszi az új vanádium gyors-analízisek összehasonlító alkalmazását is.

Összefoglalás

1. Kromatometriás eljárást dolgoztam ki a vanádium analitikai meghatározására, amely a használatos módszerekkel szemben pontosság, gyorsaság és egyszerűség tekintetében előnyösebb.

2. Az eljárással az analitikai előírások betartásával $\pm$ 0,02%-os pontosságot lehet elérni.

3. A módszer alkalmazható a vízben oldódó és nem oldódó vanádiumsók, timföldgyári vanádiumiszap, vörösiszap, timföld, bauxit, aluminátlúgok, vanádiumpentoxid, foszforkomplexek, Thomas-salak, vanádiumércek, alumínium- és vasötvözetek vanádiumtartalmának meghatározására.

4. A módszer alkalmazható vanádium meghatározására, vanádiumnak foszfortól való teljes elválasztása esetén.

[3] *Veres Imre:* Magyar Kémiai Folyóirat, *57*, 1951. 225.

[4] *V. Sz. Szürokomszkij* és *Sz. I. Melamjed:* Zavodszkaja Laboratoria, *16*, 1950. 273.

V. Sz. Szürokomszkij és *R. M. Knjazeva:* Zavodszkaja Laboratoria, *16*, 1950. 1041.

Быстрый метод аналитического определения ванадия, в первую очередь в ванадиевом иле и других продуктах глиноземного производства, а также в побочных продуктах. *Имре Вереш*

1. Много разработан хроматометрический метод аналитического определения ванадия, который имеет преимущества в мочности, быстроте и простоте, при сравнении с применяемыми методами.

2. Придержнваясъ аналитических правил этим методом можно достигнуть точности определения в $\pm$ 0,02%.

3. Метод применим при определении, как растворимых, так и нерастворимых в воде, солей ванадия, при определении содержания ванадия в ванадиевых илах глиноземных заводов, в красном иле, глиноземе, бокеите, алюминатных щслочах, пентоксиде ванадия, комплексах фосфора, шлаке томаса, ванадиевых рудах, алюминии и в сплавах железах.

4. Метод определения ванадия пригоден лишъ в случае полного отделения ванадия от фосфора.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. XII. 10.

Jodidmegtakarítás a jodometriában

KŐRÖSY FERENC

Oxidálószerek jodometriás mérését tudvalevően úgy végezzük, hogy alkálijodid felesleghez adjuk, melyből savanyú közegben kioxidálják a jódot. Az előírásokban elég jelentékeny jodidfelesleg szokott szerepelni, n/10 titrálások esetén 0,5—1,5 g KJ nagyságrendben, ami megdrágítja a módszert, és sorozatos mérések esetén számottevő jódot von el más felhasználás elől. A takarékosság egyik módja az, hogy n/100 oldattal dolgozunk; a jodometria érzékenysége mellett valószínűen ez a legcélszerűbb eljárás.

Érdekesnek látszott azonban a következő meggondolás. A tioszulfátos titrálás folyamán az elemi jódból újra jodid-ion lesz, tehát elvileg elképzelhető volna, hogy egészen csekély mennyiségű jodidion jelenlétében dolgozzunk, úgy, hogy az oxidálószer mindig újra kioxidálja a tioszulfát által visszaredukált jodidot, míg csak egészen el nem fogy. A jód-jodid-rendszer tehát csak mintegy katalizátor és indikátorként szerepelne. Világos azonban, hogy e mellett az eljárás mellett az oxidálószernek módjában van közvetlen érintkezésbe jutni a becsurgatott tioszulfáttal, és azt közvetlenül oxidálhatja. Ez nem volna baj, ha szintén csak tetrationátig oxidálná, miként a jód teszi, de mivel szükségképpen a jód-jodid-rendszernél nagyobb oxidációs potenciálú rendszerekről lehet csak szó, fennáll annak a veszélye, hogy a tioszulfátot ily módon tovább oxidáljuk, — végső fokon szulfáttá. Ez egyrészt azért baj, mert adott anyagmennyiség kevesebb mérőoldatot fogyaszt, másrészt azért, mert a reakció néha többértelmű, még kolloid kén is válhat ki közben, és így titrálásra alkalmatlanná válhat.

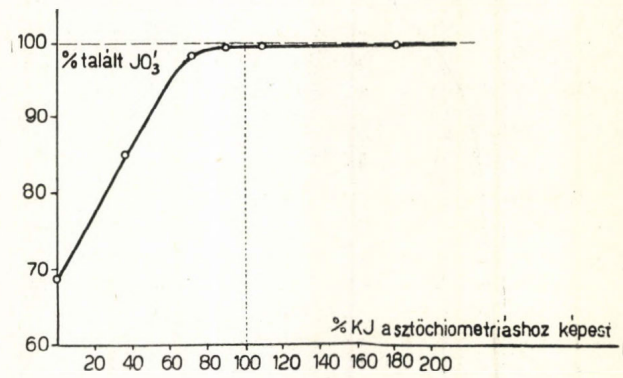
Különös tekintettel arra, hogy a jódot külföldről kell behoznunk, nem látszott feleslegesnek, hogy megvizsgáljuk néhány egyszerű esetben, mekkora az a jódmennyiség, amely mellett egy-egy oxidálószert n/10 töménységben még jól lehet jodometriásan titrálni. A következőkben erről szeretnék beszámolni.

Jodátmeghatározás

A jodát-ion meghatározása azért volt különösen csábító a fenti szempontból, mert a

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

egyenlet szerint a végül tioszulfáttal titrálandó jód 1/6-át maga a jodát-ion szolgáltatja.



1. ábra

Eredményünket az 1. ábra szemlélteti. Az abszcisszán az elméletileg szükséges KJ százalékában kifejezett hozzáadott KJ látható, 100%-nak véve a fenti egyenlet szerint éppen szükséges jodidot, azaz az összjód 5/6 részét. A titrálás n/1 kénsav közegben történt, változó mennyiségű KJ hozzáadása mellett. A görbe szerint nem követünk el 0,5%-nál nagyobb hibát, ha ezzel a minimális sztöchiometriás jodidmennyiséggel dolgozunk, ez alatt azonban rohamosan csökken a tioszulfát-

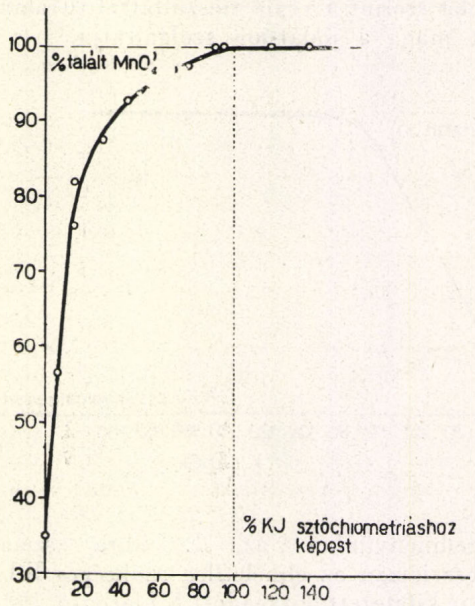
fogyasztás, annak jeléül, hogy a becseppenő tioszulfátot részben közvetlenül oxidálja a jodát, és csak részben a jód-jodid-rendszeren keresztül, és a közvetlen oxidáció a tetrationátnál magasabb oxidációs fokot eredményez. A 0% KJ-nak megfelelő pontot úgy nyertem, hogy kevés feleslegben adtam bele a tioszulfátot a savanyú jodátba, majd visszatitráltam. Ebben az esetben és a hozzá közelálló kis KJ-mennyiségek esetében volt némi kolloid kénkiválás ; maga az eredmény nem szól amellett, hogy az oxidáció 100%-ban szulfátig ment volna, mert akkor csak 1/8 része fogyott volna a jodometriás tioszulfátnak holott mintegy 2/3 része fogyott.

Kolthoff könyvének néhány megjegyzése alapján megpróbáltam ammónmolibdát katalizátort alkalmazni a titráláshoz, kuprojodidot is próbáltam hozzáadni, de a titrálások eredményei ráestek a katalizátor nélküli görbére.

A KJ-felesleg nélkül végzett titráláskor természetesen a jód oldatlanul kiválik a jodát hozzáadásakor, de normális titrálási sebesség és rázogatás mellett ez nem zavarja a meghatározást : sem a jód illékonysága nem zavar, sem túlságosan hosszú időbe nem telik, míg a kivált jód a titrálás folyamán újra feloldódik.

Permanganát meghatározás

A permanganát-iont színe folytán közvetlenül is meg lehet titrálni tioszulfáttal, KJ hozzáadása nélkül ; így nyertem a 2. ábra görbéjének kezdő pontját. Látjuk, hogy a jodometriás titrálásnál fogyó tioszulfát ¼ része fogy csak el ebben az esetben, tehát az oxidáció jóval a tetrationát fölé megy, de nem éri el a szulfátot, átlagosan az ahhoz

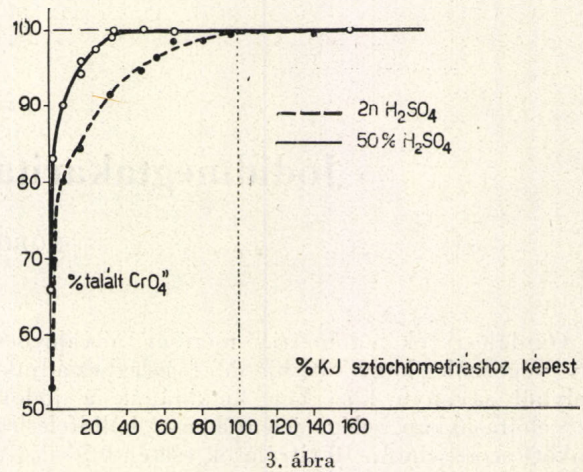


2. ábra

szükségelt mennyiség felénél marad. Valószínűnek látszik, hogy ezek a közvetlen oxidációval elért végpontok keverékeket eredményeznek, de erre nem terjedt ki vizsgálatom. Ismét n/1 kénsavnak megfelelő savanyúság körül dolgoztam és a görbe ismét azt mutatja, hogy nem szükséges a sztöchiometriásan megkívánt KJ-mennyiségnél többel dolgozni, viszont annál kevesebb túlságosan alacsony eredményre vezet. A KJ-felesleg hiánya semilyen kellemetlenséget nem okozott.

Bikromát meghatározás

Ennél az eljárásnál a kromát-kromi rendszer aránylag csekélyebb oxidációs potenciálja miatt az előírások nagy jodidfelesleget kívánnak meg, különben lassan utánakékül az átmenetileg színtelenre, illetve halványzöldre titrált oldat a lassan fogyó kromáttól. Csakugyan azt is találtam, hogy ha kevés KJ-t adtam a rendszerhez, a végpont csak



3. ábra

10—20—30 perc után állt be. Azonban a 3. ábra azon darabján mely még gyakorlatilag kielégítő végeredményt adott, a titrálás sebességével sem volt baj, néhány percnyi várakozással az első átcsapás után meg lehet kapni a helyes végpontot. Ezúttal első ízben azonban megtaláljuk a bevezetőben leírt, keresett jelenséget : a sztöchiometriásan megkívánt KJ-mennyiségnek mintegy a fele elegendő a titráláshoz, és még helyes eredményt kapunk. Nyilván gyorsabban megy a tioszulfát közvetett oxidációja a jód-jodid rendszeren át mint a közvetlen, bikromát által végbemenő oxidáció. Hogy azonban az utóbbi ezúttal is tovább oxidálja a tioszulfátot a tetrationátnál azt a görbe kezdeti része, különösen kiindulási pontja mutatja.

A titrálás utókékülés nélkül való gyors lefolyását úgy lehet leginkább biztosítani, ha az ember lényegesen erősebb savanyúságú közegben dolgozik. Ha például 20 ml mérendő folyadékhoz 50 ml 2 n kénsavat adtunk, a teoretikus KJ-mennyiség 20%-ának jelenlétében, közvetlen, várásnélküli titrálás ugyanazt a végeredményt adta, mint 10 ml 2 n H_2SO_4-el savanyítva fél óra után. Persze mind a két esetben mintegy 10%-kal alacsony volt ez a végeredmény. A 3. ábra kihúzott görbéjén olyan sorozat eredményét látjuk, melynél savanyításra 20 ml mérendő folyadékhoz 10 ml 50 súlyszázalékos kénsavat használtam. A titrálás lényegesen gyorsabb volt, mint a gyengébb savanyításkor, azonban ugyanekkor a bikromát oxidációs potenciálja is megnőtt, úgy, hogy a görbe

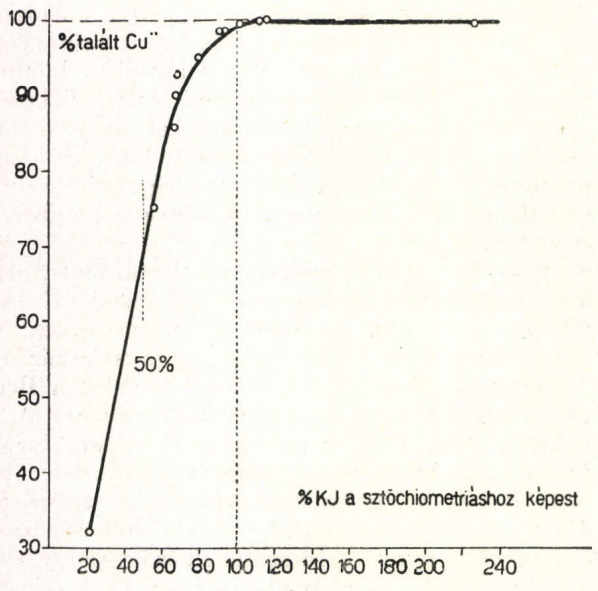
hamarább tér el a helyes végső értéktől. A sztöchiometriás KJ-mennyiség azonban még ebben az extrémen savanyú közegben is elegendő a helyes eredmény eléréséhez.

Rézmeghatározás

A kupri-ionok jodometriás titrálásakor a

$$2\ Cu^{\cdot\cdot} + 4\ J' = 2\ CuJ + J_2$$

egyenlet szerint válik le jód és látjuk, hogy a hozzáadott jodid fele a kupro-ionhoz marad kötve. Ebben az esetben tehát semmiképpen sem kaphatunk helyes eredményt, ha a sztöchiometriás jodidmennyiség felénél kevesebb jodidot adunk az oldathoz, miután itt a jodidnak ez a fele szükségképpen kicsapódik az oldatból. Egyébként ez a titrálás is azok közé tartozik, melyeknél az előírásokban nagy jodidfelesleg szerepel. A kisebb oxidációs potenciál miatt lassan végbemenő reakción kívül azonban itt az ellenkező irányú baj is fenyeget: a réz katalitikusan kioxidálja a jódot a jodidból a levegő oxigénje segítségével. Tehát kísérleteinket egyrészt az zavarta, hogy ha kevés volt a jodid, lassan állt be a végpont, másrészt az, hogy ha soká vártunk a levegő oxidáló hatása miatt is újra megkékült a folyadék. A levegőt bizonyos mértékig távol lehet ugyan tartani a szokásos módon, úgy, hogy titrálás közben bikarbonátból szénsavat fejlesztünk a lombikban, azonban ez a védelem nem elég biztos ahhoz, hogy nyugodtan megkülönböztethessük a kétfajta utókékülést.



4. ábra

Maga a kupri-ion nem oxidálja a tioszulfátot, ellentétben az eddigi példákkal. Bármelyik kísérlet folyamán elegendő volt a sztöchiometriás alatti KJ-adagot valamivel a sztöchiometriás felettire kiegészíteni, és a titrálás ugyanazt a végeredményt adta, mintha szabályosan indult volna.

A 4. ábrán berajzolt mérési pontokat 10 percnyi várás után vettem fel, miután először a kék szín eltűnéséig titráltam. Ez merő konvenció, és a kevés KJ-al felvett pontok hosszabb várás után magasabbra esnének. Azonban minél kevesebb a KJ, annál jobban lelassul az egész titrálás. A rézmeghatározás felvett pontjai sokkal bizonytalanabbak az előző három módszernél.

Mindamellett a kísérletek itt is arra mutattak, hogy csak jelentéktelen KJ-feleslegre van szükség ahhoz, hogy tűrhetően rövid idő alatt helyes végeredményt nyerjünk, feltéve, hogy az oldat eléggé savanyú. Kísérleteinkben a titrálandó oldat mintegy 15% kénsavat tartalmazott.

Konkluzió

Négy példán vizsgáltam meg, hogy a bevezetésben említett okokból lehetséges-e a jodometriánál kevesebb jodidot alkalmazni, mint amennyi sztöchiometriásan szükséges, vagy pedig elegendő-e a sztöchiometriásan megkívánt jodidmennyiség közvetlen közelében maradni. Az első kérdésre általánosságban negatív a válasz, mert vagy a tioszulfát oxidálódik túl az oxidálószer feleslegének hatására vagy túlságosan lelassul a titrálás. Csupán a kevéssé savanyú oldatban végzett kromátmeghatározásnál lehetett a KJ 50%-a jelenlétében is helyes eredményt elérni. A második kérdésre mind a négy kipróbált eset igenlő választ adott. Tehát az általában használt 2—6-szoros jodidfeleslegre úgy látszik nincs komoly szükség és elegendő a sztöchiometriásnál egész kevéssel többet alkalmazni.

A keményítő megkéküléséhez is szükség van bizonyos jodid-koncentrációra, azonban ez jóval kevesebb, mint az itt szóba került töménységek. 100 ml n/100 savhoz 1 ml 1%-os keményítőoldatot adva például, az oldat még jól megkékül 5,0 mg KJ jelenlétében egy csepp n/10 $KMnO_4$-től. Tehát nem mozgunk még az indikátorhiba tartományában.

A fenti módon lényegileg végig lehetne vizsgálni minden jodometriás módszert, mely oxidációs szert mér. Többek között a ferri-vas titrálása is közel fekvő volna, azonban *Erdey László* éppen ezt a módszert még a fentinél is jobban leegyszerűsítette,[1] és felesleges volna kétszeres munkát végezni. Azzal szeretném zárni közleményemet, hogy mindenütt, ahol sorozatban végeznek a fenti egyszerűsítésre alkalmasnak látszó jodometriás meghatározást, feltétlenül érdemes egy munkanapot rászánni arra, hogy megállapítsák mekkora jodidmennyiségre van minimálisan szükség anélkül, hogy az eredmény pontossága kárt szenvedne annak csökkentése miatt. Nincs többre szükség, mint hogy az itt közölt görbéknek megfelelő görbét felvegyék, esetleg néhány külső körülmény, pl. p_H megváltoztatása mellett.

Tekintve, hogy a KJ mólsúlya 166, 10 ml n/10 tioszulfátoldat fogyasztásakor a sztöchiometriásan szükséges KJ csak 166 mg. Kísérleteim szerint feltétlenül elegendő ha általában 180 mg-ot használunk fel, és ezzel sorozatmérések esetén számottevő jodidot takaríthatunk meg hasznosabb célra anélkül, hogy a meghatározást pontatlanabbá tennők.

Őszintén köszönöm *Schay Géza* professzornak, hogy intézetébe vendégszeretően befogadott, és ezzel ezt a munkát is lehetővé tette.

[1] Szóbeli közlés.

Iodide saving in iodometry. *F. Kőrösy*

Iodometric determination of oxidants is generally performed after adding a considerable excess of iodide to the acidified solution. In view of the fact, that iodide is being regenerated during the titration with thiosulfate it seemed possible that less than the stoichiometric amount would be enough in cases where the oxidant does not directly oxidise the thiosulfate to a higher level than does iodine or when the reaction through the iodine-iodide system proceeds much more rapidly than the direct oxidation.

A brief systematic survey of the iodate, permanganate, chromate and cupri-ion titrations with varying adedd iodide revealed, that only in one special case (not very acid chromate) is it possible to work with less than the stoichiometric amount of iodine. However it became evident that it is absolutely unnecessary to work with the usual excesss of manyfoldstoichiometric iodide; 0,12 gram KJ suffices for 10 ml n/10 thiosulfate. This should lead to considerable saving of iodide in series titrations.

Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Fizikai Intézete
Érkezett: 1951. V. 30.

A nátriumnitrit kolorimetriás meghatározása gyógyszeres keverékekben

GERVAY VILMA

Intézetünkben évek óta állandó probléma a $NaNO_2$-tartalmú gyógyszerek nitrittartalmának meghatározása, mint arra már 1943-ban *Schulek* és *Flóderer*[1] akkor megjelent dolgozatukban rámutattak. A gyógyszerkönyvben megadott permanganátos oxidációs módszer természetesen csak abban az esetben használható nitritek meghatározására, ha más oxidálódó anyag, mint pl. teobromin, papaverin stb. nincs jelen. A módszer tehát nem használható a nálunk gyakran rendelt és a *Formulae normales* által megadott két összetételnél: a *pulvis antistenocardiacus*-nál és a *solutio theobromini nitrosojodati*-nál.

Miután a fent nevezett két gyógyszerösszetétel a szabványosan rendelt gyógyszerek közt szerepel, érthető, hogy gyakran kerül ellenőrzés céljából mintavételezett gyógyszerként vizsgálat alá. Az idézett *Schulek—Flóderer* dolgozat részletesen rámutat arra, hogy ezekben az összetételekben a nitritnek egyéb ismert meghatározási módszerei, mint a nitrogénné, vagy ammóniává való redukálás, sőt jodidok jelenlétében savanyú közegben lejátszódó kolorimetriás módszerek sem jöhetnek számításba, a nitrit és hidrogénjodid közt lejátszódó gyors reakció miatt. Nevezett szerzők nagyon pontos jodometriás módszert dolgoztak ki, amely igen jól használható káliumjodid és a szokásos szerves kísérőanyagok mellett is. Az eljárás lényege a nátriumnitritnek jódhidrogénnel való redukciója, amely szabad jódot és nitrogénmonoxidot eredményez. Eljárásuk az eddigi hasonló elven alapuló meghatározásoknál annyiban tökéletesebb, hogy a reakciós elegyből CO_2-áram bevezetésével már előre kihajtja a levegőből oldott oxigént, illetve a reakció folyamán keletkező nitrogénmonoxidot CO_2-árammal kiűzi. Ezzel kiküszöbölődik a nitrogénmonoxidnak, mint oxigénátvivőnek, zavaró hatása.

Az eljárás előnye, hogy igen pontos, megbízható eredményeket ad; tömeges vizsgálatoknál hátránya azonban, hogy a meghatározásra szolgáló készülék meglehetősen bonyodalmas. Ennek következtében a meghatározás keresztülvitele körülményes, és sok időt is igényel. Ugyanis *egy* készülék használata esetében sorozatos vizsgálat csak egymásután, egyesével végezhető el. Ezért látszott célszerűnek egyszerűbb, gyorsabb és könnyebben keresztülvihető módszer alkalmazása.

Ez a megfontolás vezetett arra, hogy a nitrit meghatározására kolorimetriás eljárást dolgozzak ki. A módszer kiinduló pontja az a színreakció volt, amelyet a Ph. Hg. IV. az antipirin kimutatására ír elő. Az antipirin ugyanis savanyú közegben már nátriumnitrit nyomokkal is kékeszöld színeződést ad. Tisztáznom kellett, hogy ez a szín mennyire reprodukálható, illetőleg arányos-e a nitritkoncentrációval, vagyis követi-e a Lambert—Beer-törvényt?

Első, bevezető kísérleteimnél tisztázódott, hogy a reakció folyamán keletkező kékeszöld szín két színszűrőnél mutat maximumot, mégpedig az S 45 kék színszűrőnél és az S 59 sárga színszűrőnél. Az értékek mindkét színszűrőnél követik a Beer-törvényt. A kék színszűrőnél adódó egyenes meredekebb, mint a sárga színszűrőnél adódó, így az eredmények kiértékelése szempontjából célszerűbbnek látszott volna az eljárást erre a színszűrőre kidolgozni. A sárga színszűrőn való leolvasás azonban egyrészt kevésbbé fárasztónak és így pontosabbnak bizonyult, másrészt ahhoz, hogy a kék színszűrőn dolgozhassunk nagyobb savkoncentrációra van szükség, amely különösen nagyobb nátriumnitritkoncentráció esetén szóródó, nem reprodukálható eredményeket ad. Feltevésem szerint az antipirinnek nitrittel adott kékszínű vegyülete, erősen savanyú közegben sárgaszínű vegyületté oxidálódik, és e két szín keveréke adja a Ph.Hg.IV.-ben jelzett kékeszöld színt. Ennek a másodlagos folyamatnak

[1] *Schulek E.* és *Flóderer I.*: Gyógyszerészek évkönyve 1943. 279.

a következménye, hogy míg az alacsony savkoncentráció esetén fellépő kék szín a sárga színszűrőn ad magasabb, a kék színszűrőn pedig alacsonyabb extinkciót, addig magas savkoncentráció esetén a reakció sárga színe lép előtérbe, és a kék színszűrőn ad magasabb, illetőleg a sárgán alacsonyabb extinkciót. A magas savkoncentráció használata azonban az említett okok miatt nem látszott célszerűnek. Az antipirin és nitrit egymásrahatásánál keletkező színnek a savkoncentrációtól való függését, illetve az S 59 és S 45 színszűrőn való extinkciós értékváltozását az 1. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban összefoglalt kísérleteket kb. 0,36%-os nátriumnitritoldattal végeztem, amelyből két és három ml-es részleteket használtam egy-egy meghatározáshoz. A kísérleteket úgy állítottam be, hogy egyébként azonos körülmények között az egyikhez három csepp (kb. 0,2 ml) 10%-os H_2SO_4-at, a másikhoz 2 ml 50%-os H_2SO_4-at használtam. A különbség már szabad szemmel is jól látható. Alacsony savkoncentráció esetén az előállított szín égszínkék, magas savkoncentráció esetén sárgászöld, sőt kifejezetten sárga.

1. táblázat

Bemért $NaNO_2$ mg	3 csepp 10%-os H_2SO_4		2 ml 50%-os H_2SO_4	
	extinkció középértéke			
	S 59 sárga	S 45 kék	S 59 sárga	S 45 kék
	színszűrőn			
kb. 7	0,440	0,206	0,232	1,10
kb. 11	0,618	0,268	0,325	1,48

A vizsgálati módszernek sárga színszűrőre való kidolgozásánál két kérdést kellett tisztáznom: 1. mennyire érzékeny a keletkező kék szín a savkoncentrációval szemben, 2. a leolvasásra alkalmas szín mennyi idő múlva fejlődik ki, illetőleg mennyire állandó. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményét a 2. táblázatban közlöm.

2. táblázat

Bemért $NaNO_2$ mg	Leolvasás ideje	ml 10%-os H_2SO_4 25 ml-ben			
		0,18	0,36	0,50	2,0
		extinkció középérték S 59 színszűrőn			
kb. 1,6	10 perc	0,098	0,086	0,095	0,084
	1 óra	0,095	0,099	0,097	0,087
	3 óra	0,097	0,092	0,101	0,079
kb. 4,8	10 perc	0,280	0,279	0,283	0,250
	1 óra	0,274	0,280	0,273	0,248
	3 óra	0,273	0,274	0,280	0,247
kb. 7,9	30 perc	0,421	0,430	0,444	0,403
	1 óra	0,438	0,444	0,429	0,384
	3 óra	0,432	0,436	0,436	0,386

A 2. táblázat adataiból kitűnik, hogy a szín, különösen alacsony nitritkoncentráció esetén 10 perc múlva már kifejlődik, és még 3 óra múlva is azonosnak mondható. Savkoncentrációra ellenben nagyon érzékeny az 1. táblázat adatai szerint. A szín 0,07—0,20% H_2SO_4 mellett azonosnak tekinthető, ellenben 0,8%-os H_2SO_4-oldatban már lényegesen alacsonyabb értékeket ad.

Az eljárás leírása

A fent leírt előkísérletek után a véglegesen használt módszer a következőképpen alakult ki. $NaNO_2$-ből olyan törzsoldatot készítünk, amelyből az egyes meghatározásokhoz 2—12 mg $NaNO_2$-t tartalmazó részleteket vehetünk ki. Ezt a mennyiséget 25 ml-es mérőlombikba pipettázzuk, hozzáadunk annyi vizet, hogy térfogata mintegy 18 ml legyen. Hozzámérünk 5 ml 1%-os antipirinoldatot és 3 csepp (kb. 0,18 ml) 10%-os H_2SO_4-at, jelig töltjük, és az extinkciót félóra múlva Pulfrich fotométeren S 59 színszűrő alkalmazásával 2 cm rétegvastagságú küvettában leolvassuk. Összehasonlító oldatul desztillált vizet veszünk.

Azokat az adatokat amelyek alapján az egyenest felvettem a 3. táblázat foglalja magában. Az utolsó előtti rovat a megrajzolt egyenes alapján az extinkcióból kapott $NaNO_2$-mennyiséget, az utolsó pedig a leolvasott értéknek a bemért értéktől való eltérését tartalmazza %-ban kifejezve. Az egyenes felvételénél a használt $NaNO_2$ nátriumnitrittartalmát a Ph.Hg.IV. által előírt permanganátos módszerrel határoztam meg, és azt 98,63%-osnak találtam.

A táblázat adataiból kitűnik, hogy az eljárás a fotometriás meghatározás adottságaihoz viszonyítva kitűnő eredményeket ad. Előnye, hogy egyszerűsége mellett specifikus, továbbá, hogy a kísérleti körülményekkel szemben, mint pl. idő, hőmérséklet stb., nem érzékeny.

Az eljárás alkalmazása gyógyszeres keverékekre

Az eljárás kidolgozása után rátértem a tulajdonképpeni feladatra, a nitritnek a már említett teobrominnátriumszalicilátos, papaverin hidrokloridos, feniletilbarbitursavas, káliumjodidos gyógyszerkeverékekben történő meghatározására.

A gyógyszerkeverékeket nitritmeghatározás szempontjából két csoportra kell osztanunk. Olyanokra, amelyek tartalmaznak káliumjodidot és olyanokra, amelyek nem tartalmaznak.

A káliumjodidot nem tartalmazó gyógyszeres keverékeknél az eljárás csaknem teljesen azonos a tiszta nátriumnitrit meghatározásával, mindössze két zavaró körülményt kellett kiküszöbölnöm: egyik az, hogy a teobrominnátriumszalicilátnál, annak gyengén lúgos kémhatása miatt a 3 csepp 10%-os H_2SO_4 kevésnek bizonyult; a másik, hogy a teobrominnátriumszalicilát vízben nem oldódik tökéletesen. Az első zavaró körülmény kiküszöbölésére 3 csepp 10%-os kénsav helyett 0,5 ml-t vettem; a második akadályt az oldat lecentrifugálásával és szűrésével küszöböltem ki. Összehasonlító oldatnak pedig nem vizet vettem, mint tiszta $NaNO_2$ esetén, hanem vakpróbát állítottam be,

3. táblázat

Bemért $NaNO_2$ g 100 ml-ben	A törzsoldatból kivéve ml	A leolvasáshoz bemért $NaNO_2$ mg	Leolvasott extinkció középérték	A görbéből leolvasott $NaNO_2$ mg	Eltérés %-ban
0,3039	1	3,039	0,199	3,23	+6,3
	2	6,078	0,371	6,16	+1,4
	3	9,117	0,538	9,06	—0,6
0,2044	2	4,088	0,268	4,38	+7,1
	3	6,132	0,380	6,31	+2,9
	4	8,176	0,492	8,30	—1,5
	5	10,220	0,604	10,18	—0,4
	6	12,264	0,716	12,13	—1,1
0,2272	1	2,272	0,150	2,36	+3,9
	2	4,544	0,279	4,58	+0,8
	3	6,816	0,419	7,00	+2,7
	4	9,088	0,563	9,48	+4,3
	5	11,360	0,678	11,45	+0,8
0,1927	1	1,927	0,120	1,85	—4,0
	2	3,854	0,234	3,82	—0,9
	3	5,781	0,357	5,93	+2,6
	4	7,708	0,461	7,76	+0,7
	5	9,635	0,573	9,65	+0,2
	6	11,562	0,682	11,50	—0,5
0,1977	1	1,977	0,125	1,95	—1,4
	2	3,954	0,244	4,00	+1,2
	3	5,931	0,366	6,10	+2,8
	4	7,908	0,471	7,90	—0,1
	5	9,885	0,585	9,85	—0,3
	6	11,862	0,702	11,86	—
0,1566	2	3,132	0,200	3,23	+3,1
	3	4,698	0,284	4,66	—0,8
	4	6,264	0,381	6,26	—0,1
	5	7,830	0,466	7,85	+0,2
	6	9,396	0,560	9,42	+0,2
	7	10,962	0,643	10,85	—1,0
0,3224	1	3,224	0,197	3,20	—0,8
	2	6,448	0,382	6,36	—1,3
	3	9,672	0,585	9,83	+1,6
0,3431	1	3,431	0,210	3,42	—0,3
	2	6,862	0,400	6,66	—2,9
	3	10,293	0,598	10,06	—2,3
0,4150	1	4,150	0,247	4,03	—2,9
	2	8,300	0,484	8,16	—1,7
	3	10,380	0,602	10,15	—2,2

4. táblázat

Bemért $NaNO_2$ g	Kísérőanyag g	A törzsoldatból kivéve ml	A leolvasáshoz bemért $NaNO_2$ mg	Leolvasott extinkció középérték	A görbéből leolvasott $NaNO_2$ mg	Eltérés %-ban
0,2055 100 ml-ben	—	1	2,055	0,135	2,07	+0,7
		2	4,110	0,266	4,36	+6,1
		3	6,165	0,381	6,26	+1,5
		4	8,220	0,505	8,48	+3,1
		5	10,275	0,620	10,43	+1,4
		6	12,330	0,741	12,53	+2,4
0,1639 100 ml-ben	—	2	3,278	0,201	3,23	—1,5
		4	6,556	0,399	6,63	+1,1
		6	8,195	0,501	8,40	+2,5
0,06448 20 ml-ben	0,698 teobr. Na-szal. 0,035 feniletil-barbitursav 0,087 papaverin HCl	1	3,224	0,199	3,22	—0,1
		2	6,448	0,378	6,26	—2,9
		3	9,672	0,586	9,90	+2,4
0,0686 50 ml-ben	0,766 teobr. Na-szal. 0,038 feniletil-barbitursav . 0,096 papaverin HCl	2	2,744	0,159	2,52	—8,2
		4	5,488	0,329	5,45	—0,7
		6	8,232	0,477	8,00	—2,8
0,0830 50 ml-ben	1,021 teobr. Na-szal. 0,051 feniletil-barbitursav . 0,128 papaverin HCl	2	3,320	0,201	3,23	—2,7
		4	6,640	0,391	6,46	—2,7
		5	8,300	0,477	8,00	—3,6
0,03307 50 ml-ben	0,301 teobr. Na-szal. 0,018 feniletil-barbitursav . 0,039 papaverin HCl	4	2,645	0,163	2,58	—2,5
		6	3,968	0,249	4,08	+2,8
		8	5,290	0,338	5,53	+4,5
0,02607 50 ml-ben	0,237 teobr. Na-szal. 0,014 feniletil-barbitursav . 0,030 papaverin HCl	6	3,128	0,205	3,30	+5,4
		10	5,214	0,329	5,43	+4,2
0,4898 100 ml-ben	0,10 KNO_3 0,15 « 0,30 « (A törzsoldatból kivett mennyiséghez)	1	4,898	0,303	4,99	+1,9
		1,5	7,347	0,456	7,63	+3,9
		2	9,796	0,599	10,10	+3,1
0,4927 100 ml-ben	0,10 KNO_3 0,30 « (A törzsoldatból kivett mennyiséghez)	1	4,927	0,313	5,15	+4,5
		2	9,854	0,599	10,10	+2,5
0,4898 100 ml-ben	0,02 HNO_3 0,05 « (A törzsoldatból kivett mennyiséghez)	1	4,898	0,297	4,88	—0,4
		1,5	7,347	0,429	7,16	—2,6
0,4927 100 ml-ben	0,02 HNO_3 (A törzsoldatból kivett mennyiséghez)	1	4,927	0,297	4,88	—1,0
0,2157 50 ml 20 ml 50 ml	1 KJ ..... 2,5 teobr. Na-szal.	2	3,451	0,223	3,62	+4,9
		3	5,177	0,323	5,33	+3,0
		4	6,902	0,423	7,05	+2,2
		5	8,628	0,528	8,90	+3,2
		6	10,354	0,627	10,56	+2,0
0,2255 100 ml 40 ml 100 ml	1 KJ ..... 2,5 teobr. Na-szal.	3	2,706	0,166	2,65	—2,7
		4	3,608	0,217	3,52	—2,4
0,6415 100 ml 40 ml 100 ml	1 KJ ..... 2,5 teobr. Na-szal.	1	2,566	0,162	2,53	—1,4
		2	5,132	0,310	5,11	—0,4
		3	7,698	0,465	7,80	+1,3
		4	10,264	0,605	10,20	—0,6
0,04 50 ml-ben	»4%-os $NaNO_2$ inj.«	8	6,40*	0,391	6,45	+0,8
		10	8,00	0,496	8,33	+4,1
0,06 50 ml-ben	»6%-os $NaNO_2$ inj.«	5	6,00*	0,365	6,03	+0,5
		8	9,60	0,572	9,63	+0,2
0,08 100 ml-ben	»8%-os $NaNO_2$ inj.«	8	6,40*	0,393	6,53	+1,9
		10	8,00	0,498	8,36	+4,5

*A számítás alapjául az előállító által a címkén deklarált értéket vettük.

amelyet éppen úgy készítettem el, mint a meghatározandó anyagot, mindössze az antipirin hozzáadását hagytam el. Az eljárás tehát a következőkben foglalható össze.

Kb. 0,3 g $NaNO_2$-nek megfelelő anyagot 100 ml-es mérőlombikba mérünk és jelig töltjük, lecentrifugáljuk, esetleg redős szűrőn le is szűrjük. A szűrletből párhuzamosan 1—3 ml-es részleteket bepipettázunk egy-egy 25 ml-es mérőlombikba, hozzáadunk kb. 15 ml vizet, a meghatározáshoz 5 ml 1%-os antipirinoldatot adunk, a vakpróbához pedig nem. Mindkettőhöz 0,5 ml 10%-os H_2SO_4-at adunk és jelig töltjük. Fél—egy óra múlva leolvassuk az extinkciót.

A káliumjodidot tartalmazó gyógyszerkeverékeknél az eljárás valamivel körülményesebb. Ezeknél ugyanis savanyításnál jód szabadul fel, amely önmagában is zavar, sőt a jelenlevő teobrominnal csapadékot ad. Szükséges volt tehát a jodid-ion eltávolítása. Ez igen egyszerűen sikerült semleges közegben $AgNO_3$-tal való lecsapással. A káliumjodid zavaró hatása tehát egy ismételt szűréssel teljesen kiküszöbölhető.

A káliumjodid és teobrominnátriumszalicilát-tartalmú gyógyszeres keverékeknél a $NaNO_2$ meghatározása a következőképpen alakul.

Bemérünk kb. 0,3 g $NaNO_2$-nek megfelelő anyagot 50 ml-es mérőlombikba és vízzel jelig töltjük. A nem oldódó teobromin miatt centrifugáljuk és szűrjük. A szűrletből 20—20 ml-t két másik 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk és 0,1 n $AgNO_3$-tal jelig töltjük. A képződött AgJ-csapadék kevés összerázás után összeáll. Az oldatot most ismét szűrjük, és a megfelelő részleteket az előzőekhez hasonlóan készítjük el a meghatározáshoz. Természetesen ügyelnünk kell a bemérésnél arra, hogy az $AgNO_3$ a KJ-hoz viszonyítva feleslegben legyen.

Az általam összemért *pulv. antistenocardiacus* és *sol. theobromini nitrosojodati* vizsgálati eredményét, továbbá néhány gyári készítésű $NaNO_2$ injekció vizsgálati eredményét a 4. táblázatban foglaltam össze. Ugyancsak ez a táblázat tartalmazza $NaNO_2$-nek nitrát mellett való meghatározását is. Itt megjegyzem, hogy nitritnek még nagy KNO_3-fölösleg mellett való meghatározása sem okozott nehézséget, salétromsav azonban nagy feleslegben a savkoncentráció nagysága miatt alacsony értékeket adott.

4. táblázatban feltüntetett eredmények az eljárás használhatóságát igazolják.

Kolorimetrische Bestimmung von Natriumnitrit in Arzneizubereitungen. *V. Gervay*

Zur Bestimmung von Natriumnitrit in Arzneizubereitungen standen bisher wenn auch z. T. genaue, doch ziemlich umständliche Verfahren zur Verfügung. Es wurde jetzt ein kolorimetrisches Verfahren entwickelt, unter Zugrundelegung der Farbenreaktion, welche u. a. das IV. Ungarische Arzneibuch zum Nachweis von Antipyrin angibt. Antipyrin gibt mit $NaNO_2$ eine bläulichgrüne Färbung, welche je nach der Säurekonzentration mehr nach blau, bzw. nach gelb verschoben sein kann. Unter genauer Einhaltung von, in der Originalarbeit genau angegebenen, Versuchsbedingungen entsteht jedoch immer dieselbe, gut reproduzierbare Farbennüance, welche dem Lambert—Beerschen Gesetze gehorcht. Mit dem Verfahren lassen sich 2—12 mg $NaNO_2$ bestimmen. Die Bestimmung ist einfach auszuführen, spezifisch und wurde auch zur Reihenbestimmungen in Gegenwart von Theobromin, Papaverin, Luminal und Kaliumjodid herangezogen.

Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet.

Érkezett: 1951. VII. 4.

Ultrahangok alkalmazása az analitikai kémiában (szonometria)

ifj. GREGUSS PÁL

(Előzetes közlemény)

Ultrahangok terjedési sebességének mérése aránylag könnyen valósítható meg, mert egyrészt a kis hullámhosszak következtében a sugárnyaláb gyakorlatilag párhuzamosnak vehető, másrészt pedig kis anyagmennyiségekkel dolgozhatunk. Mivel pedig az anyagban a hang terjedési sebessége függ az illető anyag fizikai-kémiai állandóitól, *Sz. J. Szokolov*[1] 1946-ban javasolta, hogy a hang terjedési sebességének változását használják fel fizikai-kémiai folyamatok vizsgálatára.

Ezen közlemény alapján jutottam arra a gondolatra, hogy a kémiai folyamatoknál fellépő relatív hangsebességváltozást a kvantitatív analízis szolgálatába állítsam.

Ha feltételezzük, hogy egy ϱ sűrűségű folyadékban a rezgés adiabatikusan történik, az ultrahang terjedési sebessége az ismert

$$v = \sqrt{\frac{1}{\varrho \beta_{ad}}} = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varrho \beta_{is}}} \qquad (1)$$

képlettel fejezhető ki, ahol β_{is} állandó hőmérséklet melletti összenyomhatóságot, β_{ad} az adiabatikus összenyomhatóságot és $\varkappa = \frac{\beta_{is}}{\beta_{ad}} = \frac{C_p}{C_v}$ a fajhők viszonyát jelenti.

Amennyiben két folyadék úgy elegyedik egymással, hogy közben kémiai folyamat nem játszódik le, a hang terjedési sebessége $v_{1,2}$ az elegyben a klasszikus elegyedési szabály értelmében

$$v_{1,2} = \frac{M_1 v_1 + M_2 v_2}{M_1 + M_2} \qquad (2)$$

ahol M_1 és M_2 a komponenesk molekulasúlya, v_1 illetve v_2 a hozzájuk tartozó hangterjedési sebesség. Azonban általában csak rendkívül kevés folyadékelegy követi ezt az összefüggést (pl. széntetrakloridaceton). Rendszerint a hang terjedési sebességváltozása az elegy összetételének függvényében egy többé-kevésbbé bonyolult, de az elegy összetételére jellemző görbe, amelyet elegyedési vagy *fizikai hangjelleggörbének* nevezhetünk.

A »hangjelleggörbe« fogalmát Bergmann[2] vezette be. Szükségesnek tartom azonban a később kifejtendő okok miatt »fizikai« és »kémiai« hangjelleggörbe megkülönböztetését.

Ha tehát valamely elegypárra egyszer a fizikai hangjelleggörbét meghatároztuk, akkor (ha nem túl bonyolult) egy ismeretlen százalékos összetétel esetén elegendő a relatív hangsebességváltozást megmérnünk, s így a százalékos összetételt meghatározhatjuk.

Oldatok esetében a relatív hangsebességváltozás az (1) összefüggésből az ismert log diff. szerint

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho} + \frac{\Delta \beta_{ad}}{\beta_{ad}}\right) \qquad (3)$$

tehát nemcsak az összenyomhatóság változásától, hanem a sűrűség változásától is függ.

Amikor két oldat úgy lép egymással kölcsönhatásba, hogy közben kémiai reakció játszódik le, két eset lehetséges:

1. A keletkezett reakciótermék valódi oldat (pl. neutralizálás esetén), akkor a relatív terjedési sebességnek és az egyik komponens fogyásának függvényében felvett görbe fogja adni az ú. n. »kémiai hangjelleggörbét«, amely a kémiai reakcióra jellemző lesz. Mivel ez a görbe abban a pontban, ahol mind a két anyag teljes mértékben eltűnik, rendszerint éles törést mutat, indikáció céljára felhasználható, sőt minden jel arra mutat, hogy pl. többértékű savak titrálásánál nemcsak a normális só képződéséig, hanem különböző fokú savanyú sók képződéséig is ez az indikálási mód felhasználható.

2. Ha viszont a két oldat egymásrahatásából oldhatatlan csapadék keletkezik, akkor a relatív terjedési sebességváltozás lényegesen eltérő törvényszerűséget mutat. Ha ugyanis feltételezzük, hogy a reakció folyamán létrejövő részecskék kicsinyek a hullámhosszhoz képest, akkor *Urick*[3] meggondolásai alapján levezethetjük, hogy a szuszpenzió sűrűsége ϱ_0 és összenyomhatósága β_0 a szilárd és a folyékony komponensek értékeiből additive összetehetők. Ilyenkor ugyanis áll, hogy

$$\varrho_0 = \varrho_2 \alpha + \varrho_1 (1 - \alpha)$$
$$\beta_0 = \beta_2 \alpha + \beta_1 (1 - \alpha)$$

ahol α a szilárd részecskék koncentrációja, a 0, 1, 2, index pedig a szuszpenzióra, a tiszta folyadékra, illetve a szuszpendált anyagra vonatkozik. Így a szuszpenzióban a hang sebessége az (1) egyenletből

$$v_0^2 = \frac{1}{\varrho_0 \beta_0} = \frac{1}{[\varrho_2 \alpha + \varrho_1 (1-\alpha)]\ [\beta_2 \alpha + \beta_1 (1-\alpha)]}$$

Ha ezzel a kifejezéssel osztjuk a v_1-re felírt megfelelő kifejezést,

$\frac{v_1^2}{v_0^2} = (1 + A\alpha)(1 + B\alpha)$ összefüggést kapjuk, ahol

$$A = \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_1} \text{ és } B = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_1} \qquad (4)$$

tehát $\frac{v_1}{v_0}$ a szuszpenzió koncentrációjának α-nak

[1] *Sz. J. Szokolov:* J. Techn. Phys. (USSR) *16*, 1946 783.
[2] *L. Bergmann:* Der Ultraschall. 1949 294.
[3] *R. J. Urick:* Appl. Phys. *18*, 1947. 983.

parabola alakú függvénye, melynél a maximum illetve minimum az α_m koncentrációjánál van:

$$\alpha_m = \frac{A + B}{2AB}$$

Urick ezt az elméleti meggondolást kaolinszuszpenzióra és lóvértestecskékre kísérletileg is igazolta.

Nem kell tehát mást tenni, mint titrálás alkalmával a hangsebesség relatív változását a fogyó mérőoldat függvényében ábrázolni. Ha a mérőoldat hatására már nem válik ki a csapadék, azaz az ekvivalenciapontot elértük, a hangsebesség relatív változása már nem fog megfelelni az előbbi egyenlet által levezetett görbének, tehát a görbe itt éles törést fog mutatni.

Bizonyos esetekben — alkalmas oldószer segítségével — esetleg α_m értékét úgy is megválaszthatjuk, hogy az ekvivalenciaponttal egybeessék.

A méréshez szükséges berendezés tulajdonképpen egy állandó beállítású ultrahang interferométer. A hangsebesség relatív változását egy állandó frekvenciájú rezonanciakörbe iktatott megfelelő mérőműszerrel indikálhatjuk. Természetesen kis intenzitású ultrahanggal kell dolgoznunk, nehogy nem kívánatos változásokat idézzen elő az anyagban

A fenti meggondolások igazolására a Központi Fizikai Kutató Intézet Akusztikai és Ultrahang Kutatócsoportjának laboratóriumában néhány előzetes kísérletet végeztem. Mivel eredmény mutatkozott, további vizsgálatok folyamatban vannak. Amennyiben ezek a vizsgálatok is kedvező eredménnyel végződnek, az analitikus könnyen kezelhető és pontos indikáló eszközhöz jut. Ez az eljárás azonban nemcsak az előbb említett területen, hanem a szerves analízisnél is komoly jelentőségre tehet szert. Az elméleti meggodolásokból következik, hogy az eljárás nemcsak oldatokra, hanem gázelegyekre is érvényes. Mivel pedig az eljárás automatikussá tehető, az ipari gázanalízisnek egy új módszerét jelentheti.

Ultraschall in der analytischen Chemie (Sonometrie). (Vorläufige Mitteilung) *P. Greguss jun.*

Verfasser zeigt, dass die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit in der analytischen Chemie für Indikationszwecke geeignet ist. Es wird ein Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Schallkennlinien gegeben.

Budapest, Központi Fizikai Kutató Intézet Akusztikai és Ultrahang Kutatócsoportja.

Érkezett: 1951. VIII. 27.

Tömegspektrográfiás izotop- és gázanalízis

A. V. TROFIMOV*

A módszer általános elve

A tömegspektrográfiás gázanalízis elve meglehetősen különleges. Az elemzés alapját nem a gázmolekulák valamely jellemző kvalitatív tulajdonsága alkotja, hanem egyetlen, meglehetősen általános ismertetőjel, — a gáz relatív molekulasúlya, vagy az elemzés során keletkező gázmolekularészek relatív molekulasúlya.

A módszert maga az elnevezés igen jól jellemzi. Hasonlóan az optikai spektrográfhoz, mely szétbontja az összetett fénysugarat, és rendezi alkotó elemeit, rezgésszámuk szerinti meghatározott sorrendben képezve le azokat, — a tömegspektrográf szétválasztja a gázrészecskék bonyolult elegyét és az egyes alkatrészeket tömegük törvényszerű sorrendjében rendezi, létrehozva ezáltal a kérdéses gázelegy tömegspektrumát, mely formális szempontból teljesen analóg az energia optikai spektrumával.

Az anyagi részecskék spektrumának előállításához azonban sokkal bonyolultabb és sokoldalúbb berendezésre van szükség, mint a sugárzó energia spektrumának leképezéséhez. Mindenekelőtt meg kell említeni, hogy a tömegspektrográfiás analízishez szükséges, megfelelően keskeny, anyagi részecskékből álló sugárnyaláb nagy vákuumban állítható elő. Ez jelenti a tömegspektrográfiás analízis technikájának első nehézségét a közönséges spektrográfiás analízissel szemben. Továbbá irányított és fokuszolt korpuszkuláris sugárzást semleges atomokból, vagy molekulákból gyakorlatilag lehetetlen létrehozni. Ilyen sugárzás létrehozásához, valamint tömegük szempontjából egynemű alkatrészeire bontásához a gáz ionizálása, állandó és változtatható mágneses és elektromos erőtér szükséges. Az ionsugárzás egyes alkotói intenzitásának mérése érzékeny elektromos mérőberendezést igényel (elektroncső voltmérő). A meglehetősen nagy helyet elfoglaló elektromos segédberendezés jelenti — a közönséges spektrálanalízissel való összehasonlításban — a tömegspektrográfiiás analízis technikájának második fő nehézségét. Analitikai gyakorlatunkban a tömegspektrográfiás műszerek talán elsősorban a szükséges vákuum és elektromos segédberendezések által okozott nehézségek miatt nem hódítottak még elég tért.

A tömegspektrográfiás analízis alapgondolata egyben alkalmazási területét is meghatározza. Az elemek izotop-összetételének tanulmányozása csupán ezen módszer segítségével válik lehetővé.

* Журнал Аналитической Химии том V, 1. 1950. 58.

E célból alkották meg az első tömegspektrográfokat.[1] A módszer fejlődése során azonban lehetővé vált alkalmazási területét a gázelegyek kémiai analízisére kiszélesíteni. Jelenleg a tömegspektrográfiás rendszert az analízis alábbi eseteiben alkalmazzuk:

1. Kvantitatív izotopanalízis (a természetes elemek tanulmányozása, az izotopelválasztó berendezések ellenőrzése, stabil »megjelölt« atomokkal való munka a strukturkémiában, biológiában stb.).

2. Gázelegyek kvantitatív analízise — melyet főleg a többkomponensű szénhidrogénelegyekre dolgoztak ki.

3. Gázokban levő kismennyiségű (1 : 100.000-ig) szennyezések kimutatása és meghatározása.

4. A molekulák disszociációjának és kötésenergiájának tanulmányozása (gázok ionizációjánál fellépő molekulatöredék-spektrumok).

Az utóbbi két alkalmazási terület természetesen alárendelt szerepet játszik az első két, tisztán analitikai területtel szemben.

A készülékek alaptípusai

Az első tömegspektrográfnak nevezett készüléket *Aston* szerkesztette meg 1920-ban. Ez volt a mai készülék őse. Az ezután következő 20 év során a készülékek továbbfejlődtek és tökéletesedtek, de csupán a 40-es években nyertek analitikai célokra alkalmas alakot, vagyis ekkor rendelkeztek először zárt konstrukcióval és az automatizálás olyan fokával, mely könnyű és pontos gázanalízist tett lehetővé segítségükkel.

A tömegspektrográfiás analízis 30 éves fejlődése a készülékek két főtípusát hozta létre.

1. A *tömegspektrográfok* — ezek a »történelmileg« nagyobb multúak —, melyek segítségével az ionok spektrumának széles sávját egyidejűleg rögzítjük fényképezőlemezen. Bár a készülékek ezen típusát kezdetben izotopanalízishez, vagyis az egyes ionoknak megfelelő vonalok intenzitásának meghatározásához is használták, a tömegspektrográf főfeladata az atommagok *tömegének* pontos meghatározása, spektrumvonalaik alapján. A jelenlegi tömegspektrográfok rendkívül nagy felbontóképességgel bírnak (1 : 30.000 atomsúly-egység) és csak az utóbbi területen nyernek alkalmazást, minthogy az egyes spektrumvonalak intenzitásának meghatározása tömegspektrométerek segítségével sokkal pontosabb.

2. A *tömegspektrométerek* — analitikai készülékek, melyek feladata nem annyira a spektrumvonalak elhelyezkedésének meghatározásában áll, mint inkább vonalak *intenzitásának* meghatározásában. A készülékek ezen típusában az egyes (diszkrét) ionsugarak egymásután kerülnek a kollektorra, intenzitásukat pedig ionáramlökések alakjában elektroncső voltmérővel mérjük. Az egyes lökések »magasságát« a kérdéses ionok megjelenésének valószínűsége és (a még fel nem bontott ionsugárban való) koncentrációja határozza meg.

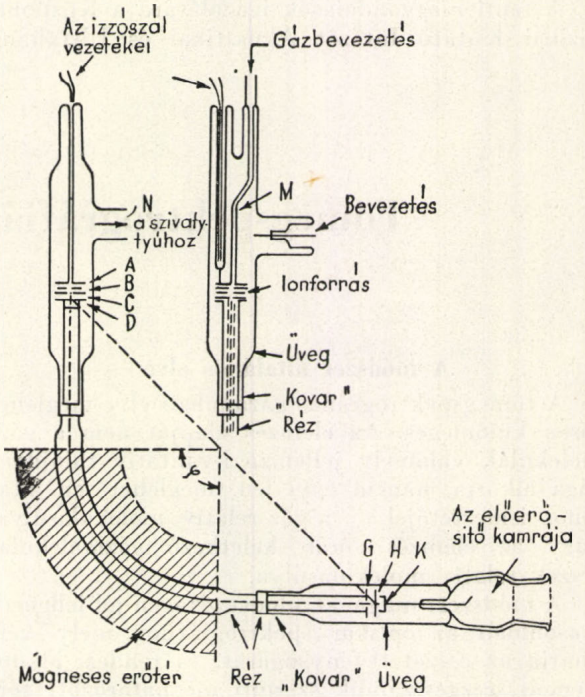
3. Meg kell említenünk még a *tömegspektroszkópokat is*. Ezek talán a legegyszerűbbek és legkönnyebben hordozhatók az összes tömegspektrográfiás műszerek között. Segítségükkel az ionok által okozott áramlökéseket világító spektrogramm formájában oszcillográf ernyőjén közvetlenül figyelhetjük meg.

A tömegspektroszkóppal végzett analízis pontossága jelentősen kisebb (kb. 5%), azonban gyorsasága és az eredmények szemléletessége nagyobb, mint a spektrométereké. Az irodalomban megtalálhatjuk a tömegspektrográf kapcsolási vázlatának és táplálásának részletes leírását.[2] Jelenleg még nem rendelkezünk tömeggyártásra alkalmas tömegoszcillográfokkal, bár az ilyen hordozható tömegspektrográfiás készülék előnyei tájékozódó és ellenőrző vizsgálatok esetén szembeszöknek.

Analitikai célokra főképpen tehát a tömegspektrométereket használjuk. Minthogy irodalmunkban ezek a készülékek nem nyertek még elég részletes leírást, tulajdonságaikkal és működésükkel — a változatosság ellenére is — az alábbiakban részletesebben foglalkozunk.

A tömegspektrométer szerkezete

Minden tömegspektrométer legfontosabb része az ioncső, melyben az analízis alapvető folyamata játszódik le: a gáz ionizálása, az ionsugár képződése, alkotó ionsugaraira bontása és az ionsugarak egymás után következő összegyüjtése a kollektoron.



1. ábra
Tömegspektrométer ioncsöve — üveg-fém, 90°-os típus.

Az 1. ábrán látható egy igen egyszerű ionforrással rendelkező ioncső. A csőbe az *M* kapillárison keresztül lép be lassú áramban a vizsgálandó gáz, melyet a széles *N* csövön keresztül szívatunk le folyamatosan. Tehát csak a közvetlenül a gáz belépésének környezetében levő meghatározott tér-

[1] *ф. Астон:* Масс. Спектры и изотопы. Москва, 1948.

[2] *W. Siri:* R. Sc. Instr. *18*, 1947. 540.

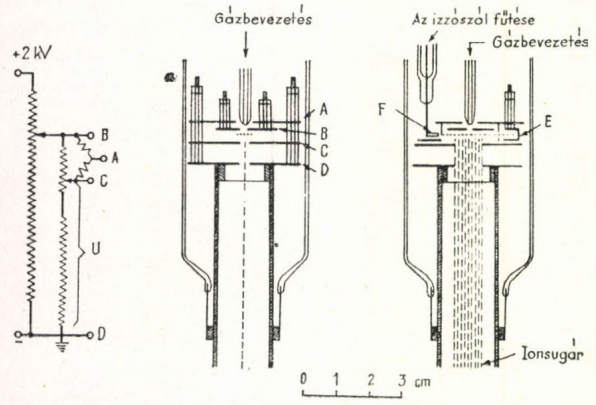
ben jön létre lokális nyomásemelkedés (10^{-4}—10^{-5} mm Hg), míg a cső többi részében 10^{-6} mm Hg nagyságrendű vákuum uralkodik.

A gáz a leárnyékolt fémszelencében az A és B lapocskák nyílásain keresztül, közvetlenül a spektrométer réseinek rendszere fölött áramlik be (1. ábra). Az első rés felé való útján, a B és C lapok között a gáz elektronsugárzással találkozik, mely a rés mentén halad (merőlegesen az ábra síkjára). Az elektronsugárzást izzó volframszál hozza létre. Az elektronok a gáz egy részét ionizálják. A képződő pozitív gázionok áthaladnak a C lapon levő S_C résen és a C és D lapok közötti erős elektromos térbe (kb. 1000 V) jutnak (2. ábra).

Az elektromos téren áthaladva, az ionok a térerősségnek megfelelő sebességre tesznek szert, és a D lap S_D résén keresztül az ioncső fémmel árnyékolt részébe jutnak, mely egynemű mágneses térben foglal helyet, melynek iránya merőleges az ábra síkjára és párhuzamos a résekhez képest (az ioncső ezen része a rajzon vonalkázva van). A mágneses térben a repülő ionok pályái egyenesvonalúakból körvonalúakká válnak. Ennek folytán a különböző tömegű ionokból összetett ionsugárzás tömegükre nézve egynemű alkotórészeire bomlik, minthogy valamely ion körpályájának sugara mágneses térben függ a tömegétől, mint ez a tömegspektrometria alapegyenletéből látható :

$$\frac{M}{n} = K \cdot r^2 \cdot \frac{H^2}{U}, \qquad (1)$$

ahol N az ion tömege atomsúly-egységekben, n az ion elemi töltéseinek száma (vegyértéke) r a pálya sugara cm-ben, H a mágneses térerősség Gaussokban, U az ionok energiája voltokban. A K állandó = $4{,}82.10^{-5}$.

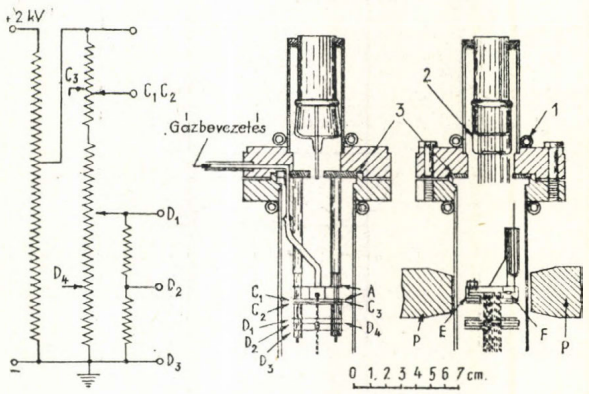


2. ábra

Az ionforrás vázlata. Balra táplálásának kapcsolási vázlata. Az elektronsugarat pontozott vonal jelöli ; az AB = AC potenciálok különbsége $\approx$ 1/100 CD. Az F izzószál potenciálja 50—90 Volttal alacsonyabb, az E rács potenciálja 40—70 Volttal magasabb az A lapénál.

A mágneses téren áthaladva, az ionsugarak ismét párhuzamosakká válnak, azonban tömegeik okozta különválásuk megmarad. A G lap S_G résén keresztül (1. ábra) a K kollektorra csak egyetlen meghatározott tömegű sugár juthat, mely a cső kivezető részének irányában halad. Az összes többi ionok sugarai az ernyő fémfalára jutnak és töltésük földelődik.

Ha a gyorsító elektromos teret (U), vagy a mágneses teret (H) folyamatosan változtatjuk, akkor r állandó értéke mellett (a cső görbült részének sugara — konstrukciós állandó) a kollektorra az ionsugarak, tömegük növekedésének, vagy csökkenésének egymásutánjában fognak ráesni. Az egyes ionsugarak közötti időben a kollektor nem nyer töltést. Tehát az U elektromos, vagy H mágneses erőtér irányító hatásának segítségével tetszőleges tömegű ionsugarat juttathatunk a kollektorra, az ionsugár intenzitását pedig ionáramlökés formájában mérhetjük.



3. ábra

Két pár segédfél lappal C_1, C_3 és D_2, D_4 rendelkező ionforrás, az ionsugár központosítására (*Nier* szerint). Balra : az ionforrás táplálása.

1 — vízhűtés ; 2 — árambevezetés ; 3 — tömítések ; P, P — az elektronsugarat fokuszoló mágnes sarkai

Az ilyen tömegspektrométer ioncsövének geometriájával szemben felállított ionoptikai követelmények igen egyszerűek. Az analizátor mágneses tere nemcsak az ionsugár tömegszerinti szétválasztását végzi el, hanem az egyes ionsugarakat irányuk szerint fokuszolja is. Ahhoz, hogy ez a fokuszolás bekövetkezzen, két feltételt kell kielégíteni :

a) az ionsugár iránya legyen mind a mágneses térben való belépésekor, mind pedig a mágneses térből való kilépésekor merőleges a mágneses tér határaira ;

b) a belépő S_D rés és a kilépő (a kollektor előtti) S_G rés legyen a cső görbületi középpontjától egyforma távolságra és feküdjön vele egy egyenesen[3] (1. és 4. ábra).

A készülék felbontóképessége csak a résvastagságtól és az ioncső ívének sugarától függ.

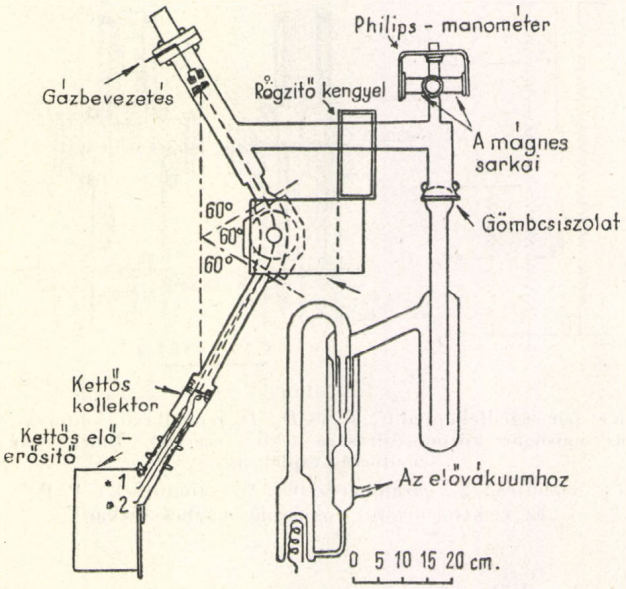
Ha M-el jelöljük azt a legnagyobb tömeget (atomsúly-egységekben), melynek ionáramlökését a szomszédos $(M + 1)$ tömegtől a spektrométer még el képes választani, akkor

$$M = \frac{r}{S_D + S_G}, \qquad (2)$$

ahol r az ioncső sugara mm-ben, S_D és S_G a belépő (a D lapban) és a kilépő (a G lapban) rés szélessége mm-ben.

[3] *N. Coggeshall :* J. Ap. Phys. *18*, 1947. 855.

A mágneses szektor φ szögének tehát nincs alapvető jelentősége sem a készülék felbontóképessége, sem a mágneses fokuszolás minősége szempontjából. Megválasztását csupán geometriai és konstrukciós szempontok befolyásolják: minél kisebb a φ szög, annál könnyebben hordozható a készülék mágnes része, viszont annál hosszabb az ioncső és így az ionok útja. Az ionpálya túlzott meghosszabbítása a sugárzás nagymértékű szóródása miatt nem kívánatos. A gyakorlatban a mágneses szektor szögét nem készítik 60°-nál kisebbre és három típusú készüléket gyártanak: 60°-os szektorral rendelkezőt (Nier-féle készülékek), 90°-os szektorral rendelkezőt és félkörös, 180°-os mágneses analizátorral rendelkezőt. A legutóbbi típusnál



4. ábra
60°-os típusú fém-ioncső, kettős kollektorral (Nier szerint)

van szükség a legnagyobb mágnesre,[4] ezért az előbbieknél ritkábban gyártják. Az 1., 4. és 7. ábrákon látható a különböző φ szöggel (90, 60 és 180°) rendelkező ioncsövű spektrométer három típusa.

Mint a (2) képletből látható, a készülék felbontóképességét két módon növelhetjük: az $S_D + S_G$ rések vastagságának csökkentésével, vagy az r sugár növelésével. Az első esetben az ionsugarak intenzitása csökken, a másodikban viszont az ioncső és a szükséges mágnes méretei nőnek. Mind az első, mind a második eset tehát a készülék szerkezetének nagyobb bonyolultságát eredményezi.

Gázanalízis céljára többnyire nem szükséges 120—150 atomsúly-egységnél nagyobb tömegek felbontása. Ehhez elégségesek a következő méretek: $r = 15$ cm és $S_C = 0{,}20$—$0{,}25$, $S_D = 0{,}25$—$0{,}35$, $S_G = 0{,}8$—$1{,}0$.

Az S_G kilépő rést 3—4-szer nagyobbra készítik a belépőnél, hogy lapos tetejű hullámokat adó ionáramlökéseket szolgáltasson a készülék, ami az ionlökések pontos mérését teszi lehetővé a táplálás, vagyis a H^2/U viszony kisebb fluktuációja esetén is.

[4] *H. Anker:* R. Sc. Instr. *19*, 1948. 440.

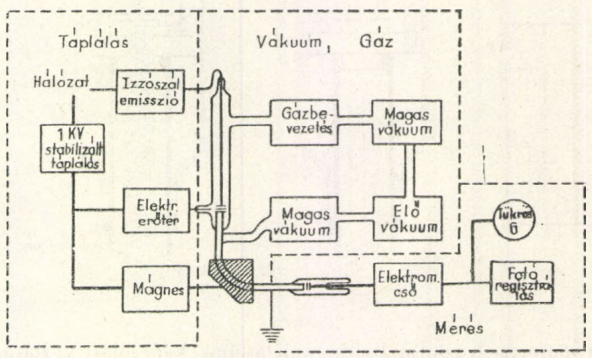
Az ionsugarak intenzitását az ionforrás bizonyos tökéletesítésével néhányszorosára emelhetjük. E célból fokuszoló kondenzátor-segédlapokat alkalmazunk. A 3. ábrán látható egy ilyen tökéletesített ionforrás keresztmetszete (*Nier* szerint), mely fémből készült ioncsőben (4. ábra) van elhelyezve. A két féllemezpár, C_1, C_3 és D_2 D_4 az ionsugárnyaláb széleinek párhuzamossá tételére, a két réssel ellátott lap pedig az ionsugár elektrosztatikus fokuszolására szolgál.

Az ionforrás ilyen berendezése mellett a nagyobb ionlökések intenzitása $S_D = 0{,}25 \times 14$ mm résvastagság mellett eléri az $5{,}10^{-10}$ A-t. A készülék egész ioncsövét vagy üvegből készítik, az ionok teljes úthosszának belső árnyékolásával, vagy fémből. Mindkét esetben biztosítani kell a cső magas (300°) hőmérsékletre való felhevíthetőségét, melyre a zavaró vákuumsugárzás elkerülésére szolgáló leszívatásnál van szükség.

A tömegspektrométer táplálása

Az ioncső összes elektromos erőtereit olyan potenciométerből tápláljuk, melyet stabil, 1—3 kV feszültségű áramforráshoz (telepes, vagy elektronos) kapcsolunk. A 2. és 3. ábrán látható az elektromos erőterek potenciometrikus táplálásának vázlata.

Az 5. ábrán láthatjuk a tömegspektrométer egyes, blokkok alakjában ábrázolt alkatrészeinek egymáshoz való kapcsolódását, teljesen hálózati árammal táplált készülék esetén. Az ioncső és a mágneses tér potenciométerét előnyös közös áramforrásból táplálni — ebben az esetben az áramforrás fluktuálása kisebb befolyást gyakorol az ionsugarakra, minthogy hatása az (1) képlettel egybehangzóan pusztán az elektromos és mágneses térerősség (H^2/U) viszonyától függ. A készülék működtetéséhez olyan H-értéket is választhatunk, mely a vas telítettsége körül jár. Ilyen térerő mellett a tápláló áramforrás fluktuációja a készülék működésére alig lesz befolyással. Ebben az esetben a táplálás 1 : 1000 arányú stabilitása teljesen elég



5. ábra
Tömegspektrométer blokkvázlata

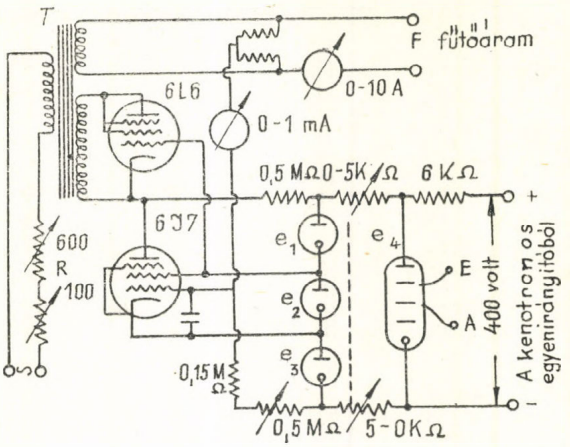
ahhoz, hogy a gáz-tömegspektrométer jól működjön. Ilyen stabilitást viszont már egyszerű elektroncsöves stabilizáló berendezéssel is könnyen elérhetünk. [5, 6]

[5] *H. Neher and W. Pickering:* R. Sc. Instr. *10*, 1939. 53.
[6] *R. Graham, A. Harkins, H. Thode, Mc Master:* J. Sc. Instr. *24*, 1947. 119.

A mágneses tér az elektromágnes sarkai között jön létre. Az elektromágnes sarkainak olyan alakúaknak kell lenniök, hogy biztosítva legyen a belépő és kilépő ionsugár a mágneses tér »frontális« és »hátsó« végére vonatkoztatott merőlegessége. A sarkok többi »belső« határának alakja nem bír jelentőséggel; csupán az fontos, hogy az ioncső egész görbült része *egynemű* mágneses térben foglaljon helyet; ennélfogva az erőtér határainak az ioncsőhöz nem kell a csőszélességnél közelebbre kerülniök. Ez a szélesség a teljesen üvegből készült konstrukció esetén kb. 20 mm, a teljesen fémből készült, vagy az üveg-fém-konstrukciójú ioncsövek esetén pedig kb. 15 mm.[7, 8]

A mágnes és az elektromos erőterek táplálását telep segítségével is végezhetjük, bár ebben az esetben nagyobb veszteségek fordulnak elő mind a táplálás, mind a töltés során.

A gáz ionizálását előidéző elektronsugár stabilitása rendkívül fontos a készülék pontossága szempontjából. A volfram-izzószál váltóáramú hálózatból, stabilizátor közbeiktatásával történő táplálása *nagyobb* emissziós stabilitást eredményez annál, mint amit akkumulátoros táplálás adhat. Ilyen stabilizátor vázlata a 6. ábrán látható. Ebben az ú. n. emissziós stabilizátorban a transzformátor, valamint a tápláló izzószál a hálózatba egy változtatható ellenállással van sorbakapcsolva (R, 6. ábra). Ezenkívül a transzformátor szekunder tekercse nem lineáris ellenállással (6L6 elektroncső) van megterhelve, melyet egy erősítő csövön (6J7) keresztül az emissziós áram vezérel. Ezáltal az emisszió bármilyen megváltozása a transzformátor terhelésének éles megváltozását vonja maga után, a transzformátor és a készülék R előtétellenállása közötti feszültségeloszlás pedig úgy van megválasztva, hogy az emisszió teljesen stabilis marad ($^1/_2$%-ig) a hálózati feszültség 10%-os ingadozása esetén is.



6. ábra

Az elektronsugár stabilizálásának vázlata. Az E és A leágazásokhoz kapcsolódik az (E) rács és (A) anód.
T — 60—80 W transzformátor, kb. 300 V és 4 V kimenő leágazásokkal; e_1, e_2, e_3 — 75 V stabilizáló neoncsövek; e_4 — 280 V-os stabilovolt, StV. A 600 és 100 Ω-os ellenállások a berendezés hangolására valók. Az 0,5 MΩ-os ellenállás az emisziót szabályozza, a 0—5 és 5—0 kΩ-os kompenzációsan kötött ellenállások az anódpotenciált szabályozzák.
Az egész berendezés a hálózattól és az 1 : 1 átmenő transzformátortól 3 kV-ra van izolálva.

A gáz beengedése

A gáznak az ioncsőbe való beengedése és a készülék vákuum alatt tartása módszerével szemben két követelményt kell támasztanunk:

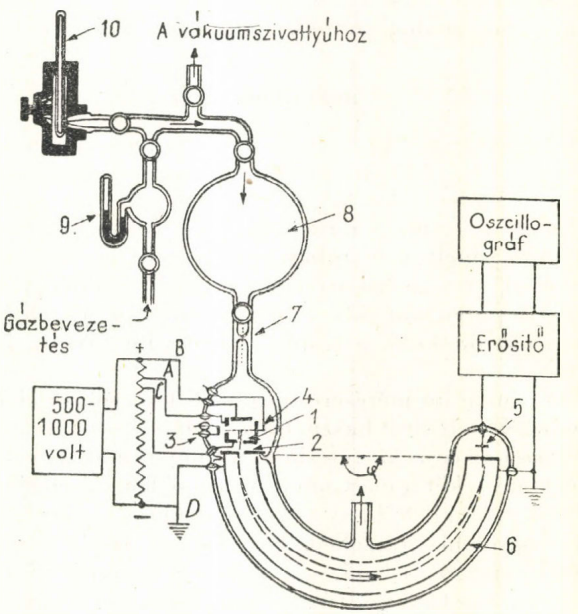
a) az ionizációs térben, az elektronsugár közelében a gáz nyomása 10^{-5}—10^{-4} mm nagyságrendű legyen;

b) az ionok az S_D réssel kezdődő és a kollektorral végződő egész pályáján 10^{-6} mm nagyságrendű, magas vákuum legyen biztosítva.

Ezen követelmények kielégülése egyrészt az ioncső fémszelencéjének konstrukciójától, másrészt a gáz beengedésének és leszívatásának sebessége közötti viszonytól függ. Általában a gáz beengedésének sebessége olyan, hogy az egy napra eső fogyás nem haladja meg a 0,5—1 ml-t. Ahhoz, hogy a lassú gázáram egyenletességét biztosíthassuk, a kis gázbemérést 1—2 Hg mm nagyságrendűre ritkítjuk, ezután pedig hosszú és keskeny kapillárison (kb. 50 cm hossz, 0,1 mm átmérő), vagy keskeny diafragmán keresztül engedjük be az ioncsőbe.

A kapilláris előtti gáznyomás szabályozásával változtathatjuk a gázáram sebességét.

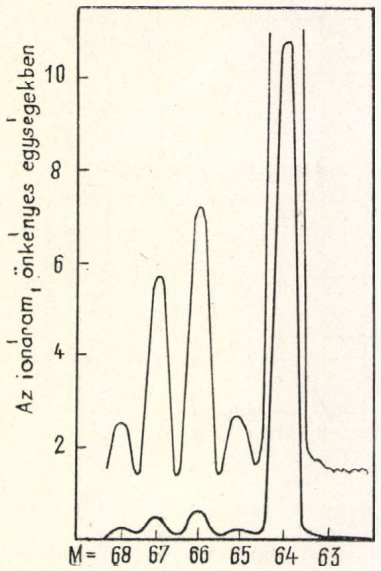
Gázanalízis esetén, egyenletes, tiszta molekuláris áram létrehozására a gázt kb. 10 liter térfogatú nagyobb edényből üveg diagfragmán keresztül ($\varnothing$ = 0,03—0,05 mm) bocsátjuk a spektrométerbe. Az edényben a gáznyomás nem haladja meg a



7. ábra

180°-os tömegspektrométer vázlata a gázanalízishez használt gázbeengedő berendezéssel.
1 — ionizációs kamra; 2 — gyorsító elektromos erőtér; 3 — izzószál (a szemlélhetőség kedvéért az elektronsugárral egyetemben 90°-kal elforgatva); 4 — elektroncsapda; 5 — kollektor; 6 — rézernyő; 7 — üveg diafragma ($\varnothing \approx 0{,}05$ mm); 8 — a kapillárist gázzal tápláló gömb ($V \approx 10$ liter, $p = 10^{-5}$ mm Hg); 9 — gázpipetta, manométerrel; 10 — folyadékok bevitelére szolgáló ampulla.

[7] *A. O. Nier:* R. Sc. Instr. *11*, 1940. 212.
[8] *A. Nier:* R. Sc. Instr. *18*, 1947. 398.



8. ábra
SO_2-ionok lökései, szennyezett alapon; két, 1 : 10 érzékenységi arányú galvanométerrel felvéve.

néhány század millimétert. Ezáltal elérhető a készülékbe áramló gáz összetételének állandósága az elemzés egész ideje alatt, bár — természetesen — a beáramló és visszamaradó gáz abszolút összetétele különbözni fog: az ioncsőbe beáramló gáz gazdagabb lesz könnyebb alkatrészekben, a nehezebbekben pedig szegényebb — az egyes alkatrészek molekulasúlyának négyzetgyökével arányosan.[9, 10]

Relatív izotopanalízisnél, amikor csak egymáshoz igen közelálló tömegeket kell meghatároznunk, a gáz beengedésének módszere és az erre szolgáló készülék nem játszik szerepet. A 7. és 8. ábrán látható a diafragmás gázbeengedés vázlata, mely gázanalízisre van kidolgozva, bár — természetesen — az analízis mindkét fajtájára használható.

Az ionáramok mérése

A spektrométer csövének kollektoros berendezése a H védőernyőből (elektronok ellen) áll, melyen széles — a kilépő S_D résnél kétszer szélesebb — rés van, valamint a K kollektorlemezből (1. ábra,) mely a mérőberendezés elektroncsövének rácsával van összeköttetésben. A H védőernyőre negatív potenciált (kb. 20 V) kapcsolunk, a szekunder elektronoknak a védőernyőtől való távoltartására.

Az ionáram mérésére megfelelő kapcsolású elektroncsöves erősítőt használunk, mely tükrös galvanométerrel áll összeköttetésben. Az ionáramok erősítésének mértékét a nagy ohmikus rácsellenállás értékével fejezzük ki. Néhány 10.000 megohm ($3—5.10^{-10}$) nagyságrendű rácsellenállás esetén 10^{-15} amp. körül mozgó kilépő érzékenységet nyerhetünk, az ionáramot mérő tükrös galvanométer skálájának 1 mm-ére vonatkoztatva (ha a galvanométer érzékenysége 10^{-9} amp./mm). A kollektorból és erősítőből álló egész rendszert gondosan árnyékolni kell. Az elektrométercsövet — a fluktuációk és zavaró hatások csökkentésére — acél vákuumszekrényben helyezzük el.

[9] *R. Honig*: J. Ap. Phys. *16*, 1945. 646.
[10] *J. Blears, R. Hill*: R. Sc. Instr. *19*, 1948. 847.

Az ionáramok mérésére szolgáló újabb készülékekben az első elektroncsöves fokozat csupán »előerősítőül« szolgál. Ezt az első fokozatot egy háromfokozatú, 100%-os negatív visszacsatolású erősítővel kötjük össze. Az így szerkesztett négyfokozatú erősítő jelentősen megjavítja a mérési feltételeket. Főbb előnyei a következők:

1. Az erősítő kimenő feszültsége azonos a belépő áram feszültségével, azonban a kimenő áram már viszonylag durva műszerekkel, pl. automatikus potenciométerrel mérhető, vagy regisztrálható.

2. A cső rácsán a tényleges feszültség igen kevéssé változik, minthogy a visszacsatolással majdnem teljesen kompenzálva van. Ennélfogva a cső esetleges nem lineáris erősítéséből következő torzítások teljesen kiküszöbölődnek.

3. Az erősítő tényleges időállandója általános erősítési együtthatójának növekedésével arányosan csökken, vagyis mintegy 1/1000 részére zsugorodik. Ezáltal lehetővé válik a tömegspektrumok gyors felvétele, gyorsan író potenciométer, vagy kisperiódusú galvanométer segítségével.

A visszacsatolásos erősítő nem küszöböli ki a készülék null-áramát és a rácsellenállás nemlinearitásából folyó hibákat. Hasonló típusú, hálózati árammal táplált erősítők részletes leírását a tömegspektrométerek irodalmában[6, 7, 8] találhatjuk meg; ugyanitt találhatók az egész készülék stabilizált táplálásának teljes kapcsolási vázlatai is.

A legutóbbi időkben az ionáramok mérésére igen érzékeny, újtípusú műszereket — a vibrokondenzátoros elektrométereket — kezdenek alkalmazni. Ezek legfőbb előnye — a készülék nullhelyzetének tökéletes stabilitása.

A vákuum

A kisebb, Nier-típusú analitikai készülékekhez megfelelő egyetlen kétfokozatú higanyos diffúziós szivattyú által biztosított magas vákuum; a szivattyú higanycsapdáját folyékony levegővel vagy száraz jéggel szokás hűteni. Ha az analizálandó gázok nem támadják meg az olajat, higanyos szivattyú helyett minden esetben két-, vagy háromfokozatú üvegből készült, 5—7 liter/sec. teljesítményű olajszivattyúkat használhatunk. A vákuumsugárzás kiküszöbölésére szükséges lehetőleg az egész vákuum alatt álló rendszert (különösen a működése során amúgyis felmelegedő ionforrás területét) néhány órán át 300—400°-on tartani. A vákuumot a szivattyú közelében ellenőrizzük (ionizációs manométerrel, Philips- vagy MacLeod-manométerrel).

Izotopanalízis esetén a vákuummal szemben támasztott követelések kisebbek, mint gázelegyek analízise esetén, minthogy utóbbi esetben fontos megakadályoznunk, hogy az ionok a kollektor felé való repülésük közben töltésüket elveszítsék, vagy túltöltődjenek, Ezért a gázanalízisnél az ionok útjának mentén 10^{-6} mm Hg vákuumot kell biztosítanunk.

A tartozékokkal teljesen felszerelt tömegspektrométerek méretei mindig eléggé jelentősek. A Geokémiai és Analitikai Kémiai Intézetben elhelyezett hálózati táplálású, fotoregisztrálóval

felszerelt, izotopanalízisre szolgáló tömegspektrométer pl. 2 m^3 teret tölt be. Az egyszerűsített konstrukciójú, kereskedelmi tömegspektrométertípusok is 1,0—2 m^3 teret foglalnak el. Egyikmásik típus kerekeken mozgó acélszekrény formájúra készül.

Izotopanalízis

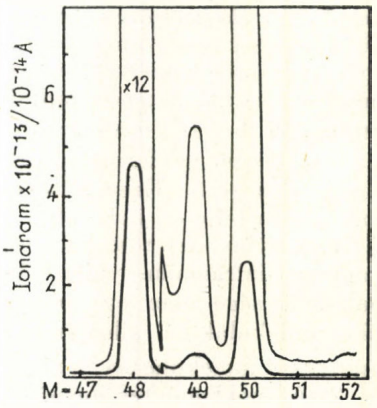
Valamely elem egyes izotopjai közötti viszony elvileg bármely (a spektrométer ioncsövében ezen elem valamely vegyületének ionizációjából keletkező) ion segítségével meghatározható ; csupán az szükséges, hogy az analízishez felhasznált ionban a vizsgálandó elem atomja előforduljon. A gyakorlatban — természetesen — nem minden kémiai vegyület és nem minden ion alkalmas egyformán az izotopanalízis céljára, minthogy »különleges« nehézségek léphetnek fel, pl. a vákuumsugárzás eltávolítása nehézségbe ütközik éppen a mérendő tömegek tartományában, vagy az egyes maszkírozó tömegektől a vizsgálandó iont nehéz megszabadítani, (pl. a CO = 28-at az N_2 = 28-tól) stb. Ennekfolytán az analízishez mindig olyan ionokat választunk, melyek az előbbiekhez hasonló zavaró hatásoktól leginkább mentesek. Így a szén izotopanalízisénél a legegyszerűbb és a legkellemesebb széndioxidot használni és a CO_2^+-ionokkal dolgozni, bár a széndioxid-gáz elektronokkal történő ionizációja során CO^+ és C^+-ionok is keletkeznek. Ha oxigént analizáluńk, itt is legjobbnak a molekuláris O_2^+-ionok bizonyulnak, bár az oxigén ionizációja során atomos O^+-ionok is képződnek. Az izotop, atomos O^+-ionok, melyek tömegszáma 16, 17 és 18, nem alkalmasak az analízisre, minthogy először is intenzitásuk a molekuláris oxigén-ionokénál sokkal gyengébb, másodszor pedig a 17 és 18-as izotopokat elfedi a vákuumsugárzásból legnehezebben eltávolítható vízszennyezés.

Kén izotopanalízise esetén az analízishez legjobb kéndioxidot használni. Ezt az esetet példaképpen vesszük elő, ezért kissé részletesebben foglalkozunk vele. Elektronokkal történő ionizáció hatására a SO_2-gáz háromfajta kéntartalmú iont szolgáltat : molekuláris SO_2^+-ionokat, valamint SO^+ és S^+ töredékionokat. A három ion intenzitása közötti viszony kereken 100 : 40 : 12. A vákuumsugárzás tisztaságát figyelembevéve a legjobb az SO^+ és SO_2^+-ionokkal dolgozni ; ezen ionok előnye nagy tömegszámukban van. Azonban a kísérletek azt bizonyítják, hogy diffúziós olajszivattyú használata esetén (folyékony hidrogén nélkül) az SO_2^+-ionok nem alkalmasak,[11] minthogy a kezdetben egészen tiszta vákuumsugárzás az analízis során a 64—68 tömegszámok tartományában szennyeződést mutat.

A 8. ábrán látható az izotop SO_2^+-ioncsoport tömegspektrogrammja (65, 65, 66-os tömegszámok), melyet ilyen szennyezett vákuumsugárzás mellett vettünk fel. A 67, 68, 69-es tömegek a felvétel során, valószínűleg az SO_2 és az olajgőzök kölcsönhatásából keletkeztek. A szennyezést még a gáz eltávolítása után is igen nehéz az ioncsőből leszívatni.

[11] *А. Трофимов:* ДАН *66*, №. 2. 1949.

Az SO_2^+-ionok spektrogrammja mutatja, hogy mennyire fontos a vákuumsugárzás szigorú ellenőrzése, ha el akarjuk kerülni az analízis során a komolyabb hibákat. Ugyanazon körülmények mellett, melyek az SO_2^+-ionokat a kén izotopanalízisére teljesen alkalmatlanná teszik, az analízis jól keresztülvihető az SO^+ töredékionokkal. Az ezen ionoknak megfelelő 48—52-es tömegszámú tartományában a vákuumsugárzás az analízis egész menete alatt teljesen tiszta marad. Az SO^+-ionok gyorsan eltűnnek a gáz leszívatásával.



9. ábra
Az izotop SO^+-ionok lökései ; két, 1 : 10 érzékenységi arányú galvanométerrel felvéve. Az $S^{32}O^{16}$ = 48 alap-izotop a rácsellenállás átkapcsolásával 1/12-ed részére van redukálva.

A 9. ábrán látható az izotop SO^+-ionok spektrogrammja, teljesen tiszta alapon felvéve.

Az izotopspektrogrammok kiértékelésénél mindig figyelembe kell vennünk az egyes ionok jellemző sajátságait. A tömegspektrométerek ugyanis a spektrum egyes ionjainak szerkezeti finomságait nem képesek felfogni, ezért egyes ionlökéseket néhány különálló izotoplökés akciója következtében veszünk fel.

Így pl. az SO^+-ionoknak a következő izotopkombinációi létezhetnek :

Tömegszám	Az alapsorozat ionjai	További izotopionok
48	$S^{32}O^{16}$	—
49	$S^{33}O^{16}$	$S^{32}O^{17}$
50	$S^{34}O^{16}$	$S^{32}O^{18}$ + $S^{33}O^{17}$
51	—	$S^{33}O^{18}$ + $S^{34}O^{17}$
52	$S^{36}O^{16}$	$S^{34}O^{18}$

A táblázatból kitűnik, hogy a 49, 50 és 52-es tömegszámú ionlökések összetettek ; nemcsak a vizsgálandó kénizotopokból, hanem részben az SO^+-ionok oxigénizotopjaiból is keletkeznek. Ilyen additív hatással mindig dolgunk van, ha a vizsgálandó ion egynél több, izotopokkal rendelkező elemből áll. Ennélfogva tehát a kénizotopok arányának megállapításánál az egyes ionlökések magasságát az oxigén-izotopokból adódó javítószámokkal kell korrigálni ; az oxigén állandó összetétele, $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 100 : 0{,}04 : 0{,}20$.

Az egyetlen oxigénatomot tartalmazó SO^+-ionok esetén a lökésmagasságok viszonyára, ($h_{49} : h_{48}$, $h_{50} : h_{48}$) vonatkoztatott korrekció 0,04% illetőleg 0,20%. Két oxigénatomot tartalmazó ionok, pl. SO_2^+, vagy CO_2^+ esetén az oxigénkorrekciókat meg kell kétszerezni, minthogy ezekben az ionokban valamely izotop oxigénatom előfordulási valószínűsége kétszeres.

A 10. ábrán láthatjuk az izotopanalízis egy másik diagrammját, a CO_2^+-izotopok ionlökéseinek

Nier munkáiból kölcsönzött ábráját. Mivel a szénnek 2 izotopja, C^{12} és C^{13} létezik csupán, a CO_2^+-ionok spektrumából könnyűszerrel kiszámíthatjuk a szénizotopok arányán kívül az oxigén $O^{18} : O^{16}$ izotopjainak arányát is, minthogy ez a h_{46} és h_{44} ionlökések magassága viszonyának felével egyenlő.

Az analízis pontossága és érzékenysége

Az izotopok viszonyának abszolút meghatározása kisebb, azonban nagyszámú és nem mindig kiküszöbölhető hibákkal jár.[12] Ezen hibák oka kettős. Az okok első csoportja az ionok tömegének különbözőségével van összefüggésben. A tömegspektrogrammok kiértékelésénél abból indulunk ki, hogy az összes izotopok ionjainak képződési valószínűségei és az ionsugárban való megjelenésük valószínűségei egyformák és nem függnek az izotopok tömegétől. Ezen feltevés az alábbi okoknál fogva nem teljesen indokolt :

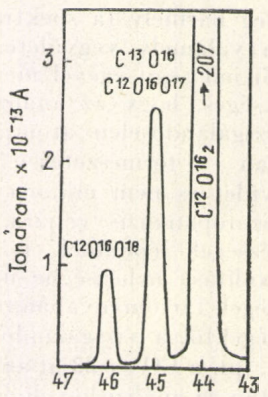
1. A különböző tömegű molekulák a kapillárison vagy a diafragmán, vákuumban való áthatolásának sebessége nem egyforma ; a részecskék tisztán molekulákból álló áramlása esetén fordítva arányos M molekulasúlyuk négyzetgyökével, $\sqrt{M}$-el.

2. A spektrométer ioncsövéből való gázleszívatás során az előbbi okból kifolyólag a gáz bizonyos mértékű frakcionálása megy végbe. Ezen frakcionálás az első okkal ellentétesen hat, tehát ilyenformán a két említett behatás bizonyos mértékig kompenzálja egymást.

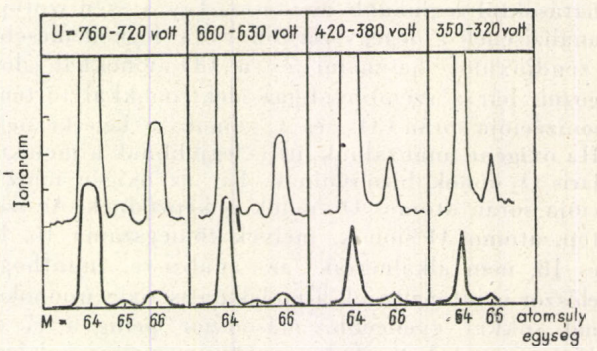
3. A különböző tömegű ionok az ionsugárban való megjelenésének valószínűsége, közepes sebességük és pályájuk csekély különbsége miatt, nem teljesen egyforma.

Az izotopanalízis során általában egymástól nem túlzottan különböző tömegeket hasonlítunk össze. Ennekfolytán az izotopok viszonyának abszolút meghatározása az előbb említett hibák miatt jelentéktelen eltérésekkel vihető keresztül ; a fellépő eltérések alig haladnak meg néhány %-ot.

A hibák okainak ezen csoportjához sorolhatjuk a spektrométer ú. n. »volteffektusát«. Ezen jelenség lényege abban áll, hogy az ionok ionsugárba való összegyüjtésének hatásfoka a gyorsító U elektromos erőtér erősségétől függ, az U erőtér növelésével pedig az ionlökések magassága nő. Minthogy pedig az ionlökéseket általában változó U térerősség mellett vesszük fel, a nehezebb izotopok már kisebb energiák mellett kerülnek lemérésre, ennélfogva tehát ionlökéseik bizonyos mértékig megkisebbednek. Az ebből a jelenségből folyó hibák szintén elérhetnek néhány %-ot, bár az analízis során elkerülhetők, vagy számításba vehetők. A 11. ábra mutatja az U erőtér energiájának SO_2^+-ionok lökésmagasságára gyakorolt hatását. Ebben a kísérletben az ionlökéseket a *H* mágneses erőtér négy különböző értéke mellett vettük fel és — következésképpen — az U gyorsító erőtér négy különböző értéke mellett. Az ábrán nemcsak az ionlökések magasságának az ionok energianövekedésének hatására bekövetkező növekedése látható világosan, hanem az ionlökések elválaszthatóságának és alakjának ugrásszerű megjavulása is Az összes izotop-ionok viszonylag jó elválasztása csak 700—750 V-os U-értéknél valósul meg. Ekkor a lökések grafikonjának teteje ellaposodik, vagyis a grafikon alkalmassá válik a pontos kiértékelésre. A 11. spektrogramm megmutatja a gyorsabb ionokkal és nagyobb intenzitású erőterekkel való dolgozás előnyeit és szükségességét.



10. ábra
A CO_2-ionok izotopjainak lökései (Nier szerint)



11. ábra
Az SO_2-izotopok lökései, különböző U értékek mellett ; két, 1 : 10 érzékenységi arányú galvanométerrel felvéve

Az analízis hibái másik csoportjának oka abban rejlik, hogy gyakran egymástól élesen eltérő intenzitású ionsugarakat kell összehasonlítanunk. Az ebből az okból folyó fő hibaforrások — melyeket tekintetbe tudunk venni — a következők :

1. Az ionáramerősítő nem-lineáris működése, különösen nagy ohmikus rácsellenállásának nemlineáris működése. Ez az ok, ha elhanyagoljuk, jelentős hibának lehet forrása, különösen olyan esetekben, amikor egymástól 100-, vagy még többszörösen különböző ionáramokat kell összehasonlítanunk. Ezt a hibát a mérés kompenzációs módszerével küszöbölhetjük ki.

2. Az erősítő instabilitása (fluktuációja), mely különösen ritka és »kicsi« izotopok mérésénél lép előtérbe. Az erősítő fluktuációja a 10^{-14} amp. és ennél kisebb nagyságrendű ionáramok mérésénél kezd nehézségeket okozni.

3. Az ionlökések tökéletlen szétválasztása, mely abban nyilvánul meg, hogy a nagyobb lökés görbéje szélével részben »rátámaszkodik« a kisebb izotop lökésgörbéjére.

4. A spektrométer ionforrása által kibocsátott elektronsugárzás fluktuációja.

[12] *E. Jordan, N. Coggeshall* : J. Ap. Phys. *13*, 1942. 539.

5. A vákuumsugárzás szennyezettsége, mely, még ha rendkívül csekély mértékű is, zavarólag hathat, amennyiben kis ionlökéssel esik egybe.

Mindezen hibaforrások elemzése arra a következtetésre vezet, hogy az izotoparány tömegspektrométerrel történő abszolút mérése — a vákuumsugárzás szennyezettségéhez hasonló hibák kiküszöbölése mellett — mintegy 2—3% hibával jár. A hidrogénizotopok esetén ez a hiba tízszeresére nőhet. Az esetek nagy tömegében azonban valamilyen standardtól való összetétel-eltérést kell vizsgálnunk. Az ilyen viszonylagos izotopanalízis sokkal pontosabb eredményeket szolgáltat, minthogy az előbbiekben felsorolt hibák nagyobb része »önmagától« kiküszöbölődik, minden korrekció alkalmazása nélkül. *Nier* szerint az izotopösszetételben mutatkozó viszonylagos különbséget különösebb nehézség nélkül 1% pontossággal tudjuk megállapítani.

Az analízis relatív középhibáját tehát kb. 0,5—1%-nak vehetjük (kivéve a rendkívül ritka izotopok esetét). Ez a pontosság gázanalízis esetén, kettős kollektor és az ionáramok közvetlen összehasonlítása segítségével[8] még valamivel fokozható (0,2%-ig).

Természetesen a nagyobb pontosság eléréséhez az ionlökések többszöri lemérése szükséges, valamint a kapott eredmények közepelése, — minthogy az ionlökések magassága az időben bizonyos eltolódást szenvedhet, illetőleg fluktuációnak lehet kitéve. Tapasztalataink alapján három ionlökés tízszeres vizuális lemérése kb. 10—15 percet vesz igénybe. Ugyanezen ionlökések (visszacsatolás nélküli erősítő használata esetén történő) kétszeri lefényképezése ugyanennyi ideig tart.

Az egyszerűbb típusú, »oldalsó« gázadagolású tömegspektrométerek érzékenysége kb. 1 : 10.000. Az ionforrás tökéletesítése[8] és a gáz közvetlenül a résre történő adagolása az érzékenységet egy nagyságrenddel emeli. A ritka He^3-izotop meghatározásakor (ezen izotop relatív tartalma néhány tízmilliomodrész) az *Aldrich* és *Nier*[13] által elért rekordpontosság $2 : 10^8$ értékű volt. Ezen mérés során a hélium He^4 alapizotopjának ionárama elérte a 10^{-8} A-t.

Érdekes megemlíteni a spektroszkópok ionsugarai erősítésének terén elért eredményeket. A *Bernas* és *Nier* által épített, r = 45 cm sugarú ívvel és hosszú, széles (2,2 × 36 mm) résekkel rendelkező nagy felbontóképességű tömegspektrométerrel az ionsugár olyan intenzitása volt elérhető, melynél a cink izotopjainak elválasztása során a Zn^{64}-alapizotop ionlökése elérte a 30—50 μ-t, vagyis könnyen lemérhetővé vált bármily erősítés nélkül, egyszerű mutatós galvanométerrel. Ezzel egyidejűleg a szomszédos 63 és 65-ös tömegszámú ionlökések jól el voltak különíthetők.[14]

Gázelegyek elemzése

A gázanalízist főképpen a különböző szénhidrogének bonyolult elegyeire dolgozták ki, melyekkel a kémiai ipari gyakorlatban, pl a szintetikus kaucsuk előállításánál találkozunk.

Washbrun és munkatársai adatai alapján,[15, 16] akik ezen analízis technikáját részleteiben kidolgozták, a négy-, vagy többkomponensű gázelegyek analízise tömegspektrális módszerrel gyorsabban és pontosabban vihető keresztül, mint bármely más módszerrel. Gyakran előforduló komponensek : propán, bután és izobután, pentán és izopentánok, butének, pentének, különböző pentánszármazékok stb. A legutóbbi időben a tömegspektrális módszert kiterjesztették az oxigéntartalmú szerves vegyületekre is.

Az előbb említett komponenseket tartalmazó elegyek elemzéséhez felhasználni a tömegspektrális analízist kétségkívül sokkal nehezebb, mint az izotopanalízishez.

Nehézségét és bonyolult mivoltát az alábbi okok idézik elő :

1. A gázelegyet alkotó komponensek mindegyike saját, a többi komponensektől elétrő ionizációs valószínűséggel rendelkezik. Ehhez járul, hogy minden komponens ionizálódáskor olyan többékevésbbé széles töredéktömegspektrumot ad, mely az adott molekulára csak a magas vákuum szigorúan betartott feltételei között jellemző.

A gázelegy tömegspektrogrammja tehát az összes molekulák bonyolult, additív spektrumának bizonyul. A kapott spektrum egyes részleteinek intenzitása nemcsak a megfelelő komponensek a gázelegyben levő koncentrációjától, hanem elektronokkal történő ionizálhatóságától is függ. Ilyen spektrogramm kiértékelése szemmelláthatóan bonyolultabb feladat az izotopanalízis spektrogrammja kiértékelésénél.

A vákuummal szemben támasztott követelmények a gázanalízis esetén sokkal szigorúbbak, mint izotopanalízis esetén, minthogy a vákuumnak az ionok pályája mentén való csökkenése elősegíti az ionok és molekulák közötti töltéskicserélődést, ami az egyes komponensek jellemző spektrumának tönkremenésére vezet.

2. A meghatározandó tömegek különbözőségéből folyó hibaforrások ebben az esetben sokkal erőteljesebben fognak jelentkezni, mint az izotopanalízis esetén, hiszen valamely gázelegyben a fellépő tömegkülönbségek sokkal nagyobbak az izotopelegyekben fellépőeknél. Ennélfogva az elegynek a diafragmán való áthaladása, valamint leszívatása során történő frakcionálása stb. erősen érezteti hatását az eredményeken.

3. Az előbbi okból kifolyólag a spektrométer volteffektusa élesebben érvényesül, és igen jelentős mértékben gyöngíti a nehezebb ionok intenzitását a könnyebbekhez viszonyítva.

A gázanalízisben ezért a volteffektus hatásának kiküszöbölésére kivétel nélkül az ionsugár mágneses irányítását használják, vagyis a tömegspektrumot az U gyorsító elektromos térerősség állandó értéke mellett, a H mágneses térerő folyamatos változtatása segítségével veszik fel. Azonban a mágneses irányítás sem biztosíthatja a töredékionok koncentrációjának a spektrogrammon való pontos leképező-

[13] *L. Aldrich, A. Nier :* Phys. Rev. *74*, 1948. 590.
[14] *R. Bernas, A. Nier :* R. Sc. Instr. *19*, 1948. 895.
[15] *H. Washburn, H. Willy, S. Rock :* Ind. Eng. Chem., A. E. *15*, 1943. 541.
[16] *H. Washburn, H. Willy, S. Rock, G. Berry :* Ind. Eng. Chem. *17*, 1945. 74.

dését, — tekintettel ezen ionok kezdeti energiáinak különbségeire.

Az előbbiek alapján *Washburn* arra a következtetésre jut, hogy az ionsugár irányítása módszerének megválasztását gyakran csupán kényelmi szempontok vannak hivatva eldönteni.[17]

Mindebből következik, hogy a gázelegyek abszolút, etalonmentes analízise jelentős hibákkal jár, melyek a izotopanalízisnél elkövethető hibáknál sokkal nagyobbak.

Ennélfogva gázelegyek pontos analízisét mindig összehasonlításos módszerrel végezzük. Ezen módszer lényege az, hogy a vizsgálandó gázelegy tömegspektrogrammjával párhuzamosan az egyes tiszta komponensek tömegspektrumát, vagy pedig ezek elegyének megelőzően kalibrált tömegspektrumát is felvesszük. Így, az egyforma körülmények között felvett gázelegy- és alkatrésztömegspektrumra támaszkodva, elvégezhetjük a gázelegy spektrumának kvantitatív kiértékelését, és kiszámíthatjuk alkatrészeinek koncentrációját. Összehasonlító módszer alkalmazása esetén természetesen kompenzálódik a korábbiakban felsorolt hibák legnagyobb része, a gázanalízis pedig a viszonylagos izotopanalízis pontosságával vihető végbe: az elegy egyes komponensei meghatározásának relatív hibái nem haladják meg az 1%-ot.

A számítások egyszerűsítésére a tömegspektrogrammok kiértékelésénél a lehetőség szerint az egyes gázok jellemző ionlökéseivel dolgozunk, vagyis azon tömegek okozta lökésekkel, melyet a tömegspektrumban csak az elegy alkatrészeinek egyike idézhet elő.

Miután a gázelegy összetételét az ionlökések minimálisan szükséges számából (minden komponenspár meghatározásához két lökés szükséges) kiszámítottuk, a fennmaradó nagyszámú ionlökést az analízist megerősítő, verifikációs számításokhoz használjuk fel. Ilyenformán tehát valamely n-komponensű gázelegy összetétel-számításának alapvető megoldásához az elegy n ionlökés-magasságát kell megmérnünk és n ismeretlent tartalmazó, n lineáris egyenletből álló egyenletrendszert kell megoldanunk.

Belátható, hogy ilyen módszerrel még valamely igen bonyolult gázelegy összetételét is kényelmesen meghatározhatjuk, ha ismeretesek alkatrészei és rendelkezünk az egyes alkatrészek — a segédspektrumokhoz szükséges — etalonjaival. A módszerrel viszonylag könnyen elemezhetők az izomerelegyek, mint pl. a pentánok, metilpentánok stb. elegyei, minthogy az egyes izomerek egymástól különböző, jellemző tömegspektrumot adnak.

Gázelegyek tömegspektrumjainál feltétlenül regisztráló műszert kell használnunk, mivel ilyen nagyszámú lökés vizuális felvétele nem lehet kielégítő. A regisztráló műszer legyen gyorsan író, mert a fellépő nagyszámú ionlökést néhány perc leforgása alatt kell felvennünk. Ezen feltételeket a gyorsan író elektroncsöves potenciométerek (pl. a »Spidomax«-típus), az erősítő kimenő részének negatív visszacsatolása segítségével — jól kielégítik.

Meg kell még említeni a tömegspektrális analízis egy fontos vonását: — ez az analízishez szükséges anyag rendkívül csekély mennyisége. Ezen módszerrel történő gázanalízishez elég 0,1 cm^3 gázzal rendelkezni, míg általában ennek a mennyiségnek legalább tízszeresére van szükségünk. Az analízisben közvetlenül (vagyis ionok alakjában) a gáz 1 mikrogrammjának csak kis törtrésze vesz részt. A hélium izotopanalízisénél *Aldrich* és *Nier*[13] a szükséges gázmennyiséget 1/10-ed részére tudták lecsökkenteni, a vizsgálandó gáz cirkulációját hozva létre a készülékben: a higanyos szivattyúval leszívott »fáradt« gáz a kapillárison keresztül ismét az ioncsőbe jutott. Vagyis az említett szerzők a He^3-izotopot 0,01 cm^3 gázban határozták meg.

Szemlénkben csak a tömegspektrográfiás analízis legfontosabb sajátosságainak, valamint metodikája és technikája lényegének vázolására igyekeztünk, teljességre egyáltalában nem törekedve; célunk csupán az volt, hogy — ha csak részben is — betöltsük azt az űrt, mely jelenleg ezen a téren metodikai irodalmunkban fennáll.

[17] *H. Washburn, G. Berry*: Phys. Rev. *70*, 1946. 559.

Fordította: *Gyenes Péter*

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grűz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Budapest nyomda, Gerlóczy-utca 2. — 13125 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. november

Kismennyiségű szennyezések kolorimetrikus meghatározása volframban

MILLNER TIVADAR és NEUGEBAUER JENŐ

I. Kismennyiségű szilicium kolorimetrikus meghatározása volfram mellett

Si meghatározására volfram mellett az irodalomban a következő módok találhatók:

a) A volframsavat komplex vegyületei formájában oldatban tartják, a SiO_2-t dehidratizálják, és gravimetrikusan határozzák meg. A komplexképző lehet pl. H_3PO_4, a dehidratizáló ágens $HClO_4$.[1]

b) A volframsavat WO_2Cl_2 formájában elszublimálják, és a maradékban HF-dal való elfüstöléssel, vagy másként határozzák meg a SiO_2-t. A WO_2Cl_2-dá alakítás történhetik sósavgázáramban[2], $Cl_2 + S_2Cl_2$-áramban, $CHCl_3 + O_2$-áramban[3] stb.

Ezek a módszerek amellett, hogy hosszadalmasak, kis Si-mennyiségek meghatározására nem alkalmasak, különösen, ha nem áll nagy anyagmennyiség rendelkezésre. Az elterjedten használt *b)* módszer minden formájában még Si-veszteséggel is jár, mivel a WO_2Cl_2 hevítésénél mindig keletkező $WOCl_4$[4] a

$$SiO_2 + 2WOCl_4 = 2WO_2Cl_2 + SiCl_4$$

reakció értelmében Si-ot visz magával.[5] A maradéknak HF-os elfüstölésénél az oxidoknak és kloridoknak fluoridokká való átalakulása pozitív vagy negatív súlyváltozást idéz elő, és így szintén hibát okozhat.

Kismennyiségű Si meghatározására egymagában jól kidolgozott módszerek találhatók. Valamennyi a $H_4SiO_4 . 12MoO_3 . aqu.$ összetételű szilikomolibdénsav előállításán alapul, amely azután oxinnal vagy organikus bázisokkal leválasztva gravimetrikusan[6,7] vagy volumetrikusan[6] ill. molibdénkékké redukálva kolorimetrikusan[8,9,10] határozható meg. Volfram jelenlétében ezek a módszerek nem alkalmazhatók, mivel metavolframáthoz szerkezetben hasonló Mo-W-komplexek képződnek,[11] melyek egyes esetekben maguk is színesek,[12] redukálószerekkel kékszínűre redukálódnak, oxinnal és organikus bázisokkal csapadékot adnak. Ezenkívül szilikovolframsav formájában jelenlévő Si ebből a komplex kötésből nem mozdítható ki molibdáttal (szilikovolframsav oldatában nem mutatható ki a Si molibdáttal).

Ezeknek az akadályoknak az elhárítására a következő fontos lépéseket tettük. A molibdátoldatot nem neutrális vagy savas, hanem lúgos volframoldathoz adtuk, mégpedig *nagy feleslegben*, Na-molibdát alakjában. Csak utólag savanyítottunk $p_H = 2$-re. Na-molibdát nagy feleslege mellett nem alakulnak ki *színes* W-Mo-komplexek. A nyert sárga Si-komplex alkalmas mérésre, de céljainkra nem elég érzékeny. Ezért nem ezt, hanem a belőle benzidinnel keletkező kék színt mértük, melyet eddig csak kvalitativ kimutatásokhoz használtak.[13]

Az eljárás leírása

Reagensek:

Na-molibdátoldat. 130 g Na-paramolibdát 1 l-re. Nikkeledényben tartjuk.

2 n. salétromsav.

Benzidinoldat: 1 g benzidin 100 ml 10%-os ecetsavban oldva, 1 l-re töltve.

Na-acetátoldat. 400 g Na-acetát, krist. + 600 ml víz.

Az oldatok legalább egy hónapig változatlanok.

Feltárás: A vizsgálandó W fémet 800—1000°-on levegőn hevítve oxiddá alakítjuk. WO_3-ból 0,10 g-ot mérünk be Pt-tégelybe, és 0,10 g vízmentes Na_2CO_3-mal összekeverve lefedve feltárjuk. A hevítést a CO_2 fejlődés miatt óvatosan végezzük. Ha volframsavhidrátot vizsgálunk, és ez a feltárásnál kifújna a tégelyből, feltárás előtt a keveréket vízzel beszárítjuk, és azután tárunk fel. A feltárás befejeztével a fedőt levesszük, és az olvadékot a tégely mozgatásával megkeverjük, mert különben helyi alkálihiány miatt az olvadék egyes részei vízben nem oldódnak. Különösen ügyelnünk kell arra, hogy a tégely falán lévő cseppek is elkeveredjenek az olvadék zömével.

Szilikomolibdát képzése: Lehülés után a tégelybe 10 ml Na-molibdátoldatot pipettázunk, melegítéssel feloldjuk az ömledéket, kifőzzük a CO_2-t, majd lehűtjük és szükség esetén nagyobb Pt-edénybe átmosva, bürettából cseppenként, a tégely

[1] Standard Methods of Chem. Analysis. W. W. Scott. N. Y. 1939.

[2] *Périllon:* Berg- u. Hüttenmän. Ztg. *45*, 1886. 31.

[3] *Agte, Becker-Rose* és *Heyne:* Z. angew. Ch. *38*, 1925. 1121

[4] *O. Ruff, F. Eisner, W. Heller:* Z. anorg. Ch. *52*, 1907. 267.

[5] *W. Kersting:* Dissert., Aachen. Techn. Hochschule, 1923.

[6] *M. J. Wolynez:* Ukrain. Chem. J. 11. 18.

[7] *C. Duval:* Comt. rend. *218*, 1944. 119.

[8] *H. L. Kahler:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *13*, 1941. 536.

[9] *A. J. Boyle, V. V. Hughey:* Ind. Eng. Chem. An. Ed. *15*, 1943. 618.

[10] *F. G. Traub, M. A. Grabowski:* Ind. Eng. Chem. An. Ed. *16*, 1944. 574.

[11] *L. Fernandes:* Gazz. Chem. ital. *56*, 1926. 655.

[12] *B. Lange:* Kolorimetrische Analyse 278. Berlin. 1941.

[13] *F. Feigl, P. Krumholz:* Microchemie, Pregl Festschr. 1929. 82.

mozgatása közben, tropeolin átcsapásig 2 n HNO_3-at adunk hozzá. 0,1 g WO_3 esetén 4,5 ml kell. Most aszerint, hogy a várható SiO_2 mennyisége 30 γ alatt vagy felett van, 25 ill. 50 ml-es lombikba öntjük, utóbbiba előbb 20—25 ml vizet teszünk. Tíz percig állni hagyjuk.

Kék szín kialakítása: 1 ml benzidinoldatot adunk a lombikba, megforgatjuk, hogy a zavarodás eltűnjék, majd 3 ml Na-acetátoldatot adunk hozzá, jelig töltjük és megforgatjuk. Megindítjuk a stoppert, és betöltjük oldatunkat 5 cm-es küvettába. Mikor a stopper 2 percet mutat, észleljük az extinkciót S 57 szűrő alkalmazásával Zeiss-Pulfrich Stufen-fotométeren. Az egész meghatározás időszükséglete WO_3-ból kiindulva kb. 40 perc.

Kalibrációs görbe felvétele: Nem volt könnyű a kalibrálógörbe zéruspontját megállapítani, mert nem rendelkeztünk kellő pontossággal ismert Si-tartalmú vegyszerekkel és volframsavval, miután új módszerünk az eddigieknél érzékenyebbnek bizonyult. Zéruspont meghatározásához igen különböző módszerekkel tisztítottunk (az adatok szerint 0,02% SiO_2-tartalmú) volframsavat, és azt tapasztaltuk, hogy legmesszebbmenően a 251.115 sz. svájci szab. szerint sikerült leszállítani a meghatározható Si-tartalmat. Ezt a legkisebb értéket, amely a vegyszervakpróba értékétől mérhetően nem tér el, zéruspontnak tekintettük. A mérési adatainkból arra következtetünk, hogy az ilyen módon tisztított volframsav Si-tartalma 0,001% alatt van. Az említett szabadalom lényege, hogy volframsavat forró ammóniában oldanak, szűrik, kristályosítják a parakristályt, ezt megszárítva forró vízben oldják, szűrik, és salétromsavval kicsapják a $WO_3.H_2O$-t. Ezeket a műveleteket mi legnagyobbrészt platinaedényekben végeztük.

A kalibrációs görbe felvételéhez a következő oldatokat használjuk:

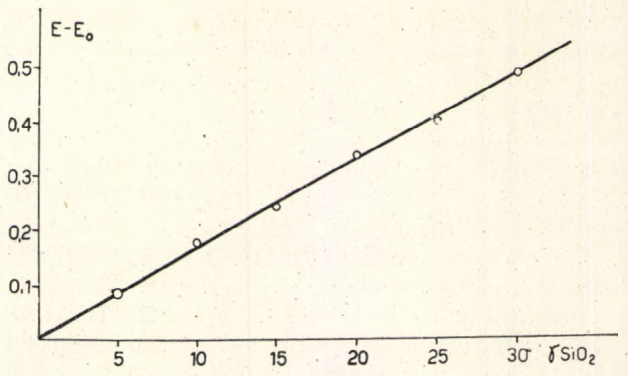
Volframoldat: 5 g Si-mentes WO_3-ot 5 g Na_2CO_3-tal feltártunk, és Ni-edényben 50 g-ra oldottuk.

Szilikátoldat: K-szilikátoldat, 50 γ SiO_2/ml-re beállítva.

Eljárás: 1 g volframoldatot Ni-csövecskével mint pipettával Pt-tégelybe mértünk, hozzáadtunk 0, 5, 10, ...100 γ SiO_2-t tartalmazó szilikátoldatot, bepároltuk és megömlesztettük. Tovább a fenti leírás szerint jártunk el. A kapott eredményeket az 1. táblázat és az 1/a és 1/b ábrák mutatják.

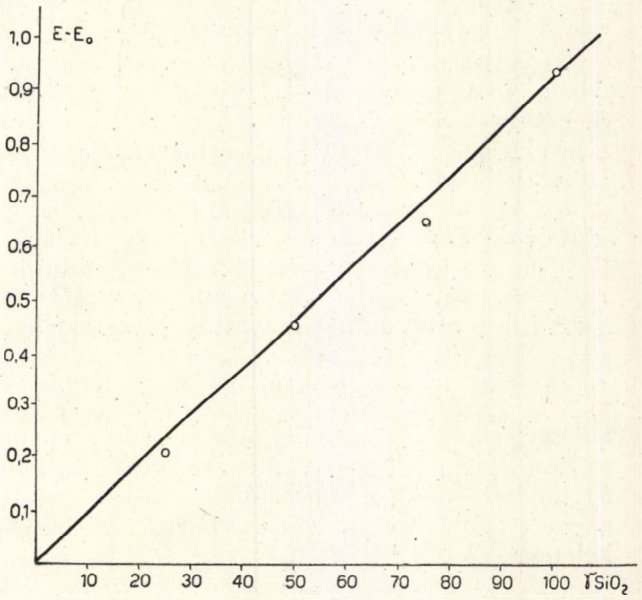
1. táblázat

WO_3 g	SiO_2 γ	V ml	E	E—E_0
0	0	25	0,150	
0,1	0	25	0,148 (=E_0)	0,000
0,1	5	25	0,225	0,077
0,1	10	25	0,325	0,177
0,1	15	25	0,387	0,239
0,1	20	25	0,498	0,352
0,1	25	25	0,558	0,410
0,1	30	25	0,648	0,500
0	0	50	0,075	
0,1	0	50	0,079 (=E_0)	0,000
0,1	25	50	0,267	0,188
0,1	50	50	0,541	0,462
0,1	75	50	0,744	0,665
0,1	100	50	1,003	0,924



1/a ábra

Kalibrációs görbe 0—30 γ SiO_2 meghatározására 25 ml oldatban; 5 cm-es küvetta; S 57 színszűrő



1/b ábra

Kalibrációs görbe 0—100 γ SiO_2 meghatározására 50 ml oldatban; 5 cm-es küvetta; S 57 színszűrő

Diszkusszió

a) Módszerünk nagy előnye az eddigiekkel szemben, hogy benne sehol elválasztás nem szerepel; ezáltal Si-veszteség nincs, és nagy időnyereséget is érünk el. A volframsavat idegen komplexképző anyagok nélkül tartjuk oldatban mint metavolframátot.

b) Bár célunknak megfelelően csak kis SiO_2 mennyiségek meghatározására használtuk fel a módszert, a sárga komplex mérésével nagyobb SiO_2-mennyiségek is meghatározhatók. Ebben az esetben S 43-as szűrő alkalmazásával 25 ml-ben legalább 0,4% SiO_2/WO_3-ig lineáris az összefüggés a SiO_2% és E—E_0 között.

c) A leírtnál kevesebb Na-molibdáttal a görbe nem lineáris, hanem felfelé ívelő, és bizonytalan értékeket ad. Ammóniummolibdát nem alkalmazható, mert savanyításra ammóniumparavolframát kristályok válnak ki.

d) Kedvező körülmény, hogy a kettő körüli p_H (tropeolin) betartása esetén egyáltalán nincs szükség az oldat melegítésére, avégből, hogy a sárga komplex kialakuljon.

e) Megemlítjük, hogy volframacélokban Si kolorimetrikus meghatározása eddig *Lange*[12] szerint nem volt lehetséges, mivel sárga Mo-W-komplexek képződnek. Módszerünk, ha a sárga színt mérjük (a speciális esetekre való átalakításokkal), alkalmasnak látszik Si kolorimetrikus meghatározására W-acélokban.

f) A szilikomolibdát redukálására használatos redukálószerek közül $SnCl_2$ és $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ a volframátokat magukban is redukálják, az aminonaftoszulfosav a volframátokat és molibdátokat külön-külön egyáltalán nem, de együtt pillanatok alatt kiredukálja. Szulfit, metabiszulfit a Mo-W-komplexeket lassan redukálja, úgy hogy a gyorsabban lefolyó szilikomolibdát-redukció a körülmények nagyon pontos tartásával valószínűleg használható eredményeket adna, de akkor valószínűleg a hőfokot is pontosan tartani kellene. Termosztát nélkül dolgozva nem sikerült reprodukálható értékeket kapni, bár az egy időben mért értékek összeillők voltak.

A benzidines redukció igen kívánatosnak mutatkozott, mivel a benzidin maga is színes vegyületté oxidálódik. Kvantitatív meghatározásokhoz eddig bizonyára csak azért nem használták, mert a benzidin volframátokkal magukkal is fehér csapadékot ad (W meghatározására használják), és a kék szín is színes csapadék formájában jelentkezik. Különböző fogásokkal el lehetett érni, hogy néhány percig (5—10 percig) kolloidoldat formájában van jelen a színes vegyület. Ezt főleg a Na-molibdát reagenssel, salétromsav alkalmazásával és leginkább a koncentráció viszonyokkal értük el. Ha azonnal mérjük a kék színt, 1—2 percig kevéssé változik (legtöbbször csökken) az E, 1—2 perc múlva megállapodik, majd 5—10 perc után emelkedni kezd. Így, ha három vagy több leolvasást végzünk közvetlenül egymásután, ezek egyezése megnyugtat a helyes mérésről, míg szulfit alkalmazásánál az értékek állandóan emelkednek.

g) A meghatározást arzenát jelenléte (pl. 400 γ As) nem zavarja, foszfát nagyobb mennyiségben (pl. 100 γ) zavar. Foszfát jelenlétében e módszer külön kidolgozást igényel.

Összefoglalás

A leírt módszer a szilikomolibdátok kvalitatív benzidines molibdénkék reakcióját alkalmassá teszi 0—30 γ ill. 0—100 γ SiO_2 kvantitatív meghatározására 0,1 g WO_3 mellett, anélkül, hogy elválasztásra volna szükség. E módszer lényeges vonása, hogy az ugyancsak kék színűre kiredukálódó W-Mo-komplexek képződését — amelyek meghamisítják a SiO_2 meghatározását — azáltal hárítja el, hogy a vizsgálandó oldathoz még lúgosan nagymennyiségű nátrium- (és nem ammónium-) molibdátot ad, és csak ezután savanyítja meg az elegyet $p_H = 2$-re. Így a volfram nátriummetavolframát alakban oldva marad, és kék színűre kiredukálódó W-Mo-komplexek nem keletkeznek. A módszer előírásai szerint eljárva a benzidin és a szilikomolibdátok kék reakcióterméke 10 percig kolloidoldatban marad és így kolorimetrálható. Egy meghatározás időtartama 40 perc.

Colorimetric determination of small amounts of silicon in the presence of tungsten. *T. Millner and J. Neugebauer*

The method makes use of the qualitative molybdenumblue test of the silicomolybdates with benzidine by adapting it to the quantitative determination of 0—30 γ and 0—100 γ of SiO_2 respectively, in the presence of 0,1 g of WO_3, without the need of a separation. The essential feature of the method is, that the formation of W-Mo complexes, which are also reducible to blue color, is avoided. This happens by adding a great quantity of sodium- (and not ammonium) molybdate to the solution to be tested, when this is still alkaline and acidifying only thereafter the mixture to $p_H = 2$. In this way, the tungsten remains in solution in the form of sodium-metatungstate. W-Mo complexes, which are reducible to blue color, does not form. By keeping the prescriptions, the blue product of the reaction between the silicomolybdates and benzidine remains in colloidal solution as long as 5 minutes and can thus be determined colorimetrically. One determination needs 40 minutes.

II. Kismennyiségű aluminium és vas meghatározása kolorimetrikusan volfram mellett

1. *Aluminium meghatározása*

Nagyobb mennyiségű aluminiumnak volframtól való elválasztása és meghatározása nem okoz különösebb nehézséget, mivel a volframsavnak savakkal történő kicsapásakor az Al oldatban marad, és az oldatban a szokásos módokon meghatározható.

Al-nyomok meghatározására több kolorimetrikus módszer kínálkozik, melyek közül nagy érzékenysége miatt az *eriochromcyanin-R*-rel történő meghatározást választottuk. Ez azon alapul, hogy Al gyengén savas közegben eriochromcyanin-R-rel színes lakkot képez, mely oldhatósága révén kolorimetrikus meghatározásokra alkalmas.[1, 2] Néhány γ-ás mennyiségek meghatározására a módszert egyikünk dolgozta ki[3, 4]. Újabbban mások is leírták alkalmazását módosításokkal, melyek közül jelentős a vas zavaró hatásának kiküszöbölése tioglikolsavval[5]. A módszerek összefoglalását és egy újabb módosítását *W. E. Thrun* cikkében[6] találjuk.

Volfram jelenlétében, ha a volframsavat sósavval kicsapva eltávolítjuk, általában használható a módszer, de egyes esetekben alacsony, sőt vakpróbánál is alacsonyabb értéket kaptunk. Kimutattuk, hogy ennek oka a metavolframátok vagy szilikovolframátok formájában oldatban maradt volframsav. Ezt nikotinnal távolítjuk el[11]. Így a módszer, melyet a p_H-beállítás megjavításával is finomítottunk W mellett is teljesen megbízható és nagypontosságú.

[1] *E. Eargriwe*, Zeitschr. f. anal. Chem. *76*, 1929. 438.
[2] *F. Alten, H. Weiland, K. Knippenberg:* Zeitschr. f. anal. Chem. *96*, 1934. 91.
[3] *T. Millner:* Z. anal. Chem. *113*, 1938. 83.
[4] *T. Millner*, F. *Kunos:* Z. anal. Chem. *118*, 1938. 102.
[5] *F. Richter:* Z. anal. Chemie *126*, 1944. 439.
[6] *W. E. Thrun:* An. Chem. *20*, 1948. 1117.

A módszer leírása

Reagensek:

1,13 fs. sósav: 670 ml 1,19 fs. HCl 1 literre

n/2 sósav,

0,6%-os nikotinoldat,

n/2 NaOH, mely 0,1% $Ba(OH)_2$-t tartalmaz. Parafinozott edényben tartjuk.

0,1%-os vizes eriochromcyanin-R-oldat,

n/5 ecetsav,

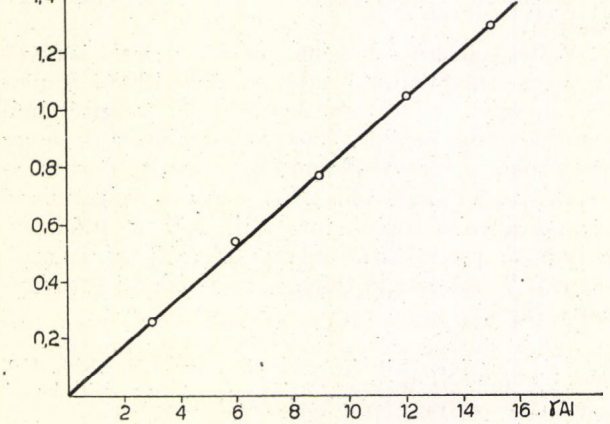
5,4-es p_H-jú pufferoldat: 14,02 g krist. Na-acetát és 1,74 g jégecet 1 literre.

Feltárás: Ha a vizsgálandó anyag volframfém; 800—1000°-on levegőn izzítva eloxidáljuk. Az oxidból 0,25 g-ot 0,65 g $NaHCO_3$-al Pt-tégelyben összekeverünk; majd óvatosan hevítve feltárjuk, mint a Si meghatározásánál. Az olvadék víztiszta, lehűlve fehér, csak sok vas esetén látszanak benne barna foltok.

A volframsav kicsapása: Az olvadékra néhány ml vizet öntünk, melegítéssel feloldjuk. Magas 100 ml-es főzőpohárban 16 ml 1,13 fs.-ú sósavat erősen forralunk, és a tégelyben levő forró oldatot apránként belecsurgatjuk. A tégelyt magával a sósavas oldattal, majd vízzel kiöblítjük, az oldatot még 1—2 percig forraljuk, majd ha kissé lehült 25 ml-es mérőhengerbe töltjük. A térfogatot kevés vízzel 20 ml-re egészítjük ki (kevés gyakorlattal elérhető, hogy a térfogat 18—19 ml legyen), a megkevert szuszpenziót azonnal vagy ülepítés után centrifugáljuk, és az oldat tisztáját sósavval nagyon alaposan kiáztatott és megmosott 1G4 jénai üvegszűrőn megszűrjük. Ez lesz a törzsoldatunk az Al és Fe meghatározásához.

Az Al meghatározására ebből az oldatból 5 vagy 10 ml-t vízfürdőn kvarccsészében szárazra párolunk, 1 ml n/2 sósavval és kevés vízzel forrón felvesszük, lehűtés után 6 csepp 6%-os nikotinoldatot adunk hozzá, a közben vízzel kimosott üvegszűrőn megszűrjük, kevés vízzel öblítjük, 25 ml-es mérőlombikba töltjük.

A festéklakk kialakítása: A mérőlombikban levő oldathoz hozzáadunk pontosan 2 ml 0,1%-os eriochromcyanin-R-oldatot, majd n/2 NaOH-t cseppenként míg a festék piros színe sárgán át szürkés ibolyába csap át. Most n/5 ecetsavval visszasavanyítunk, úgy hogy a festék sárgán át éppen pirosba kezdjen átmenni. Hozzáadunk még 15 ml pufferoldatot és jelig töltjük. Másnap Pulfrich-fotométeren 1 cm-es küvettában S 53 színszűrővel mérünk.



2. ábra

Kalibrációs görbe 0—15 γ Al meghatározására 25 ml oldatban; 1 cm-es küvetta; S 53 színszűrő

Kalibrációs görbe felvétele: Al-ot nem tartalmazó WO_3-ból 2g-ot 5,2 g $NaHCO_3$-al a leírt módón feltártunk, az olvadékot kilúgoztuk, a WO_3-at leírt módon kicsaptuk, lecentrifugáltuk. Az így kapott oldat 5—5 ml-éhez ismert mennyiségű Al-tartalmú sósavas $AlCl_3$-oldatot adtunk, üvegszűrőn megszűrtük, szárazra pároltuk, és tovább ismét a fenti leírás szerint jártunk el. Az eredményeket a 2. táblázat és a 2. ábra mutatja.

2. táblázat

Al γ		E	$E-E_F$
0	csak a festékoldat	0,210	
0	vegyszervakpróba (E_F)	0,280	0,000
3		0,535	0,255
6		0,810	0,530
9		1,065	0,785
12		1,345	1,065
15		1,578	1,298

Metavolframsav és szilikovolframsav gátló hatásának kvantitatív vizsgálata

Volframát-oldatokat erősen megsavanyítva kicsapódik a volframsav, ha azonban óvatosan savanyítunk, oldható komplex-volframsavak képződnek, amelyek azután erős savanyításra sem bomlanak el. Az Al-színreakciót gátló anyagok után kutatva ezekre terelődött figyelmünk, hiszen nem lehetetlen, hogy a kicsapás művelete folyamán helyileg rövid időre ezen komplexek kialakításának kedveznek a körülmények.

Esetünkben két ilyen komplex-volframsav jöhetett számításba: a metavolframsav, amely idegen komplexképző elemek nélkül is létrejöhet, ezt *Scheibler* írja le[7] részletesen és a szilikovolframsav, amely a jelenlevő szilikáttal keletkezhet. Ennek előállítása és leírása *Copaux* cikkében[8,9] található; *Copaux* jött rá a két komplex analógiájára is. Röntgenvizsgálatok szerint[10] ezeknek a molekulái a szilárd vegyületekben 12 WO_6 oktaéderből állanak, melyek $(W_3O_{10})_4$ csoportokat alkotnak és egy központi atomot (magot) fognak közre (pl. Si, H_2 stb.)

Miután meggyőződtünk arról, hogy szilikovolframsav már néhány tized mg-nyi mennyiségben valóban meggátolja az Al-színreakciót, méréssorozatot végeztünk a kvantitatív viszonyok kiderítésére.

Reagensek:

Szilikovolframsav-oldat: 2 g szilikovolframsav (molsúly = 3311). Merck p. a. 1 literre.

Ú. n. metavolframsav-oldat: 2,85 g $Na_2WO_4 2H_2O$ krist. 500 ml vízben oldva, 2 n sósavval

[7] *C. Scheibler:* J. pr. Chem. *83*, 1861. 299.
[8] *M. H. Copaux):* Bull. Chim. de France *111*, 1908. 101.
[9] *M. H. Copaux):* Ann. Chim. Phys. *17*. 1909. 245.
[10] *I. F. Keggin:* Proc. Roy. Soc. London, A. *144*, 1934. 75.

hidegen tropeolin átcsapásig lassan savanyítva, 1000 ml-re feltöltve. (Készült *a)* és *b)* oldat, *b)* oldattal 1 hét mulva új sorozat készült *c)* jelzéssel.) (L. 3. táblázat.)

Az alumínium-meghatározó módszer többi reagensei.

Eljárás : 25 ml-es mérőlombikba bemértünk 15γ Al-t tartalmazó oldatot és 2 mg szilikovolframsavat tartalmazó oldatot ill. 2 mg WO_3-t tartalmazó ú. n. metavolframsav-oldatot. Ezután hozzáadtunk 2 ml eriochromcyanin-R-oldatot és tovább úgy jártunk el, mint fent. Az eredményeket a 3. és 4. táblázat és a 3. ábra mutatják.

3. táblázat

Metavolframsav gátló hatása

Hozzáadott Alγ	WO_3 mg	E	E—E_0	Talált Alγ	Meggátolt Alγ	WO_3 / Al (meggátolt) (mólarány)
0	0	0,210=E_0	0,000	0	0	—
15	0	1,510	1,300	15	0	—
15	*a)* 0,8	1,210	1,000	11,6	3,4	27,3
15	*a)* 2,0	0,590	0,380	4,3	10,7	21,6
15	*a)* 4,0	0,195	0,015	—	15	31
15	*b)* 0,4	1,470	1,260	14,4	0,6	77,5
15	*b)* 0,8	1,300	1,090	12,5	2,5	37,3
15	*b)* 1,2	1,110	0,900	10,4	4,6	30,4
15	*b)* 1,6	0,950	0,740	8,5	6,5	28,6
15	*b)* 2,0	0,865	0,655	7,5	7,5	31,0
15	*c)* 0,4	1,490	1,280	14,7	0,3	155
15	*c)* 0,8	1,430	1,220	14,0	1,0	93
15	*c)* 1,2	1,305	1,095	12,5	2,5	55,8
15	*c)* 1,6	1,285	1,075	12,3	2,7	68,7
15	*c)* 2,0	1,230	1,020	11,7	3,3	70,3

4. táblázat

Szilikovolframsav gátló hatása

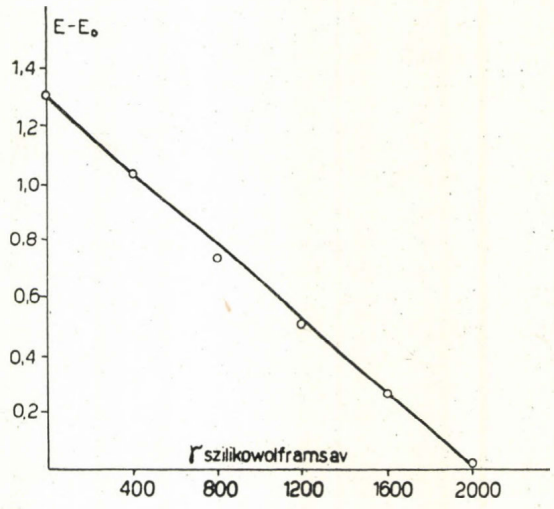
Hozzáadott Alγ	Szilikovolframsav mg	E	E—E_0	Talált Alγ	Meggátolt Alγ	WO_3 / Al (meggátolt) (mólarány)
0	0	0,210=E	0,000	0	0	—
15	0	1,510	1,300	15	0	—
15	0,4	1,265	1,055	12,1	2,9	13,5
15	0,8	0,935	0,725	8,3	6,7	11,7
15	1.2	0,665	0,455	5,2	9,8	12,0
15	1,6	0,440	0,230	2,6	12,4	12,6
15	2,0	0,242	0,032	0,3	14,7	13,3
15	4,0	0,195	—	0	15	—
15	6,0	0,200	—	0	15	—
15	100	0,175	—	0	—	—

(Hat nap mulva ugyanazzal a szilikovolframsav-oldattal azonos eredményeket kaptunk.)

Nikotin gátlást szüntető hatása

A komplex volframátok eltávolítására a nikotint választottuk, mivel a nikotin még 1 : 500.000 higítású szilikovolframsavval is csapadékot ad.[11] Választásunk igen szerencsésnek bizonyult, mivel a nikotin a komplex volframátok zavaró hatását teljesen megszüntette, maga pedig a színreakcióra teljesen közömbösnek bizonyult. Ezt az alábbi módon igazoltuk :

Változó mennyiségű Al oldatához 2 mg szilikovolframsavat tartalmazó szilikovolframsav-oldatot ill. 2 mg WO_3-t tartalmazó ú. n. metavolframátoldatot, 1 ml 0,5 n sósavat és 6 csepp 6%-os nikotinoldatot adtunk, üvegszűrőn megszűrtük, 25 ml-es mérőlombikba töltöttük, és elkészítettük előírás szerint a festéklakkoldatot. Az eredményeket az 5. és 6. táblázat mutatja.



3. ábra

Szilikovolframsav befolyása 15 γ Al lakkoldatának extinkciójára ; 25 ml térf. ; 1 cm-es küvetta ; S 53 színszűrő

5. táblázat

Hozzáadott Alγ	Metavolframsavban WO_3 mg	Nikotin	E	E—E_0	Talált Alγ
0	0	0	0,210=E_0	0,000	0
0	0	6 cs.	0,210	0,000	0
0	2	6 cs.	0,210	0,000	0
5	2	6 cs.	0,650	0,440	5,0
10	2	6 cs.	1,095	0,895	10,1
15	2	6 cs.	1,500	1,290	14,8
15	2	0	1,230	1,020	11,7

6. táblázat

Hozzáadott Alγ	Szilikovolframsav mg	Nikotin	E	E—E_0	Talált Alγ
0	0	0	0,210=E_0	0,000	0,0
0	0	6 cs.	0,210	0,000	0,0
0	2	6 cs.	0,210	0,000	0,0
5	2	6 cs.	0,653	0,443	5,0
10	2	6 cs.	1,075	0,865	10,0
15	2	6 cs.	1,500	1,290	14,8
15	2	0	0,242	0,032	0,3

Diszkusszió

Magának az eriochromcyaninos Al-meghatározásnak nagyon részletes diszkutálása megtalálható a bevezetőben idézett helyeken. Munkánk során a volframátok zavaró hatásának kiküszöbölésén kívül főleg alacsony vakpróbaérték elérésére és a festékoldat p_H-jának pontos beállítására fordítottuk figyelmünket.

a) Mint a fenti táblázatokból látható 1 mól szilikovolframsav (amely 12 WO_3-ot tartalmaz) elég nagy pontossággal mindig 1 atom Al-t gátol meg a lakképződésben. Az összefüggés annyira következetes, hogy a szilikovolframsav meghatá-

[11] *L. Rosenthaler :* Der Nachweis org. Verbgg. 1914.

rozására használható. Az ú. n. metavolframsav-oldatnál nem ilyen szigorú az összefüggés. Ennek oka abban keresendő, hogy a volframátoldatnak megsavanyításakor csak egy része alakul metavolframáttá, a másik része kolloid-volframsav alakjában van jelen, és utóbbi mennyisége idővel nő a metavolframsav rovására. Ezt a folyamatot az Al-színreakció gátlásán alapuló indirekt kolorimetrikus meghatározással nyomon kísérhetjük. Nikotinnal a kolloid-volframsavnak feltételezett oldat is éppen úgy ad csapadékot, mint pl. a szilikovolframsav.

b) Mivel a festékoldat alapszínét csak nagymennyiségű szilikovolframsav változtatja meg, mód van arra, hogy magának a festékoldatnak Al-tartalmát meghatározzuk. Ebből a célból egyszer pl. 1 mg szilikovolframsavval, egyszer pedig a nélkül kell mérni az eriochromcyanin-R-oldat extinkcióját.

c) A nikotin megszünteti a gátló hatást, de csak ha leszűrjük a keletkezett csapadékot. Az 5,4-es p_H mellett ugyanis a csapadék ismét feloldódnék és a komplex-volframsavak gátló hatása ismét érvényesülne.

d) Alacsony vakpróbaérték elérésénél a legnagyobb gondot alkalmas szűrőanyag hiánya okozta. Szűrőpapíron nem lehet szűrni, mert sok Al oldódik ki belőle. Egyes vattafajták alkalmasak szűrésre, de ilyenek jelenleg nem álltak rendelkezésünkre. Végül a zsugorított üvegszűrő vált be, de csak igen alapos kimosás után. Használat előtt mindenképpen célszerű vakpróbát csinálni, mely a szűrőn való szűrést is tartalmazza. Ha már eltömődött a szűrő és ammóniával kimossuk, újra alaposan át kell mosni sósavval. Feltárásra a $NaHCO_3$-ot csak alacsony Al- és Fe-tartalma miatt választottuk, egyébként Na_2CO_3 is megfelelne, de kellő tisztaságú Na_2CO_3 nem állt rendelkezésünkre.

e) H_2O_2-ben is fel lehet oldani a volframfémet, de úgy tapasztaltuk, hogy ilyenkor jelentősen kisebb Al-értékeket kaphatunk.

f) A lakkoldatok elkészítésében $Ba(OH)_2$-tartalmú, tehát Na_2CO_3-mentes NaOH-oldatot használunk, miután előbb külön megállapítottuk, hogy a lakkreakciót több mg Ba sem zavarja meg észrevehetően. A karbonátmentes lúgot azért tartjuk célszerűnek, (mert mint ismeretes) az eriochromcyanin-R színe $p_H = 7$-nél lila, $p_H = 5$-nél piros 5 és 7 között pedig sárga, és így színét a Na_2CO_3 és $NaHCO_3$ sárgára állítják be. Ha tehát karbonáttartalmú lúggal ibolyaszínig lúgosítjuk a festékoldatot, azután sárga színig közömbösítjük 0,2 n ecetsavval, az oldatban az összes belevitt karbonát változatlanul megvan, és a pufferoldat ecetsavtartalmát fogyasztja. Ezért tértünk át, a kezdő piros színig való savanyításra, bár itt az átmenet talán valamivel kevésbbé éles. Így még karbonátos lúggal is kisebb hibával dolgozhatunk, mivel oldatunk Na_2CO_3-ja ill. $NaHCO_3$-ja elbomlik, de ennek megfelelő mennyiségű Na-acetátot és valamelyes ecetsavat tartalmaz, vagyis maga is már híg pufferoldat, amelynek p_H-ja nem feltétlenül a kívánt 5,4-es, de ehhez mindenesetre közel van. Ha karbonátmentes lúggal dolgozunk és kezdő piros színig savanyítunk, oldatunk alig fog Na-acetátot és ecetsavat tartalmazni és azt is közel az 5,4-es p_H-nak megfelelő mennyiségben. A nikotin szintén sárgára állítja be a festékoldat színét, úgyhogy a karbonátos lúghoz hasonló hatása van, amennyiben nikotinacetát-ecetsavas puffer keletkezik az oldatban, ha pirosig savanyítunk, ha pedig csak sárgáig savanyítanánk, szabad nikotin volna az oldatban, amely a pufferoldat ecetsavát fogyasztaná.

Összefoglalás

A leírt módszer az ismert aluminium-eriochromcyanin-R színreakciót, amellyel 0—15 γ Al $\pm$ 0,25 γ Al pontossággal meghatározható, alkalmassá teszi Al meghatározására WO_3-ban. Felismertük, hogy a WO_3 eltávolítása (kicsapása) után az Al mellett oldatban maradó kismennyiségű metavolframsav és szilikovolframsav az Al-eriochromcyanin-R színreakciót erősen zavarja, sőt teljesen meggátolja. A leírt módszer e zavaró hatást azáltal küszöböli ki, hogy az összes polivolframátokat nikotinnal leválasztja az Al-tartalmú oldatból. Ilymódon 0—15 γ Al jól meghatározható 0,1 g WO_3-ban. 100—2000 γ szilikovolframsav, valamint egyéb volframsavak is meghatározhatók indirekt kolorimetrikus úton az Al-eriochromcyanin-R színreakciót gátló hatásuk alapján.

Colorimetric determination of small amouts of aluminum in the presence of tungsten. *T. Millner and J. Neugebauer*

The method makes adaptable the known colorreaction between aluminum and eriochromcyanine-R, by which 0—15 γ of Al can be determined with an accuracy of $\pm$ 0,25 γ of Al, to the determination of Al in WO_3 It was recognized by us, that the small quantities of metatungstic acid and silicotungstic acid remaninig in solution after the elimination (precipitation) of WO_3, has a pronounced interfering effect on the color reaction of aluminum — eriochromcyanine-R and may even prevent it. The above method eliminates the interfering effect by precipitating all the polytungstates with nicotine from the solution containing the aluminum. In this way 0—15 γ of Al can easily be determined in 0,1 g of WO_3.

100—2000 γ of silicotungstic acid and of other polytungstic acids can also be determined by indirect colorimetric method utilizing their inhibiting effect on the color reaction Al-eriochromcyanine-R.

2. Vas meghatározása

Nagyobb mennyiségű vas meghatározása W mellett ugyanúgy történhetik, mint nagyobb mennyiségű Al-é, a volframsavnak savval történő kicsapása után. Ammóniában oldható volframsavban a vasat jodometrikusan is meg lehet határozni savas kicsapás nélkül[1].

[1] *Agte, Becker-Rose és Heyne.*: Z. angew. Ch. *38*, 1925. 1121.

Vasnyomok meghatározására nagyon sok kolorimetrikus módszer ismeretes. Volfram mellett ezek közül a dimetilglioximos meghatározás[2], melyet ritkán használnak[3], nagyon megfelelőnek bizonyult, ha redukálószerül hidroxilamint használunk. Ez a meghatározás azon alapul, hogy a ferrovas dimetilglioximmal nikkelhez hasonlóan piros vegyületet alkot, amely azonban nem válik ki csapadék alakjában. A meghatározást az Al meghatározásához készített törzsoldatból végezhetjük.

Reagensek :

0,5 n HCl

Hidroxilamin hidroklorid, vasmentes, szilárd.

1%-os dimetilglioximoldat 70%-os alkoholban

2 n NH_4OH

A módszer leírása

Feltárás és a volframsav elválasztása, mint az Al-nál. A törzsoldatból 5 vagy 10 ml-t szárazra párolunk, 0,5 ml 0,5 n sósavval és kevés vízzel forrón felvesszük, üvegszűrőn megszűrjük, 5 ml-es rázóhengerbe töltjük. A térfogat kb. 2,5 ml legyen. 0,05 g szilárd hidroxilamin hidrokloridot oldunk fel benne és 5 percig állni hagyjuk. Ekkor 4 csepp dimetilglioxim-oldatot is adunk hozzá, és 2 n NH_4OH-val 5 ml-re töltjük fel az oldatot. 1 cm-es küvettában S 53 szűrővel mérjük Zeiss-Pulfrich-féle fotométerben. A szín hosszú ideig állandó.

Kalibrációs görbe felvétele :

Oldatok :

Alapoldat : 2,5 g Fe-mentes (Si meghatározása vakpróbájául is használt) volframtrioxidnak feltárásával, kilúgozásával és sósavas kicsapásával készül.

Fe-oldat : $FeCl_3$-oldat, mely ml-enként 10 γ Fe-t tartalmaz.

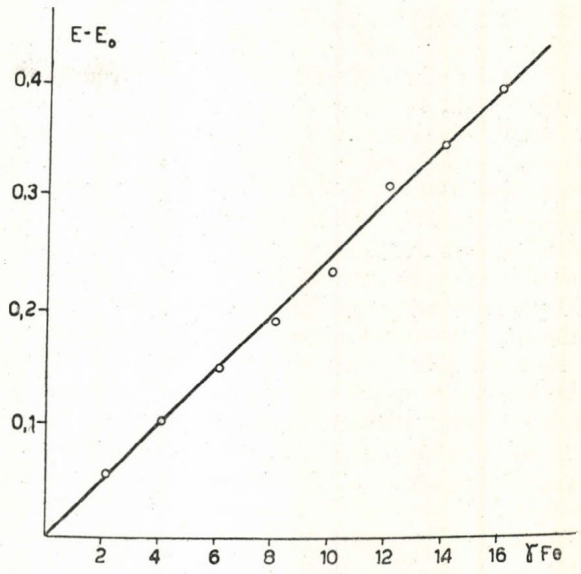
Az alapoldat 5—5 ml-éhez 0, 2, 4, . . .16 γ Fe-t tartalmazó oldatot adva szárazra pároltuk, és tovább a fenti leírás szerint jártunk el. Az eredményeket 7. táblázat és 4. ábra mutatják.

7. táblázat

Fe γ	E	E—E_0
0	0,070 (=E_0)	0,000
2	0,136	0,066
4	0,171	0,101
6	0,222	0,152
8	0,262	0,192
10	0,301	0,231
12	0,388	0,318
14	0,416	0,346
16	0,470	0,400

Diszkusszió

a) A $NaHCO_3$-os feltárási mód ellen felmerülhet az a kifogás, hogy azzal csak a WO_3-ot és Al-t, de nem a vasat tárjuk fel, mivel a ferrát alakban jelenlévő vas kilúgozásakor hidroxid formában kiválik. Ennek ellenére azt tapasztalhatjuk, hogy a módszer használható, amiről ismert vastartalmú volframsavak vizsgálatánál meggyőződtünk. A vas-hidroxid a sósavban tehát feloldódik. Más feltáróanyagok közül esetleg a $HF+HNO_3$ jöhetne számításba. $KHSO_4$ nem megfelelő, mivel a WO_3 nem kerül vízoldható formába.



4. ábra

Kalibrációs görbe 0—16 γ Fe meghatározására 10 ml oldatban; 1 cm-es küvetta ; S 53 színszűrő

b) Ha a vas redukálására hidroxilamin helyett más redukálószereket használunk (pl. SO_2, $SnCl_2$, stb.) akkor volfram jelenlétében két zavaró hatás jelentkezhetik: a kicsapás után kis mennyiségben mégis csak jelenlévő volframsav is kiredukálódhatik, és a redukálószert igénybevéve a vas redukálása elmaradhat. A vas redukálása elmaradhat olyan esetekben is, amikor a volframsav reakciója színváltozásban nem nyilvánul meg (pl. szulfitnál).

Összefoglalás

A leírt módszerrel 0—16 γ Fe meghatározható 0,1 g WO_3-ban ha a WO_3 eltávolítása (kicsapása) után hidroxilaminnal redukáljuk a Fe-tartalmú oldatot és a dimetilglioximmal ammóniás közegben keletkező piros színt kolorimetráljuk. Egy mérés időtartama kb. 20—30 perc.

Colorimetric determination of small amounts of iron in the presence of tungsten. *T. Millner and J. Neugebauer*

The described method serves to the determination of 0—16 γ of Fe in 0,1 g of WO_3. The solution containing the iron is after removing (precipitating) the WO_3 reduced with hydroxylamine and the red color formed with dimethylglyoxime in ammoniacal medium is measured by colorimetric method. One determination needs 20—30 minutes.

[2] *L. Tschugaeff* és *B. Orelkin :* Z. anorg allg. Ch. *89*, 1914. 401.

[3] *P. Lieffrig, X. Buron :* Chem. Anal. *30*, 1948. 36.

III. Kismennyiségű kálium meghatározása volfram mellett turbidimetriával

Az irodalomban található káliummeghatározó módszerek közül,[1, 2] legérzékenyebb az ezüsttel érzékenyített nátriumkobaltinitrites csapadékreakció, amely gravimetrikus ill. volumetrikus meghatározások alapjául szolgál.

Káliumnak volfram melletti meghatározására nem találtunk adatot az irodalomban. Nagyobb káliumtartalom esetén általános szokás, hogy a volframtrioxidot 700 C°-on sósavgázáramban elszublimálják, és a maradékban határozzák meg a káliumot. Ez azonban hosszadalmas eljárás és káliumveszteséggel is járhat. *Breh* és *Gaebler*[3] fehérjeleválasztás céljából adagolt volframát feleslegét ezüstnitráttal küszöbölik ki a káliumra vizsgálandó oldatból, és a szüredékben Ag—Na-kobaltinitrittel választják le a káliumot. Módszerük 150—400 γ K meghatározására alkalmas. Mi ezt az elválasztási módot kidolgoztuk úgy, hogy néhány γ K-ot kb. 40.000-szeres WO_3-mennyiség mellől veszteségmentesen el lehessen választani. Magát a kobaltinitrites káliummeghatározást tubidimetriás mérésre tettük alkalmassá, és így már 2,5 γ K-ot meg tudunk határozni 5 ml térfogatban (0,1 g WO_3 mellett).

Az eljárás leírása

Reagensek :

$NaHCO_3$ p. a.

n $AgNO_3$-oldat

Na-kobaltinitrit, szilárd, achátmozsárban megtörve.

0,5 g WO_3-dá alakított mintát Pt-tégelyben 0,38 g, lehetőség szerint K-mentes $NaHCO_3$-tal összekeverünk, és a keveréket megömlesztjük. Az ömledéket jó elkeverés és lehülés után kb. 20 ml vízzel feloldjuk, és 50 ml-es átlátszó kvarc vagy durán pohárba mossuk. Felforraljuk és aszerint, hogy a várható K mennyisége 0,015% K/WO_3 alatt, ill. felett van, 5,50 ill. 5,80 ml n $AgNO_3$-oldatot adunk hozzá. Lehülés után jénai 1G3-as üvegszűrőn leszűrjük, majd a szüredéket 25 ill. 50 ml-re töltjük. Ebből 10 ml-t rázóhengerbe pipettázunk és 0,04 g szilárd nátriumkobaltinitritet adunk hozzá. Az oldat 20—22 C°-nál ne legyen melegebb. Az oldatot a rázóhenger többszöri megforgatása által azonnal megkeverjük, és az oldás után keletkező zavarosságot Pulfrich fotométeren 1 cm-es küvettában S 61-es színszűrővel azonnal megmérjük tiszta vízzel szemben (E), Azután ugyanúgy elvégezünk egy meghatározást igen tiszta WO_3-dal. Ennek extinkciója (E_0) a vegyszerek K-szennyezésétől ered. A két extinkció különbsége megadja a vizsgálandó minta K-tartalmától származó extinkciót ($E - E_0 = E_{1\,cm}$). A vegyszerextinkció újabb megállapítása csak vegyszerváltozáskor válik szükségessé.

[1] *Fresenius—Jander :* Handbuch der Analytischen Chemie 3. Teil, Bd. I. a. 1940.

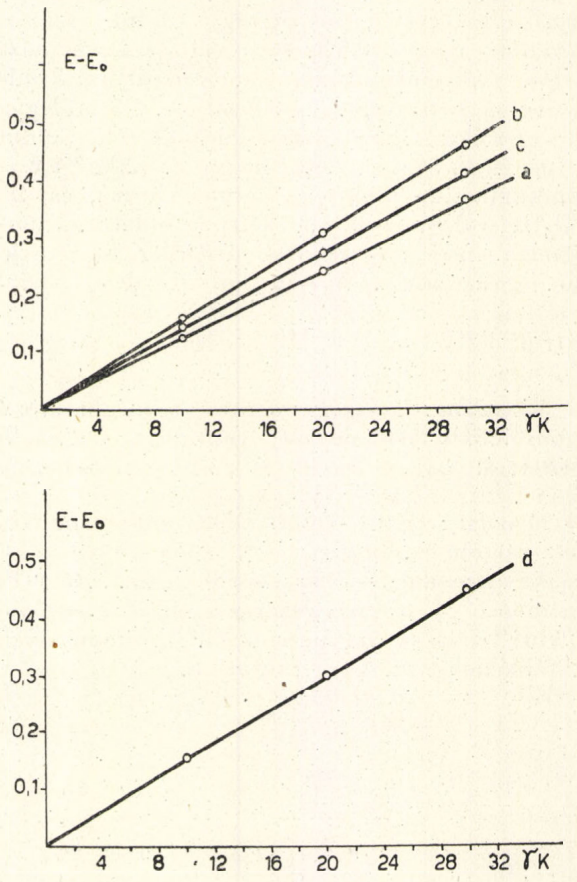
[2] *T. Dupuis :* Bull. Soc. Chim. France. 1949. 327.

[3] *F. Breh, O. H. Gaebler :* J. Biol. Chem. *87*, 1930. 81.

Kalibrációs görbe felvétele

Igen tiszta, a 251.115. sz. svájci szabadalom szerint tisztított WO_3-adagokhoz ismert K-mennyiségeket adtunk hozzá. Ezekben a fenti módszer szerint megállapítottuk a kálium-okozta extinkcióértékeket. Ezek az értékek megszabják a mérő (kalibrációs) görbét. Ez a mérőgörbe csak az esetben érvényes, ha a WO_3-elválasztást valóban végre hajtjuk (5. ábra, *b)* és *d)*).

Ha nem volfram mellett, hanem csak magában akarunk káliumot meghatározni, a kalibrációs görbét a következőképen vesszük fel : 0—30 γ K-ot tartalmazó oldatokhoz 2,4 ml 0,1 n ezüstnitrát oldatot és 1,6 ml 5%-os $NaNO_3$-oldatot adunk. Az elegyeket 10 ml-re feltöltjük és egyenként 0,04 g nátriumkobaltinitritet adva hozzájuk, mérjük a zavarosságot. Ez a mérőgörbe az előzőnél kevesebbé meredek. (5. ábra, *a)*).



5. ábra

Kalibrációs görbék 0—30 γ K meghatározására 10 ml oldatban ; 1 cm-es küvetta ; S 61 színszűrő

a) W nélkül
b) 0,1 g WO_3 mellett
c) 0,1 g WO_3 és Fe, Al, Si szennyezés mellett
d) 0,2 g WO_3 mellett

Megállapítottuk a mérőgörbét nem tiszta, hanem egyenként kb. 0,1% vasat, aluminiumot és kovasavat tartalmazó WO_3-ból kiindulva is, mivel célunk volt K-t meghatározni ilyen szennyezett rendszerekben is.

A három mérőgörbe többszörösen ellenőrzött alappontjait a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

	E W nélkül	E tiszta WO_3-dal 0,5 g $^1/_5$-évél	E 0,1% Fe, Al, Si tart. WO_3-dal 0,5 g $^1/_5$-évél	E tiszta WO_3-dal 0,5 g $^2/_5$-évél
0 γK	0,070 (=E_0)	0,075 (=E_0)	0,075 (=E_0)	0,130 (=E_0)
10 γK	0,200	0,230	0,220	0,280
20 γK	0,320	0,390	0,350	0,440
30 γK	0,450	0,550	0,500	0,580
	a	*b*	*c*	*d*

A meghatározás érzékenységét befolyásoló tényezők

Módszerünkben egy az oldat K-tartalmával arányos kálium-ezüstkobaltinitrit csapadék kerül mérésre. Úgy ez a csapadék, mint az egyszerű káliumkobaltinitrit is, de oldott állapotban maga a nátriumkobaltinitrit is többé-kevésbbé gyors átalakuláson esnek át, aminek következtében a már egyszer leválott csapadékok újra feloldódnak. Így érthető, hogy hígabb nátriumkobaltinitrit-oldatok idővel egyre kevésbbé alkalmasak káliumleválasztásra, és ezért az irodalomban található módszereknél általában nagy nátriumkobaltinitrit-koncentráció alkalmazása van előírva. Ezzel azonban együtt jár, hogy az ilyen tömény oldatokhoz érzékenyítés céljából csak kevés ezüstnitrátot szabad hozzáadni, mert különben ezüstkobaltinitrit-csapadék képződik, valamint együtt jár az is, hogy az ilyen tömény nátriumkobaltinitrites oldatok olyan sötétszínűek, hogy fotométeres mérésekre nem alkalmasak.

Mi az érzékenység fokozása és a fotométeres mérés érdekében nagyon kevés nátriumkobaltinitritet alkalmazunk, de azt a meghatározás utolsó lépéseként szilárd állapotban szórjuk az oldatba. Mivel az így keletkező csapadék sem állandó, hanem fokozatosan átalakul és feloldódik, módszerünkben a csapadék keletkezése után azonnal mérni kell. De mivel így a csapadék híg oldatban keletkezik, lehetővé válik nagyobb ezüstnitrátkoncentráció alkalmazása, ami a módszer érzékenységét az irodalomban leírtakéval szemben igen jelentősen megnöveli. *Feigl*[4] szerint pl. e reakció határhígítása 1 : 50.000 ; nálunk 1 : 2,000.000.

Az, hogy a mi eljárásunknál nagyobb ezüstkoncentráció engedhető meg, igen szerencsés körülmény azért is, mert a WO_3 leválasztásakor keletkező nátriumnitrát tömeghatás folytán lecsökkenti az ezüstnitrát érzékenyítő hatását, úgyhogy azt mennyiségének növelése által fokozni kell. Ez a körülmény szab határt egyébként a meghatározható K/WO_3 arányának is.

A meghatározás alapjául szolgáló reakció érzékenységét igen erősen befolyásolja a p_H. Egészen gyenge savasság is (pl. ecetsav) erősen lerontják az érzékenységet. Egyedül bórsav jelenléte nem zavarja a reakciót. Igen szerencsés körülmény, hogy karbonátos, lúgos közegből kiindulva az ezüstnitrát-oldat éppen alkalmas p_H-ra állítja be az oldatot indikátorral való ellenőrzés nélkül is. Leválasztja ugyanis a volframátionokon kívül a karbonátionokat is. Sőt leválasztja ezenfelül a kloridnyomokat is, amelyek az érzékenységet szintén igen nagy mértékben lerontanák. Csak arra kell ügyelnünk, hogy az oldatban a csapadék leválása után megmaradjon az előírásos ezüstnitrátkoncentráció.

A hőfok növekedése növeli a káliumos csapadék oldhatóságát és átalakulásának sebességét. Ezért célszerű kb. 20 C°-on végezni a meghatározást, ami télen-nyáron megvalósítható. Kívánatos volna ennél alacsonyabb hőfok, de ennek a követték bepárásodása határt szab. 1—2° eltérés 20° körül nem okoz észrevehető különbséget az extinkcióértékekben.

A zavarosságnak kolorimetráláshoz használt szokásos küvettákban történő mérését nagy mértékben elősegítette az a körülmény, hogy a káliumezüstkobaltinitrit rendkívül finom szemcsékkel válik ki és lassan ülepszik, úgyhogy jól mérhető lineáris összefüggés volt megállapítható 1—30 γ K mennyisége és extinkciója között. A fényszűrő kiválasztásánál arra ügyeltünk, hogy a folyadék színe mennél kevésbbé befolyásolja az extinkció értékét, a csapadék okozta extinkció értéke azonban lehetőleg nagy legyen.

Néhány kvalitatív megjegyzés

a) Láttuk, hogy a leírt módszer mintegy 25%-kal érzékenyebb, azaz a mérőgörbe meredekebb, ha nem csupán káliumot, hanem volframátot is tartalmazó oldatokra alkalmazzuk. Az érzékenységet valószínűleg az a körülmény fokozza, hogy az oldatok ezüstvolframát leválasztása után Ag_2WO_4-tal vannak telítve.

Ennek alapján ajánljuk, hogy a kvalitatív káliumkobaltinitrit reakció érzékenyítésére adjunk a káliumot tartalmazó oldathoz egészen kevés volframátot, és az ezüstnitráttal keletkező csapadékot lecentrifugálva kémleljünk nátriumkobaltinitrittel káliumra.

b) Ha kisebb érzékenységgel megelégszünk, és ezüstnitrátot nem alkalmazunk, akkor a volframát jelenléte a káliumkobaltinitrit reakciót nem befolyásolja.

c) Megfigyeltük, hogy a kobaltinitrites reakció érzékenysége $AgNO_3$ és $Ba(NO_3)_2$ együttes alkalmazásával még tovább fokozható. Ha 10 ml-es rázóhengerben 0—10 γ K-ot tartalmazó oldathoz pontosan 2 ml 0,1 n $Ba(NO_3)_2$-oldatot adunk, 9 ml-re feltöltjük, majd pontosan 0,03 g nátriumkobaltinitritet adunk hozzá, kétszer megforgatjuk, hogy egy része feloldódjék, és azonnal hozzácsurgatunk 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-oldatot, akkor olyan mértékű zavarosságot kapunk, amely tízszerese a csupán ezüstnitráttal előidézhetőnek. Erre a jelenségre azonban nagyobb szórása miatt mérőmódszert felépíteni nem sikerült.

Összefoglalás

A leírt módszer az ezüsttel érzékenyített nátriumkobaltinitrites kálium-reakciót alkalmassá teszi 2,5—30 γ K turbidimetriás meghatározására 0,1—0,2 g WO_3-ban, ha a WO_3-ot Ag_2WO_4 alakban

[4] *F. Feigl:* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. 1935. 267. old.

előbb leválasztjuk. E módszer új vonása, hogy tömény nátriumnitrit-oldat helyett kevés, de szilárd nátriumkobaltinitritet alkalmaz és így világosszínű és sok $AgNO_3$-ot tartalmazó reakciókeverékeket mérhet. Ezzel az alapreakció határkigítása 1 : 50.000-ről 1 : 2,000.000-ra növekszik. Egy mérés időtartama néhány perc.

Turbidimetric determination of small amounts of potassium in the presence of tungsten. *T. Millner and J. Neugebauer*

The above method makes the silver-sensitized test-reaction of potassium with sodiumcobaltinitrite applicable to the turbidimetric determination of 2,5—30 γ of K in 0,1—0,2 g of WO_3 when precipitating first the WO_3 in the form of Ag_2WO_4. The new feature of the method is, that it uses instead of a concentrated solution of sodium cobaltinitrite small amounts of solid sodium cobaltinitrite, thus resulting a bright colored solution, that can be measured in the presence of much more $AgNO_3$. With this, the limiting concentration of the test-reaction decreases from 1 : 50 000 to 1 : 2 000 000. One determination needs a few minutes.

Budapest, Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt., Távközlési Kutató Intézet.

Érkezett: 1951. V. 16.

Rozsdavédő adalékanyagok gőzturbinaolajokhoz

PALLAY ISTVÁN

A vas- és acéltárgyak rozsdásodása állandó óriási gazdasági veszteséget jelent az egész világon. Ezen veszteségek elkerülésére régóta használnak már állandó, illetve időleges rozsadavédő bevonatokat, melyeknek típusa természetszerűleg a felhasználás körülményeitől függ. Az állandó bevonatok céljára festék (mínium), lakkok, gumi- és műanyagborítások stb. szolgálnak. Ezek ma már külön tudományágat képeznek, melyet nem célunk itt ismertetni. Időleges védőbevonatul kezdetben zsír- vagy petrolátumrétegeket alkalmaztak. Az olajvédőbevonatokat csak akkor kezdték széles körben használni, amikor rájöttek arra, hogy az olajok rozsda elleni védőhatását több, mint tízszeresére lehet emelni bizonyos poláros szerves vegyületek kis mennyiségben való adagolásával. Ma már ezeket a szerves vegyületeket kiterjedten alkalmazzák rozsdavédő adalékanyagul nemcsak védőbevonatokhoz, hanem műszer-, turbina-, hidraulikus-, differenciál- stb. olajokhoz keverve.

A fejlődés a rozsdavédő olajoknak két teljesen különböző típusát hozta létre a felhasználás módjának megfelelően. Mégpedig *a)* kenőolaj-rendszerek számára (pl. gőzturbinák kenése) *b)* filmszerű védőbevonatokhoz (műszerek, vasalkatrészek stb. szállításánál és tárolásánál). Az első típusú olajok csak igen kis koncentrációban (0,001—1%) tartalmazzák azokat a poláros organikus vegyületeket, melyek rozsdavédő adalékként — inhibitorként — szerepelnek míg a védőbevonatul használt olajok adalékanyagtartalma jóval nagyobb (1—25%). Jelen tanulmány csupán az első típushoz tartozó olajoknak, nevezetesen a gőzturbinaolajoknak, illetve a vonatkozó rozsdavédő olaj-adalékanyagoknak a tárgyalására szorítkozik.

A tanulmány első része a rozsdavédelem általános problémájával foglalkozik, és összefoglalja a rozsdavédő rétegek kialakulására, szerkezetére és tulajdonságaira vonatkozó elméleti megállapításokat. A második rész pedig a rozsdavédő adalékanyagokkal kapcsolatos hazai és külföldi gyakorlati tapasztalatokat tartalmazza. Végül a harmadik rész saját kísérleteink eddigi eredményeit foglalja össze.

I.

Elméleti rész

A gőzturbinaolajok tulajdonságai

A modern gőzturbinák nagyfordulatszámú gépek, cirkulációs kenési rendszerrel. Tehát az olajat szivattyú nyomja állandóan nagy mennyiségben a gyüjtőtartányból a csapágyakhoz, ahonnan az olaj derítő-, hűtő- és vízelválasztó-rendszeren keresztül újból a gyüjtőtartányba kerül. A cirkulációs rendszerbe betöltött olajmennyiség igen nagy, általában több tonna. Ilyen rendszerekben az olaj számos olyan tényező behatása alatt áll, amely romlását elősegíti. Így az olaj meleg állapotban állandóan ki van téve levegő, víz és vízgőz behatásának, ezenkívül a körfolyamat közben állandóan fémmel érintkezik, amely az olaj romlását előidéző vegyfolyamatokat katalizálja. Mivel az olaj használhatóságával szemben támasztott követelmény 30.000—100.000 üzemórára terjed, azért az alábbi összes tényezőket tekintetbe kell venni az olaj helyes kiválasztásánál.

Az olajjal szemben támasztott követelmények a következők:

a) Az olaj viszkozitása olyan legyen, hogy használata mellett a legkisebb legyen a súrlódási veszteség (legjobb a kenőhatás), leggyorsabb a vízleválás és legjobb a hőátadás. A nagy fordulatszám, valamint az utóbbi két tényező biztosítására az olaj viszkozitásának aránylag alacsonynak kell lennie.

b) Az olajnak nagy oxidációs stabilitással kell rendelkeznie. Ez döntő mértékben függ az olaj finomítási módjától és fokától. Ma jórészt szolvens finomítással állítják elő a megfelelő oxidációs stabilitású olajokat.

c) Az olaj emulzióstabilitása, emulgeálóképessége lehetőleg minimális legyen. Minden esetben

V/O emulzió keletkezik. Bár tiszta olajemulzió egymaga nem sietteti jelentős mértékben az olaj romlását, a gyakorlatban az a helyzet, hogy az emulziók mégis károsak, mert rendkívül hajlamosak a bomlástermékek és tisztátalanságok összegyüjtésére. Ezáltal elősegítik az olajoxidációt, és gátolják a szennyezések kiülepedését, melyek így a csapágyakhoz kerülnek és a továbbiakban túlmelegedést és berágódást okozhatnak. Az emulzióképződést az olaj minőségén kívül a következő tényezők befolyásolják : a víz minősége, a kazán gőznyomása, a tengelyek fordulatszáma és hőfoka, valamint a cirkuláció sebessége.

d) Az olajnak meg kell védenie a vele érintkező fémfelületeket a rozsdásodástól.

Az *a)*, *b)* és *c)* pontban leírt követelményeket megfelelő finomítással biztosítani lehet, de a *d)* pontban foglalt feltételt nem. Különös súllyal esik latba ez a tényező a gőzturbinaolajoknál, mert a turbinák cirkulációs rendszerében a rozsdásodást előidéző tényezők : a víz és a levegő oxigénje állandóan és meglehetősen nagy mennyiségben jutnak érintkezésbe a kent vas- és acélfelületekkel.

A rozsdásodás meggátlására két út áll rendelkezésre : *a)* az összes olajjal érintkező fémalkatrészeket rozsdamentes anyagból készíteni, *b)* olyan kenőolaj használata, mely az alkatrészek rozsdásodását meggátolja. Ez utóbbi lehetőség célszerűbb és megoldható kismennyiségű, az olajban oldódó rozsdavédő adalékanyag alkalmazásával.

Fémek felületén létrejövő adszorpciós rétegek kialakulása és struktúrája

Ha egy poláros vegyület (pl. stearinsav) ásványolajoldata érintkezésbe kerül a vassal vagy acéllal, a fémfelületen azonnal megkezdődik a poláros vegyület molekuláinak felhalmozódása. Ez a felhalmozódás, ellentétben a közönséges adszorpcióval, nemcsak abból áll, hogy a zsírsav töménysége a fémfelület közelében megnövekszik az olajos fázis belsejéhez viszonyítva, hanem ú. n. *irányított adszorpcióval* állunk szemben. Jelen esetben a zsírsavmolekulák oly módon orientálódnak a szilárd-folyékony határfelületen, hogy a poláros COOH-gyök a fémfelülethez kötődik, az apoláros természetű, oleofil alkilláncok pedig az olajos fázis belseje felé irányulnak.

Azt az elgondolást, hogy pl. adalékolt kenőolajok esetében a határfelületen rendezett adszorpciós réteg alakul ki, alátámasztja pl. az ú. n. *látens periódus* fellépése. Tisztán apoláros vegyületekből álló kenőolajok (pl. tiszta parafinolajok) esetében az olaj bevitele után nyomban beáll a stacionárius kenőhatás. Adalékolt olajoknál viszont (pl. minimális zsírsavmennyiség hozzáadása esetében) a súrlódási ellenállás csak a kent felületeknek egy bizonyos ideig tartó járatása után éri el végleges értékét. Ez az időtartam az ú. n. *látens periódus* szükséges ahhoz, hogy a zsírsavmolekulák adszorpciós rétege kialakuljon a fém felületén.

Az adszorpciós rétegek szerkezetére nézve bővebb felvilágosítást nyujtanak azok a vizsgálatok, amelyeket a *röntgenspektrográfia* módszereivel végeztek zsírsavaknak a fémfelületeken történő adszorpciójára vonatkozólag. Ezek szerint a fémek felületén több, egymás felett fekvő molekularéteg helyezkedik el a következő módon : a zsírsavmolekulák elsődleges — már ismertetett szerkezetű — adszorpciós rétegét a második oly módon követi, hogy molekulái, az elsőkéhez viszonyítva fordított helyzetben vannak, Ezeknek tehát alkilgyöke kapcsolódik a primér rétegnek az olajos fázis felé irányuló szénláncaihoz. Poláros, karboxil-gyökeik viszont a harmadik molekularéteg karboxil-gyökeit vonják magukhoz stb. E rétegekben a zsírsavmolekulák egymással párhuzamosan, a fémfelülethez viszonyítva ferde szögben rendeződnek el. A határfelületen létesülő ilyen adszorpciós rétegek kialakítására a zsírsavakat aszimmetriás-poláros jellege és szénláncainak hosszú volta teszi alkalmassá. A legutóbbi években végzett *elektrondiffrakciós* vizsgálatok is amellett szólnak, hogy a poláros organikus adalékanyagokat tartalmazó olajokkal kent fémfelületeken rendezett adszorpciós rétegek képződnek.

A fémek felületén létrejövő adszorpciós rétegek szerkezetének és tulajdonságainak megismerésére nézve igen jelentősek azok a kísérletek, amelyeket zsírsavak *folyékony-légnemű határfelületen* való viselkedésére vonatkozólag végeztek. Az e határfelületen adszorbeálódó molekulák felületigényéből pl. messzemenő következtetés vonható le a határrétegben való elhelyezkedésük módjára nézve. Az olajsavnak a stearinsavhoz viszonyított kétszeres felületigénye arra enged következtetni, hogy hidrofil-természetű kettőskötésével is a vízfelülethez kapcsolódik. A telítetlen oxisavak tetemes felületigénye pedig a határfelületen való nagymérvű elterülésre mutat. Eme, a szilárd-folyékony határfázis számára modellként tekintendő kísérletek átértékelése és az adalékolt kenőolaj-fém rendszerekre való alkalmazása nem történt meg teljes mértékben. Hasonlóképpen — sajnálatos módon — hiányoznak azok a kísérletek is, amelyek az adalékanyag-keverékek adszorpciós viszonyait, illetve az ezekből felépült határrétegek struktúráját és sajátságait volnának hivatottak megvilágítani.

A fémfelületen kialakult adszorpciós réteg tulajdonságai

A rozsdavédelem céljából használt adalékanyagok mindegyike olyan felépítésű, hogy a zsírsavakkal analóg módon, rendezett adszorpciós réteget, illetve rétegeket képez a fém-olaj határfelületén. E rétegek külső apoláros hidrofob láncsora akadályt képez a fémfelület felé tartó vízmolekuláknak, maga a tömör molekula-asszociátum pedig mechanikusan is gátolja a vízcseppeket és a vízgőzt a fémfelület megközelítésében. *Kellő struktúrájú és megfelelő tömörségű adszorpciós réteg* tehát védelmet nyujt a rozsdásodás ellen.

A tapasztalat azt mutatja, hogy igen előnyös a védőhatásra nézve, ha az adalékanyagmolekulák bizonyos mértékig oleofobok is.

A rozsdavédelem mértéke a *védőhártya átlagos élettartamának* is függvénye. Az adalékanyaggal ellátott olaj ugyanis különböző tényezők hatására fokozatosan elvesztheti rozsdavédő hatását, így pl.

a víz fokozatos oldó-, illetve kilúgozó hatása miatt. Rozsdavédő adalékként használt vegyületek vízoldhatósága általában minimális, mégis, az egyébként legjobb védőréteg is károsodhat bizonyos körülmények között, ha állandóan nagymennyiségű gyorsan mozgó friss vízzel érintkezik magas hőmérsékleten. Gyakorlatilag a víz rendszerint igen gyorsan telítődik az adalékanyaggal, így, ha történik is helyi károsodás, a védőréteg nagyon gyorsan helyreáll az érintkező olajoldatból pótlódó molekulák által. A helyesen kiválasztott és alkalmazott adalékanyag-koncentráció rendszerint elég magas arra, hogy a víz kilúgozó hatása minimális legyen.

Az olyan fémfelület, melyet poláros típusú rozsdagátló anyag adszorpciós hártyája takar, nincs védve feltétlenül meghatározatlan ideig. Az adszorbeált film gyakorlatilag el is tűnik, ha a *hőmérsékletet* pl. 40 C°-ról 90 C°-ra emeljük, mert a megnövekedett hőmozgás folytán a molekulák deszorbeálódnak. A hőokozta deszorpciót is meg lehet akadályozni az adalék-koncentráció növelésével — egy bizonyos mértékig.

Az adszorbeált védőréteg könnyen károsodhat *ledörzsölés*, vagy *helyi elhasználódás* által. A ledörzsölt felület azonban, az olajjal érintkezve, újból bevonódik a védő adszorpciós réteggel. Éppen ez az előnye az adalékolt olajoknak a szilárd vagy zsírszerű bevonatokkal szemben, hogy az újraképződő bevonat megakadályozza az esetleges karcolások rozsdásodását. Nyilvánvaló, hogy adott adalékanyag esetében a védőhártya helyreállásának sebessége annál nagyobb lesz, minél töményebb az olajoldat az illető anyagra nézve és minél alacsonyabb az olaj viszkozitása.

A poláros adalékokat tartalmazó olajok rozsdagátló hatásának mechanizmusára nézve jelentősek azok a megállapítások, melyek a *víz preferenciális nedvesítő képességére* vonatkoznak.

Ha egy magas forrpontú, előzőleg poláros szennyeződésektől teljesen megtisztított, szénhidrogénfolyadékkal bevont, fényesre csiszolt, horizontális acélfelületre egy csepp desztillált vizet juttatunk, akkor a vízcsepp az olajon keresztül lesüllyed, azt eltávolítja a fémfelületről, és odatapad. A víz preferenciális benedvesítésének felülete pár óra mulva rozsdafolt formájában lesz észlelhető. Ha tiszta vízben tartunk egy csiszolt fémlemezt, és utána tiszta szénhidrogéncseppet juttatunk alulról, egy horogalakú vékony pipettával a fémlap alsó felületére, nem tapasztalható preferenciális benedvesítés, és a szénhidrogéncseppet maradéktalanul visszaszívhatjuk a pipettába. Ha viszont a szénhidrogénhez a legcsekélyebb mennyiségben poláros adalékanyagot adunk, és a második próbát megismételjük, az adalékos olajcsepp erősen szétterül a fém alsó felületén, preferenciálisan benedvesíti a fémlemezt, és nem szívható teljesen vissza a pipettába. Ez esetben ugyanis az adalékanyag közvetítésével megnövekszik az olaj tapadása a fémfelülethez.

A víznek az a képessége, hogy az apoláros folyadékokat eltaszítsa a fémfelületekről, okozza tehát azt a megfigyelt rozsdásodást, melyet jól raffinált, nemadalékolt ásványolajok esetében turbináknál tapasztalunk. Viszont adalékolt olaj esetében a poláros vegyületek adszorpciója teszi lehetővé az esetleg helyileg vízzel érintkező felületek *öngyógyulását* azáltal, hogy a vizet a felületről eltávolítja.

Igen előnyös lenne, ha az inhibitor koncentrációjából és a rendszerben levő olaj térfogatából ki lehetne számítani a megóvható fém felületét. Pontos számításhoz azonban ismernünk kellene többek között az inhibitor-molekulák ez idő szerint nem ismert adszorpciós izotermáit is. A szükséges felső határértékeket megbecsülhetjük, ha a legtömörebb illeszkedésnek megfelelő maximális felületi koncentrációt vesszük tekintetbe. Ehhez azonban hozzá kell számítani azt a tényt, hogy gőzturbinák kenési rendszerében levő olaj-víz érintkezési felületeken éppúgy, mint az olaj-levegő határfelületeken is kialakulnak adszorpciós hártyák, melyek meglehetősen nagy felületet képezhetnek. E felületek poláros molekula-lekötése szélső esetben oly nagy lehet, hogy pl. sok víz jelenlétében, tehát *stabil emulziók* esetében nem is tud teljesértékű védőréteg kialakulni a fém felületén. Ezért is kerülendő azoknak az egyébként kitűnő rozsdavédő adalékanyagoknak a használata, melyek az olaj emulziostabilitását erősen megnövelik.

Fentieket összefoglalva, tehát a rozsdavédő adalékanyagokkal szemben támasztott követelmények a következők : 1. Olajban oldható, vagy diszpergálható legyen. 2. Tömörszerkezetű réteget adjon. 3. Nagy átlagos élettartamú adszorpciós réteget képezzen, melynél deszorpció nem áll be, lehetőleg magas hőmérsékleten sem, és amely a víz kilúgozó, illetve oldó hatásának minél jobban ellenáll. 4. Adszorpciós rétege feltétlenül hidrofob- és lehetőleg oleofob-természetű legyen. 5. A fémfelületet vízzel szemben preferenciálisan nedvesítse. 6. Lehetőleg ne növelje az olaj emulgeálhatóságát.

Meg kell jegyezni, hogy a rozsdavédő adalékanyagok adszorpciós rétege igen előnyös a *kenőhatás* szempontjából is. Jelentősen megnövelik ugyanis a kenőolaj affinitását a tisztán, kifejezetten oleofob fémfelülethez. Ugyancsak bevonóhatásuk révén lerontják a fémek katalizáló hatását is a kenőolaj romlását előidéző reakciókkal szemben.

Másrészt viszont hátrányos az adalékanyagok jelenléte az olajos fázisban, mert növeli az emulziostabilitást, ami azonban az alkalmazott kis töménységekre tekintettel, általában nem jelentős. Nem elhanyagolható tényező az sem, hogy bizonyos rozsdavédő adalékt'pusok — különösen a savak — túladagolása esetén a fémfelületeket korrodeálhatják. Az olaj oxidációs stabilitására vonatkozó hatásuk kiértékeléséhez évekig tartó további kísérletekre van szükség.

II.

Eddigi gyakorlati tapasztalatok a rozsdavédő adalékanyagokkal

Az adalékanyagok struktúrájának hatása a rozsdavédelemre

A rozsdavédelem szempontjából vizsgálati adatok állnak rendelkezésre a következő vegyülettípusokra vonatkozóan : alkoholok, savak, észterek, aminok, szappanok és egyéb szerves vegyületek.

Ezekre a vegyületekre az alábbi általános megállapítások érvényesek :

1. Valamennyi fenti vegyülettípushoz tartozó organikus anyag képes rozsdavédelemre — bizonyos mértékig.

2. Az olajban alacsony hőmérsékleten való oldhatóság csökken, ahogy az adalék molekulasúlya növekszik.

3. A molekulasúly emelkedésével adott homologsor esetén csökken a rozsdavédelemhez szükséges minimális adalékanyag-koncentráció.

4. A hőmérséklet emelésével növekszik a megfelelő rozsdavédelemhez szükséges adalékanyagkoncentráció.

5. Valamennyi adalék rozsdavédelemhez szükséges mennyisége egy bizonyos olajban annál nagyobb, minél oldhatóbb az inhibitor az illető olajban.

Egyes vegyületek használhatóságára vonatkozóan a következő tapasztalatok állnak rendelkezésre:

Alkoholok : Az alkoholok rozsdagátló képessége sokkal alacsonyabb, mint az analóg savak és aminok ilyen tulajdonsága. Ez nem a nagy oldhatóságnak, hanem az olaj-fém határfelületen mutatkozó rövid átlagos adszorpciós élettartamnak tulajdonítható. Az emulzióstabilitást az alkoholok nem növelik.

Organikus savak : A hosszúláncú organikus savak alacsony hőfokon 30 C°-nál már egészen minimális koncentrációban (0,001%) is megfelelő rozsdavédelmet tesznek lehetővé. Ez a koncentráció alig valamivel több, mint az olajjal érintkező fémfelület bevonásához szükséges monomolekuláris réteg tömör illeszkedés mellett. A savak nem növelik jelentékenyen az olaj emulzióstabilitását.

Észterek : Az alkoholokhoz hasonlóan az észtereknél is rövid az olaj-fém határfelületen mutatkozó átlagos adszorpciós élettartam. Nem képeznek tömör illeszkedésű adszorpciós réteget, hacsak nem használjuk őket magas koncentrációban (0,5% felett). Savszennyezéseik sok vizsgálót félrevezettek rozsdavédő hatásuk kiértékelésénél. Olajban jól oldódnak, még jobban mint a savak. Sok közülük értékes, mert a hidrolíziskor keletkező sav jó rozsdagátló hatású.

Aminok : Mindig gyengébb rozsdavédő hatásúak, mint az analóg savak. Egyenlő hatás elérésére kb. tízszeres mennyiség szükséges az aminból, mint az analóg savból. Ez magas hőfokra (70—90 C°) vonatkozik, 30 C°-nál még ilyen koncentrációk sem biztosítják a rozsdavédelmet. Az emulzióstabilitást nem növelik.

Szappanok : A magnézium- és ólomszappanok általában jobb inhibitorok, mint az analóg savak. Az alumínium- és cinkszappanok magas hőfokon általában hatékonyabbak, mint az analóg savak. Alacsony hőfokon fordított a helyzet. Az ipari szappanok általában szabad savtartalmúak, ami a tudományos vizsgálat kiértékelésére zavarólag hat. Ezért savmentesíteni kell a kísérlet előtt a szappanokat.

Az adszorpciós élettartam a szappaninhibitorok esetében hasonló nagyságú a savaknál talált értékekhez ; az előálló védőhatáskülönbségek a különböző oldhatóságokon alapulnak. Minden szappanfajtánál a hatásosság annál nagyobb, minél magasabb molekulasúlyú a kötött sav. Általában alacsony hőfokon néhány tized, sőt század százaléknál magasabb koncentrációban lehetetlen a szappanokat olajoldatban tartani. A fémionok általában elősegítik az olajoxidációt, ami egyes típusok használatának erősen korlátot szab (ólomszappanok). Legkevésbbé vonatkozik ez az alumínium-, cink- és magnéziumszappanokra. A karboxilátok kevésbbé, a szufonátok könnyen hidrolizálnak, tehát víz hatására az olajból való kiválásuk következhetik be. Jelentékenyen megnövelik az emulzióstabilitást, főleg a naftenátok és szulfonátok, legkevésbbé a stearátok és oleátok.

Egyéb szerves vegyületek : Ammóniumvegyületek : sok közülük igen hatékony inhibitor. Savanyú ortofoszfátok (dialkil szubsztituáltak) : sok közülük jó rozsdavédő adalékanyag, de erős savjellegük miatt korróziót okoznak.

Oldhatóság és oldatstabilitás

Igen fontos követelmény, hogy a kenőolaj-adalékanyagnak nem szabad kiválnia az oldatból közönséges hőmérsékleten való hosszú tárolás, vagy olyan alacsony hőmérsékleten való állás alkalmával, mely hőmérséklet a gyakorlatban előfordulhat. Az első követelmény igen könnyen teljesíthető, míg a második sokszor nehezen vihető keresztül, főleg hidraulikus folyadékok esetében, melyek használatánál —50 C°, vagy még mélyebb üzemi hőmérsékletek is előfordulhatnak. A legtöbb adalékanyag ilyen alacsony hőfokon kicsapódik és kolloid diszperziót képez. Mivel a rozsdavédelem mértéke az oldhatósággal fordított arányban van, ilyen esetekben kompromisszumos megoldást kell keresni. Előfordult, hogy adalékolt olajokon, melyek nem mutattak erősebb Tyndall-tüneményt, mint az adalék nélküli olaj, egy évi tárolás után enyhe felhősödést és erős Tyndall-tüneményt lehetett észlelni.

A tárolásnál mutatkozó instabilitás és az ezzel kapcsolatos jelenségek alapvetőek a poláros típusú adalékanyagok alkalmazásánál és továbbfejlesztésénél, és további rendszeres kutatást kívánnak.

Az oldószer megváltoztatásának hatása a rozsdavédelemre

Az ismertetett rozsdavédő-vegyületek hatékonyak nemcsak ásványolajokban, hanem más, apoláros folyadékokban is. Még poláros oldatban is kifejthetik hatásukat, ha az oldószer molekulái nem adszorbálódnak olyan könnyen a vasfelületen, mint az adalék molekulái. Az ismertetett adalékanyagokat pl. a következő oldószerekben találták hatékonynak : bizonyos szintetikus hidraulikus folyadékok, tiszta alifás diészterek, poliglikol-észterek (»Ucon«-olajok), poliorganosziloxánok, szilikonolajok, klórozott difenilek, hexaklórbutadién.

A rozsdagátláshoz szükséges adalékkoncentráció a legnagyobb volt azokban az oldatokban, amelyek a legjobb oldószerként viselkedtek. Legnehezebb volt az adalékok oldatban tartása szilikonolajokban.

III.

Kísérleti rész

A rozsdavédelem kérdésével való foglalkozást nagyüzemekben előállott problémák tették szükségessé.

A kérdéssel kapcsolatban elsősorban megvizsgáltunk rozsdavédelem szempontjából néhány hazai és külföldi gyártású gőzturbinaolajat, az alább részletesen ismertetett módszerrel. Az erre vonatkozó megállapításokat az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Különféle olajok viselkedése rozsdavédelem szempontjából

Olaj megjelölése	Fajsúly 15 C°	Emulzió-stabilitás	Rozsdásodási fok
1. Friss turbinaolaj I.	0,900	30″	6
2. Régebbi gyártm. friss II.....	0,903	40	4
3. Az 1. sz. alatti olaj 30.000 ü. ó. használat után	0,905	340″	1,6
4. Friss turbinaolaj III.	0,890	36″	4
5. Friss turbinaolaj IV.	0,905	120″	0
6. Friss turbinaolaj V.	0,878	55″	4
7. Friss turbinaolaj VI.	0,876	130″	0

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy a megvizsgált minták közül csak kettő (5. sz. és 7. sz.) rendelkezett rozsdavédő hatással. A többi olajnál, noha ezek jórészt csaknem teljesen színtelenre raffinált olajok, rozsdásodás tapasztalható. Az 5. és 7. sz. olajok esetében rozsdavédő adalékanyag jelenlétére utal az aránylag magas emulgeálóképesség is.

Kísérleteink célja a különféle adalékanyagok rozsdavédő hatásainak megállapítása, valamint ezen tulajdonság koncentráció és hőmérséklet szerinti változásának vizsgálata volt.

A rozsdásodás fokának meghatározására az »A. S. T. M. D665—42T« vizsgálatot használtuk fel, melyet a jobb reprodukálhatóság, a könnyebb kiértékelhetőség a gyakorlattal való jobb összehasonlíthatóság kedvéért módosítottunk.

Az A. S. T. M. turbinaolaj rozsdapróba-vizsgálat menete a következő: 300 ml vizsgálandó olajhoz 30 ml desztillált vizet adunk. E rendszert állandóan 70 C°-on tartva, egy előírásos rozsdamentes acél- vagy üvegkeverővel 48 órán át percenkénti 1000 fordulatszámmal keverjük. Az ily módon levegővel állandóan telített olaj-víz keverékbe merül bele egy előírt méretű, tükörfényesre polírozott és poláros szennyezésektől speciálisan megtisztított acél próbatest 48 órán kersztül. 48 óra után a fémtestet kivéve, észleljük a rozsdásodás mértékét.

A vizsgálati módszer módosítása: az üzemi körülmények kívánalmainak megfelelően a kísérleteket nemcsak a szabványvizsgálat által előírt 60 C°-on, hanem 30, 50, 80 és 90 C°-on is elvégeztük. A teljesen minőségi jellegű vizsgálat helyett pedig azt a félig-kvantitatív kiértékelést használtuk, mely számadattal jelöli a rozsdásodás mértékét. A továbbiakban a következő kiértékelési számok szerepelnek:

Teljesen rozsdás felület	10
50%-ban rozsdás felület	5
10%-ban rozsdás felület	1
1 lokális rozsdafolt	1/32
4 lokális rozsdafolt	1/8
16 lokális rozsdafolt	1/2

Egyes döntő vizsgálatoknál 48 óránál hosszabb ideig is folytattuk a megfigyelést, ez a hosszabb vizsgálati időtartam azonban a 48 óránál tapasztalt eredményen nem változtatott.

Minden esetben a lehető legpontosabban állítottuk be az adalékanyag-koncentrációt. Vizsgálat előtt, az adalékanyag bekeverése után ellenőriztük az olaj savszámát és emulgeálóképességét (ASTM). Vizsgálat után megmértük az olaj-víz keverék szétválási idejét és a szétválás után a víz p_H-ját. Minden esetben megvizsgáltuk továbbá az adalékanyagnak az olaj lehűtésénél észlelhető esetleges kiválását (üledék vagy felhősödés).

Kísérleti alapanyagul egy kénsavas finomítással előállított, az 1. táblázatban 1. sz.-al jelölt gőzturbinaolajat (a továbbiakban: »alapolaj«) használtunk valamennyi adalékanyag esetében.

Az alapolaj analízise:

Fajsúly/15 C°	0,900
Dermedéspont	+8 C°
Viszk./50 C°	4,35 C°
Viszk./100 C°	1,57 C°
Viszk. index	91
Savszám	0,04
Lobbanáspont	215 C°
Elszappanosítási szám	0,13
Conradson szám	0,07
Hamutartalom.....	0
Emulzióstabilitás	30″
Rozsdásodási fok	6

Az alapul választott olaj megfelelően finomított, kenésre évtizedek óta bevált turbinaolaj volt, mely azonban nem mutatott rozsdavédő hatást.

Az I. és II. részben összefoglalt tapasztalatok és elméleti megállapítások alapján *rozsdavédő adalékanyagul* az alábbi vegyületeket állítottuk elő és próbáltuk ki: stearinsav, ricinolsav, magnéziumstearát és magnéziumricinoleát. Az előállítás, illetve tisztítás a következőképpen történt:

1. A stearinsavat az ipari stearinból tisztítás útján nyertük ki.

2. A ricinolsavat a ricinusolajból alkáliszappanon keresztül nyertük, melyet további tisztítás után használtunk fel.

3. A magnéziumstearát és magnéziumricinoleát előállítása alkáliszappanon keresztül történt magnéziumszulfát felhasználásával. A szappanokat a továbbiakban etilalkohollal megtisztítottuk a szabad sav szennyezéstől.

Kísérleteink a következő főcsoportokba sorolhatók:

a) Savtermészetű adalékanyagok rozsdavédő hatására vonatkozó vizsgálatok.

b) Szappanok rozsdavédő hatására vonatkozó vizsgálatok.

c) Adalékkeverékek rozsdavédő hatására vonatkozó vizsgálatok.

A kísérletsorozatokat minden kísérletcsoportnál úgy végeztük, hogy a vizsgálatokat a legenyhébb körülményeknél, vagyis alacsony hőfokon és kis adalékkoncentrációnál kezdtük el, szükség szerint

növelve a vizsgálati hőmérsékletet és az adalékanyagmennyiségeket. Mivel ugyanazon adalékanyagféleségből, vagy adalékanyagkeverékből alacsonyabb hőfokon mindig kevesebb szükséges, mint magasabb hőfokon, azért, bár eleinte kísérleteket végeztünk alacsonyabb (+30, +50 C°) hőfokon is, a későbbiekben ezeket már elhagytuk. Amely adalékanyagmennyiség ugyanis elegendő volt magas hőfokoknál, minden esetben tökéletes rozsdavédelmet nyujtott alacsony hőfokoknál is. A 90 C°-os hőmérsékletet azért vettük vizsgálati felső határnak, mert általában ez az üzemi hőmérséklet maximuma a turbinaolajok cirkulációs rendszerében.

A kísérletek eredményeit a 2., 3. és a 4. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázattal kapcsolatban, tehát ricinolsavra és stearinsavra vonatkozólag meg kell jegyezni, hogy mindkettőből 0,4% mennyiség 90 C°-ig tökéletes rozsdavédelmet nyujt (7. és 13. sz. vizsgálat), olajban alacsony hőfokon oldódik, hidegen nem

2. táblázat

A rozsdavédő hatás vizsgálata savtípusú adalékanyagokkal

Vizsgálat száma	Adalékanyag	Adalék %	Oldódási hőfok	Savszám	Emulziós próba	Vizsgálat időtart.	Vizsgálati hőfok	Rozsdásodási fok	Szétválási idő perc	Víz p_H
1	Ricinolsav	0,01	25 C°	0,05	32″	48h	70 C°	5	< 10	3,7
2	Ricinolsav	0,05	25 C°	0,12	36″	48h	70 C°	0	< 10	3,9
3	Ricinolsav	0,05	25 C°	0,12	36″	48h	80 C°	1	< 10	3,4
4	Ricinolsav	0,10	25 C°	0,23	44″	48h	80 C°	0	< 10	3,5
5	Ricinolsav	0,08	25 C°	0,17	40″	48h	80 C°	0	< 10	3,4
6	Ricinolsav	0,20	25 C°	0,42	52″	48h	90 C°	2	< 10	3,0
7	Ricinolsav.....	0,40	25 C°	0,79	60″	96h	90 C°	0	< 10	2,9
8	Stearinsav.....	0,01	60 C°	0,06	33″	48h	70 C°	3	< 10	3,8
9	Stearinsav.....	0,05	60 C°	0,13	36″	48h	70 C°	0	< 10	3,9
10	Stearinsav.....	0,05	60 C°	0,13	36″	48h	80 C°	1½	< 10	3,4
11	Stearinsav.....	0,10	60 C°	0,25	48″	48h	80 C°	0	< 10	3,4
12	Stearinsav.....	0,20	60 C°	0,45	55″	48h	90 C°	1½	< 10	2,9
13	Stearinsav.....	0,40	60 C°	0,85	66″	96h	90 C°	0	< 10	2,7

válik ki, az emulzióstabilitást nem rontja lényegesen, szétválási ideje pedig gyors. Ezen adalékok használatától mindazonáltal el kellett tekinteni, mert ilyen bekeverési százaléknál már túladagolás áll fenn, amely rozsdavédelmet biztosít ugyan, de egyben korróziót is idéz elő.

A 3. táblázatból láthatjuk, hogy előnyös megoldás lenne magnéziumstearát alkalmazása, mert a savszámot nem rontja, és 0,1%-ban adagolva már tökéletes rozsdavédelmet nyujt (19. sz. vizsgálat). Itt viszont az a nehézség áll fenn, hogy az olaj már viszonylag magas hőfokon (+25 C°) megfelhősödik a magnéziumstearát kiválástól. Még jobb volna a magnéziumricinoleát használata, hiszen ebből már 0,025% tökéletes rozsdavédelmet nyujt (25. sz. vizsgálat), de az olajból való kiválás ennél az anyagnál, ugyancsak 25 C°-on, már 0,01%-os koncentrációnál megkezdődik.

3. táblázat

A rozsdavédő hatás vizsgálata szappantípusú adalékanyagokkal

Vizsgálat száma	Adalékanyag	Adalék %	Oldódási hőfok	Savszám	Emulziós próba	Vizsgálat időtart.	Vizsgálati hőfok	Rozsdásodási fok	Szétválási idő	Víz p_H
14	Mg-stearát	0,001	110 C°	0,04	45″	48h	70 C°	0	< 1h	7,7
15	Mg-stearát	0,001	110 C°	0,04	45″	48h	80 C°	2	< 1h	7,7
16	Mg-stearát	0,1	110 C°	0,05	62″	48h	80 C°	0	< 1h	7,7
17	Mg-stearát	0,1	110 C°	0,05	62″	48h	90 C°	1	< 1h	7,7
18	Mg-stearát* ...	0,05	110 C°	0,06	140″	48h	90 C°	1/16	< 1h	7,7
19	Mg-stearát* ...	0,10	110 C°	0,07	220″	96h	90 C°	0	< 1h	7,7
20	Mg-ricinoleát ..	0,001	120 C°	0,04	48″	48h	70 C°	0	< 1h	7,7
21	Mg-ricinoleát ..	0,001	120 C°	0,04	48″	48h	80 C°	1	< 1h	7,7
22	Mg-ricinoleát ..	0,01	120 C°	0,06	80″	48h	80 C°	0	< 1h	7,7
23	Mg-ricinoleát* .	0,01	120 C°	0,06	80″	48h	90 C°	1/8	< 1h	7,7
24	Mg-ricinoleát* .	0,02	120 C°	0,06	120″	48h	90 C°	1/32	< 1h	7,7
25	Mg-ricinoleát* .	0,025	120 C°	0,06	154″	96h	90 C°	0	< 1h	7,7

* +15 C°-nál már felhősödés, ill. kiválás tapasztalható.

A 4. táblázatban összefoglalt vizsgálati eredmények értelmében a probléma megoldásához adalékanyagkeverékek használata vezet. Savkeverékek használata semmi újat nem hoz a homogén savadalékokhoz képest. Szappankeverékek használatától a fentebb már vázolt kiválási okok miatt kellett eltekinteni. Magnéziumricinoleát és ricinolsav keverékének megfelelő mennyiségénél (32. sz. kísérlet) még szintén tapasztalható csekély kiválás. Ezzel szemben magnéziumstearát és ricinolsav bizonyos arányú keverékei (pl. 0,03% ricinolsav és 0,02% magnéziumstearát) tökéletes rozsdavédelmet nyujtanak (30. sz. vizsgálat). Ilyen keverékek alkalmazása esetén a savszám és az emulzióstabilitás csak kissé nő meg, és alacsony hőfokon sem tapasztalható kiválás, még az olaj gyenge homályosodása sem.

4. táblázat

A rozsdavédő hatás vizsgálata adalékanyagkeverékkel

Vizsgálat száma	Adalékanyag	Adalék %	Oldódási hőfok	Savszám	Emulziós próba	Vizsgálat időtart.	Vizsgálati hőfok	Rozsdásodási fok	Szétválási idő	Víz p_H
26	Ricinolsav ... / Mg-stearát ...	0,01 / 0,01	110 C°	0,05	55″	48h	80 C°	0	< 1h	3,6
27	Ricinolsav ... / Mg-stearát ...	0,01 / 0,01	110 C°	0,05	55″	48h	90 C°	1½	< 1h	3,5
28	Ricinolsav ... / Mg-stearát ...	0,02 / 0,02	110 C°	0,08	86″	48h	90 C°	1/32	< 1h	3,5
29	Ricinolsav* .. / Mg-stearát ..	0,02 / 0,03	110 C°	0,08	107″	96″	90 C°	0	< 1h	3,6
30	Ricinolsav ... / Mg-stearát ...	0,03 / 0,02	110 C°	0,10	85″	96″	90 C°	0	< 1h	3,5
31	Ricinolsav ... / Mg-ricinoleát .	0,03 / 0,01	120 C°	0,10	60″	48″	90 C°	1/16	< 1h	3,0
32	Ricinolsav* .. / Mg-ricinoleát .	0,03 / 0,02	120 C°	0,10	85″	96″	90 C°	0	< 1h	3,2
33	Mg-stearát* .. / Mg-ricinoleát .	0,03 / 0,01	120 C°	0,05	110″	48″	90 C°	0	< 1h	7,7

* +15 C°-nál már felhősödés, ill. kiválás tapasztalható.

A nagyüzemi kipróbálás teljesen igazolta a laboratóriumi eredményeket. A fentiek szerint készült kísérleti olaj betöltése után a turbina gépalkatrészeinél mindazon helyeken, ahol az adalékot nem tartalmazó olajat használva pár nap után nagymértékű rozsdásodást tapasztaltak, kb. 3000 üzemóra elteltével semmiféle rozsdásodás nem volt észlelhető. Az olajból közben több mintavételt végeztünk, hogy a fáradási folyamatot figyelemmel kísérjük. A használat közben kivett minták vizsgálati eredményei az 5. táblázatban láthatók.

5. táblázat

	Friss turbinaolaj	600 ü. o. után	2500 ü. o. után
Fajsúly	0,900	0,901	0,901
Viszk. 50 C°	4,35 C°	4,53 C°	4,58 C°
Savszám	0,10	0,10	0,12
Elszapp. szám ..	0,17	0,47	0,63
Emulzióstabilitás	85″	285″	338″

Az 5. táblázatból kitűnik, hogy az olaj az analitikai adatok alapján sem mutat rendellenességet. A gőzturbinák rozsdásodási problémájának ilyen megoldása tehát teljes mértékben biztatónak mondható, de további alapos kísérleti munka és évekig tartó üzemi megfigyelés tehet csak pontot a tökéletes megoldás végére.

Ezúton is köszönetet mondok *Freund Mihály* műszaki egyetemi tanárnak, az Intézet igazgatójának, aki értékes útmutatásaival támogatott és munkám közzétételét lehetővé tette, valamint mindazon munkatársaimnak, akik jelen kutatásaimat együttműködésükkel elősegítették.

Korrosionsschutz durch Zusatzstoffe für Dampfturbinenöle. *I. Pallay*

Bei dem Schmieren der Dampfturbinen werden die Metallbestandteile von dem zu dem Öl gelangenden Wasser und Dampf korrodiert. Um diese Korrosion zu verhindern, muss ein Adsorptionsfilm auf der Metalloberfläche hergestellt werden. Zur Herstellung desselben gebraucht man kleine Mengen von in Öl gelöstem Zusatzstoff polarer Natur. Dieser Adsorptionsfilm muss unbedingt hydrophob, aber möglichst oleophob, von kompakter Struktur sein. Ausserdem soll er eine grosse durchschnittliche Lebensdauer schon bei verhältnismässig hoher Temperatur haben und die Metalloberfläche Wasser gegenüber preferenzial benetzen. Dabei darfer die andererseits vorteilhaften Eigenschaften des Öls nicht verderben.

Die adsorptive Lebensdauer der organischen Alkohole ist kurz; die organischen Säuren sind gute Korrosionsschutzmittel, können aber bei überschüssiger Zugabe Korrosion verursachen; die adsorptive Lebensdauer der Esther ist durchschnittlich kurz; die Seifen (Magnesium-, Zink- und Bleiseife) sind die besten Zusatzstoffe, aber es ist schwer dieselben in Lösung zu halten und sie erhöhen ziemlich die Emulgierung des Öls mit Wasser.

Die besten Resultate konnte man mit der Mischung der Zusatzstoffe erreichen (z. B. die Mischung von 0,02% Magnesiumstearat und 0,03% Rizinolsäure). Eie Anwendung dieser Zusatzstoffmischung gab auch im praktischen Grossbetrieb ganz entsprechende Resultate.

IRODALOM

Adam: The Physics and Chemistry of Surfaces 1938.
Baker, H. R., Zisman, W. A.: Ind. Engng. Chem. *40*, 2338, 1948.
Baker, H. R., Jones, D. T., Zisman, W. A.: Ind. Engng. Chem. *41*, 137. 1949.
Berkman, S., Egloff, G.: Emulsion and Foams, 1941.
Buzágh A. dr.: Kolloidika I. 1946.
Clower, J. I.: Lubricants and Lubrication 1939.
Csernozsukov, N. J., Krejn, Sz.: Okiszljajemonty mineralnich maszel. 1946.
Hackerman, N., Schmidt, H. R.: J. Phys. Coll. Chem. *53*, 629, 1949.
Hackerman, N., Jr. E. E.: J. Phys. Coll. Chem. *54*, 497, 1950.
Krejn, Sz.: Sztabilizacija Turbinnich i Transzformatornich maszel, 1948.
Lorraine Schneider IV. Holman R. T., Burr, G. O.: J. Phys. Coll. Chem. *53*, 1016, 1949.
Pauk, W.: Erdöle, Schmierstoffe, Maschinenschmierung, 1943.
Pilz, G. P., Farley, F. F.: Ind. Engng. Chem. *38*, 601, 1946.
Schwartz, A. M., Perry, J. W.: Surface Active Agents. 1949.
Vámos E.: Kenőanyagok és gépkenés, 1950.
Worthington R., McKay, R. J.: Corrosion Resistance of Metalls and Alloys, 1950.

Budapest, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Érkezett: 1951. V. 20.

Adatok fotográfiai emulziók fizikai érlelésének kinetikájához

EVVA FERENC

Fotográfiai emulziók készítésének első szakasza az úgynevezett fizikai érlelés. A fizikai érleléskor a kicsapáskor keletkezett ezüsthaloidszemcsék növekednek, tehát kolloidikai szempontból koagulációs folyamat játszódik le. Ekkor alakul ki az emulzióban az ezüsthaloidszemcsék nagysága, illetve nagyság szerinti eloszlása, melytől az emulziók fotográfiai karaktere függ. Érthető tehát, hogy a fotográfiai ipar rendkívül sok, de nagy részben empirikus adatot gyüjt össze erről a folyamatról, melyeknek alapján keletkeztek az egyes fotográfiai gyárak receptjei.

Aránylag kevés dolgozat jelent még meg az irodalomban, mely a fizikai érlelést kolloid-fizikai-kémiai szempontból vizsgálja. Ennek oka részint az volt, hogy a gyakorlati emulziók bonyolult

rendszerek, melyek a variációs lehetőségek nagy száma miatt nehezen tekinthetők át, másrészt pedig hiányzott a kellő mérési metodika.

Az Amman—Brass-féle nefelometriás módszer[1], mely eredetileg fotozselatinok minősítésére szolgál igen alkalmas a fizikai érlelés tanulmányozására. Egy korábbi közleményben beszámoltam a módszer alkalmazásáról[2], és leírtam egy kísérleti berendezést, mellyel az érlelési vizsgálatok alkalmasan hajthatók végre. Ez okból most csak röviden vázolom a módszer lényegét.

150 ml térfogatú, különböző összetételű emulziókat 300 ml-es Erlenmeyer-lombikban 77 C°-on érlelünk. A lecsapás pillanatától mérjük az időt, és különböző időpontokban emulziópróbákat pipettázunk ki, s ezt hideg vízbe csorgatjuk. Az így nyert oldatokat ismert mértékben higítjuk. A higítás és lehűlés következtében az érlelés pillanatszerűen megszakad, s az ezüsthaloidszemcséket az egyes időpontoknak megfelelő nagyságban kapjuk meg.

A szemcsék növekedését zavarosságméréssel követjük. A zavarosságmérést legkényelmesebben és pontosabban Zeiss-Pulfrich-nefelométerrel végezhetjük el. Összehasonlító zavarosságul a Zeiss-nefelometer legvilágosabb mattüvegének (No. 4) zavarossága szolgál, melyet 100-nak tekintünk. Színszűrőnek az L 2 zöld szűrő alkalmas.

A szemcsék növekedésének a sebessége a fizikai érleléskor igen sok fizikai és kémiai körülménytől függ. Így befolyással van az ezüsthaloid koncentrációja, a halogenid minősége és koncentrációja, a zselatin minősége és koncetrációja, a p_H, a hőfok stb. Ez okból egyszerű emulziótípust választottam vizsgálat tárgyául, mely fényérzékeny komponensként csak tisztán AgCl-t tartalmazott, s melyet $AgNO_3$-nak NaCl-dal való lecsapásával állítottam elő 1%-os zselatinoldatban.

A sok tényező közül, melyek a fizikai érlelést befolyásolják, a hőmérséklet, a p_H és a kloridfelesleg behatását választottam vizsgálat tárgyául. Iparkodtam az egyes paraméterek befolyását lehetőleg elkülönítve megvizsgálni, s e célból, hogy a zselatinokban lévő anyagok (érlelő, késleltető anyagok stb.) rendkívül bonyolult behatását kikapcsoljam, öt különböző eredetű csaknem inert zselatint használtam az emulziókészítéshez, melyekben az aktív anyagok csak csekély mértékben vannak jelen. Ugyanezt a célt szolgálta az aránylag kis zselatinkoncentráció is. A zselatinok közül az Atlantic 16976 amerikai, a totalinert Nelson 2151 angol, a Hasselt & Vilvorde XR belga, a Stoess B. W. 487 német, a D. G. F. 7597 szintén német eredetű volt a Deutsche Gelatine Fabrik-tól.

A vizsgált emulziós mintákban az AgCl koncentrációja 3,33-tól 133,3 milliekvivalens/l-ig, a kloridfelesleg 4,16-tól 533,3 m.ekv./l-ig nőtt. A p_H befolyását átlagban 4,2-től 8,8-ig vizsgáltam. Az érlelést különböző hőmérsékleten végeztem 45 C°-tól 75 C°-ig.

Az emulzifikálás technikája a következő volt: Az emulzió össztérfogata: 150 ml,

I. oldat:

1. n/1 NaCl, 1,125-től 100 ml-ig
2. zselatin 1,5 g
3. n/10 kénsav vagy nátronlúg, 0,5—12 ml
4. desztillált víz

} 130 ml

II. oldat:

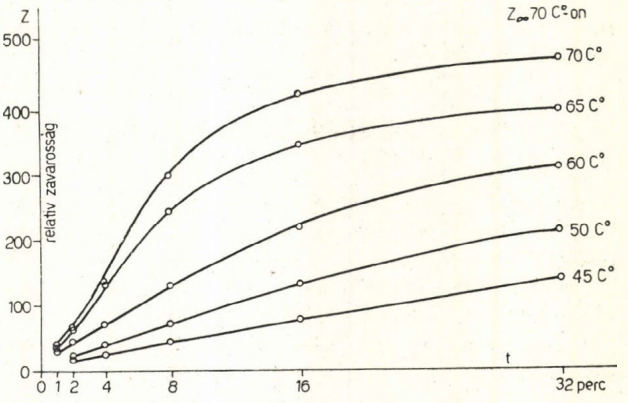
1. n/1 $AgNO_3$-oldat, 0,5-től 20 ml-ig
2. desztillált víz

} 20 ml

Lecsapás: II. oldat gyors beöntése az I.-be.

Mintavétel: A lecsapástól számított 1, 2, 4, 8, 16, 32, illetve lassú érleléseknél a 64 és 128 percben is.

Higítás: 3,33 m.ekv./l AgCl-koncentrációnál 5 ml próba 250 ml-re higítva, 6,66 m.ekv./l koncentrációnál a higítás 500 ml-re, 13,3 m.ekv./l koncentrációnál 1000-re történt. A további magasabb AgCl-koncentrációknál a higítás 1000 ml-re történt. Az emulziópróba mennyisége a koncentrációnak megfelelően csökkent (33,3, 66,6, 133,3-nál rendre 2, 1, 0,5 ml). Ily módon nefelometrálásra mindig ugyanolyan koncentrációjú ezüsthaloid-oldat került.



1. ábra

A szemcsék növekedése a fizikai érlelés alatt

Az ezüsthaloidszemcsék növekedése a fizikai érlelés alatt, ha aktív anyagok hatása nem érvényesül, meglehetősen szabályosan történik. A növekedés kezdetben rohamos, majd egyre lassul, s aszimptotikusan egy végértékhez közelít, melyet a gyakorlatban véges idő alatt el is ér. A szemcsék növekedésével együtt nő az oldatok zavarossága.

A zavarosság időbeli változását mutatja az 1. ábra. Hasonló lefolyású folyamat számos ismeretes a fizikában, s ezek mintájára a jelen folyamatot a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$Z = Z_\infty (1 - e^{-\delta t}) \qquad (1)$$

ahol Z a zavarosság relatív egységben, Z_∞ a zavarosság az érlelés befejezésekor, t az idő percekben,

[1] *H. Amman—Brass*: Sci. Ind. Phot., No. 11, 1948. 401.
[2] *Evva F.*: Magy. Kém. Folyóirat 57. 1951. 129.

δ pedig állandó. Definiáljuk az érlelési sebességet, mint a zavarosságnak az idő szerint vett differenciahányadosát. Eszerint :

$$V = \frac{dZ}{dt} = Z_\infty \cdot \delta \cdot e^{-\delta t} . \qquad (2)$$

Az érlelési sebesség az időben csökken, s a szemcsék növekedésének befejeződése után zérussal lesz egyenlő. Az idő paramétertől függetleníthetjük magunkat, ha a $t = 0$ időpontnak megfelelő sebességét vizsgáljuk, mely az időtől természetszerűen független, s értéke :

$$V_0 = \left[\frac{dZ}{dt} \right]_{t=0} = Z_\infty \cdot \delta . \qquad (3)$$

A Z_∞ és a δ értékét a kísérleti úton kapott görbék két zavarosság adatából és a hozzájuk tartozó időpontokból kiszámíthatjuk. Az (1) egyenletből :

$$\delta = \frac{2{,}303}{t_1} \log \frac{Z_\infty}{Z_\infty - Z_1} \qquad (4)$$

A Z_∞ egy másik értékpárból :

$$Z_\infty = \frac{Z_2}{1 - e^{-\delta t_2}} \qquad (5)$$

ahonnan :

$$\delta = \frac{2{,}303}{t_1} \log \frac{Z_2}{Z_2 - Z_1 (1 - e^{-\delta t_2})} \qquad (6)$$

A δ a (6) egyenlet jobboldalán is szerepel, így a kapott transzcendens egyenletből δ értékét legcélszerűbben iterációval számíthatjuk ki, azaz a jobboldalon álló exponenciális tagot elhanyagoljuk, s így végezve a számítást az δ közelítő értékét kapjuk. Az így nyert értéket behelyettesítjük a (6) egyenlet jobboldalán, s ekkor már δ-nak pontosabb értékét nyerjük. Ezt a műveletet addig ismételjük, míg a kellő pontosságot elértük. A δ ismeretében a Z_∞ értékét az (1) egyenletből könnyen kiszámíthatjuk.

Ha a δt_2 exponens értéke kicsi, pl. lassú növekedésnél (mikor δ kicsi) vagy az érlelések kezdetén (mikor t kicsi), akkor a növekedés közelítően lineáris (l. 1. ábra). Kis δ-t esetén ugyanis : $e^{-\delta t} \approx 1 - \delta t$ melyet az (1) egyenletbe helyettesítve kapjuk :

$$Z = V_0 t , \qquad (7)$$

azaz a zavarosság lineárisan nő az időben. Az egyenlet tehát a fizikai körülményeket helyesen adja vissza. Meg kell azonban jegyezni, hogy az egyenlet szerint $t = 0$ időpontban $Z = 0$. Valójában már a lecsapás pillanatában Z-nek 0-tól eltérő az értéke, mely a kísérleti berendezéstől is származik, tehát közvetlenül nem eliminálható. A Z_0 értéke, mely kb. 10—15 relatív egységet tesz ki a Z_1 és Z_2 mellett elhanyagolható, tekintettel arra, hogy δ és Z_∞ értékeket legnagyobb részt a 8, 16 és 32 percekhez tartozó értékekből számítottam, mely időpontokban a zavarosság értéke relatív egységekben már több százra rúg.

A hőmérséklet befolyása

A hőmérséklet befolyását az izoelektromos pont közelében ($p_H = 4{,}7 — 4{,}8$) tanulmányoztam 13,3 m.ekv. /l AgCl-koncentrációnál és 8,32, illetve 33,3 m.ekv. /l kloridfeleslegnél.

A hőmérséklet emelésével az érlelési sebesség (v_0) exponenciálisan nő, vagyis :

$$v_0 = k_1 e^{k_2 T} \qquad (8)$$

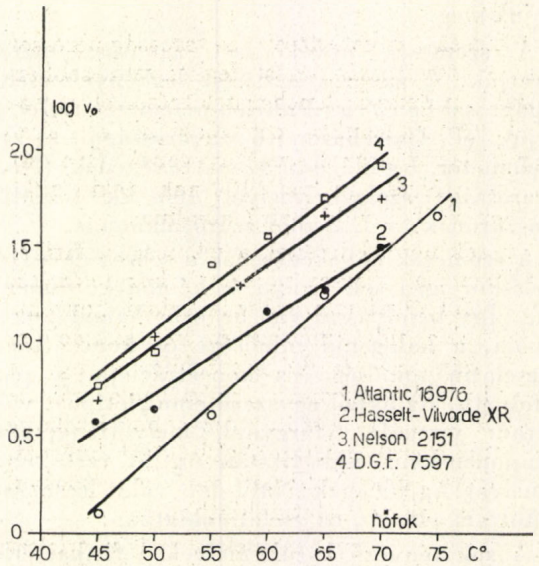
ahol a k_1 és k_2 állandók és T az absz. hőmérséklet.

Logaritmikusan írva fel az egyenletet a következő alakot kapjuk :

$$\log v_0 = a \cdot T - b \qquad (9)$$

a (8) és (9) egyenletekből :

$$a = \frac{k_2}{2{,}303}, \qquad b = -\log k_1 \qquad (10)$$



2. ábra

45 C°-tól 75 C°-ig, 8,32 m.ekv./l kloridfeleslegnél a log v_0 — T összefüggést mutatja a 2. ábra kísérleti adatok alapján. Innen az állandók értékét kiszámíthatjuk. Ugyanis :

$$a = \frac{\log [v_0]_2 - \log [v_0]_1}{T_2 - T_1} \qquad (11)$$

$$b = -\log V_0 + aT \qquad (12)$$

Az a és b állandók numerikus értékét mutatja az 1. táblázat :

1. táblázat

	a	b
Atlantic 16976	0,0527	16,62
Hasslet & Vilvorde XR	0,0385	11,71
Nelson 2151	0,0420	12,59
D. G. F. 7597	0,0450	13,48
Stoess B. W. 487	0,0405	12,29

Az a állandó értéke 0,042 körül van átlagosan, innen $k_2 = 0{,}09$, tehát 10 C° hőmérsékletemelésre $e^{0,9} \sim 2{,}5$-szeresére nő az érlelési sebesség.

Nagyobb kloridfeleslegnél a zselatinok közti egyéni különbségek háttérbe szorulnak, s a hőmérsékleti függés azonos mindegyik zselatinnál. Ezt mutatja a 2. táblázat, melyen a 33,3 m.ekv./l kloridfelesleggel végzett kísérleti eredmények láthatók:

2. táblázat

	a	b
Hasselt & Vilvorde XR	0,0265	7,45
Stoess B. W. 487	0,0250	6,92
Nelson 2151	0,0250	6,95
D. G. F. 7597	0,0270	7,59

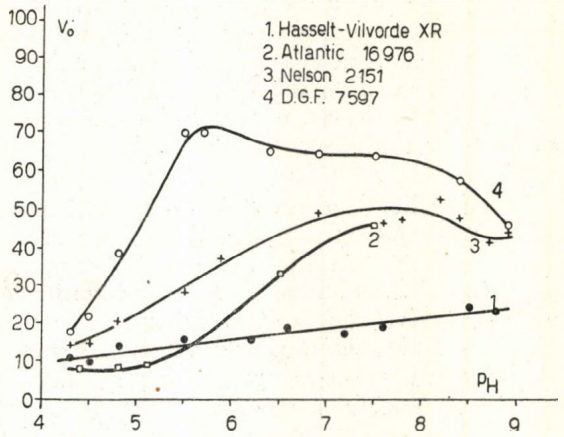
Az érlelési sebesség 10 C°-ra eső növekedése az előbbi számítás mintájára 1,8-szeres. Meg kell jegyeznünk még azt, hogy magasabb hőfokon (70—75 C°) aránylag híg (1%) zselatinoldat védőhatása sok esetben hosszú érlelésnél nem volt elegendő. Az ezüsthaloid egy része kicsapódott, s az oldatok zavarossága csökkent. Ilyenkor természetesen figyelemmel kellett lenni a számításnál erre a jelenségre.

A p_H befolyása

A p_H beállítását és mérését indikátorfestéksorozattal végeztem hasonlóan, mint azt már egy régebbi közleményben ismertettem.[3]

Üzemi emulzióleírásoknál általában nem szokták a p_H-t megadni. Az irodalomban sem találunk adatokat, melyek a p_H befolyását a fizikai érlelésre behatóan tárgyalnák. A hellyel-közzel található adatok inkább kifejezetten csak fototechnikai jellegüek.[4] E célból a használt zselatinok közül négyet vizsgáltam meg 60 C°-on 23,3 m.ekv./l AgCl-koncentrációnál, ahol az érlelési sebesség közepes volt, tehát a p_H befolyását jól lehetett tanulmányozni. Aránylag kis kloridfelesleget (8,32 m.ekv./l) alkalmaztam, hogy a zselatinok karakterisztikus befolyása érvényesüljön.

Meglepőek a nagy különbségek, melyek az egyes zselatinoknál a p_H változása esetén mutatkoznak. Míg a D. G. F. zselatinnál az érlelési sebesség igen érzékenyen változik a p_H-val, addig pl. a Hasselt—Vilvorde XR zselatin esetén a p_H alig van befolyással az érlelési sebességre. Az Atlantic 16976 zselatin 5,1 p_H-ig még az előbbinél is kevésbbé reagál, onnan azonban rohamosan emelkedik az érlelési sebesség a p_H-val. A Nelson 2151 közbülső helyet foglal el. Egy bizonyos p_H-szakaszban azután lassan csökken az érlelési sebesség. Határozott szélső értéket a görbék nem mutatnak, sőt a Hasselt & Vilvorde zselatinnál, majdnem teljesen lineárisan nő az érlelési sebesség 4,2-től 8,8 p_H-ig.

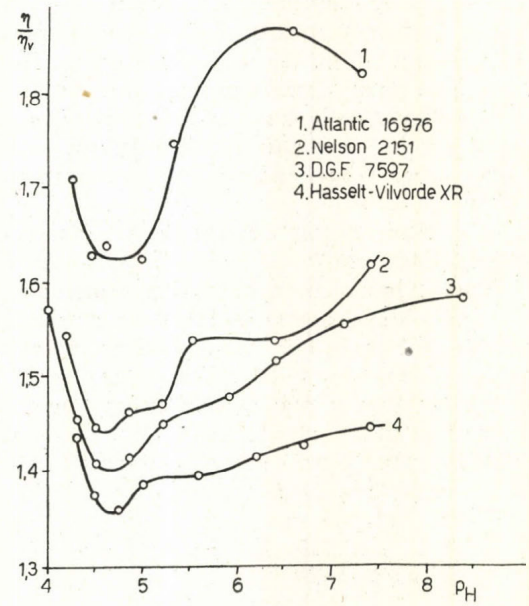


3. ábra

A Schmoluchowski-féle elmélet szerint[5] a koagulációnál igen fontos szerepet játszik a diffuziós koefficiens, melynek értéke *Einstein* szerint:

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \pi \eta r}$$

ahol k a Boltzmann-féle állandó, T az absz. hőmérséklet, η a viszkozitás és r a részecskék sugara. A részecskék diffuziója tehát a közeg viszkozitásától függ. A 4. ábra 1% zselatint és a megfelelő halogenidmennyiséget tartalmazó oldatok viszkozitását mutatja a kísérleti hőmérsékleten (60 C°) különböző p_H-értékeknél. A viszkozitásméréseket ultratermosztáttal szabályozott Höppler-viszkoziméterben hajtottam végre, és a mérési adatokat relatív egységekben adtam meg a szokásnak megfelelően. A görbék az izoelektromos ponton a jellegzetes minimum értékét mutatják.



4. ábra

[3] *Evva F.*: Magy. Kém. Folyóirat 57. 1951. 43.

[4] *Polster A.*: Disszertáció 1938, Bp. Műegyetem.

[5] *Buzágh A.*: Kollidika II. k. 1. rész, 136, Bp. Egyet. Nyomda 1949.

Ha egybevetjük a viszkozitás — p_H és az érlelési sebesség — p_H függvények ábráit, megállapíthatjuk, hogy bár van bizonyos párhuzam az érlelési sebesség és a viszkozitás között, de nincs olyan egyértelmű összefüggés, melyet azoknál a folyamatoknál tapasztalunk, ahol az Einstein-képletet alkalmazhatjuk. A p_H befolyásának nagy szerepe arra mutat, hogy a zselatin — ezüsthalogenid adszorpciós kapcsolatnak van igen nagy szerepe, melyet elsősorban a zselatin kémiai struktúrája szab meg. A szabad amido- és egyéb aktív nitrogéntartalmú csoportok, a szabad karboxilok, a csoportok egymáshoz való viszonya valószínűleg döntő módon befolyásolja a fizikai érlelést azáltal, hogy ezek a csoportok szabják meg, hogy a zselatinmolekula miképpen tud adszorbeálódni az ezüsthaloid részekre. A dolog természetében rejlik, hogy ennek a folyamatnak erősen függnie kell a p_H-tól, hiszen a p_H szabja meg messzemenően az amfotér elektrolitok disszociációját. Ez magyarázatot adna a fotozselatinok nagy egyéni különbségeire, hiszen a fenti szempontok tekintetében nincs két azonos zselatinfőzet.

A kérdés eldöntését hátráltatja az, hogy nem áll még egyenlőre kellő számú és megbízható kísérleti adat az irodalomban rendelkezésre, mely a zselatin és az ezüsthaloidok kapcsolatára kvantitatív tájékoztatást nyújtana. *S. E. Sheppard* és munkatársainak[6, 7] ez irányú vizsgálatai bár kétségtelenül néhány fontos kérdés tisztázásához hozzájárultak, mégis éppen a p_H befolyásának tekintetében helytelen eredményekre vezettek. A kérdés végleges eldöntésére tehát ez irányban megfelelő mérési metodikát kell kifejlesztenünk.

Az eddigiek alapján a következő eredményeket foglalhatjuk össze: 1. Az érlelési sebességet az ezüsthaloid-zselatin adszorpciós kapcsolat döntő módon befolyásolja (feltéve, hogy aktív vegyületek befolyása nem érvényesül). A zselatin védőhatásának növekedése következtében a savas p_H felé az érlelési sebesség csökken. A védőhatás növekedése legnagyobb valószínűség szerint a halogénionokkal kovalens kötést adó aktív nitrogéntartalmú csoportok növekvő polaritásának a következménye. Növekedő p_H-nál a karboxilok polaritása nő.

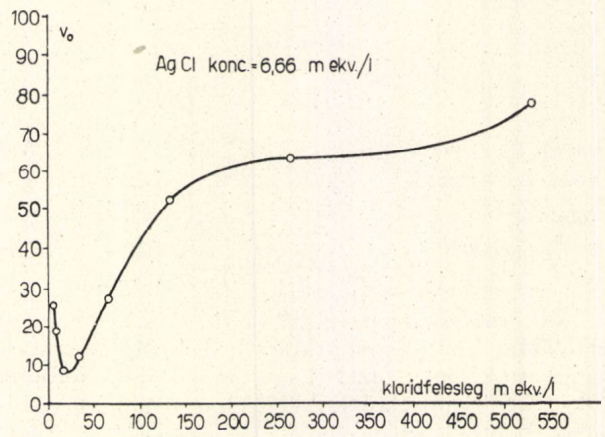
2. A zselatinoldatok viszkozitása és az érlelési sebesség között az eddigi adatok alapján nem sikerült egyértelmű összefüggést kimutatni. Nagyobb viszkozitású oldatoknál gyorsabb lehet az érlelés, ha olyan p_H-nál érlelünk, ahol a nagy viszkozitást adó, hosszú zselatin láncmolekulákból, kevesebb adszorbeálódik, mint egy másik zselatin esetében, melynek láncmolekulái rövidebbek, de jobban adszorbeálódnak, mint az előbbi zselatiné. Az Atlantic 16976 és a Hasselt & Vilvorde XR zselatinok viszkozitása pl. p_H = 6,5-nél 1,97, illetve 1,47, és mégis az előbbinél az érlelési sebesség: 32,8, míg az utóbbinál 17,8.

[6] *S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenan:* Sci. Ind. Phot. *3.* 1932. 54.

[7] *S. E. Sheppard, A. S. O'Brien, G. L. Beyer:* Sci. Ind. Phot *16.* 1945. 164.

A kloridfelesleg befolyása

A kloridfelesleg befolyása az érlelési sebességre rendkívül bonyolult. A kloridfelesleg és az érlelési sebesség összefüggésének jellegzetes görbéjét 6,66 m.ekv./l AgCl-koncentrációnál mutatja az 5. ábra. A kísérleteket a Nelson 2151 zselatinnal az eredeti 5,5 p_H-nál 60 C°-on végeztem.



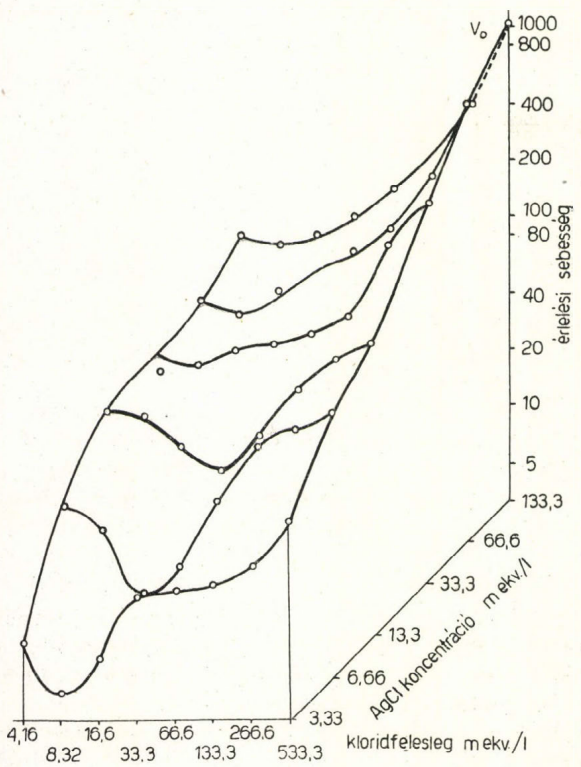
5. ábra

A görbe lefutását a következőképpen magyarázhatjuk: Ekvivalens ezüst és halogén esetén az érlelési (koagulációs) sebesség maximumot mutat. Ez a jelenség jól ismeretes a kolloidikából és alkalmazást nyer az analitikában, ahol, mint köztudomású az ezüstnek vagy a kloridnak a meghatározásánál gravimetrikus úton, a kémszereket lehetőleg ekvivalens mennyiségben kell alkalmazni, hogy kvantitatív kicsapást kapjunk.

A kémszerfelesleg (jelen esetben a klorid) az ezüsthalogenidszemcse felületén elektromos kettősréteget hoz létre, mely a szemcsék növekedését akadályozza, és akadályozza kicsapódásukat. Fototechnikai szempontból az ezüstfelesleg, sőt az ekvivalens arány sem jöhet számításba a fátyolhatás miatt.[8] A jelen vizsgálat kapcsán tehát a görbének csak a kloridfelesleg felé eső szakasza érdekel bennünket. Az előbbiek szerint a görbe kezdeti szakaszán az érlelési sebesség növekvő kloridfelesleggel csökken, mivel az elektromos kettősréteg kialakulása a szemcsék növekedését akadályozza. Ha a kettősréteg az ezüsthaloidszemcsék felületén teljesen kialakult, akkor további hatásra a koncentráció befolyása lép előtérbe, mely egyszerű kémiai kinetikai megfontolások alapján éppen ellentétesen hat az érlelési sebességre, vagyis növeli. Minél nagyobb a koncentráció, annál gyorsabban ütköznek a részecskék, s így a koaguláció annál gyorsabb. A növekedés logaritmikus, tekintettel arra, hogy hatást azok a halogenidionok gyakorolnak, melyek a hatásfelülethez (AgCl részecske) jutnak. A közeg belsejében lévő kloridionok hatása természetszerűleg kisebb. A görbének ez a szakasza a 210 és 450 m.ekv./l kloridfelesleg között látható az 5. ábrán, ahol az érlelési sebesség alig változik a koncentrációval.

[8] *Eva F.:* Magy. Kém. Lapja *57.* 1951. 149.

Egy bizonyos határon túl a görbe ismét emelkedni kezd, mikor is egy új jelenség, az ionok asszociációja lép előtérbe. Ez ismét elősegíti a koagulációs folyamatot komplexionok ($AgCl_2^-$, $AgCl_3^{--}$), képződése folytán.[9]



6. ábra

Az AgCl-koncentráció befolyását a kloridfeleslegnek és az érlelési sebességnek az összefüggésére háromdimenziós koordináta-rendszerben ábrázoltam (6. ábra) logaritmikus léptékben, hogy több nagyságrendet lehessen áttekinteni. A grafikonból a következő szabályszerűségek olvashatók le:

1. Az ekvivalenciapontnál lévő maximum, illetve a görbe kezdetén levő minimum az AgCl-koncentráció emelésével a nagyobb kloridfeleslegek felé tolódik el.

2. Az AgCl-koncentráció növelésére a szélső értékek elmosódottakká válnak, s a görbe »vízszintes« szakasza inflexiós ponttá zsugorodik össze.

A szélsőértékek elmosódását megmagyarázhatjuk oly módon, hogy a növekvő AgCl-koncentrációval a kloridfeleslegnek az AgCl-koncentrációhoz viszonyított százalékszerű emelkedése mind csekélyebb lesz. Így pl. 3,33 m.ekv /l AgCl-koncentrációnál azáltal, hogy 4,16-ról 8,32 m.ekv./l-re emeljük a kloridfelesleget, az összionkoncentráció 56%-kal növekedett, ugyanez a növekedés 133,3 m.ekv./l AgCl-koncentrációnál mindössze már csak 3%.

A görbe vízszintes részének összezsugorodása annak a következménye, hogy nagy AgCl-koncentráció esetén már kis kloridfeleslegnél olyan nagy az összionkoncentráció, hogy a komplexionok képződése megindulhat.

További vizsgálatok célja lesz, hogy újabb méréssorozatokkal a jelen megállapításokat megerősítsék, másrészt pedig, hogy ultrakondenzoros szemcseszámlálással a részecskék abszolút nagyságának ismeretében a folyamatba mélyebb betekintést nyerhessünk.

Beiträge zur Kinetik der physikalischen Reifung von photographischen Emulsionen. *F. Evva*

Das Referat beschäftigt sich mit der Reifungskinetik von photographischen Emulsionen. Es wurde eine einfache Chloridemulsion, was nur AgCl enthielt, untersucht.

Das Wachstum der Silberhaloidteilchen wurde mit nephelometrischen Messungen verfolgt.

Die Zunahme der Trübung von Silberhalogenidsolen mit der Zeit kann man durch folgende Formel ausdrücken:

$$Z = Z_\infty (1 - e^{-\delta t})$$

wo Z die Trübung in relativen Einheiten in dem Zeitpunkt t (in Minuten), Z_∞ die Trübung nach der Beendigung der Reifung bedeutet. δ ist eine Konstante.

Die Reifungsgeschwindigkeit wurde folgendermassen definiert:

$$v_0 = \left[\frac{dZ}{dt}\right]_{t=0} = Z_\infty \cdot \delta$$

Die Emulsionen wurden in 1%-ige (nach Gew.) Lösungen von verschiedenen, fast inerten Gelatinen (Atlantic 16976, Nelson 2151, Hasselt & Vilvorde XR, D. G. F. 7597, Stoess B. W. 487), zubereitet. Die Temperatur wurde von 45 bis 75° C, das p_H von 4,2 bis 8,8 variiert. Das Messbereich für AgCl-Konzentration verbreitete sich von 3,33 Milliäquivalent/Liter bis 133,3. Milliäquivalent/l Dasselbe für den Chloridüberschuss war 4,16 — 533,3 Milliäquivalent/l.

Aus den Messungsergebnissen wurden folgende festgestellt:

1. Die Reifungsgeschwindigkeit wächst exponential mit der Temperatur. Der Zusammenhang in logarithmischer Form ist folgender:

$$\log v_0 = a\,T - b,$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet und a, b Konstanten sind.

2. Aus der Untersuchung des Einflusses von p_H kann man folgendes feststellen:

a) Ausser den photographisch aktiven Stoffen (Reifungs-, Hemmungskörper usw.) spielt die chemische Struktur der Gelatinmakromoleküle bei der physikalischen Reifung eine wesentliche Rolle.

b) Die Reifungsgeschwindigkeit ist in grossem Masse von den freien adsorptionsfähigen (für Silberhalogenid) Gruppen der Gelatinemakromoleküle beeinflusst. Diese Adsorption hängt naturgemäss von der p_H der Emulsion ab.

[9] *James—Higgins:* Photographic Theory, John Wiley & Sons New York, II. k. 1949. 23.

c) Wegen der obenerwähnten Erscheinung gibt es kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Reifungsgeschwindigkeit.

3. Die Reifungsgeschwindigkeit ist eine komplizierte Funktion der Konzentration der Reaktionsteilnehmer. Bei kleineren Chloridüberschüssen geht die Reifungsgeschwindigkeit — Chloridüberschuss Kurve wegen der Entstehung des elektrischen Doppelschichtes durch ein Minimum. Später wächst die Kurve logarithmisch (S. Abb. 5 u. 6). Bei hohem Chloridüberschuss wächst die Reifungsgeschwindigkeit wieder schneller, was auf Ionenassociationserscheinungen zurückführen lässt.

Bei höheren AgCl-Konzentrationen werden die Minima unbestimmter. Der horizontale Teil der Kurven vermindert sich.

Vác, Optikai Kutatóintézet Fotokémiai Osztálya.

Érkezett: 1951. V. 28.

Kénmeghatározás szénvegyületekben térfogatos úton

KŐSZEGI DÉNES és BARCSAY ISTVÁN

A közelmultban a kénnek, organikus vegyületekben történő meghatározásáról a Magyar Kémiai Folyóiratban két dolgozat is jelent meg. Az egyik *Szabó Zoltán* és *Orsós Sándor* munkáját ismerteti »Az organikus kén meghatározásáról« címen[1], a másik *Szekeres László*, *Fóti György* és *Pályi Erzsébet* dolgozata »Kénmeghatározás szerves vegyületekben«.[2]

Előbbi 20 ml konc. salétromsavban oldott 2 g $KClO_3$-tal roncsol a vízfürdő hőmérsékletén kb. 0,1—0,2 g anyagot. Utóbbi 0,15—0,25 g anyagot roncsol 15 ml 1,4 fs.-ú salétromsavval, majd sósavval és 2 g kaliumdikromáttal Kjeldahl-lombikban, szirupsűrűre párolva be az oldatot. A fölöslegben maradt dikromátot redukálja. Mindkét eljárás báriumszulfát alakjában választja le a keletkezett szulfátot. A dikromátos eljárásnál a báriumszulfát az adszorbeált krómivegyülettől zöldes lévén, ecetsavval kell mosni, a csapadék zöldes színének eltűnéséig.

Mindkét dolgozat rövid áttekintést nyújt az analitikai irodalomban szereplő kénmeghatározási eljárásokról, s megállapítja, hogy a legáltalánosabban elterjedt módszer a Carius-féle, amely még mindig a legmegbízhatóbb, bár meglehetős apparatív nehézséggel jár s nem egészen általános. Ezek után nem kívánjuk megismételni az eddig ismert eljárások áttekintését, csupán azt kívánjuk hangsúlyozni, hogy maga az a tény, hogy a Carius-eljáráshoz bombacső szükséges, sok analitikust meggondolásra késztet, nem szólva arról, hogy manapság jó bombacsövet csak a legnagyobb nehézséggel lehet beszerezni. Ezenkívül egy-két konkrét példára akarunk hivatkozni, azzal kapcsolatban, hogy a Carius-módszer sem tekinthető általánosan alkalmazhatónak, illetve nehézségekkel jár.

Hans Mayer »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen« című munkájában megemlíti, hogy bizonyos szulfosavak (fenantrénszulfosavak) esetében 12—20 órai, 300°-on történő hevítés sem elég az anyag feltárására.

Ilyen esetekben célszerű a salétromsavas feltárást ömlesztéses eljárással kombinálni, amely például az ichtiol esetében úgy történik, hogy 0,5 g ichtiolt, 10—10 ml füstölgő salétromsavval háromszor bepárolunk, s a maradékot 5 g olyan eleggyel olvasztjuk össze nikkeltégelyben, amelyet 4 g vízmentes szódából és 3 g salétromból készítünk, s az anyagot megolvasztás előtt ezzel eldörzsöljük.

Az alifás szulfosavak, vagy olyan anyagok esetében, amelyek oxidálásakor a nehezen oxidálható metán-szulfosav keletkezik, mint a fenilkarbitionsavészter, vagy amelyek maguk tartalmaznak SCH_3-csoportot, szintén kombinálni kell a Carius-módszert valamilyen ömlesztéses eljárással.

A szulfonok is ellenállanak a Carius-féle feltárásnak.

A tiofénszármazékok robbanhatnak, a tiokarbamid származékok is nehézséget okoznak.[3]

Kochs[4] szerint a fehérjék kéntartalmát a Carius-eljárással nem lehet meghatározni, mert alacsony hőfokon tökéletlen az oxidáció, magasabbon pedig felrobban a cső.

Az ömlesztéses eljárásokkal elérhető a teljes oxidáció, de néha itt is explózió következhetik be, és saját tapasztalataink szerint veszteség is lép fel, mert az anyagok egy része elillan, mielőtt az olvadék oxidáló hatása megkezdődnék (szulfonál).

Indokolt tehát valamilyen tökéletes és nem nehézkes nedves eljárás után kutatni.

Magunk már régebben foglalkoztunk egy ilyen eljárás kidolgozásával, s az említett két dolgozat vizsgálataival egyidejűleg már részünkről is folytak azok a vizsgálatok, amelyeknek eredményeiről most kívánunk beszámolni, s azt hisszük, hogy ez a beszámoló a mi közléseinket megelőző közlemények ellenére sem indokolatlan.

Vizsgálataink eredeti célja az volt, hogy a metilszulfonál (trional) értékmeghatározására dolgozzunk ki eljárást, s ezzel egyúttal általánosságban a szulfonok kéntartalmának meghatározása is megoldást nyerne. Figyelmünk e közben a kálium-

[1] *Szabó Zoltán és Orsós Sándor*: Magyar Kémiai Folyóirat, *56*. 1950. 173.

[2] *Szekeres László*, *Fóti György és Pályi Erzsébet*: Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 1950. 377.

[3] *Löwenstamm*: Diss. Berlin 1901, 15, Anm. 3.

[4] *Kochs*: Erg. Heft z. Zentralbl. f. allg. Gesundh. Pflege *2*, 1886. 171.

dikromátra terelődött, amelyet már mások is alkalmaztak organikus kénvegyületek nedves közegben történő oxidációjára ; így pl. *Messinger*[5], aki kb. 26%-os sósavas közegben alkalmazza ezt az erélyes oxidáló szert.

Minthogy ilyen közegben az előírásnak megfelelő két órai hevítés sem oxidálta teljesen a metilszulfonált, arra gondoltunk, hogy magasabb hőmérsékleten kíséreljük meg az oxidációt. Erre a célra a konc. ortofoszforsavat tartottuk alkalmas közegnek.

Előzőleg tájékozódtunk arról, hogy milyen magas hőmérséklet érhető el egy káliumdikromáttal hidegen telített ortofoszforsav-oldat forralásakor. Ez kb. 170°-nak bizonyult. Joggal várható volt tehát, hogy az oxidáló hatás jóval nagyobb lesz, mint a vízfürdő hőmérsékletén.

Jelen táblázatban foglaltuk össze eredményeinket, amelyeket a rendelkezésünkre álló organikus kénvegyületek vizsgálata során kaptunk.

Itt láthatunk olyan vegyületeket is, amelyek oxidálása a Szabó– Örsös-módszerrel nem sikerül. Ez a szulfonál és trionál, amelyek alifás szulfonok. Szerzők ki is fejtik dolgozatukban a sikertelenség okát, amely szerint a vegyület bomlásakor etilszulfosav keletkezik »amelyről az etilgyököt nem lehet lehasítani«.

Az általunk létesített körülmények között ez a lehasadás nyilván megtörténik.

Szekeres és munkatársai említett dolgozatukban mindössze öt kénvegyület analízisének adatait közlik, amelyek mind más típusúak, mint az általunk vizsgált anyagok között szereplő 3—4-dimetoxitioanizol. Minthogy saját eljárásunk alkalmazásakor úgy láttuk, hogy ez a vegyület meglehetősen ellenáll az oxidációnak, s ezért három óráig kellett hevíteni, megkíséreltük a Szekeres-féle eljárást alkalmazni, de teljesen eredménytelenül, mert a művelet után a báriumszulfátnak nyomai sem keletkeztek az oldatban.

Szerettük volna a *Hans Mayer* által felemlített fenantrénszulfosavon is kipróbálni eljárásunkat, de sajnos ehhez az anyaghoz nem tudtunk hozzájutni, s fenantrén híján magunk sem tudtuk előállítani.

Eljárásunk a felsorolt előnyökkel szemben nem mondható túlságosan gyorsnak, de semmi különleges nehézséggel nem jár, s aránylag egyszerű eszközökkel keresztülvihető. Az egyetlen némileg költséges készülék egy 100 ml-es Kjeldahl-lombik, mely csiszolattal van összekötve egy kis visszafolyós hűtővel. Ebbe viszünk be kb. 0,10 g anyagot, s rátöltünk 10 ml olyan oldatot, amely kb. 89%-os pro anal. ortofoszforsavból és 2 g porított pro anal. káliumdikromátból melegítéssel készült. Ez lehűlve kb. telítetté válik. A lombikot egyelőre nem kötjük össze a hűtővel, hanem a lombik körbenvaló mozgatásával igyekszünk az anyagot a folyadékban feloldani, s esetleg enyhén melegíteni. Némely anyag előbb feloldódik, s csak azután kezdődik meg az élénk habzással járó oxidáció, más anyagok már hidegen kezdenek oxidálódni : a dikromátoldat színe zöldül, habzani kezd. Ekkor a lombikot összekötjük a hűtővel, s kis lángon enyhe forrásban tartjuk az oldatot. Tapasztalat szerint három órai forrás után minden kéntartalmú anyag oxidálódik. Egyes anyagok ennél jóval kevesebb idő alatt is. Ilyenkor a fölös dikromát is nagyrészt redukálódik, sűrű sziruppá válik a sötétzöld tömeg.

A hűtő alkalmazásának az a célja, hogy ezt a sűrűsödést, amely a foszforsavnak piro-, majd metafoszforsavvá alakulásával jár, megakadályozza, illetőleg késleltesse.

Az oxidáció befejezése után, a melegítést beszüntetve, midőn a folyadék 100° alá hűlt, de még nem sűrűsödött meg nagyon, az elegyet desztillált víz hozzáadásával, enyhe melegítés közben felhígítjuk, s az oldatot gondosan átmossuk egy 250 ml-es főzőpohárba. A dikromát teljes redukciója céljából most 3—4 ml alkoholt adva hozzá, addig melegítjük, míg az oldat színe sárga árnyalatát teljesen elveszti, s tiszta sötétzöld színt ölt. Ezután desztillált vízzel kb. 200 ml-re egészítve ki az oldatot, a forrás hőmérsékletén, kb. 10 ml 10%-os báriumklorid-oldatot adunk hozzá, s még 2—3 percig ugyanezen a hőfokon tartjuk.

A sötét fűzöld oldat a legtöbb esetben ezekután is kristálytiszta marad, mert előttünk ismeretlen tényezők késleltetik a báriumszulfát leválását, de több-kevesebb idő múlva zavarosodni kezd, mert a csapadék kiválása megindul. E kiválás igen lassú, a csapadék rendkívül finom eloszlású, tehát sokáig lebeg a folyadékban. Meg kell tehát várni míg a csapadék teljesen a fenékre száll, s a fölötte levő folyadék ismét kristálytiszta lesz, mint a lecsapás előtt. Ez kb. 12 óra alatt bekövetkezik. Célszerű tehát egy éjszakán keresztül állni hagyni a csapadékos folyadékot.

A szűrés a csapadék finom eloszlása miatt csak egészen tömött szűrőn sikerült tökéletesen. Mi a Schleicher- és Schüll-féle 9 cm-es keményített szűrőt használtuk platinakónusszal, enyhe szívást alkalmazva. Így aránylag gyorsan leszűrhető a 200 ml körüli folyadék, de a csapadék forró vízzel, a báriumionok eltűnéséig mosva is enyhe zöldes árnyalatú marad. A szín, ecetsavval mosva sem tűnik el. Ez mindenesetre nehézséget okoz, mert ha ilyen állapotban izzítjuk ki és mérjük, a valódi értéknek megfelelő báriumszulfátnál jelentékenyen nagyobb súlyú csapadékot kapunk, amely a S %-ban több egységnyi eltérést is okozhat.

Még nedvesen bevihetjük az izzító tégelybe, a csapadékkal együtt kivett szűrőpapírt, s ott szárítjuk, majd hamvasztjuk. Kiizzítva gyengén zöldesfehér a báriumszulfát színe. Az el nem hanyagolható adszorbeált krómivegyületet tehát feltétlenül el kell távolítani a báriumszulfát mellől. Evégből feltárjuk, ami viszonylag gyorsan elintézhető, ha a csapadékot már eleve platinatégelyben izzítottuk ki.

A szűrőpapír elhamvadása után 2—2,5 g száraz pro anal. szódával és 0,5 g káliumnitráttal olvasztjuk össze, vörös izzásig hevítve, a feltárás ismert szabályai szerint. Ekkor a báriumszulfát természetesen karbonáttá, a krómivegyület pedig krómáttá alakul át, ami sárgára színezi az olvadékot. Ez a művelet kb. 10—15 perc alatt kényelmesen végrehajtható. Most egy 300 ml-es főző-

[5] *Messinger* : Ber. Deutsch. Chem. Ges., *21*, 1888. 2914.

pohárba helyezve a kihűlt tégelyt, oldalára fordítva annyi desztillált vizet öntünk rá, hogy az éppen ellepje. Gyenge melegítésre az olvadék fellazul, s a báriumkarbonát kivételével minden feloldódik. Hogy a báriumkarbonátot kvantitatíve kaphassuk meg, igen lényeges, hogy a csapadékos folyadékból, valamint a később használandó mosóvízből is kiforraljuk az elnyelt szénsavat, hogy az, hidrokarbonát alakjában, ne oldjon valamit a báriumkarbonátból, s ezáltal veszteség keletkezzék.

Az üres platinatégelyt, a kiforralt vízzel jól lemosva, kiemeljük a csapadékos folyadékból.

A báriumkarbonátot, jénai szűrőtégelyt használva, gyorsan szűrjük, s kiforralt vízzel mossuk, s vagy súly szerint mérjük, vagy fölös 0,1 n sósavban oldva, térfogatosan határozzuk meg. A gravimetrikus eljárás mindenesetre pontosabb eredményt ad, de a térfogatos meghatározás is elég pontos és ha gyorsan akarunk dolgozni, inkább ezt választjuk. Ebben az esetben, minthogy a báriumszulfátot mérés nélkül alakítottuk karbonáttá, tulajdonképpen hamarabb jutunk célhoz, mintha a báriumszulfátot mértük volna, s ilyenformán kénmeghatározásunk teljesen térfogatos eljárássá válik.

Ha súly szerint mérjük a báriumkarbonátot, a szűrőtégelybe vitelkor gondosan dörzsöljük le gumivégű üvegbottal a báriumkarbonátot a platinatégely faláról, mert igen makacsul tapad rá.

Ha térfogatosan dolgozunk, ez a művelet elmaradhat. Ehelyett, az oldásra használt, fölös 0,1 n sósavval oldjuk le a tapadt karbonátot úgy, hogy egy keveset a pipettából a platinatégelybe engedünk, s a tégely óvatos forgatásával a benne levő sósavval leoldjuk a karbonátot, s ezután a sósavat természetesen kvantitatíve átöntjük és átmossuk a szűrőtégelyt tartalmazó főzőpohárba, amelyben a titrálást végezzük.

Összefoglalás

A dolgozat célja a körülményes és nem egészen általános Carius-féle kénmeghatározással szemben egyszerűbb és általánosabb módszert kidolgozni az organikus kénvegyületek kéntartalmának meghatározására. A Szabó—Orsós-féle, továbbá a *Szekeres* és munkatársai által kidolgozott eljárások nem általánosak, tehát indokolt újabb eljárás után kutatni. Módszerünk lényege, hogy 10 ml kb. 89%-os ortofoszforsavban oldott 2 g káliumdikromáttal oxidálunk el 0,1 g körüli anyagot. A művelet egy 100 ml-es Kjeldahl-lombikban történik, amelynek nyakába egy kis becsiszolt visszafolyós hűtő van illesztve. Kb. három órai enyhe forralás mellett minden, a mellékelt táblázatban felsorolt anyag teljesen oxidálódott. A keletkezett szulfátot a lehűlés után kb. 200 ml-re felhigított oldatból, a fölöslegben maradt dikromát alkohollal történő redukciója után, 10 ml $BaCl_2$-oldattal csapjuk le, és 24 órai állás után szűrjük. A csapadék az adszorbeált krómvegyülettől zöld, s ezért kevés vízmentes szódával és salétrommal összeolvasztva fel kell tárni. A képződött báriumkarbonátot

1. táblázat

A vegyület neve	Képlet	S %		Különbség
		Számított	Talált	
Metilszulfonál (Trional)	$(C_2H_5SO_2)_2\,C\,(CH_3)\,C_2H_5$	26,44	26,21 26,28 26,40	—0,23 —0,16 —0,04
Szulfonál	$(C_2H_5SO_2)_2\,C\,(CH_3)_2$	28,81	28,36 28,87	—0,45 +0,07
Difenildiszulfid	$C_6H_5—S—S—C_6H_5$	29,36	29,06	—0,30
2,3,6,7-Tetrametoxitiantrén diszulfon	$(CH_3O)_2\,C_6H_2\,(SO_2)_2\,C_6H_2\,(CH_3O)_2$	16,02	16,63	+0,61
Thionalid	$HS—CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7$	14,77	14,68	—0,09
Rafanin	$CH_3\,.\,SO\,.\,CH = CH\,.\,CH_2CH_2\,.\,NCS$	36,61	35,73 *(Barcsay)* 36,90 *(Kőszegi)* 35,53 *(Schmid és Karrer)*	—0.88 +0,29 —1,08
3,4-Dimetoxitioanizol	$CH_3\,(CH_3O)_2\,S\,.\,CH_3$	17,42	17,41	—0,01
p-p'-Diamino-difenildiszulfid	$(C_6H_4\,.\,NH_2)_2\,S_2$	25,84	26,25	+0,41
S-benziltiokarbamid HCl	$C_8H_{10}N_2S\,.\,HCl$	15,84	15,97	+0,13
Szulfanilsav	$H_2N—C_6H_4SO_2OH$	18,52	18,43	—0,09
p-Aminobenzolszulfo (4-metil tiazol) amid (Ultraseptyl)	$H_2NC_6H_4SO_2NH\,.\,C_3HSN\,.\,CH_3$	23,81	23,62	—0,19

forró vízzel felvéve szűrjük és mérjük, míg a szennyező krómivegyület, mint kromát, a vizes oldatban marad. A báriumkarbonátot titrálással is meghatározhatjuk, s ebben az esetben az eljárásunk teljesen térfogatossá válik.

Massanalytische Schwefelbestimmung in Kohlenverbindungen. *D. Kőszegi und J. Barcsay*

Der Zweck unserer Arbeit war, anstatt der ziemlich umständlichen und nicht ganz allgemein durchführbaren Schwefelbestimmung von *Carius* eine einfachere und allgemeinere Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes organischer Schwefelverbindungen auszuarbeiten.

Die Methode von *Szabó und Orsós*, weiter die Methode von *Szekeres* und seinen Mitarbeitern sind nicht allgemein durchführbar, es war also nicht unbegründet ein neueres Verfahren auszuarbeiten.

Nach unserer Methode oxydiert man etwa 0,1 g des Substanzes mit 2 g Kaliumdichromat, das in 10 ml von 89%-iger Ortophosphorsäure gelöst ist. Zu diesem Zwecke dient ein Kjeldahlkolben von 100 ml Inhalt, in dessen Hals ein kleiner, eingeschliffener Rückflusskühler eingepasst ist.

Nach etwa 3-stündigem, vorsichtigen Kochen werden alle Substanzen, die in der beigefügten Tabelle aufgenommen sind, vollständig oxydiert.

Das entstandene Sulfat wird nach abkühlen aus einer Lösung, die etwa auf 200 ml Inhalt verdünnt wurde, mit 10 ml Bariumchloridlösung gefällt und nach 24 Stunden filtriert. Vor der Fällung wird das überschüssige Dichromat mit Alkohol reduziert.

Der Niederschlag ist von der adsorbierten Chrom(III)-Verbindung grün, deswegen wird er mit wenig wasserfreiem Natriumkarbonat und Kaliumnitrat zusammengeschmelzt und aufgeschlossen.

Das entstandene Bariumkarbonat wird mit heissen Wasser aufgenommen, filtriert und gewogen, die verunreinigende Chrom(III)-Verbindung bleibt als Chromat in der wässerigen Lösung zurück.

Das Bariumkarbonat kann auch durch Titrieren bestimmt werden; in diesem Falle wird unser Verfahren vollständig titrimetrisch.

Szeged, Tudományegyetemi Gyógyszerészi Vegytani Intézet.

Érkezett: 1951. VI. 22.

Az ammóniummolibdenát katalitikus működése bromátos oxidációs reakciókban

ALMÁSSY GYULA

A redukáló anyagok egész sora a hatértékű molibdént molibdénkékké redukálja. A molibdénkék kialakulását foszfát-, arzenát- és borátionok elősegítik, éppen ezért ez a redukció az említett három anion kvantitatív mérésére is alkalmas[1] A redukció mértéke a hidrogénion-koncentrációtól függ.[2] A tapasztalat szerint alacsonyabb p_H-n főleg 2-, 3- és 4-értékű molibdén képződik, és a keletkezett termékek színe sárga, barna, illetve zöld. Savanyú oldatban a redukció 5-értékű molibdénig megy végbe, mely kékszínű. Megfelelő hidrogénion-koncentráció mellett főleg a jódhidrogén igen alkalmas redukálószer.[3] Kismértékű redukció sósavas, káliumjodidos oldatban (foszfát-, arzenát- és borát-anionok nélkül) híg oldat esetén már hidegen is végbemegy aránylag rövid idő alatt. A keletkezett molibdénkék olyan kevés, hogy színe nem látható, azonban a reakcióban képződött jód keményítővel, vagy széntetrakloriddal kimutatható. A molibdát- és jodidion között tehát reakció megy végbe, ez a reakció azonban egyensúlyra vezet:

$$Mo^{6+} + J^- \rightleftharpoons Mo^{5+} + \frac{1}{2} J_2 \qquad (1)$$

Hosszabb idő múlva (1—2 óra) az oldat megzöldül. A zöld szín részben a molibdénkék és a jód sárga színének keveréke, másrészt alacsonyabb vegyértékű, főleg 4-értékű molibdénre mutat. A jódot nátriumszulfittal redukálva, az oldat színe inkább kék felé hajlik.

Ha a redukciót melegen végezzük, a 6-értékű molibdén nagyrészt 4-értékűvé redukálódik, tehát az oldat zöldeskék, sőt hosszabb melegítés után kimondottan zöldszínű. A redukciót következőképpen végezzük: 1 ml 5%-os ammóniummolibdenáthoz 1 ml 5%-os káliumjodidot és 0,5 ml 1 : 1 sósavat adunk, majd melegítés után, kb. 10 perc múlva 2 ml 5%-os nátriumszulfit-oldattal a képződött jódot redukáljuk.

Az említett molibdén-jodid reakció az alapja a molibdátion katalitikus hatásának, melyet a van der Meulen-féle bromidmeghatározásnál fel is használnak.[4] A bromát-jodid reakciót az ammóniummolibdenát nagy mértékben gyorsítja.[5]

[1] *W. Fresenius:* Zeitschrift für anal. Chem. *91*, 1933, 238. *Hsein Wu:* Zeitschrift für anal. Chem. *64*, 1924, 286. *Ernst Tschopp, Emilio Tschopp:* Zeitschrift für anal. Chem. *103*, 1935, 49.

[2] *Rudolf Rinne:* Zeitschrift für anal. Chem. *113*, 1938, 242.

[3] *S. L. Malowan:* Zeitschrift für anal. Chem. *84*, 1931, 211. *Erwin Kafka:* Zeitschrift für anal. Chem. *51*, 1912, 482.

[4] *J. H. van der Meulen:* Weekbl. *28*, 1931, 82, 238.

[5] *W. Ostwald:* Zeitschrift für physikal. Chem. *2*, 1888, 127.

A bromát-jodid rendszert katalizátor nélkül és katalizátorral is tanulmányoztam. A reakció mechanizmusa nem fejezhető ki az általánosan használt egyenlettel[6]:

$$BrO_3^- + 6\,J^- + 6\,H^+ \rightleftarrows Br^- + 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad (2)$$

A (2) reakció igen lassú és különösen híg oldat esetén (n/100) csak nagy hidrogénion-koncentráció, vagy sok molibdenát katalizátor mellett kvantitatív. Az is lényeges, hogy milyen savval savanyítunk. A sósav a legalkalmasabb, mert a többi savval szemben a reakciót leginkább gyorsítja.[6]

Sokkal valószínűbb, hogy a bromát a jodidot jodáttá oxidálja:

$$HBrO_3 + HJ \rightleftarrows HJO_3 + HBr \quad (3)$$

A keletkezett jodát jodidból jódot, a bromid pedig bromáttal brómot választ ki:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O \quad (4a)$$

$$HBrO_3 + 5HBr \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O \quad (4b)$$

A (3) reakciót n/100 káliumbromát-oldattal tanulmányoztam, melyhez tizedannyi térfogat n/100 káliumjodidot adtam, és 10%-os sósavval megsavanyítottam. Keményítő jelenlétében kb. 10 perc szükséges az oldat elszíntelenedéséhez, amely a (3) reakció végét jelentené. Az oldat azonban nem egészen színtelen, hanem halvány vörösbarna színű. A (4a) reakcióban keletkezett jód ugyanis a bromát által tovább oxidálódik, amikor is bróm képződik, mely szintén oxidálja a jódot (l. később). A reakcióban, valamint a (3) egyenlet szerint, mint redukciós termék, bromid keletkezik, melynek jelenlétében a bromát a jodidot jódbrómmá oxidálja[7], s ez éterrel vörösbarna színnel kioldható:

$$BrO_3^- + 3J^- + 2Br^- + 6H^+ \rightleftarrows 3H_2O + 3JBr \quad (5)$$

A (3) egyenlet szerint képződő jodátot úgy mutattam ki, hogy a bromát-jodid reakció beindítása után éter és széntetraklorid 1 : 2 arányú elegyével az oldható termékeket kivontam, és a vizes oldatban 0,5%-os nátriumszulfittal reagáltam, amikor is keményítő jelenlétében pár másodperc múlva megkékült az oldat.

A (4b) reakciót n/100 higítású oldatban külön is tanulmányoztam, és azt találtam, hogy (3)-hoz képest igen lassú.

Az előzőekben említettem, hogy a (4a) reakcióban keletkezett jód bromáttal tovább oxidálódik.[8]

$$2HBrO_3 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJO_3 + Br_2 \quad (6a)$$

sőt a bróm is oxidálja a jódot.

$$J_2 + 6H_2O + 5Br_2 = 2HJO_3 + 10HBr \quad (6b)$$

A (6a) reakció szintén megfordítható és katalizátor nélkül meglehetősen lassú, a (6b) reakció azonban pillanatszerű.

Az (5) reakcióban keletkezett jódbróm nem marad meg változatlanul, hanem lassan jodáttá és brómmá alakul:

$$HBrO_3 + JBr \rightleftarrows HJO_3 + Br_2 \quad (7)$$

Ezt a reakciót is külön tanulmányoztam, és megállapítottam, hogy még a (3) reakciónál is lassúbb. A reakció végét az oldat színváltozása jelzi, a vörösbarna jódbróm halványsárga brómmá alakul.

Ha a rendszer feleslegben tartalmaz jodidiont a (7) reakcióban keletkezett bróm jódot választ ki:

$$2\,HJ + Br_2 = J_2 + 2\,HBr \quad (8)$$

Fölös jodid jelenlétében a jódbrómképződés elmarad, ilyenkor a bróm a jodidból azonnal jódot választ ki.

A nem pillanatszerű folyamatokat, tehát a (3), (4b), (6a) és (7) reakciókat katalizátor jelenlétében is megvizsgáltam, és megállapítottam, hogy az ammóniummolibdenát mind a négy reakciót katalizálja. A katalizátor reakciósebességnövelő hatása legjobban a (3) és legkevesebbé a (7) reakcióban jut érvényre. A vizsgálatokat párhuzamos kísérletekkel végeztem, tehát molibdenátmentes és molibdént tartalmazó próbákat állítottam be. A párhuzamos kísérletekben, n/100 oldatokat alkalmazva, a molibdát katalizáló hatása szemmelláthatóan mutatkozott.

A reakciósebességek mérése különösen n/100 higításban nehézségekbe ütközik, mert az egymásraható ionok koncentrációi reakció közben nem mérhetők. Savanyú oldatban nincs mód a reakció befagyasztására, sem a szóbanforgó ionok szétválasztására, márpedig ezen ionok meghatározása savanyú oldatban lehetséges.

A molibdát katalitikus hatása oxidációs reakciókban a molibdén többértékűségén alapszik. A tioszulfát-hidrogénperoxid rendszerben, ahol a hidrogénperoxid a tioszulfátot tetrationáttá oxidálja, molibdenát jelenlétében az oxidáció szulfátig megy végbe.[9] Ebben az esetben a molibdénsav permolibdénsavvá oxidálódik[10], és a tioszulfát oxidálását a permolibdénsav végzi. A bromát-jodid rendszerben a jodid oxidációja a 6-értékű molibdén által megy végbe.

A molibdenátion katalízisének magyarázata a bromát-jodid rendszerben

(3) reakció: A molibdenát a jodidot jóddá oxidálja, miközben redukálódik (1). A jódot a bromát tovább oxidálja, másrészt a bromát a redukálódott molibdént is oxidálja 6-értékűvé, és ezáltal az (1) egyenlet jobboldalán szereplő vegyületek koncentrációja 0-ra csökken, miáltal a reakció a felső nyíl irányában tolódik el. A bromát és a redukálódott (5-értékű) molibdén közötti reakciót a következő egyenlet fejezi ki:

[6] *J. M. Kolthoff:* Zeitschrift für anal. Chem. *60*, 1921, 348.

[7] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, *8*, 1931, 226.

[8] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, *8*, 1931, 175.

[9] *E. Abel:* Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. *18* 1912, 705.
E. Abel, G. Baum: Mh. Chem. *34*, 1913, 425.
E. Abel: u. o., *34*, 1913, 821.

[10] *J. Brode:* Z. physik. Chem. *37*, 1901, 299.

$$6\ Mo^{5+} + BrO_3^- + 6\ H^+ = 6\ Mo^{6+} + 3\ H_2O + Br^- \quad (9)$$

$$Br^- + Mo^{6+} = \tfrac{1}{2}\ Br_2 + Mo^{5+}$$

$$5\ Mo^{5+} + BrO_3^- + 6\ H^+ = 5\ Mo^{6+} + 3\ H_2O + \tfrac{1}{2}\ Br_2$$

(4b) reakció : A bromid molibdenát hatására brómmá oxidálódik, miközben a molibdenát redukálódik. A redukálódott molibdént a bromát a (9) egyenlet értelmében azonnal oxidálja. Hogy a molibdenát a bromidot valóban oxidálja, következőképpen igazoltam : két kémcsőbe 20—20 ml n/100 káliumbromátot mértem. 1-hez 1—2 csepp 5%-os ammóniummolibdenátot és 0,5 ml 10%-os sósavat adtam. Ezután a két kémcsőbe egyszerre adagoltam a következő reagenseket : 1-be 1 ml n/100 káliumbromidot, 2-be 1 ml n/100 káliumbromid, 0,5 ml 10%-os sósav és 1—2 csepp 5%-os ammóniummolibdenát keverékét. 2-ben gyorsabban képződött bróm, mint 1-ben, ami azt jelenti, hogy a bromidból a 6-értékű molibdén már előzőleg brómot választott ki.

A bróm a redukálódott molibdént szintén oxidálja, tehát a molibdát és a bromid közti reakció megfordítható :

$$Mo^{6+} + Br^- \rightleftarrows Mo^{5+} + \tfrac{1}{2}\ Br_2 \quad (10)$$

Teljes lesz a reakció, ha egyrészt a redukálódott molibdén bromát által azonnal oxidálódik, másrészt a keletkezett bróm a reakcióból kiküszöbölődik. Ez meg is történik, mert a bróm, fölös jodid esetén, jodidból jódot választ ki. Az említett megfordítható reakcióból önként adódik, hogy a bromát-bromid rendszerben, ahol a bróm kiküszöbölése nem történik meg, miért nem olyan nagymértékű a molibdát katalizise, mint a bromát-jodid rendszerben.

(6a) reakció : A molibdát katalizáló hatását a jód bromátos oxidációjában következőképpen tanulmányoztam : két főzőpohárba 100—100 ml n/100 káliumbromátot és 1—1 csepp 1%-os alkoholos jódoldatot mértem. Az egyik főzőpohárba 1—2 csepp 5%-os ammóniummolibdenátot is adtam, majd a két oldatot 1—1 ml 10%-os sósavval megsavanyítottam. 10—15 másodperc múlva mindkét főzőpohárba keményítőt adagoltam, melynek hatására csak a molibdátmentes oldat kékül meg, tehát a másik oldatban a molibdát kifejtette katalitikus hatását.

Magyarázat : Mindkét oldatban a bromát a jódot lassan oxidálja jodáttá, miközben brómmá redukálódik. A bróm azonban nem marad változatlanul, hanem a jelenlevő jódot pillanatszerűen jodáttá oxidálja, mely a fölös jód kivonása után keményítővel és nátriumszulfittal a vizes oldatban ki is mutatható. Az oxidáció folyamán bromid keletkezik, melyet a molibdát azonnal brómmá alakít, s a bróm tovább reagál jóddal. Egyidejűleg a molibdén oxidálása is megtörténik bromát által, amikor ismét bróm keletkezik, és az előbbi folyamatok megismétlődnek.

(7) reakció : A katalízis nem olyan tökéletes, mint az előbbi esetekben, valószínűleg azért, mert a jódbróm lassabban reagál molibdáttal, mint a bromid vagy a jodid :

$$JBr + Mo^{6+} \rightleftarrows J^+ + Mo^{5+} + \tfrac{1}{2}\ Br_2 \quad (11)$$

A redukálódott molibdén visszaoxidálását itt is a bromát végzi, de a pozitív jódion is elképzelhető, mint oxidálószer.

$$Mo^{5+} + J^+ \rightleftarrows Mo^{6+} + \tfrac{1}{2}\ J_2 \quad (12)$$

Ezek után összefoglalom a fölös jodidot tartalmazó bromát-jodid rendszer részletfolyamatait ammóniummolibdát katalizátor jelenlétében : A jodidot a 6-értékű molibdén jóddá oxidálja, melyet a bromát jodáttá alakít, egyidejűleg a redukálódott molibdén oxidációja is bekövetkezik. A keletkezett jodát és bróm jodidból jódot választ ki, miközben az elemi bróm bromiddá alakul, melyet a 6-értékű molibdén azonnal visszaoxidál. Ez a folyamat mindaddig végbemegy, míg az oldatban bromát, jodát és bróm van jelen. Amint a bromát elfogyott, megszűnik a molibdát katalitikus hatása is, mert nincsen, ami a redukálódott alakot visszaoxidálja, tehát az (1) reakciót a felső nyíl irányában eltólja. A jódbrómképződés fölös jodid és ammoniummolibdenát jelenlétében a (8) reakció miatt elmarad.

Hogy a redukálódott molibdént valóban a bromát oxidálja vissza 6-értékűvé, többféleképpen is alátámasztottam. Elsősorban megvizsgáltam a molibdénkék oxidálhatóságát káliumbromáttal : 1 ml 5%-os ammóniummolibdenáthoz 0,5 ml 10%-os sósavat és 1 ml 5%-os káliumjodidot adtam. Kb. öt perc alatt az oldat enyhén megzöldült. Ezután káliumbromáttal oxidáltam, miközben jód vált ki. A jódot nátriumszulfittal redukáltam, és utána az oldat színtelen lett. Ez az állapot azonban csak rövid ideig tartott, mert a most már bromátmentes oldatban jodid hatására újra megindult a molibdénkék képződése.

A molibdénkék bromátos oxidációját egyéb redukálószerekkel (cink, ón) előállított molibdénkékkel is megpróbáltam, és minden esetben pozitívnak bizonyult. Ezzel szemben a molibdénkék jodátos oxidációja meglehetősen lassú, kloráttal pedig nem is tökéletes az oxidáció. Hogy a molibdénkék bromátos oxidációja valóban megtörtént, nemcsak a kék szín eltűnése, hanem az oldat kisárgulása is bizonyítja. A sárga szín okozója nem más, mint bróm (jodiddal előállított molibdénkék esetében jód), ami széntetrakloridos kivonás után ki is mutatható. A brómkiválás egyben a (9) reakció valódiságát bizonyítja.

Hogy a molibdén bromát hatására csakugyan 6-értékűvé oxidálódik, könnyen bizonyítható, mert a savanyú molibdát-oldat bromát hatására színtelen marad, ellentétben a hidrogénperoxidos oxidációval, mely esetben sárga permolibdénsav képződik.

Ezután megvizsgáltam, hogy bromát-, jodát- és klorát-ionok n/100 higításban hogyan viselkednek n/100 jodid-, bromid- és klorid oldatokkal szemben. A vizsgálatoknál katalizátormentes és katalizátort tartalmazó próbákat is beállítottam. Az eredmények azt mutatták, hogy a klorát- és jodátionok

bromid- és klorid-ionokkal még katalizátor jelenlétében is csak igen lassan reagálnak, sőt a klorát még jodidból sem választ ki jódot. Az említett reakciókból tehát elmarad az ammóniummolibdenát katalízise is. Ezzel szemben a bromátionok ammóniummolibdenát jelenlétében nemcsak bromid- és jodid-, hanem kloridionokkal is reagálnak (10 ml n/100 káliumklorát + 0,2 ml 1 : 1 higítású sósav + 0,2 ml 10%-os kénsav + 1—2 csepp 5%-os ammóniummolibdenát), és a reakcióban keletkezett klór szaga igen jól észlelhető.

A molibdenát katalízisét egyéb oxidációs reakcióban is tanulmányoztam. A fenolok brómátos oxidációját az ammóniummolibdenát nagy mértékben katalizálja (fenol esetében a katalízis kismértékű). Az oxidáció termékei kinonok.

A közölt eredmények feltétlenül azt bizonyítják, hogy a bromát-jodid rendszerben egyedül a brómátionok képesek a redukálódott molibdént 6-értékűvé visszaoxidálni, tehát a rendszert olyan redoxpotenciálon tartani, mely biztosítja a folytonos jódkiválást.

Die katalytische Wirkung des Ammoniummolybdats in Oxydationsreaktionen des Bromats. *J. Almássy.*

Die katalytische Wirkung des Molybdat-Ions beruht auf der Mehrwertigkeit des Molybdäns. Das sechswertige Molybdän ruft in der ohne Katalysator langsam ablaufenden Bromat-Jodid-Reaktion eine Katalyse hervor und das Jodid wird zu Jod oxydiert, während sich das 6-wertige Molybdän reduziert. Das reduzierte Molybdän wird aber durch das Bromat sogleich zu 6-wertigem zurückoxydiert. Es wird dabei Brom frei, das aber durch das Jodid unter Jod-Ausscheidung reduziert wird. Das dadurch entstandene, der Menge nach dem freigewordenen Jod äquivalente, Bromid wird durch das Molybdat wieder zu Brom oxydiert. Die erwähnten Vorgänge wiederholen sich solange, bis in der Lösung Bromat, Jodat und Brom vorhanden sind.

Debreceni Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. VI. 20.

A molibdátion mikrokimutatása csapadékos reakcióval

ALMÁSSY GYULA és PÉTER ZOLTÁN

A molibdátion semleges vagy gyengén savanyú oldatban számos nehézfém-ionnal (ezüst, ólom, merkuro stb.) oldhatatlan sót képez.[1] A bizmution is ad csapadékos reakciót a molibdátionnal, azonban ez a reakció csak különleges körülmények mellett megy végbe, és a keletkezett termék nem egyszerű bizmutsója a molibdénsavnak.

Ha molibdáttartalmú sósav-oldathoz bizmutnitrát-oldatot adunk, sárga csapadék válik ki. A reakció lefolyásához feltétlenül szükséges kloridion jelenléte, kloridmentes oldatból ugyanis nincs sárga csapadékkiválás. A klorid tehát résztvesz a reakcióban és szerepel a csapadékban is. A bizmutnitrát elsősorban a sósavval lép reakcióba és bizmutkloriddá alakul, mely a molibdénsavval cserebomlás útján egyesül.

$$2BiCl_3 + H_2MoO_4 = (BiCl_2)_2\,MoO_4 + 2HCl$$

A $(BiCl_2)_2\,MoO_4$ közbülső termék hidrolízist szenved és bizmutilmolibdát alakban kicsapódik.

$$(BiCl_2)_2\,MoO_4 + 2H_2O = (BiO)_2\,MoO_4 + 4HCl$$

A molibdénsav tehát a bizmutkloriddal reagál, nem pedig a bizmutklorid hidrolízise által képződő bizmutoxikloriddal, ami be is bizonyítható. Ha bizmutoxiklorid szuszpenzióhoz savanyú molibdátoldatot adunk, nem képződik sárga csapadék, tehát köztük reakció nem megy végbe.

A fenti egyenletek szerint a csapadék nem tartalmaz kloridot, már pedig kell, hogy legyen benne, hiszen a reakcióhoz feltétlenül szükséges. Ez csak úgy képzelhető el, hogy a bizmutilmolibdát bizmutilkloridot köt meg komplex alakban. Hogy egy molibdátra hány bizmutilklorid esik, igyekeztünk kísérletileg megállapítani. Sósavas molibdátoldatokat készítettünk, melyekhez bizmutnitrátot adtunk úgy, hogy az egymásutáni oldatok molibdén-bizmut aránya 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 stb. volt. A kicsapódás az 1 : 4 aránynál volt a legtökéletesebb, a csapadék feletti oldat pedig minimális molibdént tartalmazott. További lecsapószerfelesleg növelésnél a csapadék feletti oldat molibdéntartalma az eddigieknél aránytalanul kisebb mértékben csökkent, ami a csapadék 1 : 4 molibdénbizmut aránya mellett tanúskodik. Hogy a csapadék klórt is tartalmaz, a csapadék szűrletének a bemért sósavhoz viszonyított kloridcsökkenése bizonyítja. A kloridcsökkenés molibdáttartalmú próbában kisebb, mint a csak bizmuttartalmú oldatban, tehát a bizmut egy része bizmutilmolibdáttá alakult. Ezek szerint a csapadék összetétele a következő: $(BiO)_2\,MoO_4 . 2BiOCl$.

Természetesen savanyú oldatban a molibdát főleg polisavak alakjában van jelen[2], s ennek megfelelően a csapadék összetétele nem egységes. A bizmutilmolibdát a természetben is előfordul, mind zöldessárga ásvány és koechlinit néven ismeretes.[3]

[1] *F. P. Treadwell:* Analytische Chemie I., 1940, 532.

[2] *G. Schwarzenbach:* Allgemeine und anorganische Chemie, 1950, 397.

[3] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 1927, 19, 12.

A csapadék nátriumkloridban oldódik:

$$(BiO)_2MoO_4 \cdot 2BiOCl + 6NaCl + 8HCl = 4Na(BiCl_4) + 4H_2O + Na_2MoO_4$$

Hasonló az oldás káliumjodidban is. Töményebb sósav és salétromsav szintén oldják a csapadékot.

A reakciót a következőkben végezzük: 1 ml vizsgálandó oldatot ammóniumkloriddal vagy nátriumacetáttal közömbösítünk, 1 ml n sósavat adunk hozzá, majd kétszeresére hígítjuk, ezután négy-öt csepp 16%-os bizmutnitrátot (16 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$-t 20 ml 2 n salétromsavban oldunk és 100 ml-re hígítjuk, ha zavaros, szűrjük) cseppentünk az oldathoz. Molibdéntartalom mellett sárga, ellenkező esetben fehér csapadék válik ki.

A reakciót a kationok általában nem zavarják, kivéve a színes fémionokat, ha nagy koncentrációban szerepelnek, és az oldat hozzájuk képest igen kismennyiségű molibdátot tartalmaz. Az anionok közül zavar a permanganát- és kromátion, melyek színe elfedi a csapadék sárga színét. Ugyancsak zavar a foszfátion is, mert komplexbe viszi a molibdátot, a keletkezett komplex pedig nem reagál bizmutnitráttal, és ilyen esetben csak fehér csapadék válik ki. Ezen segíteni lehet úgy, hogy az oldathoz cseppenként ferrikloridot adunk, míg a ferri-ion halványsárga színe éppen megmarad, ezután egy csepp reagens nátriumfluorid-oldattal a vasfelesleget komplexbe visszük. Így kevesebb, mint 5 γ molibdén kimutatható.

A molibdáttal reagáló anionok természetesen szintén zavarják a reakciót (perszulfát, peroxid, ferro- és ferricianid, szulfid, tioszulfát, jodid). A jodid zavaró hatása klóros vízzel kiküszöbölhető, a jodid jodáttá oxidálódik, mely nem zavar.

A bizmutilmolibdátos reakció igen érzékeny. Kimutatási határ: 1 γ Mo. Határhígítás: 1,000.000.

Mikronachweis des Molybdations mit Fällungsreaktion. *J. Almássy und Z. Péter*

Die Molybdänsäure bildet in salzsaurer Lösung mit Wismutnitrat einen gelben Niederschlag, welcher ein Komplex ist: $(BiO)_2MoO_4 \cdot 2BiOCl$.

Der Niederschlag löst sich in konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, sowie in KJ und NaCl. Mit dieser Reaktion kann man 1 γ Mo in 1 ml Lösung nachweisen.

Debreceni Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. VIII. 28.

Szinapszisbénító hatású kvaternér tropeinek szintézise

NÁDOR KÁROLY és GYERMEK LÁSZLÓ

(Előzetes közlemény)

Az acetilkolinnak a paraszimpatikus végkészülékre és a harántcsikolt izomzatra kifejtett hatásait antagonizáló mono-, és bisz-kvaternér tropeinek már régebben ismeretesek (Eumydrin, 1909: *Jowett* és *Pyman*[1]; Novatropin, 1917: *Issekutz*[2]; Novokurarin, 1950: *Nádor*[3]). Az acetilkolinnak a szinapszisokra gyakorolt hatását antagonizáló tropeinek újabban *Gyermek* és *Sztanyik*[4] vizsgálatai folytán váltak ismeretessé.

Nagyobb számú tropeint és ezek különböző kvaternér származékait előállítva azt találtuk, hogy az egyszerű tropeinek alkil-kvaternér származékai, bár erős szinapszisbénítók, de emellett jelentős a vegyületek paraszimpatikusbénító hatása. Feltűnő volt az, hogy a tropeinek aralkil-kvaternér származékait előállítva nem csökkent a szinapszisbénító hatás, sőt erősödött, de a kellemetlen mellékhatásként eddig meglevő paraszimpatikusbénító hatás minimálisra csökkent. Ez a megfigyelés elvi jelentőségűnek mutatkozott, és teljes mértékben megszabta az előállítandó vegyületek kémiai szerkezetét. Ennek lényegét a következőkben foglalhatjuk össze: tropeinek alkil-kvaternerjei helyett aralkil-kvaternereket előállítva erősebben lehet csökkenteni a tropeinek antimuszkarin hatását anélkül, hogy az antinikotin (szinapszisbénító) hatás csökkenne, mint az aromás oxisavaknak egyszerű aromás savval való helyettesítésével. Ez a megfigyelés vezetett a jelenleg klinikai kipróbálás alatt levő egyik vegyületünkhöz (N — 239), melynél a kórosan magas vérnyomás kezelésére alkalmas vegyület előállítása volt a célunk.

Ezeknek a vegyületeknek a szintézisét úgy végeztük, hogy a kívánt terciér tropeint acetonos közegben a szükséges alkil- vagy aralkil-halogeniddel néhány napig állni hagytuk, vagy bombacsőben 6—8 órán át 100°-on melegítettük. A p-brómbenzil-bromid esetében 3—4 órás visszafolyós hűtővel való melegítés is elegendőnek bizonyult. A vegyületek szerkezete a reakcióból ill. az analitikai adatokból következik. (Pl. az N — 239 vegyület esetében: $C_{23}H_{27}O_3NBr_2$ képletre számítva C = 52,58%; H = 5,18%; ionos Br = 15,21%; talált értékek: C = 52,40%; H = 5,31%; ionos Br = 14,48%.) A szerkezet igazolására egyik vegyületnél a szintézist úgy is elvégeztük, hogy a p-brómbenzil-tropinium-bromidot (op. 230—232°) benzoil-bromiddal 120—130°-on melegítettük a HBr-gáz fejlődésének megszűnéséig, kb. 2—3 óra hosszat. A kapott anyagot kétszer metanol-éterből átkristályosítva minden tekintetben ugyanazt a vegyü-

[1] *Jowett, H. A. D., Pyman, F. L.*: 7th Internat. Congress. Applied Chem. 1909.

[2] *Issekutz B.*: Zeitschr. Exp. Path. Ther. *19*, 1917. 99.

[3] *Nádor K., Küttelné Issekutz L., Kovatsits M.*: Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 1950. 440.

[4] *Gyermek L., Sztanyik L.*: Acta Physiol. Hung. *2*, 1951. 41.

letet szolgáltatta, mint amit a benzoil-tropinnak p-brómbenzil-bromidos reakciójával kaptunk.

		Szinapszis-bénító hatás	Parasz-impatikus-bénító hatás	Op. (boml.)
	Metil-dl-mandelil-tropinium-bromid	4,5	30	
N—190	Benzil-dl-mandelil-tropinium-bromid.....	3,7	1	196—198°
N—239	p-Brómbenzil-d,l-mandelil-tropinium-bromid	18,5	1	205°
N—160	Metil-benzoil-tropinium-jodid	2,1	4	163°
N—220	Benzil-benzoil-tropinium-bromid	3,0	0,5	229—230°
N—262	p-Brómbenzil-benzoil-tropinium-bromid ...	8,5	0,5	216°
	Tetraetilammónium-bromid	1,0	0,0	
	Atropinszulfát	0,3	100,0	

A kísérletek részletei később fognak megjelenni. Hálás köszönetünket fejezzük ki a Magyar Tudományos Akadémiának a nyujtott támogatásért.

Synthesis of new quaternary tropeins with ganglionic blocking activity. *K. Nádor and L. Gyermek*

The authors, having produced a series of alkyl, respectively aralkyl quaternary derivatives of tropeins, found that the new compounds have a strong ganglinoic blocking effect (see the table, indicating a few typical compounds). In the case of the alkyl-quaternary compounds the parasympathetic paralysing effect is significant, but this effect in the case of the aralkyl-quaternary compounds is reduced the minimum. Out of the latter the compound signed N—239 was clinically tested. The following rule is laid down by the authors : quaternarysing with aralkyl-group has more reduced the parasympathetic paralysing effect, than the substitution of aromatic oxyacids with simple aromatic acids. To produce these compounds the suitable tropein in aceton was made to react with alkyl or aralkyl-halogenide, — or to prove the structure the aralkyl-tropinium-bromine was made to react the suitable acid-bromine at 100—120°. Details of these and of compounds prepared on the same principle are going to be published in the near future.

Budapesti Orvostudományi Egyetem Gyógyszertani Intézete.

Érkezett : 1951. IX. 22.

Klór és bróm meghatározása szerves vegyületekben

SZEKERES LÁSZLÓ és HORVÁTH ÉVA

(Előzetes közlemény)

A kén meghatározását sikerült — *Carius*[1] bombacsöves módszerét kikerülve — salétromsavas közegben káliumbikromátos oxidációval megoldani.[2] Később ugyanezen meghatározáshoz *Kőszegi Dénes*[3] közegként tömény foszforsavoldatot alkalmazott. Kézenfekvő volt, hogy ezen oxidációkon alapuló meghatározásoknál a szénhez kötött halogén elemi halogénné oxidálódik, és ez alkalmas közegben elnyeletve meghatározható. Ez utóbbi elvet már felhasználta *Baubigny* és *Chavanne*[4], akik kénsavas közegben oxidáltak káliumbikromáttal, és a fejlődő halogént nátriumbiszulfit-oldatban nyelették el. Ez utóbbi módszer — bár igen jó eredményeket szolgáltat — nem terjedt el, mert a meghatározás körülményes, és elég bonyolult készüléket igényel.

A kén meghatározásánál szerzett roncsolási (oxidálási) tapasztalatok azt bizonyították, hogy a salétromsavas és foszforsavas közegben végzett káliumbikromátos oxidáció tökéletes, és nem szükséges közegül tömény kénsavat alkalmazni, hanem a fenti kénmeghatározási eljárások valamelyikének módosításával a szénhez kötött klór és bróm is meghatározható. *Baubigny* és *Chavanne* módszerénél főleg a halogéngázok elnyeletése körül ményes. Ezért célszerűnek látszott az oxidációná felszabaduló halogéneket magában a reakcióelegyben ezüstnitráttal megkötni. Végeredményben tehát a közölt klór- és brómmeghatározásnál a kénmeghatározásnál alkalmazott káliumbikromátos oxidációt alkalmazzuk azzal a különbséggel, hogy a reakcióelegybe ezüstnitrátot is adagolunk. A meghatározás kivitelezése a következő : mintegy 20 cg klórtartalmú, illetve 25 cg brómtartalmú anyagot bemérünk egy csiszolt, visszafolyós hűtővel ellátott 100 ml űrtartalmú Erlenmeyer-lombikba és hozzáteszünk mintegy tízszeres súlyú porított káliumbikromátot, majd 25 ml 1,72 fs.-ú foszforsavoldatot, s végezetül kevés vízben oldott ezüstnitrátot (a számított halogénnek megfelelően kb. háromszoros mennyiséget). Az elegyet igen lassan kezdjük el melegíteni. Az esetek legnagyobb részében már hidegen is megindul az oxidáció, és ilyenkor a melegítésnél igen erős habozás észlelhető. Legfeljebb 45 percig melegítve az elegyet, ezüsthalogenid-csapadékot tartalmazó, sötétzöld oldatot kapunk, amit hűtés után higítás nélkül szűrünk jénai G3 tégelyen, majd a csapadékot kevés 1%-os HNO_3-val, végezetül csekély vízzel mossuk, egy órán keresztül 110°-os szekrényben szárítjuk, s mérjük. Mind az oxidációnál, mind a szűrésnél kerüljük a verő napfényt, és lehetőleg árnyékos, sötét helyen dolgozzunk. A közölt módszer termé-

[1] *Carius :* Z. Anal. Chem., *1*, 240., *4*, 451., *10*, 103.

[2] *Szekeres L., Fóti Gy., Pályi E. :* Magyar Kémiai Folyóirat *56*, 1950. 377.

[3] *Kőszegi Dénes :* Magyar Kémiai Folyóirat, *57* 1951. 342.

[4] *Baubigny* és *Chavanne :* C. r. *136*, 1903. 1197.

szetesen vízgőzzel illó anyagokra nem alkalmazható. Vizsgált vegyületeink halogéntartalmát előzőleg *Stepanow*[5] módszerével ellenőriztük.

Táblázat

Vegyület neve	Bemért mennyiség g	Talált AgCl g	Talált AgBr g	Számított Aghaloid g	Számított halogén %	Talált halogén %	Eredmény %
p-Bróm-acetanilid	0,6582	—	0,5760	0,5782		37,23	99,60
«	0,6760	—	0,5894	0,5939	37,38 Br%	37,10	99,25
«	0,6448	—	0,5629	0,5665		37,15	99,37
«	0,6288	—	0,5475	0,5224		37,05	99,11
Klorálhidrát	0,3192	0,8265	—	0,8300		64,05	99,57
«	0,3004	0,7748	—	0,7812		63,80	99,18
«	0,3124	0,8060	—	0,8124	64,33 Cl%	63,82	99,21
«	0,3094	0,7968	—	0,8046		63,70	99,03

[5] *Stepanow:* B. *39*, 1906. 4056.

Továbbiakban feladatul tűztük ki magunk elé a különféle kötésű halogénvegyületek halogéntartalmának meghatározását, s a metodika kiterjesztését vízgőzzel illó anyagok meghatározására is. E vizsgálatainkról későbbi dolgozatban szeretnénk beszámolni.

Die Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung). *L. Szekeres und E. Horváth*

Zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, oxydiert man in phosphorsaurem Medium, in Gegenwart von $AgNO_3$ mit $K_2Cr_2O_7$. Das gebildete Silberhaloid wird filtriert, getrocknet und gemessen.

Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.

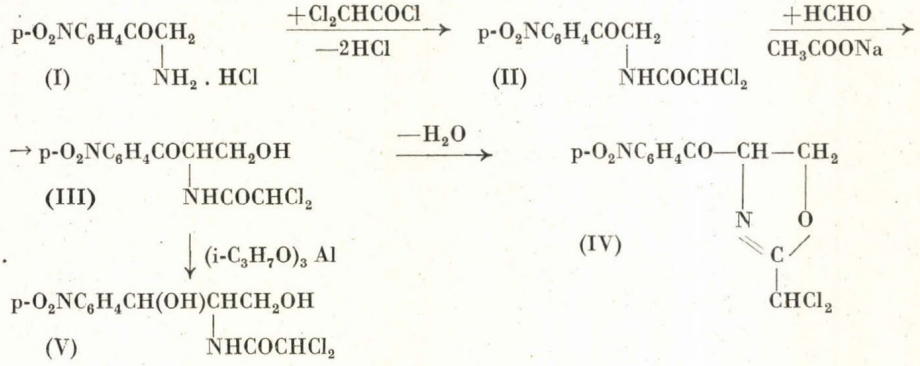
Érkezett: 1951. IX. 10.

Az α-dikloracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon szintézise és tulajdonságai

E. M. BAMDASZ, JE. I. VINOGRADOVA, D. P. VITKOVSZKIJ, A. SZ. HOHLOV, JU. B. SVECOVA ÉS L. A. SCSUKINA*

Nemrég mutatták ki,[1] hogy a kloromicetin baktériumok okozta enzimatikus bomlásának egyik közbenső terméke az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon (III). Ezért látszott érdekesnek e vegyület szintézisének megvalósítása és egyes tulajdonságainak tanulmányozása.

Adataink szerint a racém α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon igen könnyen előállítható a következő szkéma szerint:



E szintézisnek első szakaszát célszerűen úgy végezzük, hogy az α-amino-p-nitroacetofenon klórhidrátját diklóracetilklorid feleslegével melegítjük; ebben az esetben elég tiszta α-diklóracetilamino-p-nitroacetofenon (II) nyerhető, a kitermelés eléri a 85%-ot. Nem célszerű ezt a reakciót bázisok jelenlétében végezni, melyeket rendszerint a leváló klórhidrogén megkötése céljából adagolnak, mivel az eredeti aminoketon (I) klórhidrátja bázisok hatására mélyreható változásokon megy át, ez pedig az α-diklóracetilamino-p-nitroacetofenon kinyerésének erős csökkenésére vezet. A második lépés — a (II) vegyület oximetilezése formaldehid segítségével — könnyen megvalósítható vizes-alkoholos oldatban, nátriumacetát jelenlétében. Ilyen körülmények között az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon kitermelése kb. 75%; ez annyira tiszta állapotban válik ki a reakcióelegyből, hogy utólagos átkristályosítás nélkül is fel lehet használni további átalakítások céljára.**

Az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon (III) jellemző tulajdonságai: rendkívüli bomlékony-

* Доклады Академии Наук СССР, LXXIX. №. 4. 1951. 601.

[1] *G. H. Smith* and *C. S. Worrel:* Arch. Biochem., *28*, 1950. 1, 232.

** Meg kell jegyezni, hogy mikor ez a cikk sajtó alatt volt, az irodalomban a racém α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon előállítására két hasonló eljárás leírása[2,3] jelent meg.

sága vizes lúgoldatok jelenlétében és oxidálhatósága (hidegen lassan, melegítéskor gyorsabban) ammóniás ezüstsó-oldattal p-nitrobenzoesavig, ezüsttükör egyidejű képződése mellett). Az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon (III) karbonilcsoportja könnyen reagál helyettesített hidrazinokkal, így pl. szemikarbaziddal és p-nitrofenilhidrazinnal). Az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon (III) redukálható alumíniumizopropiláttal a korábban leírt[4] d, l-transz-l-(p-nitrofenil)-2-diklóracetilamino-1,3-propándiollá (V); utóbbi kitermelése eléri az 50%-ot. Ecetsav vizes oldatával melegítve a racém α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon (III) könnyen át tud alakulni 2-diklórmetil-4-(p-nitrobenzoil)-oxazolinná (IV). Ez az optikailag inaktív oxazolin (IV) pedig előállítható analóg feltételek mellett mind a balraforgató (o. p. 124—125°, benzolból; $[\alpha]_D^{18°} = -10{,}5°$, 4%-os etilalkoholos oldat), mind a jobbraforgató (o. p. 124—125°, benzolból; $[\alpha]_D^{18°} = +10{,}7°$, 4%-os etilalkoholos oldat) α-diklóracetilamino-β-oxi-p-propiofenonból.

Kísérleti rész

1. *α-Diklóracetilamino-p-nitroacetofenon.* 78 g száraz α-amino-p-nitroacetofenon-klórhidrátot és 106 g diklóracetilkloridot 15—20 perc alatt lassan felmelegítünk 120°-ig, azután 120°-on folytatjuk a melegítést egy órán át. A melegítés közben erős klórhidrogénfejlődés észlelhető, ami legenergikusabban 90—110°-on fejlődik ; a massza megolvad és fokozatosan elfolyósodik. A végén a még meleg tömeget vízbe öntjük, a kivált üledéket 5—10 percig kavargatjuk, leszűrjük, alaposan szétdörzsöljük, újból elkeverjük vízzel, szűrjük, és aztán ismételten vízzel mossuk. Súlya 100 g ; o. p. 135—139°. Alkoholból aktív szén jelenlétében végzett átkristályosítás után 87 g (83%) α-diklóracetilamino-p-nitroacetofenont kapunk, melynek o. p.-ja 146—148° ; az anyag alkoholból való újabb átkristályosítás után 148—149°-on olvad. Analízisének eredménye :

Talált % : C : 41,51 ; H : 2,72 ; N : 9,91

$C_{10}H_8O_4N_2Cl_2$-re számított % : C : 41,26 ; H : 2,77 ; N : 9,59.

2. *α-Diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon.* 38 g α-diklóracetilamino-p-nitroacetofenon (o. p. 146—148°), 12 g nátriumacetát, 23,6 ml 31%-os vizes formaldehidoldat és 35 ml etilalkohol elegyét 2,5 órán át kavargatjuk 32—35°-on, és éjszakára szobahőmérsékleten hagyjuk állni. A csapadékot leszűrjük, és négyszer mossuk 50%-os alkohollal, mindegyik alkalommal 10 ml-t véve. A nyert termék 31 g (74%) α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon, o. p.-ja 119—123° ; alkoholból vagy benzolból való átkristályosítás után az o. p. 124—125°. Analízisének eredménye :

Talált % : C : 41,06 ; H : 3,13 ; N : 8,83

$C_{11}H_{10}O_5N_2Cl_2$-re számított % : C : 41,14 ; H : 3,14 ; N : 8,73.

Az α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenon lúgok vizes oldatában vöröses-sárgán oldódik, és gyorsan mélyreható elváltozásokon megy át. Ammóniás ezüstsó vizes oldatával (hidegen lassan, melegen gyorsabban), ezüsttükröt képez, miközben p-nitrobenzoesavig oxidálódik. p-Nitrofenilhidrazinnal a megfelelő hidrazont képezi, o. p. 175—177° (víz és dioxán elegyéből). Analízisének eredménye :

Talált % : N : 15,41.

$C_{17}H_{15}O_6N_5Cl_2$-re számított % : N : 15,35.

3. *d,l-transz-1-(p-Nitrofenil)-2-diklóracetilamino-1, 3-propándiol.* 20 g alumíniumizopropilát 80 ml abszolút izopropilalkohollal készített oldatához kevergetés közben 13,3 g racém α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenont (o. p. 119—123°) adunk 40 ml abszolút izopropilalkoholban oldva. Az elegyet állandó kevergetés közben visszafolyó hűtővel ellátott lombikban hét órán át 60—65°-on melegítjük, ezután 15 ml vizet öntünk hozzá, 15 percig forraljuk, és lehűtés nélkül szűrjük az alumíniumhidroxid csapadékot, amit háromszor felforralunk 80%-os izopropilalkohollal, minden alkalommal 60 ml-t véve és még forrón szűrve az oldatot. A szűrleteket egyesítjük az anyalúggal, 10 percig forraljuk 0,3 g aktív szénnel, utóbbit leszűrjük, és az oldatot vákuumban besűrítjük. A maradékot 30 percig forraljuk 15 ml etilacetáttal, 15°-ra hűtjük, és két órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. A csapadékot leszűrjük, kétszer diklóretánnal (3—5 ml-t véve), majd néhányszor vízzel mossuk. A termék 6,2 g (46,6%) d,l-transz-1-(p-nitrofenil)-2-diklóracetilamino-1,3-propándiol, o. p.-ja 148—150° ; izoamilalkoholból átkristályosítva az o. p. 151—152°. Az anyag azonos azzal a készítménnyel, melyet a régebben leírt módszerrel nyertek.[4]

4. *2-Diklórmetil-4-(p-nitrobenzoil)-oxazolin.* 3 g α-diklóracetilamino-β-oxi-p-nitropropiofenont és 9 ml 50%-os ecetsavat vízfürdőn melegítünk egy órán át. Lehűléskor leszűrjük a csapadékot, 5 ml éterrel eldörzsöljük, és kétszer átkristályosítjuk 60%-os ecetsavból. O. p. 115—116°. Analízisének eredménye :

Talált % : C : 43,47 ; H : 2,81 ; N : 9,47

$C_{11}H_8O_4N_2Cl_2$-re számított % : C : 43,50 ; H : 2,64 ; N : 9,24.

A mólsúly : talált (nitrobenzolban) 294.

$C_{11}H_8O_4N_2Cl_2$-re számított 303.

A kapott 2-diklórmetil-4-(p-nitrobenzoil)-oxazolin a megfelelő p-nitrofenilhidrazont képzi, mely azonban átkristályosításkor könnyen változik.

[2] *F. Sorm, J. Gut, M. Suchy, D. Reichl :* Coll. Czechoslovak Chem. Com. *15*, 1950. 501.

[3] *L. M. Long és H. D. Troutman :* Journ. Am. Chem. Soc., *73*, 1951. 481.

[4] *L. M. Long és H. D. Troutman :* Journ. Am. Chem. Soc., 71, 1949. 2473.

Fordította : *Kovács Katalin*

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő : Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó : Solt Sándor — Szerkesztőség : Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő : 130—282
Budapest Nyomda, Gerlóczy-utca 2. — 13866 — Felelős vezető : ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

57. évfolyam. 1951. december

A hexaklórciklohexán (HCH) izomerjeinek szétválasztása és kémiai reakcióképességük vizsgálata

JOSEPOVITS GYULA

A növényvédelemben rovarölő hatása révén egyre elterjedtebben használt HCH-t a benzol klórozásával állítják elő. Mint várható, így nem keletkezik egységes vegyület, hanem több izomer keveréke, sőt kevés hepta- és oktaklórciklohexánt is tartalmazhat a termék. Az izomerek a klóratomoknak a ciklohexángyűrű két oldalán való elhelyezkedésében különböznek egymástól, és számukat növeli az is, hogy a szénatomok nem egy síkban vannak. A túlklórozott származékok (hepta- és oktaklórciklohexán) úgy jönnek létre, hogy a klórozásnál a fény hatására bekövetkező addició mellett kismértékű szubsztitució is fellép.

Eddig öt izomert sikerült a technikai készítményből különválasztani. Ezek százalékos mennyisége *Bezobrazov* és *Molcsanov* összefoglaló műve szerint[1] átlag a következő: 55—70% α, 5—14% β, 12—15% γ, 6—10% δ és 3—5% ε. Újabban *Bastiansen* és *Hassel*[2] egy hatodik izomert is előállítottak, a ζ-izomert, de az ipari HCH-gyártástól eltérő módon. Szerkezetük csak a legutóbbi években vált ismeretessé. Ha az egy oldalon lévő klóratomok helyét számozzuk (egyszerűség kedvéért nem tüntetve fel a széngyűrű hajlásait, de szem előtt tartva, hogy annak elhelyezkedése mindig a kisebb energiájú, vagyis kevesebb poláris klóratomot tartalmazó alaknak felel meg), az α-izomert az 1, 2, 4, a β-t az 1, 3, 5, a γ-t az 1, 4, a δ-t az 1, 3 és a ζ-t az 1, 2, 3 képlet jellemzi székalakú szénlánccal, az ε-izomert pedig az 1, 4 képlet kádalakú szénlánc esetén.[3, 4, 5]

Biológiailag az izomereknek sokirányú és különböző hatása van. A gyakorlatilag legfontosabb rovarölő hatás szempontjából, mint azt *Thomas*, *Sherman* és *Norton*, valamint más kutatók egyértelműen megállapították[6, 7], a γ-izomer a legaktívabb, a többinek a hatása ehhez képest elhanyagolható.

Ezért alapos kutatások indultak meg a γ-izomer technikai készítményben való meghatározására alkalmas eljárások után. A különböző fizikai és fizikai-kémiai módszerek mellett, melyek ismertetésére itt nem térhetek ki, és amelyek közül a polarográfos eljárás látszik legalkalmasabbnak[8] nem hiányzanak olyan irányú törekvések sem, hogy tisztán kémiai eljárással határozzák meg a γ-izomert. Ezen a téren azonban exakt módszert még nem sikerült találni.

Mivel minden ilyen irányú vizsgálat alapja az, hogy az egyes izomerek szennyezésmentesen legyenek birtokunkban, kísérleteim célja egyrészt a négy nagyobb mennyiségben előforduló HCH-izomer, köztük a γ-izomer laboratóriumi szétválasztására és tisztítására alkalmas egyszerű módszer kidolgozása volt, másrészt az izomerek kémiai meghatározás szempontjából elsősorban figyelembejöhető néhány reakciójának tanulmányozása.

Az izomerek szétválasztása

A HCH-izomerek tisztán való előállításával több kutató foglalkozott. *Van der Linden*[9] vízgőzdesztillálást és különböző oldószerekkel való kezelést alkalmazott. *Slade*[10] módszerének alapművelete a technikai készítmény metilalkoholos kioldása, amit a későbbi kutatók is átvettek tőle. A legtöbb eljárás a γ-HCH ipari méretekben történő tisztítására vagy dúsítására vonatkozik. A négy nagyobb mennyiségben előforduló izomer (α, β, γ, δ) szétválasztására szolgáló eljárás kidolgozásánál a laboratóriumi alkalmazhatóság és a termékek legnagyobbfokú tisztasága szempontjait tartva szem előtt, célszerűbbnek láttam a kioldást kloroformmal végezni. Ezáltal már az első lépésben nagyobb mértékű szétválasztás érhető el. A továbbiakban két helyen is azt az elvet alkalmaztam, hogy két különböző oldóképességű oldószer egymásutáni alkalmazásával a tisztítandó izomer mellől kioldom a többi alkatrészt. Az eljárás utolsó lépései megegyeznek a különböző szerzők által megadott átkristályosítások valamelyikével.

A szétválasztás menete a következő: 200 g technikai HCH-t 50 ml kloroformmal összerázunk,

[1] *Ju. N. Bezobrazov, A. V. Molcsanov:* Hekszaklorán. 1949. Moszkva-Leningrád, 13.

[2] *O. Bastiansen, O. Hassel:* Acta Chem. Scand. *1*, 1947. 683.

[3] *S. J. Cristol:* J. Amer. Chem. Soc. *71*, 1949. 1894. — Chem. Abstr. *43*, 1949. 5752.

[4] *W. H. Schopfer, M. L. Bein:* Experientia *4*, 1948. 147.

[5] *G. W. van Vloten, Ch. A. Kruissink, B. Strijk, J. M. Bijvoet:* Nature, *162*, 1948. 771.

[6] *M. Sherman, L. B. Norton:* J. Econ. Entomol. *41*, 1948. 288.

[7] *L. W. Daasch:* Anal. Chem. *19*, 1947. 779.

[8] *Cieleszky V., Josepovits Gy.:* Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 1950. 195.

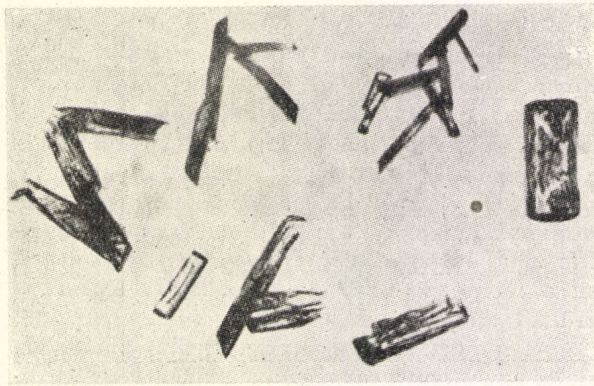
[9] *T. van der Linden:* Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *45*, 1912. 231.

[10] *R. E. Slade:* Chemistry and Industry 1945. 314.

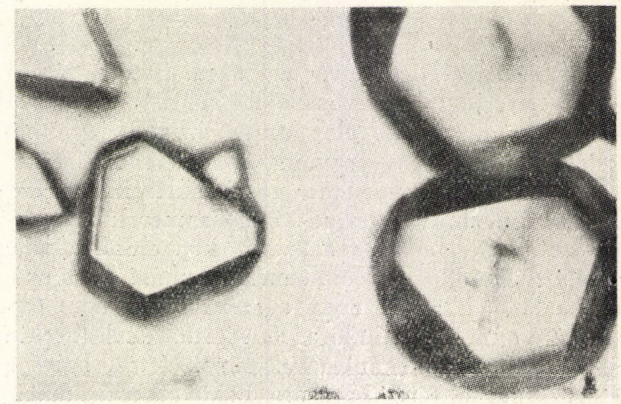
és lezárva 3—4 óráig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, közben időnként rázogatva. Azután redős szűrőn gyorsan megszűrjük, és kevés kloroformmal mossuk. A szűrőn maradt anyag (165—170 g »A«) tartalmazza az α- és β-izomer nagy részét, melyek rosszul oldódnak. A szűrletből a kloroformot ledesztilláljuk, majd vízfürdőn szárazra pároljuk. A kloroform utolsó nyomai nehezen távoznak el, ezért a visszamaradó olajszerű anyag csak lassan szilárdul meg. Ezt a folyamatot siettethetjük, ha időnként üvegbottal megkeverjük. A kristályosodás megindulása után, a túltelítettség megszüntével az oldószer maradéka is gyorsabban elpárolog, ami különben a következő oldásnál megváltoztatná az oldhatósági viszonyokat. Az így kapott kristálytömeg (30—35 g »B«) kevés α- és β- mellett γ-, δ- és ε-izomert tartalmaz, a kiindulási anyag összetételétől függő mennyiségben, valamint a túlklórozott szennyezések nagy részét.

Az »A« anyag egy részét (pl. 60 g-ot) 700 ml forró 80%-os ecetsavban oldjuk, és melegen szűrjük. Az oldatot lassan kihülni hagyjuk, a kivált kristályokat szűrjük, és 80%-os ecetsavval majd desztillált vízzel mossuk. A kristályokat megszáradás után 96%-os etilalkoholból átkristályosítva, tiszta α-HCH-t kapunk. Hozam: kb. 30 g.

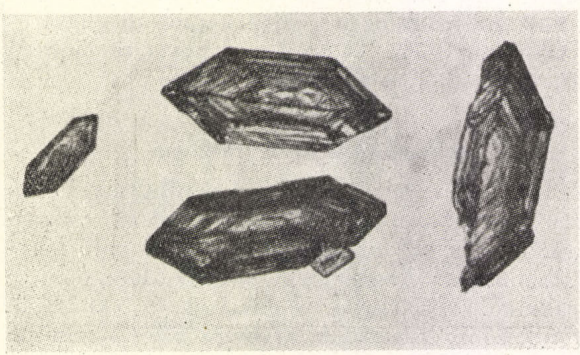
»A« másik részét (100 g-ot) 150 ml acetonnal elkeverve, 1—2 óráig állni hagyjuk, azután szűrjük. A szűrletet szárazra párolva, 300 ml kloroformmal összerázzuk és szűrjük. Ezzel a két művelettel a β-izomert megtisztítjuk az α-tól. A megadott mennyiségű acetonban ugyanis feloldódik a β-izomer teljesen és az α-nak egy része. A következő kloroformos kivonás a β mellől kioldja az α túlnyomó részét, míg a β, amely kloroformban sokkal rosszabbul oldódik, mint acetonban, gyakorlatilag visszamarad. Teljesen tiszta β-izomert kapunk, ha a maradékot benzolból átkristályosítjuk. Hozam: 4—5 g.



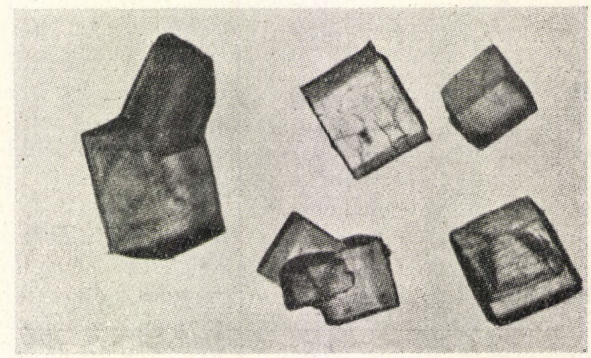
α-HCH, 10-szeres nagyítás



β-HCH, 50-szeres nagyítás



γ-HCH, 10-szeres nagyítás



δ-HCH, 10-szeres nagyítás

(Foto: Podhradszky és Reichart.)

1. ábra
A HCH-izomerek kristályai

»B« anyagot 180 ml 96%-os etilalkohollal hidegen elkeverjük és szűrjük. A δ- és ε-izomer, valamint a legtöbb szennyezés oldatba megy, és csak γ-izomer marad vissza. A 12—13 g maradékot előbb kloroformból majd 80%-os ecetsavból átkristályosítjuk. Az ecetsavból kivált kristályokat előbb 80%-os ecetsavval majd desztillált vízzel mosva, tiszta γ-HCH-t kapunk. Hozam: 5—6 g.

»B« alkoholos oldatáról az alkoholt ledesztillálva, a maradékot a kloroform bepárolásánál leírt módon megszilárdulni hagyjuk, azután az így kapott, kb. 20 g kristálytömeget széntetrakloridból, majd alkoholból átkristályosítjuk. Így tiszta δ-izomert kapunk. Hozam: kb. 3—4 g.

Az így előállított izomerek olvadáspontja a következő volt (zárójelben *Bezobrazov* könyvéből idézett irodalmi adatok): α 157—158 C° (157,5—

158,5°); β 306—310 C° (309°); γ 112,5—113,5 C° (111,8—112,2°); δ 136—138 C° (138—139°).

A tiszta izomerek kristályai az 1. ábrán láthatók.

A kémiai meghatározásra számításba jövő reakciók

A γ-HCH kémiai meghatározására leginkább kézenfekvő valamely klórlehasadással járó reakció felhasználása, mégpedig nem a teljes klórlehasadásé, hanem a sokkal enyhébb és így jobban szabályozható körülmények között lefolyó részleges klórlehasadásé. Ilyen reakció következik be alkoholban oldott KOH hatására, amit *van der Linden*, majd *Cristol*[11, 12] tanulmányoztak behatóan.

J. B. la Clair[13] ennek alapján eljárást dolgozott ki a γ-HCH meghatározására, felhasználva azt, hogy az egyes izomerek különböző sebességgel hasadnak. Az eljárás lényege a következő: 0,1 g technikai HCH-t alkoholos közegben 0 C°-on n/6 végkoncentrációjú alkoholos KOH-dal reagáltatunk 15 illetve 50 percig. A reakciót 1 : 3 arányú HNO_3 hozzáadásával leállítva, Volhard szerint megtitráljuk a lehasadt kloridot. A %-os γ-tartalmat a 15 perces és az 50 perces reakció klórlehasadásának különbségéből a

$$\gamma\text{-HCH}\% = 8 \cdot (Cl_{50}\% - Cl_{15}\%) - 8{,}2$$

képlet alapján számítjuk ki.

Az eljárást kipróbáltam különböző, polarográfosan meghatározott γ-izomertartalmú technikai HCH-készítményeken. Az eredményeknek a polarográffal kapottaktól való eltérése nagyobb volt, mint a párhuzamos meghatározások közötti különbség. Az eltérés egyes esetekben a 30%-ot is túllépte. Ezek az eltérések nem magyarázhatók meg pusztán technikai pontatlanságokkal, hanem részben rendszerbeli hibákból erednek. Ezek egyikére *la Clair* is utal, megemlítve, hogy az ε-izomer a γ-éhoz hasonló sebességgel reagál. De emellett figyelmen kívül hagyja a technikai készítményben szintén néhány %-ot kitevő túlklórozott (hepta- és oktaklór) származékokat is. De ezeken kívül a módszer alapvető hiányossága az, hogy több ismeretlen szerepel, mint ahány egyenlet az adatokból felírható. A két időben mért klórlehasadás különbsége ugyanis az izomerek megoszlásának függvényeként a következőkép fejezhető ki:

$$Cl_{50} - Cl_{15} = a_\alpha \cdot c_\alpha + a_\beta \cdot c_\beta + a_\gamma \cdot c_\gamma + \ldots .$$

ahol $a_{\alpha,\beta,\gamma\ldots}$ a tiszta α-, β-, γ-... izomerekből ugyanolyan körülmények között 15 és 50 perc alatt lehasadó klór különbségét jelenti, $c_{\alpha,\beta,\gamma\ldots}$ pedig az izomerek koncentrációját a technikai HCH-ban. Emellett a

$$c_\alpha + c_\beta + c_\gamma + \ldots = 1$$

egyenlet adható még meg.

A fenti egyenletek adott $a_{\alpha,\beta\ldots}$ értékeknél csak akkor oldhatók meg c_γ-ra nézve, ha a többi izomer közül csak egynek a koncentrációja változik, vagy ha a többi izomer koncentrációváltozása egymás között arányos, és így a γ koncentrációváltozásával a második egyenletből kifejezhető. A gyakorlatban azonban egyik eset sem fordul elő, mert a különböző technikai készítményekben is, de még inkább a γ-dúsítási eljárásoknál, a többi izomer aránya is erősen eltolódik.

Ennek alapján leszögezhetjük hasonló alapból kiinduló eljárások kidolgozásának feltételeit. Visszatérve a fenti egyenletrendszerhez, ennek általános esetben (vagyis ha nem vagyunk az $a_{\alpha,\beta\ldots}$-nak a KOH-os reakcióban megadott értékeihez kötve) úgy lehet a $c_{\alpha,\beta\ldots}$ értékekre nézve megszorítást nem tartalmazó megoldása, ha a γ-n kívül a többi izomerből a megadott időintervallumban lehasadó klorid mennyisége egyenlő ($a_\alpha = a_\beta = \ldots$). Erre két lehetőség van: ha γ-én kívül a többi izomer sebességi állandója egyenlő, vagy ha ezek nagyságrendileg különböznek a γ-étól. Utóbbi esetben az időintervallum helyes megválasztásával közelítő megoldás volna elérhető (tudniillik olyan időket választva, amelyeknél a többi izomerből vagy már lehasadt a klór, vagy még csak elhanyagolható mértékben hasad, és így $a_\alpha \sim a_\beta \sim \ldots \sim 0$).

A HCH-izomerek néhány HCl-lehasadással járó reakciójának vizsgálata

Ebből a szempontból vizsgálat tárgyává tettem különböző HCl-lehasadással járó reakciókat. *Van der Linden* és *Bolle*[14] az alkoholos KOH-on kívül vizsgálták más anyagoknak, így piridinnek, kinolinnak, Na-metilátnak és -krezolátnak a HCH-ra gyakorolt hatását. A reakciósebességi viszonyokat az alkoholos KOH-dal kapottakhoz hasonlóknak találták.

Vizsgálataimat különböző vegyülettípusokra akartam kiterjeszteni, ezért reagenseim a következők voltak: Egy gyenge bázis (NH_4OH), szerves bázis (anilin), Na_2CO_3, KCN, mely *Brinzinger* és *Scholz*[15] szerint négyfélekép reagálhat szerves halogénvegyületekkel, és egy általam[16] az összes HCH meghatározására ajánlott reagens (jégecet + + K-acetát). Utóbbi a szerves kémiában elsősorban a halogénnek OH-lal történő kicserélésénél talál alkalmazást, HCH-val azonban, mint a kísérletekből kiderült, az alkoholos lúghoz hasonlóan reagál.

A HCH-izomerek közül az alkoholos KOH-os reakcióban egymástól leginkább eltérő sebességgel reagáló α-, β- és γ-izomerrel végeztem vizsgálatokat.

Célom nem a reakciók sebességi állandójának, hanem a fenti szempontok értelmében csak azok relatív értékének meghatározása volt. A megfelelő reakciókörülmények kiválasztása után először megállapítottam a különböző reagensek esetében a maximális klórlehasadás mértékét és a reakció lefolyását. Azt találtam, hogy minden esetben az összes klórtartalom fele hasad le maximálisan,

[11] *S. J. Cristol*: J. Amer. Chem. Soc. *67*, 1945, 1494.
[12] *S. J. Cristol*: J. Amer. Chem. Soc. *69*, 1947, 388.
[13] *J. B. la Clair*: Anal. Chem. *20*, 1948, 241.
[14] *J. Bolle*: Mém. services chim. état *34*, 1948, 333. Chem. Abstr. *44*, 1950, 394. i.
[15] *H. Brinzinger, A. Scholz*: Chem. Ber. *83*, 1950, 141. Chem. Abstr. *44*, 1950, 7222 h.
[16] *Josepovits Gy.*: Mezőgazdasági Tud. Közl. II. 1950.

vagyis molekulánként 3 Cl. A klórlehasadás idő szerinti függvénye pedig törés nélküli görbét ad a vizsgált izomerek esetében, ami lehetővé tette a reakciósebességek egyszerű összehasonlítását. *Cristol* és munkatársainak[17] munkám befejezése után megjelent dolgozata foglalkozik a vizes alkoholban oldott NaOH-dal kapott reakció sebességi állandójának pontos meghatározásával az egyes HCH-izomerek esetében. Szerzők a logaritmikus időfüggvény iránytangenséből számították ki a sebességi állandókat. A logaritmikus függvényt közelítőleg egyenesnek találták, ami megerősíti a törés nélküli időgörbére vonatkozó észleléseimet. Csak a saját kísérleteimben nem szereplő δ-izomer esetében találtak az egyenestől nagyobb eltérést, amit azzal magyaráznak, hogy ebben az esetben a három lépésből álló láncreakciónak nem az első részfolyamata a leglassúbb. A sebességi állandók viszonyának megállapításánál tehát az időgörbék kezdeti szakaszát vettem alapul, és a különböző izomerekből azonos idő alatt és körülmények között lehasadt klórmennyiségek arányát első közelítésben egyenlőnek tekintettem a sebességi állandók arányával. Ez a közelítés mindaddig helyes, amíg az egymásraható reagensek koncentrációja nem szenved lényeges változást.

A vizsgálatokat — az anilines és a jégecetkáliumacetátos reakció kivételével — alkoholos közegben végeztem, alacsonyabb hőfokon zárt lombikban, magasabb hőmérsékleten visszafolyó hűtővel. Na_2CO_3 esetében, mivel alkoholban rosszul oldódik, feleslegben vett vízmentes nátriumkarbonát jelenlétében végeztem a reakciót, gyakori rázogatás közben, hogy az oldatból elfogyó karbonát a szilárd fázisból pótlódjék. A jégecet-káliumacetátos reakciót az összes HCH meghatározására leírtnál kisebb K-acetát-koncentrációval végeztem (3 g K-acetát + 10 ml jégecet), mert így jobban megnyilvánultak az izomerek közötti különbségek. A reakciók végén a lehasadt kloridot Volhard szerint határoztam meg. KCN esetében az összes halogén mellett külön megtitráltam a cianidot, és a kettő különbsége adta a lehasadt klór mennyiségét. Az anilintól kétszeri vizes kirázással különítettem el az anorganikus kloridot, majd a vizes oldatot HNO_3-val erősen megsavanyítottam, amíg teljesen kitisztult. A Volhard-féle titrálást úgy végeztem, hogy az $AgNO_3$ hozzáadása és a titrálás befejezése között csak néhány perc teljen el. Ezzel kiküszöböltem a még jelenlévő anilin miatt állás közben bekövetkező csapadékkiválás zavaró befolyását.

Szobahőfokon egyik esetben sem volt számottevő bomlás, jól mérhetően folyt le azonban a reakció az oldatok forráspontján. A különböző izomerek reakciójának kezdeti sebességéből számított közelítő relatív sebességi állandókat a γ-éra, mint egységre vonatkoztatva az 1. táblázat tünteti fel.

A táblázat értékeit összevetve az alkoholos KOH-ra, vizes alkoholos NaOH-ra, valamint nátriummetilátra vonatkozó irodalmi adatokkal, melyek az izomerek táblázatbeli sorrendjében: alkoholos KOH-nál 2,1, < 0,1, 1; vizes alkoholos NaOH-nál 4, < 0,1, 1; nátriummetilátnál 3—4, < 0,1, 1; megállapítható, hogy a klórlehasadással járó reakciókban általában az izomerek sebességi állandójának nagyságbeli sorrendje ugyanaz. A β-izomer sebességi állandója több esetben nagyságrendileg (egyes esetekben több nagyságrenddel is) különbözik a többiétől, az α-é és a γ-é között azonban egy esetben sem találtam ilyen különbséget.

1. táblázat

Reagens	α	β	γ
	-izomer sebességi állandójának relatív értéke, a γ-éra vonatkoztatva		
Alkoholos NH_4OH	4	< 0,1	1
Anilin	1,3	< 0,1	1
Alkoholos Na_2CO_3	1,8	0,12	1
Alkoholos KCN.....	2,1	0,2	1
Jégecet + K-acetát	2,7	0,25	1

Ezek szerint tehát, a fenti szempontok alapján, a vizsgált reakciók egyike sem alkalmas a γ-HCH meghatározására. Megjegyzendő, hogy *Roth*[18] a la Clair-féle meghatározás említett hibáit azáltal kísérelte meg kiküszöbölni, hogy a különböző hőfokon, különböző reagenskoncentrációval és különböző ideig végzett reakciók számának emelésével növelte a felírható egyenletek számát. Ezzel viszont a meghatározás gyakorlati pontatlanságát fokozta.

A vizsgálatok eredményét áttekintve, ki kell még térni két megállapításra. Egyik az, hogy a reakciósebességi viszonyok hasonlósága alapján arra következtethetünk, hogy a reakció mechanizmusa a különböző klórlehasadással járó reakcióknál ugyanaz. Ez azért figyelemreméltó, mivel a vizsgált reagensek egyéb reakciókban egészen eltérően viselkednek.

A másik a klórlehasadás elméletével kapcsolatos, amivel az alkoholos KOH-os reakció esetében *Cristol* foglalkozott részletesen. Energetikai megfontolások alapján a reakció szerinte a következőképp folyik le: Az elsődleges folyamat egy H-atom kilépése, amelynek nyomán felszabadult elektronpár kettős kötést hoz létre, és így a kötés másik oldalán levő C-atom a rajta levő klórt elengedi. Ez a folyamat csak akkor megy végbe gyorsan, ha a két lehasadó atom, a H és a Cl egymáshoz viszonyítva transz helyzetben vannak. Ennek alapján a HCH-izomerek sebességi állandója közötti eltérést a molekula Cl- és H-atomjainak térbeli elhelyezkedésére vezeti vissza. Ezt az elméletet ki kell azonban egészíteni azzal, hogy a HCH aránylag stabilis telített gyűrűje és a keletkező szintén stabilis triklórbenzol-gyűrű között instabilis átmeneti termékeken vezet át a reakció. Valószínű tehát, hogy az első HCl lehasadása után a további lépések aránylag gyorsabban játszódnak le, és így egy cisz-helyzetű kötésből is gyorsabban léphet ki a HCl. *Cristol* és munkatársainak említett újabb dolgozata szerint a δ-HCH kivételével a többi izomernél valóban ez a helyzet. Ez az oka annak,

[17] *S. J. Cristol, N. L. Hause, J. S. Meek*: J. Am. Chem. Soc. 1951. 674.

[18] *H. Roth*: Z. anal. Chem. *131*. 1950. 347.

hogy a cisz- és transz-típusú reakció sebességi állandója közötti ugrásszerű különbség ellenére a HCH-izomerek bomlási sebessége között (a β-izomer kivételével, melyben egyetlen transz-helyzetű Cl-H atompár sincs) aránylag kisebb eltérések vannak.

Visszatérve az analízis szempontjaira, a reakciósebességet befolyásoló két komponens, a cisz-transz különbség és a kettős kötések fellépése okozta labilis állapot úgy lenne elválasztható, és ezáltal az izomerek bomlássebessége közötti különbség úgy lenne megnövelhető, ha a keletkező kettős kötést azonnal telítenénk, akár oxidáció, akár redukció útján. Ennek a telítésnek természetesen lényegesen gyorsabban kell bekövetkeznie, mint a HCl-kilépésnek. Telítéskor azonban esetleg a molekulába kerülő újabb atomok vagy atomcsoportok befolyásával kell számolnunk.

Végül meg kell még említenem, hogy mindezek természetesen csak a HCl-lehasadással járó reakciókra vonatkoznak, az itt levezetett feltételek alapján azonban hasonló vizsgálatok lennének szükségesek a HCH más reakcióival kapcsolatban is.

Összefoglalás

1. Laboratóriumi méretekben alkalmazható eljárást írtam le a technikai HCH-ból a fontosabb izomerek (α, β, γ, δ) különválasztására és tisztítására. A preparátumok tisztaságát a megadott olvadáspontok és az 1. ábrán közölt kristályfényképek jelzik.

2. Vizsgálatokat végeztem a γ-HCH kémiai meghatározására leírt eljárás pontosságára vonatkozóan, és rámutattam a módszer hibáira. Hasonló eljárás alkalmazhatóságának feltétele az, hogy a γ-izomeren kívül valamennyi alkatrész reakciójának sebességi állandója egymás között egyenlő, vagy a γ-étól nagyságrendileg különböző legyen.

3. Különböző HCl-lehasadással járó reakciókban megállapítottam az α-, β- és γ-izomer sebességi állandójának viszonyát, valamint a maximális klórlehasadás mértékét. Ezek alapján a reakció mechanizmusa a vizsgált esetek mindegyikében ugyanaz. A különböző HCH-izomerek sebességi állandója közötti aránylag kis eltérés a cisz- és transz-típusú HCl-lehasadás nagy sebességkülönbségével szemben a közbeeső termékek nagyobb reakcióképességével magyarázható.

Die Trennung von isomeren Hexachlorcyclohexanen (HCH) und die Prüfung ihrer Reaktionsfähigkeit. *G. Josepovits*

1. Es wird eine Laboratoriumsmethode für Trennung und Reinigung der wichtigsten Hexachlorcyclohexan-Isomere aus technischen Produkten beschrieben. Schmelzpunkte und Krystallgestalten (Abb. 1.) beweisen die Reinheit der Präparaten.

2. Es wurden Versuche angestellt über die Genauigkeit der beschriebenen Methode für Bestimmung des γ-HCH festzustellen. Es wird auch auf die Fehler der Methode hingewiesen. Als Bedingung für die Verwendbarkeit der Methode gilt, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen aller Bestandteile ausser γ-HCH untereinander gleich sind, oder von der des γ-HCH grössenordnungsmässig abweichend sein müssen.

3. Es wurden die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten von α-, β- und γ-Isomeren und das Mass der maximalen Chloridbildung für verschiedene mit HCl-Abspaltung abfliessende Reaktionen bestimmt. Der Reaktionsmechanismus zeigt sich in allen untersuchten Fällen dergleiche zu sein. Trotz dem grossen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der HCl-Abspaltung von cis- und trans-Isomeren, ist die relativ kleine Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen HCH-Isomere durch die grössere Reaktionsfähigkeit der Zwischenprodukte zu erklären.

Budapest, Növényvédelmi Kutató Intézet Kémiai Osztálya.

Érkezett: 1950. I. 14.

A kobalt mikroanalitikai kimutatása aktivált katalízis segítségével

BOGNÁR JÁNOS

A nemzetközi bizottság által kiadott »Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse«[1] című könyv mintegy negyven mikroanalitikai kobaltreakciót sorol fel. Ezek közül *Feigl* »Tüpfelanalyse«[2] című munkájában, mint legértékesebbeket, kiemeli a két nitrozonaftolos, az ammóniumrodanidos és acetonos, továbbá a rubeánsavas reakciót. Valamennyi közül legérzékenyebb az α-nitrozo-β-naftolos kimutatás, mellyel — *Böttger* előírása alapján[3] — még 0,006 γ kobalt is azonosítható 0,01 ml oldatban. Igen nagy előnye a reakciónak, hogy aránylag kevés idegen alkatrész hat zavarólag. A többi eljárás alkalmazhatósága idegen fémionok mellett meglehetősen korlátozott.

Feladatomul tűztem ki olyan mikroanalitikai

[1] *C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky* und *N. Stafford*: Tabellen der Reagentien für anorganische Analyse. Leipzig, 1938.

[2] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, 1938. 3. Aufl.

[3] *W. Böttger*: Michrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 28.

kobaltreakciók felkeresését, amelyek az említetteknél érzékenyebbek és specifikusabbak. Annál is inkább fontosnak tartottam ezt, mert a kobalt az élő szervezetben mindenütt előfordulhat, tehát érzékeny kimutatása és meghatározása biokémiai szempontból is fontos lehet.

Katalitikus mikroanalitikai reakciótípusok »Aktivált« katalízis

Katalitikus reakciók mikroanalitikai értékét főként az a körülmény adja meg, hogy a kimutatandó alkatrész már rendkívül kis mennyiségben is befolyásolni képes a kellően megválasztott folyamat reakciósebességét. Ez a hatás messzemenően szelektív lehet, mert ritkán fordul elő, hogy ugyanazon rendszerben más alkatrész is katalizátorként működjön.

Más típust képviselnek azok a reakciók, melyekben a katalitikus hatás értéke nem a katalizátor érzékeny kimutatásában rejlik, hanem abban, hogy segítségükkel a máskülönben igen lassan lezajló, s éppen ezért használhatatlan reakciót gyors lefolyásúvá tegyük. Példa erre a mangán(II)-sók oxidációja permanganáttá perszulfát segítségével. Az intenzív színű permanganát képződésén alapuló mangánkimutatás csak ezüstsó katalitikus hatása által válik értékes analitikai reakcióvá. Az alkálihipobromitek a manganosókat csak barnakővé oxidálják. Réz-, nikkel-, illetve kobaltsók jelenlétében azonban simán permanganátig megy az oxidáció, és így a reakciót a mangán kimutatására használhatjuk fel.

A katalizátorként működő alkatrész analitikai kimutatása rendszerint anorganikus, vagy organikus oxidációs folyamatok felhasználásával történik.

Anorganikus oxidációs folyamatok katalitikus meggyorsítására és ezek mikroanalitikai értékesítésére *Feigl* hoz fel számos példát említett könyvében, és rámutat, hogy a katalitikus reakciók mechanizmusa legtöbbször komplexképződésre vezethető vissza.

A vas(III)-kation a tioszulfátiont lassú folyamatban tetrationáttá oxidálja. A reakciót a réz katalitikusan meggyorsítja. A réz katalitikus hatását a tioszulfáttal képzett komlexében fejti ki. Ha a 3-értékű vasat egyidejűleg rodaniddal indikáljuk, kismennyiségű rezet tudunk e reakcióval kimutatni.

Az alkáliklorátok káliumjodidból csak lassan választanak ki jódot. Az ozmiumtetroxid a klorátot aktiválja, a jódkiválás meggyorsul, melynek keményítővel való indikálása ozmiumnyomok kimutatását teszi lehetővé.

Az említett példákban a reakcióban résztvevő alkatrészek és a katalizátor egyugyanazon fázisban vannak. Találunk azonban heterokatalízises kimutatásokat is a mikroanalitikában. Pl. a szénmonoxid csak igen lassan redukálja a foszformolibdénsavat az ú. n. molibdénkékké. A palládium érzékeny kimutatása alapszik azon, hogy már igen kis mennyisége is gyors lefolyásúvá teszi a redukciót.

Organikus oxidációs folyamatok katalitikus meggyorsításán, illetve gátlásán alapuló alkatrészkimutatásokra *Szebellédy* és munkatársai dolgoztak ki számos reakciót. Ily módon sikerült a vas, a vas(II)-cianid, a vanádium, az ón, a réz, a mangán és a molibdén rendkívül érzékeny és specifikus kimutatása.

Fémek katalitikus hatása egyes anorganikus és organikus vegyületekkel alkotott komplexeikben rendkívül megnőhet. Már *Schönbein* rámutatott, hogy egyes nehéz fémek komplex alakban fokozott katalitikus hatással bírnak.[4] A fémkomplexeket tartalmazó porfirin-féleségek közül a hemin katalitikus hatása az ionos vasét 1000-szeresen múlja felül.[5]

A komplexkötés aktiváló szerepét *Szebellédy* és *Ajtay* értékesítették először az analitikai kémiában. A vasnak a hidrogénhiperoxid-parafenetidin oxidációs rendszerben kifejtett katalizáló hatását α-α'-dipiridil komplexe segítségével kb. 1000-szeresére növelték.[6] Sikerült a katalizátorként alkalmazott vanádium[7] és réz[8] aktiválása is, ami kimutatásuk érzékenységének jelentős fokozását eredményezte.

A kobalt hatása organikus anyagok oxidációjára

A katalitikus hatás vizsgálatára azért célszerű organikus oxidációs folyamatokat választani, mert ezek legtöbbször festékképzéssel vannak egybekötve, s így a reakciósebesség befolyásolása paralel próbák egyidejű alkalmazásával vizuálisan közvetlenül megállapítható.

Az oxidálószer legtöbb esetben funkcionális atomcsoportokon támadja meg az organikus vegyületet. De, mint *Feigl* számos példán rámutat, a fémionok esetleges komplexkapcsolata az organikus molekulával, szintén ilyen csoportokon jön létre. Ezért vizsgálataimat szisztematikusan végeztem. Bizonyos oxidációs rendszerben a kobalt katalitikus hatását észlelve, megvizsgáltam, mennyiben módosul ez, ha az organikus molekula funkcionális csoportjainak számát fokozatosan növelem, csökkentem, vagy mással helyettesítem. Így iparkodtam minél érzékenyebb reakcióhoz jutni.

A kétértékű kobalt savanyú közegben rendkívül stabilis. Lúgos közegben azonban könnyen oxidálódik. Ennek megfelelően katalitikus hatást csak lúgos közegben lezajló reakcióknál észleltem.

Az egyes próbákat 0,1 n NaOH-dal lúgosítottam, s ilyen körülmények között oxidálószerként telített perszulfát- és 3%-os hidrogénhiperoxid-oldatot használtam. A megfigyelt reakciókban csupán a hidrogénhiperoxid oxidációs folyamatait katalizálta a kobalt. Majd megkíséreltem a hidrogénhiperoxidot telített nátriumperborát-oldattal helyettesíteni. A nátriumperborát oldata ugyanis lúgos kémhatású, és a

$$BO_3' + H_2O \rightleftharpoons BO_2' + H_2O_2$$

egyenlet szerint metaborátra és hidrogénhiperoxidra hidrolizál. Mint vizsgálataimból kiderült, ez újonnan

[4] J. prakt. Chem. *24*, 1842. 325.

[5] *F. Reuter, H. Willstadt* und *K. L. Zirm*: Biochem. Z. *261*, 1933. 353.

[6] *Szebellédy L., Ajtay M.*: Gyógysz. Tud. Társ. Ért. 1937.

[7] *Szebellédy L., Ajtay M.*: Vanádium kimutatása és meghatározása aktivált katalízissel. 1938. Disszertáció.

[8] *Szebellédy L., Szeredy I.*: A réz kimutatása és meghatározása aktivált katalízis segítségével. 1939. Disszertáció.

1. táblázat

Reagensek	Hőmérséklet C°	Reakciótermék színe	A kimutatás határa
a anilin+$NaOH+H_2O_2$	100	sárgászöld	0,10 γ/5 ml
a anilin+$NaBO_3$	100	sárgásbarna	0,10 γ/5 «
d dimetilanilin+$NaOH+H_2O_2$	100	citromsárga	0,10 γ/5 «
c dimetilanilin+$NaBO_3$	100	sárgászöld	0,10 γ/5 «
d p-fenilendiamin+$NaBO_3$	100	rozsdabarna	0,10 γ/5 «
d benzidin+$NaOH+H_2O_2$	100	sárgászöld	0,01 γ/5 «
d benzidin+$NaBO_3$	100	sárgásbarna	0,01 γ/5 «
c szulfanilsav+$NaOH+H_2O_2$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
c szulfanilsav+$NaBO_3$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
d p-anizidin+$NaOH+H_2O_2$	100	zöldessárga	0,10 γ/5 «
d p-anizidin+$NaBO_3$	20	halványsárga	0,10 γ/5 «
d di-o-anizidin+$NaOH+H_2O_2$	20	sárga	0,10 γ/5 «
d di-o-anizidin+$NaBO_3$	20	narancssárga	0,10 γ/5 «
d p-fenetidin+$NaOH+H_2O_2$	100	sárgászöld	0,10 γ/5 «
d p-fenetidin+$NaBO_3$	20	sárga	0,10 γ/5 «
c fenol+$NaOH+H_2O_2$	100	rózsaszín	0,10 γ/5 «
b metol+$NaOH+H_2O_2$	20	halványsárga	0,10 γ/5 «
b metol+$NaBO_3$	20	okkersárga	0,05 γ/5 «
d alk. difenilamin+$NaOH+H_2O_2$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
d alk. difenilamin+$NaBO_3$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
d fenilhidrazin+HCl+$NaBO_3$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
a pirokatechin+$NaOH+H_2O_2$	20	meggypiros	0,001 γ/5 «
a pirokatechin+$NaBO_3$	20	meggypiros	0,001 γ/5 «
d pirokatechualdehid+$NaOH+H_2O_2$	20	zöld	0,001 γ/5 «
d pirokatechualdehid+$NaBO_3$	20	zöld	0,001 γ/5 «
a rezorcin+$NaOH+H_2O_2$	20	zöldesbarna	0,10 γ/5 «
a rezorcin+$NaBO_3$	20	sárgásbarna	0,01 γ/5 «
d kinhidron+$NaBO_3$	100	sárga	0,10 γ/5 «
d β-naftol+$NaOH+H_2O_2$	100	halványsárga	0,10 γ/5 «
d β-naftol+$NaBO_3$	100	szekfűpiros	0,10 γ/5 «
d 1-amido-2-naftol-4-szulfosav+$NaOH+H_2O_2$	20	barna	0,10 γ/5 «
d 1-amido-2-naftol-4-szulfosav+$NaBO_3$	20	barna	0,10 γ/5 «
d fizosztignin+$NaOH+H_2O_2$	20	rózsaszín	0,05 γ/5 «
d fizosztignin+$NaBO_3$	20	rózsaszín	0,05 γ/5 «
d apomorfin+$NaOH+H_2O_2$	50	kékeszöld	0,10 γ/5 «
d apomorfin+$NaBO_3$	50	sötétokker	0,05 γ/5 «

választott oxidálószer minden esetben helyettesítette a hidrogénhiperoxidot sőt számos esetben a fém katalitikus hatása fokozódott. Ily módon elkerültem a próbák külön lúgosítását is, mivel a nátriumperborát hidrolízise okozta p_H optimálisnak bizonyult.

Az egyes reakcióknál az organikus anyag és az oxidálószer, valamint a nátronlúg oldatából 1—1 ml-t használtam és a reakcióelegy összes térfogata mindig 5 ml volt.*

Több mint 400 oxidációs rendszert vizsgáltam meg, számos anilin- és fenolszármazék alkalmazásával. Az alábbi táblázat csak azokat a reakciókat tartalmazza, melyek érzékenysége a kobalt kimutatására legalább 0,1 γ

A betűk jelentései: a = 1%-os oldat, b = 0,5%-os oldat, c = 0,2%-os oldat, d = 0,1%-os oldat és alk. = alkoholos oldat.

A kobalt katalitikus hatásának fokozása komplexképzés segítségével

A kobalt katalitikusan meggyorsítja a pirokatechin és nátriumperborát között lezajló oxidációs folyamatot. Az alapreakciókat tartalmazó táblázatból kiolvasható, hogy a kimutatás határa 0,001 γ kobalt 5 ml-ben. E reakcióval kapcsolatban célszerűnek láttam olyan értelmű vizsgálatot folytatni.

* A reakciók érzékenységét a szokástól eltérőleg következetesen γ/ml-ben adom meg, mely — véleményem szerint — a legáttekinthetőbb.

vajjon növelhető-e a reakció érzékenysége komplexképző anyagokkal. E célból úgy jártam el, hogy az említett reakciót olyan organikus vegyületek, főleg aminoszármazékok jelenlétében végeztem el, melyek a kobalttal komplexet adnak.

Úgy találtam, hogy a p-toluidin, p-fenilendiamin, p-anizidin és a di-o-anizidin fokozzák a kobalt katalitikus hatását az említett reakcióban, miáltal a kimutatás érzékenyebbé válik.

Az alább leírt reakciókban szereplő reagensek legkedvezőbb koncentrációja: a) 0,5%-os pirokatechin-oldat, b) hidegen telített nátriumperborát-oldat, c) 0,2%-os alkoholos p-toluidin-oldat, d) 0,1%-os p-fenilendiamin-oldat, e) 0,1%-os p-anizidin-oldat és f) 0,1%-os di-o-anizidin-oldat.

1. A kobalt kimutatása a pirokatechin, p-toluidin és nátriumperborát reakció segítségével

A p-toluidin, a pirokatechin-nátriumperborát rendszerben, akkor gyakorolja a legnagyobb aktiváló hatását a kobaltra, ha a következőképpen járunk el:

A kobaltra vizsgálandó oldat 1 ml-éhez 1 ml pirokatechin- és 1 ml p-toluidin-oldatot, továbbá 1 ml kétszer desztillált vizet adunk, majd térfogatát 1 ml perborát-oldattal 5 ml-re egészítjük ki. Az összehasonlító oldat a reagensekből szintén a jelzett mennyiséget tartalmazza és összes térfogata ugyancsak 5 ml.

Ezek után megállapítottam azt a legkisebb kobaltmennyiséget, amely e reakció segítségével kimutatható.

0,001 γ kobaltot tartalmazó próba 3 perc mulva rózsaszínű, míg a vakpróba alig színeződik.

0,0001 γ kobaltot tartalmazó próba 5 perc mulva halványrózsaszínt ölt, míg a vakpróba halványabb árnyalatú.

0,00005 γ kobaltot tartalmazó próba 6 perc mulva halványrózsaszínű; ugyanekkor az összehasonlító próba még észrevehetően halványabb árnyalatú.

0,000001 γ kobaltot tartalmazó próba és az összehasonlító próba között még huzamosabb idő multán sincs színkülönbség. A kísérletek azt mutatják, hogy a kobalt kimutatásának érzékenysége az ismertetett módszerrel: 0,00005 γ kobalt 5 ml-ben.

Vizsgálatokat folytattam abból a célból is hogy megállapítsam, kimutatható-e a kobalt a leggyakrabban előforduló kationok és anionok mellett a tárgyalt reakcióval. Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. Az ezüst zavarja a kobalt kimutatását, de 0,25 g nátriumkloriddal ártalmatlanná tehető. A mangán katalitikusan zavarja a kobalt kimutatását. A cianid anion megszünteti a kobalt katalitikus hatását.

2. A kobalt kimutatása a pirokatechin, p-fenilendiamin és nátriumperborát reakció segítségével

A kobalt katalitikus hatása a pirokatechin-nátriumperborát rendszerben p-fenilendiaminnal fokozható. Mindenben az 1. reakciónál leírt módon eljárva megállapítottam azt a legkisebb kobaltmennyiséget, melyet a reakció segítségével ki lehet mutatni. A kísérletek azt mutatták, hogy a kobalt kimutatásának határa ezen reakcióval: 0,00001 γ kobalt 5 ml-ben.

E reakcióval kapcsolatban megjegyzem, hogy az alapreakciónál észlelt piros színtől eltérően a reakciós elegy színe lilás árnyalatú lesz. Ez azt jelenti, hogy a pirokatechin oxidációjából származó festéken kívül az alkalmazott organikus reagensek egyéb oxidációs termékei is felszaporodnak az oldatban.

A 2. táblázatból kivehető, hogy a leggyakrabban előforduló kationok és anionok milyen befolyást gyakorolnak e reakcióra. Az ezüst zavarja a kobalt kimutatását, de 0,25 g nátriumkloriddal ártalmatlanná tehető. A vas és króm szintén katalizálják a reakciót, de 50 γ-án aluli mennyiségben már nem zavarják a kobalt kimutatását. A mangán katalitikus hatása miatt zavarja a kobalt kimutatását. A cianid anion megszünteti a kobalt katalitikus hatását.

3. A kobalt kimutatása a pirokatechin, p-anizidin és nátriumperborát reakció segítségével

A p-anizidin a pirokatechin-nátriumperborát rendszerben fokozza a kobalt katalizáló hatását. Mindenben az előző reakció kísérletei szerint eljárva kimutatható, hogy e reakció érzékenysége: 0,00005 γ kobalt 5 ml-ben.

Idegen sók hatását a reakcióra a 2. táblázatból kiolvashatjuk. Az ezüst zavarja a kobalt kimutatását, de 0,25 g nátriumkloriddal ártalmatlanná tehető. A mangán katalitikusan zavarja a kobalt kimutatását. A cianid anion megszünteti a kobalt katalitikus hatását.

4. A kobalt kimutatása a pirokatechin, di-o-anizidin és nátriumperborát reakció segítségével

Ha a kobalt katalitikus hatását a pirokatechin-nátriumperborát-rendszerben di-o-anizidinnel felfokozzuk, az előző kísérletek szerint eljárva kimutathatjuk, hogy a reakció érzékenysége: 0,0001 γ kobalt 5 ml-ben. A reakciós elegy színe az alapreakció színétől eltérően itt is lilás árnyalatú.

Az idegen sók befolyását e reakcióra a 2. táblázatban foglaltam össze. Az ezüst zavarja a kobalt kimutatását, de 0,25 g nátriumkloriddal ártalmatlanná tehető. A mangán katalitikusan zavarja a reakciót. A cianid megszünteti a kobalt katalitikus hatását.

Idegen sók befolyása a kobalt katalitikus hatására

Vizsgálatokat végeztem abból a célból is, hogy megállapítsam azokat a határviszonyokat, melyek mellett a gyakrabban előforduló idegen alkatrészek már nem befolyásolják a kobalt kimutatását a tárgyalt katalitikus reakcióknál. Az esetleges zavaró hatást komplexképzéssel, vagy csapadékképzéssel iparkodtam kiküszöbölni.

Ilyen irányú vizsgálatoknál az 0,001 γ kobaltot tartalmazó próba és az összehasonlító próba a reagensekből és az idegen só oldatából 1—1 ml-t tartalmazott és összes térfogatuk 5 ml volt.

Az eredményeket összefoglalóan a 2. táblázat tartalmazza. A betűk a kobalt és az idegen sók viszonyát jelentik, melynek számszerű értékét a

2. táblázat

Idegen sók	1. reakció	2. reakció	3. reakció	4. reakció
$AgNO_3$	k zavar	k zavar	k zavar	k zavar
$Pb(NO_3)_2$	h nem zavar	j nem zavar	h nem zavar	g nem zavar
$HgCl_2$	c « «	f « «	c « «	c « «
$CuSO_4 . 5H_2O$	f « «	h « «	g « «	g « «
$Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$	f « «	h « «	f « «	f « «
$3CdSO_4 . 8H_2O$	h « «	h « «	h « «	f « «
KH_2AsO_4	h « «	k « «	h « «	k « «
$K_2H_2Sb_2O_7 . 4H_2O$	j « «	h « «	j « «	h « «
$(NH_4)_2SnCl_6$	f « «	f « «	f « «	f « «
$NiSO_4 . 7H_2O$	d « «	f « «	f « «	d « «
$FeCl_3 . 6H_2O$	e « «	e « «	f « «	f « «
$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	f « «	i « «	h « «	h « «
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	f « «	e « «	e « «	f « «
$ZnSO_4 . 7H_2O$	h « «	i « «	h « «	i « «
$MnSO_4 . 4H_2O$	c zavar	b zavar	a zavar	c zavar
$Ca(NO_3)_2$	j nem zavar	k nem zavar	k nem zavar	f nem zavar
$Sr(NO_3)_2$	h « «	i « «	i « «	h « «
$BaCl_2 . 2H_2O$	h « «	i « «	i « «	h « «
$MgSO_4 . 7H_2O$	f « «	j « «	k « «	h « «
LiCl	f « «	k « «	h « «	g « «
NaCl	j « «	k « «	h « «	k « «
KNO_3	j « «	j « «	h « «	k « «
$(NH_4)_2CO_3$	f « «	f « «	f « «	f « «
KCN	c zavar	c zavar	c zavar	f zavar

a = $1 : 10^3$ b = $1 : 5 . 10^3$ c = $1 : 10^4$ d = $1 : 2 . 10^4$ e = $1 : 5 . 10^4$
f = $1 : 10^5$ g = $1 : 5 . 10^5$ h = $1 : 10^6$ i = $1 : 5 . 10^6$ j = $1 : 10^7$
k = $1 : 5 . 10^7$

táblázat alatt találjuk. Az idegen sók zavaró hatásáról, ill. a zavaró, de ártalmatlanná tehető befolyásáról az 1—4. sorszámú reakciók részletes tárgyalásánál tájékozódhatunk.

A kobalt, helyesebben az aktivált kobalt katalitikus hatása nemcsak a jelen dolgozatban tárgyalt reakciókban értékesíthető annak kimutatására. Vannak olyan reakciók, melyeknek időbeli lefolyását a kobalt előzetes aktiválás nélkül is előmozdítja, melyekben feltehető, hogy a reakcióban résztvevő anyag az aktivátor. E reakciókról külön dolgozatban kívánok beszámolni.

Összefoglalás

1. Megállapítottam, hogy a kobalt több organikus vegyület oxidációját katalitikusan meggyorsítja. Az alkalmazott oxidálószerek közül csupán a hidrogénhiperoxid és a nátriumperborát alkalmazásával, és csakis lúgos közegben észleltem katalitikus hatást.

2. Megállapítottam, hogy a kobalt katalitikus hatását a nátriumperborát-pirokatechin rendszerben komplexképző anyagokkal fokozni lehet. Négy nagy érzékenységű mikrokimutatást dolgoztam ki, amelyben a kobalt katalitikus hatását p-toluidinnal, p-feniléndiaminnal, p-anizidinnel és di-o-anizidinnel aktiváltam.

3. Vizsgálataim szerint az említett kimutatásokat idegen kationok és anionok jelenlétében is kedvező határviszony mellett lehet elvégezni.

Kegyelettel emlékezem meg, néhai *Szebellédy László* egyetemi tanárról, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet egykori vezetőjéről, mint akinek irányítása mellett készítettem el dolgozatomat 1940—42-ben.

Mikroanalytischer Nachweis von Kobalt mit Hilfe von aktivierter Katalyse. *J. Bognár*

In Versuchen bezüglich mikroanalytischen Kobalt-Nachweisen konnte folgendes festgestellt werden:

1. Kobalt beschleunigt den Oxydationsvorgang mancher organischen Verbindungen. Von den erprobten Oxydationsmitteln erwiesen sich Hydroperoxid, bzw. Natriumperborat als besonders brauchbar. Eine beschleunigende Wirkung des Kobaltions konnte bei Anwendung dieser Oxyda-

tionsmittel nur in alkalischer Lösung beobachtet werden.

2. Die katalytische Wirkung des Kobaltions auf das System: Natriumperborat-Brenzcatechin kann durch Anwendung von Komplexbildnern verstärkt werden. Besonders starker Effekt wurde durch Anwendung von der vier Komplexbildern: p-Toluidin, p-Phenylendiamin, p-Anisidin und Di-o-anisidin erreicht.

3. Es wurden auch Versuche in Gegenwart von Fremdionen durchgeführt. Die Grenzverhältnisse der störenden Ionen sind so günstig, dass sich die Ausschaltung der Störung in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit durchführen lässt.

Budapest, Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1950. IX. 14.

A novokain bomlásáról II.

A p-aminocsoport egy újszerű reakciója

VASTAGH GÁBOR és ZÖLLNER GYULÁNÉ

Beszámoltunk nemrégen ezen a helyen egy eljárásról, amely lehetővé teszi injekciós készítményekben a novokainnak, éspedig mind a bomlatlan állapotban megmaradtnak, mind az esetleg elbomlottnak pontos meghatározását.[1] Ezzel kapcsolatban nagyobb számú készítményt vizsgáltunk meg arra vonatkozóan, hogy mennyire maradt meg bennük a novokain változatlanul. Feltűnt, hogy míg valamennyi más készítménynél a bomlatlan+bomlott novokain összege az eredetileg hozzáadott mennyiséget adta, addig olyan készítményeknél, amelyek májkivonatot tartalmaztak, a novokain (bomlatlan+bomlott) mennyisége mindig kisebb volt, mint az eredetileg hozzáadott: közel 20%-os hiányokat találtunk. Amidőn mi magunk állítottunk össze ilyen keverékeket, ott is »eltűnt« a novokainnak egy része. Nyilvánvaló volt, hogy itt nem a novokain szokásos, az eszterkötés hidrolízisén alapuló bomlásfolyamata ment végbe (bár közben ez is lefolyhat), hanem az arómás aminocsoport lép valamilyen reakcióba. Legalább is erre lehetett következtetni abból, hogy a »hiányzó« rész nem volt többé diazotálható.

Meg akarván győződni, vajjon a májkivonatokban szóbajöhető igen nagyszámú vegyület közül melyik felelős ezért, 0,10 g novokaint egyenként 0,20 g nukleinsavval, nukleotiddal, adenozintrifoszforsavval, laktoflavinnal, karbamiddal, különböző aminosavakkal és ú. n. húsbázisokkal 25 ml vízben oldottunk és 4,0 p_H-ra beállítva 3 óráig visszafolyós hűtővel vízfürdőn reagáltattunk (a tindallozás körülményeit utánozva, illetve még siettetve). Az ezt követő kvantitatív meghatározásoknál azonban a novokaint mindig kvantitatíve visszakaptuk. Amikor azonban ezeket a kísérleteket cukrokkal megismételtük, az 1. táblázatban feltüntetett értékeket kaptuk.

Úgy látszik, hogy a novokain pentózokkal könnyebben reagál mint hexózokkal, legkevésbbé oligoszaccharidokkal. A meg nem kötött novokaint (amelyről különben kiderült, hogy teljes egészében, mint el nem bomlott bázis volt jelen) könnyen ki lehetett rázni a szokásos módon (6×20 ml $CHCl_3$) a hexózok és biózok mellől. A pentózok mellett a kirázást 12×20 ml-rel kellett végezni, azonkívül erős emulzióképződést is mutattak. Kísérleteink, hogy a keletkező vegyületet akár a feleslegben lévő cukor elerjesztésével, akár kromatografálással, stb. izoláljuk, nem vezettek eredményre.

1. táblázat

Cukorfajta	Analitikailag meghatározható novokain %
Xilóz	68,5
Arabinóz	74,0
Galaktóz	81,0
Glükóz	82,0
Laktóz	92,7
Raffinóz	94,2
Szacharóz	95,8
Maltóz	95,8

Közvetlenül bebizonyítható, hogy a májkivonatokban a cukor reagál a novokainnal, nem pedig a nitrogéntartalmú kivonatanyagok. Különböző májkivonatokat az eddig leghatásosabbnak talált *Fujita*- és *Iwatake*[2]-től származó $Cd(OH)_2$-os eljárás szerint kezeltünk, és a nyert szűrleteket a fentiek szerint novokainnal reagáltattuk. Mint a következő összeállítás mutatja, a kivonatok analitikailag meghatározott cukortartalma és novokain-megkötőképessége között határozott párhuzamosság áll fenn, különösen ha tekintetbe vesszük, hogy a voluminózus $Cd(OH)_2$-$BaCO_3$-csapadék bizonyosan adszorbeál cukrot is.

2. táblázat

	Talált cukor glükó ban számolva g	Kötött novokain	
		derítés nélkül	derítéssel
»O«-I.	0,06	7%	6%
»O«-II.	0,03	4%	∅
»E«	0,17	25%	20%

[1] *Vastagh Gábor* és *Zöllner Gyuláné*: Magyar Kémiai Folyóirat, 56. 1950. 356.

[2] Bioch. Zschr. 242. 1931. 43.

Ezek alapján bizonyítottnak tekinthető, hogy a novokain p-aminocsoportja cukrokkal a fenti enyhe reakciós feltételek mellett vegyületeket vagy legalább is adduktokat képez. Talán a Maillard-féle reakció egy bizonyos fajtájáról van szó.

Érdekesnek látszott megállapítani, vajjon más p-aminovegyületek is így viselkednek-e, vagy pedig esetleg ez a reakció a maghoz kötött aminocsoportok általános reakciója. Kísérleteinket p-aminobenzoesavval, p-aminobenzolszulfonamiddal, o- és m-aminobenzoesavakkal végeztük, mikor is 0,10 g glükózt a kérdéses anyagok 0,10 g-jával a fentiekben leírt módon reagáltattuk, és azután a meg nem kötött (analitikailag megfogható) mennyiséget kolorimetrikusan meghatároztuk. Kitűnt, hogy a reakcióképesség a p-aminocsoport sajátsága, az o- és m-aminocsoportnál sztérikus gátlás lép fel. A p-aminocsoportnak azonkívül szabadon kell lennie, amint azt a tutokainnal és pantokainnal végzett kísérletek mutatták. Mindkét vegyület p-aminocsoportot tartalmaz, az utóbbinál azonban butilcsoporttal lekötve. A kapott összefüggéseket a következő táblázat mutatja:

3. táblázat

Aminovegyület	Analitikailag meghatározhatóan maradt		
Novokain	82%	84%	
p-Aminobenzolszulfonamid	81%	88%	84%
p-Aminobenzoesav	85%	89%	
Tutokain	86%	84%	
Pantokain	99%	98%	
m-Aminobenzoesav	98%	101%	100%
o-Aminobenzoesav	100%	99,5%	97,8%

Anélkül, hogy hipotézist akarnánk felállítani, felvetjük a kérdést, vajjon a p-amino-csoportnak ez az érdekes viselkedése nincs-e valamilyen összefüggésben egyrészt a p-aminobenzoesav, másrészt a szulfonamidok (amelyek szintén mindig p-aminocsoportot tartalmaznak) ismert biológiai szerepével?

Megjegyzés: Megpróbáltuk kísérleteinket megjelölt novokainnal is megismételni. Erre a célra dibrómnovokaint használtunk. Ez a vegyület azonban egészen másként viselkedett. Cukrokkal egyáltalán nem reagált és a májkivonatok közül is csak azokkal, amelyekkel maga a novokain csak nehezen reagál (»O«-I. és »O«-II.-vel 29%, illetve 48%-ra). Ilyenkor vákuumban illó, brómot organikus kötésben tartalmazó vegyület képződött (maga a brómnovokain nem illó vákuumban). Ezzel a kérdéssel azonban tovább nem foglalkoztunk.

Über die Zersetzung des Novocains II.

G. Vastagh und Frau *E. Zöllner*

Wie mit einer, in einer früheren Mitteilung veröffentlichten Methode gezeigt werden konnte, beträgt die Summe: unzersetztes + zersetztes Novocain in solchen Injektionspräparaten, welche das Novocain neben Leberextracten enthalten, nie 100% der zugesetzten Menge, sondern nur etwa 80%. Das Novocain geht während der Tyndallisation mit einer Verbindung des Leberextractes z. T. eine Reaktion ein und zwar mit seiner p-Aminogruppe. Es konnte nun in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die reagierende Verbindung der Leberextracte deren Kohlenhydratanteil ist. Modellversuche zeigten, dass es besonders die Pentosen sind, welche mit aromatischen p-Aminogruppen eine Verbindung liefern, weniger die Hexosen, kaum die Disaccharide. Auch andere, p-Aminogruppe enthaltende Verbindungen (p-Aminobenzoesäure, p-Aminobenzolsulfonamid, Tutocain) verhalten sich ähnlich, nicht jedoch solche, deren p-Aminogruppe z.T. blockiert ist (Pantocain), oder m-und o-Aminoverbindungen.

Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet.

Érkezett: 1950. IV. 26.

MAGYAR VEGYÉSZKONGRESSZUS 1951.

A gyökök stabilizációja és a stabilizáció reakciókinetikai jelentősége

SZABÓ ZOLTÁN*

Gyökstabilizáción azt a jelenséget értem, amikor egy rövid élettartamú gyök egy másik anyag hatására általában reverzibilisen olyan alakba megy át, hogy élettartama meghosszabodik anélkül, hogy a gyök tulajdonságai lényeges változást szenvednének. A gyökstabilizáció új fogalom a reakciókinetikában, mert bár kísérleteknél ez kétségtelenül eddig is előfordult, azonban a mechanizmus-kutatások nem voltak olyan finomak, hogy a kutatók figyelmét a stabilizáció fennállására ráirányították volna.

Azok a jelenségek, amelyek a gyökstabilizáció felismeréséhez elvezettek, olyan kísérleteknél voltak észlelhetők, amelyeknél az egyszer elindult folyamatot a hőmérséklet hirtelen lehűtésével befagyasztották, a reakcióelegyet hosszabb, vagy rövidebb ideig ebben az állapotban tartották, majd a hőmérsékletet újra az előző normális kísérleti értékére emelve vizsgálták meg a folyamat további lezajlását. Ilyen kísérleteket végeztek különböző szerzők a klórmonoxid[1], a klórdioxid[2] bomlásánál, továbbá

* Előadva az 1951. évi Magyar Vegyészkongresszus XI. 17-i ülésén.

[1] *J. J. Beaver* és *G. Stieger*: Z. phys. Chem. *B 12*, 1931. 93. *M. Bodenstein* és *Z. Szabó*: Z. phys. Chem. *B 39*, 1938. 44.

[2] *H. J. Schumacher* és *G. Stieger*: Z. phys. Chem. *B 7*, 1930. 363.

az ózonnak a klór által katalizált bomlásánál.[3,4] Mindezeknél a kísérleteknél feltünő volt az, hogy a befagyasztás megszüntetése után nem jelentkezik újabb indukciós periódus, hanem az eredeti kísérleti hőmérséklet elérése után a folyamat ugyanazzal a sebességgel folytatódik tovább, mint közvetlenül a befagyasztás előtt. Mivel mindezek a reakciók láncmechanizmus szerint játszódnak le, amelyre nézve számos, kétségtelen kísérleti bizonyítékkal rendelkezünk, a befagyasztásnak, és a befagyasztás után az indukciós periódus eltünésének jelenségét csak azzal magyarázhatjuk meg, hogy a láncvivők közül egy, vagy esetleg több, a befagyasztás alatt egy stabilisabb módosulatba megy át, mintegy konzerválódik, és ez a konzerválódott láncvivő felelős azért, hogy a befagyasztás megszüntetése után újabb indukciós periódus nem lép fel. További szembetűnő körülmény az, hogy mindezeknél a reakcióknál a sebesség teljesen hasonló módon alakul. A mechanizmusok kutatása olyan reakciószkémákhoz vezet el,

a Cl_2O bomlásánál: $2\,Cl_2O = ClO_2 + Cl + Cl_2$
$Cl + Cl_2O = ClO + Cl_2$
$ClO + Cl_2O = Cl + Cl_2 + O_2$

a ClO_2 bomlásánál: $ClO_2 = ClO + O$
$O + ClO_2 = ClO + O_2$
$ClO + ClO_2 = O + O_2 + Cl_2$

az O_3 bomlásánál: $Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2$
$ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$
$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2O_2$

amelyekben számos közös láncvivő állapítható meg. Ilyen közös láncvivők pl. a Cl, O, ClO stb. Nyilvánvaló, hogy a folyamatok lefolyásának, a befagyasztásnak és a másodszori indukciós periódus kimaradásának nagyfokú hasonlósága amellett szól, hogy az a láncvivő, amely stabilizálható, mindhárom folyamatnál közös. Természetesen, konzerválható láncvivőnek nem tekinthetjük sem az O-, sem pedig a Cl-atomot, amelyek rekombinációjára a kísérleti körülmények között bőségesen nyílik lehetőség. Valószínűnek látszik, tehát, hogy a klóroxid az, amely stabilizálható, és ezt a valószínűséget bizonyossággá emelte azoknak az elemi folyamatoknak az összehasonlítása, amelyek egyrészt a klórmonoxid és klórdioxid, másrészt pedig a klór által katalizált ózonbomlás mechanizmusában résztvesznek. Ezekről a vizsgálatokról egy tavaly megjelent közleményemben[5] már részletesen beszámoltam, és így csak a továbbiak megértéséhez szükséges eredményeket foglalom össze a következőképpen:

Az ózonbomlás folyamatánál a ClO szerepe hosszú ideig tisztázatlan volt, és a különböző szerzők más-más feltételek mellett végzett kísérletei éppen ezen a ponton voltak egymással éles ellentétben. De éppen ezek az ellentétek vezetnek el a ClO stabilizációjának felismeréséhez. Ugyanis az ózonbomlás mechanizmusában a *Bodenstein* és munkatársai által felvett ClO, mint láncvivő, a folyamat finomabb vizsgálatánál olyan nehézségeket okoz, mint pl. a ClO_3 megsemmisüléséhez vezető

$$ClO_3 + ClO_3 = Cl_2 + 3O_2$$

reakció inverzének negyedrendű volta, ami a mikroszkópiai reverzibilitás elvével áll ellentétben[6]. Ezért a ClO_3 helyett már *Norrish*[7] csak a ClO-t tekintette láncvivőnek. Viszont az egyes elemi reakciók termokémiai adatainak összehasonlításaiból kiderül az, hogy a klóroxidnak az ózonnal való reakciója éppen olyan mértékben exoterm, mint a klórtrioxidnak az ózonnal végbemenő

$ClO + O_3 = ClO_2 + O_2$ — 44,5 Kkal.
$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2\,O_2$ — 45,2 Kkal.

reakciója, amelyből szükségképpen következik, hogy a klóroxidnak az oxigénnel való

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

reakciója közelítőleg termoneutrális[5]. Továbbá minden olyan mechanizmus, amely a klórtrioxidot tételezi fel, mint láncvivő köztiterméket, felírható klóroxiddal is, és ebben az esetben azok a nehézségek, amelyek a klórtrioxidnak a mechanizmusokban való szerepeltetésével kapcsolatban fennállanak, csaknem teljesen kiesnek, — már nagyon valószínűsíti a klóroxidnak az oxigénmolekulával való stabilizációját. Méginkább alátámasztja ezt a felfogást a klórhexoxid[8] némely tulajdonságának figyelembevétele. Elsősorban a spektrumának az a jellemző vonása, hogy gázállapotban az abszorpciója folytonos, arra mutat, hogy a klórhexoxid a fény elnyelésekor folyamatosan disszociál. *Goodeve*[9] mágneses szuszceptibilitás vizsgálataiból pedig kitűnik, hogy a klórhexoxidnak klórtrioxiddá való disszociációja mindössze csak másfél Kkal. energiát igényel. Nyivánvaló tehát, hogy a klórhexoxidnak a klórtrioxidon keresztül lefolyó átalakulása klóroxiddá minimális energia felhasználásával lefolytatható, ha figyelembevesszük azt, hogy a

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

reakció közelítőleg termoneutrális.

Még egy jelenségcsoport volt az, amely a stabilizáció mellett szólt, éspedig a klór által szenzibilizált, illetőleg a klór által katalizált ózonbomlásnál fellépő akadályozó hatások különbözősége. A klór által szenzibilizált ózonbomlásnál[7], amely már közönséges hőmérsékleten is lejátszódik, a klór és oxigén egyaránt akadályozó hatást fejtenek ki. Ez az akadályozó hatás a klórnál még nem egészen tisztázott, de az oxigénnél kétségtelenül arra vezethető vissza, hogy a klóroxid az oxigénnel a kevébbé reakcióképes klórtrioxiddá alakul át. Hogy ez valóban így van, megerősíti a *Hamann* és *Schumacher*[4] által megvizsgált klór által katalizált ózonbomlás

[3] *M. Bodenstein, E. Padelt* és *H. J. Schumacher*: Z. phys. Chem. *B 5*, 1929. 209.

[4] *A. Hamann* és *H. J. Schumacher*: Z. phys. Chem. *B 17*, 1932. 293.

[5] *Z. G. Szabó*: J. Chem. Soc. London, 1950. 1356.

[6] *M. Bodenstein*: Handbuch der Katalyse. Springer Verlag, Wien, 1941. Vol. I. 315.

[7] *R. G. W. Norrish, G. H. J. Neville*: J. Chem. Soc. London, 1934. 1864.

[8] *C. F. Goodeve* és *F. D. Richardson*: Trans. Faraday Soc. *33*, 1937. 453.

[9] *I. Farquharson, C. F. Goodeve, F. D. Richardson*: Trans. Faraday Soc. *32*, 1936. 790.

esete, amely az előbbinél magasabb hőmérsékleten játszódik le, és már csak klórakadályozást mutat, az oxigén a folyamatra egyáltalában nincs hatással. Ez érthető is, mert a katalízises kísérletek magasabb hőmérsékletén a

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

reakció, tehát a láncvivő stabilizációja már nem játszódik le[5]. Bizonyítékul szolgálhat még a klóroxid stabilizációja mellett az a kísérlet, amit *Magyar Miklós* munkatársam[10] végzett el. A fotokémiai foszgén- és a klór által szenzibilizált szénsavképződésénél a reakcióelegyben befagyasztás után a klórhexoxid barna színe volt észlelhető, és ez nem származhatott máshonnan, mint a köztitermék ClO-nak a felesleges oxigénnel való reakciójából.

*

Az előbb említett reakciók mechanizmusában a klórdioxid is szerepel mint láncvivő köztitermék. *Norrish*[7] azonban az ózonbomlás mechanizmusát nemcsak a klórtrioxidnak klóroxiddal való helyettesítésével egyszerűsítette, hanem az ózonbomlás Bodenstein-féle mechanizmusában a klórdioxid helyett klóratomot vett fel, mint láncvivőt. Miután mindkét mechanizmus egyformán ugyanahhoz a sebességi egyenlethez vezet el, kézenfekvő az a meggondolás, hogy a klórdioxidot is, mint egy O_2-molekula által stabilizált klóratomot tekintsük. A termokémiai számítások azt eredményezik, hogy a

$$Cl + O_2 = ClO_2$$

reakció mindössze másfél Kkal.-val exoterm.

*

A klóroxidhoz és klórdioxidhoz, mint stabilizálható, vagy már stabilizált gyökökhöz hasonló gyökök a HO- és HO_2-gyök, továbbá a NO és a NO_2.

A HO- és HO_2-gyökök az égési folyamatoknak a legfontosabb köztitermékei. Ezek nemcsak a magas hőmérsékletű égéseknél, hanem az alacsony hőmérsékletű oxidációs folyamatoknál is mindig előfordulnak. Létezésükre vonatkozóan már számos kísérleti bizonyítékkal rendelkezünk, amelyek közül legfontosabbak és legmeggyőzőbbek *Bonhoeffernek*[11] és *Kondratjevnek*[12] spektroszkópiai vizsgálatai, akiknek sikerült az OH-gyök jelenlétét az oxidációs reakcióelegyben spektroszkópiai úton kimutatni. Ezek a vizsgálatok tehát mintegy rögzítették az égési folyamatok mechanizmusának egy-egy lépcsőjét, amikor azok számára ezeket a gyököket előírták.

A hidroxilgyök, mint említettem, hasonló a klóroxidgyökhöz, de két lényeges tulajdonságban mégis eltér tőle. A hidroxilgyök nem mutat különösebb polimerizációs készséget, és annak sincs jele, hogy az

$$OH + O_2 = HO_3$$

reakció az elemi reakciók során fellépne. Az OH-gyök vizes oldatokban előfordul töltés nélkül is, mint arra régebben *Haber* és *Weiss*[13], újabban pedig *Abel*[14] is rámutattak.

A HO_2-gyök feltételezésére először a klórdurranógáznak az oxigén által akadályozott reakciójánál volt szükség[15]. A hidrogénatomok a jelenlévő oxigénmolekulával hármas ütközésben adják a HO_2-t, amelynek a további reakciói egyértelműek a klórdurranógáz-lánc tulajdonképpeni letörésével. Még közelebbi és közvetlenebb kísérleti bizonyítékokat szolgáltat a hidrogénjodidnak az oxigén által kadályozott fotokémiai bomlása[16], ahol ugyancsak a hidrogénatomoknak a láncból való kikapcsolása csökkentette a sebességet és a kvantumhatásfokot. A HO_2-gyök kémiája egyúttal a kulcsa a peroxidok kémiájának is. Éppen ezért kiterjedt vizsgálatok foglalkoztak a HO_2-gyök energetikájával. Ezekből a vizsgálatokból, mint legújabb és legfontosabb eredményt, *Walshnek*[17] a közleményét emelem ki, aki kb. 60 Kkal.-ra becsüli a HO_2-gyök képződési hőjét. Természetes, hogy asszociációs reakciónál ilyen magas pozitív reakcióhő csak hármas ütközés esetén vezet csak közelítőleg is stabilis végtermékhez. Hogy a folyamathoz szükséges aktiválási energia rendkívül kicsiny, azt bizonyítják azok a kísérletek, amelyeknél a hidrogénatomok, amelyeket a Wood-féle módszerrel elektromos kisülésben állítottak elő, oxigénnel összehozva még a cseppfolyós levegő hőmérsékletén is hidrogénhiperoxidhoz vezettek el[18]. A reakció két lépcsőben játszódik le:

$$H + O_2 + M\,(fal) = HO_2 + M\,(fal)$$
$$HO_2 + H + M\,(fal) = H_2O_2 + M\,(fal)$$

mind a két lépcsőnél az aktiválási energia praktikusan zérus. A hidrogénatomoknak egy láncmechanizmusból a HO_2-gyökön keresztül való eltávolítása kétségtelenül lassítja a folyamatokat. Azonban ugyanez a stabilizáció más esetekben, ahol természetesen az energetikai viszonyok is megfelelőek, a folyamat gyorsításához is elvezethet. Így pl. azt tapasztalták[19], hogy ha a metánt hidrogén-, vagy oxigénatomokkal hozzák össze, észrevehető változás nem játszódik le. Ez kétségtelenül bizonyítja a metánmolekula rendkívüli nagy stabilitását. Ellenben, ha a hidrogénatomokat olyan metánba vezették be, amelyhez előzőleg már oxigént is kevertek, a metán oxidációja még a cseppfolyós levegő hőmérsékletén is pillanatszerűen lejátszódott. Ez a reakció pedig, mint tudjuk, csak a HO_2-gyököknek közbejöttével folyhat le.

A hidrogénatom és oxigénmolekula csak mintegy 500 C° alatt egyesül hármas ütközésben HO_2-gyökké. Magasabb hőmérsékleten a folyamat két láncvivőt hoz létre

$$H + O_2 = HO + O,$$

tehát a láncok elágaznak. Ez a reakció felelős a

[10] *Magyar Miklós*: Disszertáció, 1950. Szeged.

[11] *K. F. Bonhoeffer* és *F. Haber*: Z. phys. Chem. *A 137*, 1928. 263.

[12] *V. Kondratjew, M. Ziskin*: Acta physicochim. USSR 5, 1936. 301. — *6*, 1937. 307. — 7, 1937. 65.

[13] *F. Haber* és *J. Weiss*: Naturwiss. *20*, 1932. 948. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. *A. 147*. 1934. 332.

[14] *E. Abel*: Öst. Chem.-Ztg. *52*, 1951. 145.

[15] *M. Bodenstein* és *P. W. Schenk*: Z. phys. Chem. *B 20*, 1933. 420.

[16] *J. R. Bates* és *G. A. Cook*: J. Am. Chem. Soc. *57*, 1935. 1775.

[17] *A. D. Walsh*: J. Chem. Soc. London, 1948. 331.

[18] *K. H. Geib* és *P. Harteck*: Ber. *65*, 1932. 1551.

[19] *K. H. Geib* és *P. Harteck*: Z. phys. Chem. *A 170*, 1934. 1.

magas hőmérsékletű durranógáz-reakció robbanásszerű lefolyásáért.

A HO_2-gyök éppúgy, mint a HO-gyök közönséges hőmérsékleten vizes oldatokban lefolyó reakcióknál is fellép. Még nem tisztázott minden részletében, hogy a vizes oldatokban lefolyó oxidációknál a HO_2-gyök hidrogénatom és oxigénmolekula közötti reakciónak közvetlen terméke-e, vagypedig ionokon keresztül vezet el hozzá az út. Kétségtelen azonban, hogy a vizes oldatokban lefolyó oxidációknál igen sokszor megtalált hidrogénhiperoxid a HO_2-gyökön keresztül képződik. Ilyen mechanizmussal lehet megmagyarázni az aszkorbinsav hidrogénhiperoxidot termelő reakcióját is tehát azt a paradoxonnak látszó jelenséget, hogy egy olyan erős redukálószer, mint az aszkorbinsav, oxigén jelenlétében hidrogénhiperoxid előállítására képes[20] [21]. Ebben az esetben az aszkorbinsavból lehasadt gyökből képződik az oxigén hatására HO_2, miközben dehidroaszkorbinsav keletkezik, és a HO_2-gyök további reakciója vezet el a hidrogénhiperoxidhoz.

*

A nitrogén oxidjai közül a NO és NO_2 analóg vegyületek a klór fentebb említett oxidjaihoz. A nitrogénmonoxid már közönséges hőmérsékleten is stabilis molekulaként ismeretes anomál vegyület, amely alacsony hőmérsékleten $(NO)_2$-vé dimerizálódik. Ezt *Eucken* és *D'Or*[22] mutatták ki először, később mágneses szuszceptibilitás mérésekből *Rice*[23] adta meg az NO dimerizációjának pontos lefutását. Teljesen analóg viselkedést mutat az NO a ClO-val abban a tekintetben, hogy az oxigén hatására NO_3 alakba mehet át. Ennek a reakciónak a lejátszódását már 1907-ben felvetette *Raschig*[24], később *Foerster* és *Blich*[25] is számoltak ezzel a folyamattal. Az újabb mechanizmuskutatásoknál, elsősorban a nitrogénpentoxidnak az ózonnal való együttes reakciójában, *Schumacher*[26] szerint az NO_3 alapvető fontosságú szerepet játszik. Közvetlenül sikerült az NO_3-nak létét spektroszkópiailag is kimutatni[27].

A nitrogéndioxid a klórdioxid mintájára egy stabilizált nitrogénatomnak tekinthető. Ez a stabilizáció azonban lényegesen erősebb kötésű termékhez vezet el, mint a klór esetében. Bár a stabilizáció elméletileg a nitrogénatomból és oxigénmolekulából indulhat ki, a szétesés nem reverzibilis, hanem a szabad energiát nagyobb mértékben csökkentő irányban játszódik le úgy, hogy a nitrogéndioxid monoxidra és oxigénatomra esik szét. Ehhez hasonló jelenséggel különösen gyakran találkozunk az organikus gyökök stabilizációjánál. A stabilizációhoz vezető folyamat nem mindig ugyanabban az irányban fordul vissza, mint amelyen a stabilizáció lejátszódott. A nitrogéndioxid lényeges eltérést mutat a klórdioxidtól abban a tulajdonságban, hogy könnyen dimerizálódik nitrogéntetroxiddá. A nitrogéntetroxid az újabb szerkezeti kutatások fényében úgy fogható fel, mint egy nitrogénmonoxidnak és egy NO_3-gyöknek a vegyülete.[28] Ez az atomelrendeződés a nitrogéndioxid sok reakcióját jobban értelmezi, mint a szimmetrikus molekulaszerkezet. A nitrogénoxidok kémiájában éppen az NO_3-gyökön keresztül lejátszódó stabilizációnak van a legnagyobb gyakorlati jelentősége, és itt elsősorban a tömény salétromsav gyártására az úgynevezett Ho-Ko-eljárásra célzok, amelyről közismert, hogy a tiszta oxigén igen magas nyomáson a nitrogénoxidot víz jelenlétében tiszta salétromsavba viszi át. Nincs felderítve még teljesen, de igen valószínű, hogy itt az NO_3-gyöknek igen lényeges szerepe van.

*

A szénhidrogének oxidációjánál már a legrégebbi mechanizmuskutatások is peroxidokat vetek fel. Ezek a peroxidok úgy képződnek, hogy a szénhidrogénekből a hidrogén leszakítása után keletkezett gyök az oxigénmolekulával egyesül

$$R + O_2 = R \cdot O \cdot O \qquad (a)$$
$$R \cdot O \cdot O + RH = R \cdot O \cdot OH + R \qquad (b)$$

Ezen reakciók termokémiájával *Bolland* és *Gee*[29] foglalkoztak. Az (a) folyamat erősen exoterm. A (b) az olefineknél kissé exoterm, a parafineknél inkább kissé endoterm. Az alkilperoxidgyökök igen nagy stabilitással kell, hogy bírjanak, mert a legkülönbözőbb pirolitikus bomlások és szénhidrogénoxidációk mechanizmusaiban lépten-nyomon előfordulnak. Elsősorban célzok itt az aldehideknek és ketonoknak termikus bomlására. Az alkilperoxidgyök stabilitására mutat például az ecetsav fotolízise[30] is, ahol az elnyelt fénykvantum hatására a

$$CH_3COOH + h\nu = CH_3COO + H$$

egyenlet szerint a CH_3CO_2-gyök marad hátra. De nemcsak az általános RO_2-gyök stabil, hanem pl. a CH_3O-, tehát általánosan az RO-gyök is. Az RCO típusú gyök is állandó köztitermékként szerepel a szénhidrogének oxidációs mechanizmusaiban, továbbá az aldehidek és ketonok bomlási reakcióinál. Ezeknek a gyököknek a legegyszerűbb képviselője, a homológ sornak az első tagja, a HCO-gyök, amelynek a létét sikerült spektroszkópiai úton is kimutatni[31] és az élettartamára vonatkozó számítások is meglepően hosszú időtartamról tanúskodnak. A HCO-gyök dimerizál, és ekkor glioxál képződik, amelyet a kísérleti elegyekben sikerült valóban kimutatni. Ugyancsak dimerizálódni képes a CH_3CO-gyök is.

[20] *G. Calcutt*: Exper. 7, 1951. 26.
[21] *J. Erkama*: Acta Chem. Scand. 3, 1949. 844—849.
[22] *A. Eucken* és *D'Or*: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1932. 107.
[23] *O. K. Rice*: J. Chem. Physics 4, 1936. 367.
H. Bizette és B. Tsai: Compt. rend. 206. 1936. 1288.
[24] *F. Raschig*: Z. angew. Chem. 20. 1907. 704.
[25] *F. Foerster* és *J. Blich*: Z. angew. Chem. 23, 1910. 2017.
[26] *H. J. Schumacher* és *G. Sprenger*: Z. phys. Chem. *A 140*, 1929. 281. — *136*. 1928. 77. — *B 2*. 1929. 267. — Z. angew. Chem. 42, 1929. 697.
[27] *G. Sprenger*: Z. Elektrochem. 37, 1931. 674.
[28] *A. F. Wells*: Structural Inorganic Chemistry. Oxford, 1945. 406.
[29] *J. L. Bolland* és *Geoffrey Gee*: Trans. Faraday Soc. 42, 1946. 244.
[30] *M. Burton*: J. Am. Chem. Soc. 58, 1936. 692. 1645.
[31] *K. H. Geib* és *W. M. Vaidya*: Proc. Roy. Soc. (London), *A 178*, 1941. 351.
K. H. Geib: Z. Elektrochem. 47, 1941. 275.

Ezeknek a gyököknek a kémiájával kapcsolatban érdekes azt megjegyezni, hogy nemcsak a hidrogént tartalmazó gyökök, hanem azok is könnyen stabilizálódnak oxigén hatására, amelyekben a hidrogéneket halogénekkel helyettesítettük. Így pl. igen gyakran fordul elő a klórozott organikus vegyületek pirolízisénél, vagy oxidációjánál a CCl_3O_2-gyök[32]. Ezek a gyökök is mutatják azt az előbb már említett jelenséget, hogy más irányba esnek szét, destabilizálódnak, mint ahogy keletkeztek. Pl. a

$$CCl_3 + O_2 = CCl_3 \cdot O_2 = COCl_2 + ClO.$$

Az organikus gyökstabilizációkkal kapcsolatban fontos megemlíteni azt, hogy a kén[33] is játszhat hasonló szerepet, mint az oxigén. Erre az irodalom számos példát tud felmutatni. A kén ezen reakciójának közelebbi vizsgálata kétségtelenül rá fog világítani azoknak a folyamatoknak a mechanizmusára, amelyeknél a kénnek katalitikus szerepe eddig tisztázatlan volt, mint pl. a szénnek, vagy kátrányoknak a kén jelenlétében való hidrogénezése[34] Az organikus gyökök stabilizációjának egyéb reakcióknál is szerepük lehet, mint pl. a krakkolásoknál, azonban az erre vonatkozó vizsgálatok még nem nyujtanak elegendő felvilágosítást a részletekre vonatkozóan.

*

A gyökönek az előbb vázolt stabilizációja tehát lényegesen befolyásolhatja a reakció sebességét. Mintegy másfél évtizeddel ezelőtt a Hinshelwood-iskola[35] fedezte fel, hogy a nitrogénoxid az organikus molekulák, elsősorban az éterek termikus bomlását akadályozza, és ekkor a sebességet egyes esetekben teljesen megállítja, más esetekben pedig egy tovább már nem csökkenthető alsó értékre szállítja le. Az ilyen folyamatok valamennyien hosszabb, vagy rövidebb láncreakcióknak bizonyulnak, és a NO ezeket a láncokat töri le. Ennek a láncokat megszüntető és ezáltal a sebességet csökkentő hatásnak mechanizmusa még nincs felderítve. Különösen bonyolulttá teszi a kérdés tisztázását az, hogy a nitrogénoxid hatása nem mindig egyértelmű, mert egyrészt nem minden organikus anyag reakciójánál mutatkozik a sebességcsökkentő hatás. Akadályozó hatást fejt ki a NO a következő folyamatoknál: szénhidrogének, telített éterek, aldehidek és ketonok bomlása. Nincs a sebességre befolyással pl. a viniletiléter, az etilénoxid, az etilbromid bomlásánál. Más részről vannak olyan reakciók, amelyeknél a nitrogénoxidnak kis mennyisége lényegesen lassítani képes a folyamatot, nagyobb mennyiségnek a jelentléte azonban oly mértékben növelheti meg a reakció sebességét, hogy az nagyobb lesz, mint a nitrogénoxid nélküli folyamatnak a sebessége. A nitrogénoxid ezen bonyolultnak tűnő viselkedését, hatásának mechanizmusát rendkívül könnyen és szinte kézenfekvően tudjuk értelmezni a stabilizáció segítségével. Fel kell vennünk, hogy az organikus anyagok reakciójánál a nitrogénoxid a keletkező láncvivőkkel úgy lép kapcsolatba, hogy az gyökstabilizációnak tekinthető. Ezek a stabilizált gyökök természetesen megváltozott reakcióképességük következményeképpen befolyást gyakorolnak a reakció sebességére. A hatás lehet olyan nagymértékű, hogy minden láncvivő stabilizálódik, és a láncmechanizmus egyáltalában ki sem alakul, és ekkor a folyamat csak a molekuláris lépcsőkön keresztül játszódik le. Ez a folyamat természetesen lassú, viszont kisebb aktiválási energiával bír. Ez összhangban van azzal a kísérleti megállapítással, hogy a nitrogénoxid által akadályozott folyamat aktiválási energiája mindig nagyobb, mint a nem inhibiált reakció aktiválási energiája.[36] Ilyen stabilizációval értelmezhetjük a különböző kísérletekben mutatkozó nagy sebességdifferenciákat.

Ha a folyamatnál a sebességhatározó lépés a láncvivők rekombinációja, akkor a nitrogénoxidnak a kis mennyisége ezt a rekombinációt elősegíti, és ezáltal az összfolyamatot lassíthatja. Ha a nitrogénoxid csak kis mennyiségben van jelen, akkor nem képes minden láncvivőt stabilizálni, és ezért az

$$RNO + R = R_2 + NO$$

asszociációra fokozott lehetőség nyílik (l. még később). De ha a nitrogénoxid nagyobb koncentrációban van jelen, akkor éppen ez alól az asszociáció alól vonja el a láncvivőket, és ezáltal pozitív katalízist fejt ki. Ez a megállapítás azzal egyenértékű, hogy a

$R + R + M = R_2 + M$	láncletörés
$R + A = R' + A'$	láncfolytatás
$RNO + RNO = R_2 + 2\,NO$	láncletörés
$RNO + A = R' + A' + NO$	láncfolytatás
$RNO + R = R_2 + NO$	láncletörés

folyamatok aktiválási energiája az egyenletek sorrendjében *csökken*. Az NO nagy mennyisége tehát a láncvívőket az egyéb utakon lejátszódó megsemmisülés elől konzerválja.

A nitrogénoxidnak ez az asszociációt elősegitő szerepe megnyilvánul a hidrogénatomok rekombinációjánál is.[37] Kísérletileg sikerült kimutatni, hogy a hidrogénatomok rekombinációja nitrogénoxid jelenlétében lényegesen gyorsabb, mint egyéb hármas ütközéses partnerek esetében. A reakcióelegyből mélyhűtéssel a $(HNO)_n$ terméket sikerült kifagyasztani.

Bizonyos halogénezési reakcióknál az oxigénnek az alacsony hőmérsékleten akadályozó, magas hőmérsékleten pedig katalizáló hatása[38] ugyancsak a gyökstabilizáció fennforgásával értelmezhető. Alacsony hőmérsékleten az oxigén a gyököket stabilizálva a mechanizmusból kivonja, és ezáltal a folyamat sebességét csökkenti. Viszont magas hőmérsékleten az oxigén hatására újabb gyökök keletkez-

[32] *W. K. Franke* és *H. J. Schumacher*: Z. phys. Chem. *B* 42, 1939. 297.

[33] *E. W. R. Steacie*: Atomic and free Radical Reactions New York, 1946. 422.

[34] *J. Varga*: Brennstoffchemie *17*, 1936. 81.
L. Szeszics és *R. Hupe*: Brennstoffchemie *14*, 1933. 221.

[35] *L. A. K. Staveley* és *C. N. Hinshelwood*: Proc. Roy. Soc. London, *A 159*, 1937. 192. *A 154*, 1936. 335; Nature *137*. 1936. 29.

[36] *C. N. Hinshelwood*: The Kinetics of Chemical Change. Oxford. 1940. 93.

[37] *Hugh M. Smallwood*: J. Am. Chem. Soc. *51*, 1929. 1985.

[38] *H. P. A. Groll, G. Hearne, F. F. Rust* és *W. E. Vaughan*: Ind. Eng. Chem. *31*, 1939. 1239.

nek, és ezáltal a sebesség gyorsul. Pl. az alábbi szkémák szerint

$$R + O_2 = RO_2 \quad \text{(alacsony hőmérsékleten)}$$
$$RH + O_2 = R + HO_2 \quad \text{(magas hőmérsékleten)}$$

*

Az oldatokban lejátszódó reakciók mechanizmusánál is találkozunk gyökstabilizációs jelenségekkel. Itt szeretnék rámutatni többek között a szulfiteknek a vizes oldatban lefolyó oxidációjára[39]. Bár a folyamat minden részletében még nincs felderítve, és a mechanizmusra vonatkozó nézetek sem egyeznek meg teljesen, az eddigi kutatásokból mégis azt az érdekes tényt állapíthatjuk meg, hogy az elemi reakciók során egy HSO_3-gyök kapcsolódik egy oxigénmolekulával, és ez a keletkező HSO_5 az a láncvivő, amely a további reakciók folyamán a végtermékhez és OH újabb láncvivőhöz elvezet. Egy másik szerző szerint nem a semleges HSO_3 köztitermék a láncvivő, hanem az SO_3^- kapcsolódik az oxigénnel, és ebben az esetben a HO_2-n át folytatódik tovább a lánc. Mindezen kísérleti tényekből, amelyeknek a számát még hosszasan lehetne szaporítani, a gyökök stabilizációjára vonatkozóan a következő megállapítások szűrhetők le.

*

A stabilizáció mértéke nyilvánvalóan a stabilizációkor felszabadult energiának lesz a függvénye. A csekély aktiválási energia és csaknem zérus reakcióhő reverzibilis stabilizációt tesz lehetővé. Viszont, ha az asszociációnál nagyobb mennyiségű energia szabadul fel, akkor a stabilizált gyök már renyhébben vesz részt a további reakcióban, és ilyen esetekben a stabilizáció a sebesség lassúbbodásával jár. Ha igen nagy a stabilizációkor felszabadult energia, akkor a stabilizált gyök már anomális jellegű vegyületként is létezhet. Ezekre az utóbbi esetekre tekinthetjük példaképp a nitrogénoxid és nitrogéndioxid létezését.

*

A stabilizációnak a reakciókinetikai jelentőtősége az előbb mondottakból már nyilvánvaló, ha egy folyamat lejátszódásánál gyökök alakulhatnak ki, és megvan a lehetőség a gyökök stabilizációjára is, akkor a folyamat elsősorban ilyen stabilizálható, vagy stabilizált gyökökön keresztül fog lejátszódni. Ebből pedig az következik, hogy a folyamat sebességének befolyásolása éppen ezen gyökök viselkedésének, sajátságainak ismeretében lesz keresztülvihető. A stabilizációhoz feltét'enül szükséges a stabilizáló partner. Ahol ilyen nincs jelen, ott a stabilizáció sem történhet meg annak dacára, hogy a folyamatban egyébként stabilizálható gyökök vesznek részt. Ezen megállapítás kísérleti bizonyítékául felhozhatjuk az Ishikava[40]-féle vizsgálatokat. Ő a klórdurranógáznak már elindult fotokémiai reakcióját fagyasztotta be, majd a befagyasztott elegyet újra felmelegítve, a folyamatot tovább engedte lejátszódni. Ebben az esetben a befagyasztás utáni felmelegítéskor új indukciós periódus volt megfigyelhető, amely teljesen hasonló volt a reakció kezdetén észlelthez, jeléül annak, hogy a klórdurranógáznak láncvivői nem stabilizálódtak a befagyasztás alatt, hanem a reakcióelegyből eltüntek. Újabb felmelegítéskor a reakciónak újabb láncvivőket kellett kitermelnie.

A sebesség befolyásolása a stabilizáció révén többféle módon következhet be. Ha a stabilizáció az egyébként gyorsan eltűnő gyököket konzerválja, tehát a folyamat további lefolyása számára megmenti, akkor a stabilizáció az összsebesség megnövekedését eredményezi. Ha a stabilizációs folyamatnak lényegesebb aktiválási energiája van, akkor a stabilizált termék keletkezése az összfolyamatot lassítja. Ha a stabilizálódás által befolyásolt reakció két gyöknek az egyesülése, ebben az esetben a stabilizáció a gyökök rekombinációját meggyorsíthatja, mert a stabilizáció partner a stabilizáció után már kész hármas ütközéses partner. Ilyen esetekben tehát a rekombináció sebessége megnövekszik. Ha ez a rekombináció az összfolyamatból a láncvivőket eltávolítja, természetes, hogy ekkor a stabilizáció az összfolyamat sebességét csökkenti.

Ezen elgondoláson alapuló mechanizmus felveti azt a problémát, hogy a hármas ütközéses rekombinációknál a partnerek hatásosságát kifejező arányszámoknak a különbözőségét értelmezzük. Tudvalevő, hogy rekombinációknál a nagy molekulasúlyú anyag nem mindig a leghatásosabb hármas ütközéses partner[41], hanem a hatásfok esetenként igen változó. Ha a hármas ütközést visszavezetjük egy előzetes gyökstabilizációra, akkor a gyökstabilizációnak a mértéke és gyakorisága adja meg a partner hatásosságának a mértékét. A kritikus komplex élettartama lesz arányos a rekombináció valószínűségével.

*

A gyökstabilizáció és a sebesség közötti összefüggés egy rendkívül érdekes és gyakorlati szempontból is fontos esete a stirolpolimerizáció befolyásolása oxigén által. *Bhatnagar*[42] és munkatársai vizsgálták a stirolnak, valamint egyéb polimerizálható anyagoknak a polimerizációját és eközben találták, hogy a stirol polimerizációfoka vákuumban monoton növekszik, ellenben oxigén jelenlétében az időben először csökken, majd később sokkal meredekebben emelkedik, mint a vákuumban lefolytatott kísérleteknél. Ezt a jelenséget azzal tudjuk megmagyarázni, hogy az oxigén hatására a polimerizációt lefolytató gyökök stabilizálódnak, ezáltal a koncentrációjuk a reakcióelegyben felszaporodik, majd ezek a gyökök az összfolyamat lényeges meggyorsításához járulnak hozzá.

*

A gyököknek a stabilizációja egy *par excellence* katalitikus folyamat, mert a sebességet anyagnak

[39] *G. M. Schwab*: Handbuch der Katalyse II. Katalyse in Lösung, Wien, 1940. 37.

[40] *Teiji Ishikawa*: Z. phys. Chem. *B 10*, 1930. 299.

[41] *G. M. Schwab*: Handbuch der Katalyse I. Allgemeines und Gaskatalyse. Wien, 1941. 290.

[42] *S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur* és *Miss Gurbaksh Kaur*: J. Indian Chem. Soc. *17*, 1940. 177.

a közbejöttével befolyásolja. Ezt a katalitikus hatást a gyökök élettartamának a megváltoztatásában, éspedig a gyökök élettartamának a megnövelésében találhatjuk meg. Érdekes ezt a felfogást *Szemjonov*[43] még 1935-ben kifejtett nézetével összevetni, aki a katalitikus reakciógyorsításokat azzal értelmezi, hogy a láncvivőknek az élettartama a katalizátor hatására megnövekszik: »Némely esetben a katalizátor hatása abban áll, hogy az egyes elemi reakciókban szabaddá váló kémiai energiát megőrzi a szétszóródástól azáltal, hogy instabilis köztitermékek kémiai energiájává alakítja át. Ezeket az instabilis köztitermékeket maga a katalizátor állítja elő és *hosszú élettartamuk* folytán a lánc hossza és ezzel együtt a reakció sebessége is megnő.« Ezért a gyökök közbejöttével lefolyó reakcióknál a gyökstabilizáció katalitikus jellegét egyáltalában nem tagadhatjuk.

*

Ha megvizsgáljuk, hogy milyen gyökök képesek stabilizálódni és melyek azok az atomok, vagy molekulák, amelyek ezt a stabilizációt képesek végrehajtani, akkor azt látjuk, hogy a páratlan elektronszámú gyökök azok, amelyek stabilizálódnak, és a stabilizációt pedig ugyancsak párosítatlan elektront tartalmazó molekula hajtja végre. Ezt a szabályt rövidebben és pontosabban úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a mechanizmusokban szereplő paramágneses gyökök más paramágneses anyagoknak a hatására képesek stabilizálódni. Köztudomású, hogy az oxigénnek nemcsak az atomja, hanem a molekulája is két párosítatlan elektront tartalmaz, és ezeknek köszönheti a paramágnességét. Az oxigénmolekulát tehát tulajdonképpen egy kettős gyöknek tekinthetjük.

Közbevetőleg kell itt megjegyeznem azt, hogy a szénmonoxid is stabilizáló anyagnak tekinthető annak ellenére, hogy páros számú elektront tartalmaz és nem paramágneses. Ez könnyen értelmezhetővé válik akkor, ha figyelembevesszük, hogy a szénmonoxid a páratlan elektronszámú gyökhöz kapcsolódva egy átrendeződést hoz létre, és a végeredményben páratlan számú elektront tartalmazó képletben is az oxigénatom játssza a stabilizáló partner szerepét. (Pl. $CO + Cl = COCl$).

Ezen szabály alapján értelmezhetjük az ózonmolekulának a létezését is. Az oxigénatom paramágneses, és ezt a paramágneses oxigénmolekula stabilizálja. A stabilizáció terméke az ózon. Ez a stabilizációs folyamat nem tekinthető nagyobb mértékben reverzibilisnek; megmagyarázza ezt a folyamat lejátszódásakor felszabadult 24 Kkal. reakcióhő. Az $O + O_2 + M = O_3 + M$ reakciónak az aktiválási energiáját a vizsgálatok egyértelműen rendkívül kicsinek mutatták[44]. Ez az energia gyakorlatilag zérusnak vehető. Éppen ezért ez a folyamat akadály nélkül vezet el az ózon képződéséhez. Ezen fogalmazás alapján érthető, hogy miért csak az oxigénnek van ilyen allotrop módosulata, és miért nem létezik például N_3, amikor a nitrogénatom maga paramágneses lenne.

A paramágneses gyök és stabilizáló partner kapcsolódásakor létrejött stabilizált termék az esetek túlnyomó százalékban természetesen még mindig nem állandó vegyület, csak egy igen megnyújtott élettartamú képlet. Ezek a gyökök azonban azáltal, hogy az elektronjaik számát párosra változtathatják, — vizes oldatban legtöbbször egy elektronnak a felvételével — teljesen stabilis, határtalanul eltartható ionokká alakulnak át. Hogy a paramágneses partner által stabilizált gyök egy ilyen elektronfelvétellel mikor képes állandó ionná átalakulni, arra vonatkozóan még nem sikerült szabályt megállapítani.

Abban az esetben viszont, ha a folyamat nem páratlan elektronszámú gyökökön keresztül játszódik le, a paramágneses stabilizáló partnernek nincs a sebességre hatása. Ezen megállapításunkat az etilénoxid bomlására vonatkozó kísérleti adatokkal támaszthatjuk alá. Ezt a folyamatot a nitrogénoxid csak igen kis mértékben befolyásolja, pedig a bomlás kétségtelenül láncreakció. De ha a *Sickmann*, továbbá *Fletcher* és *Rollefson* által felállított[45] mechanizmust, közelebbről megvizsgáljuk, azonnal kitűnik, hogy abban, mint láncvivők, páros elektronszámú gyökök szerepelnek. Csak az elemi folyamatok záró lépcsőjében lép fel a CH_3-gyök, amely etánná való dimerizációjával a láncot letöri. Valóban levonhatjuk tehát azt a következtetést, hogy a nitrogénoxidnak csak olyan láncreakciókra van befolyása, amelyek páratlan elektronszámú gyökökön keresztül játszódnak le.

Tanulságos ebből a szempontból összehasonlítani két rendkívül hasonló, de az elektronjaik számában különböző gyöknek az élettartamát. A CH_2- és CH_3-gyököknek az élettartama, mint ezt a különböző kísérleti vizsgálatokból ki lehet deríteni, nagyságrendekkel különbözik. A CH_2-gyök a $CH_2 + CH_2$-reakcióban egyesül eltűnné, a folyamat aktiválási energiája 32 Kkal.[46] Természetesen ennek megfelelően a CH_2-gyök rekombinációjának a valószínűsége olyan kicsiny, hogy a gyök élettartama eléri a 0,2 másodpercet is.[47] Ezzel szemben a CH_3-gyöknek asszociációja etánná, $CH_3 + CH_3 = C_2H_6$, praktikusan aktiválási energia nélkül, tehát akadály nélkül játszódik le, és a gyöknek az élettartama kisebb, mint 10^{-3} mp[48]. Miután a kémiai folyamatoknál az affinitást, a reakcióképességet elsősorban éppen a páratlan számú elektront tartalmazó anyagok képviselik, e paramágneses anyagok élettartamának meghosszabbítása a reakcióképesség megőrzésével egyenlő. Az élettartam megnövekedése tehát más paramágneses partnerek közbejöttéhez van kötve.

*

[43] *N. Szemjonov*: Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford, 1935. 16.

[44] *G. B. Kistiakowsky*: Z. phys. Chem. *117*, 1925. 337.
H. J. Schumacher: J. Am. Chem. Soc. *52*, 1930. 2377. Z. phys. Chem. *B 17*, 1932. 405.
H. J. Schumacher és *U. Beretta*: Z. phys. Chem. *B 17*, 1932. 417.

[45] *D. V. Sickmann*: J. Chem. Phys. *4*, 1936. 297.
C. J. M. Fletcher: J. Am. Chem. Soc. *58*, 1936. 534.
C. J. M. Fletcher és *G. K. Rollefson*: J. Am. Chem. Soc. *58*, 1936. 2135.

[46] *H. A. Taylor* és *M. Burton*: J. Chem. Phys. 7, 1939. 676.

[47] *T. G. Pearson*, *R. H. Purcell* és *G. S. Saigh*: J. Chem. Soc. London, 1938. 409.

[48] *F. Paneth* és *W. Lautsch*: Ber. *64* 1931. 2708.

Ebben a fogalmazásban a tétel azonban nemcsak homogén esetekre korlátozható, hanem a heterogén folyamatokra is. A katalizátoroknak igen nagy többsége paramágneses, katalizáló hatásuk tehát abban áll, hogy a legreakcióképesebb paramágneses gyököknek az élettartamát meghosszabbítják. Ha egy folyamat nem páratlan számú elektronokat tartalmazó gyökökön keresztül játszódik le, akkor ott a paramágneses katalizátornak nincs különösebb hatása és megfordítva, egy nem paramágneses katalizátor nem befolyásolja lényegesen egy paramágneses gyökön keresztül lejátszódó reakciónak a sebességét. Klasszikus példának hozhatom fel erre vonatkozóan az alumíniumoxid és a ferrioxid esetét, amely katalizátorok közül az első a hidratáló, a második pedig a hidráló folyamatokat képes gyorsítani. Nyilvánvaló ebből, hogy a katalizátornak csak a felülete nem lehet egyedül irányadó az aktivitást illetőleg. Lényeges a felületen helyetfoglaló paramágneses molekuláknak a száma. Még ugyanazon anyagnak is, mint azt a vas oxidjaival kapcsolatban tudjuk, lehetnek kisebb, vagy nagyobb mértékben paramágneses módosulatai[49]. A katalizátornak hatásossága tehát attól fog függni, hogy a felületen a paramágneses módosulat milyen koncentrációban van jelen. A katalizátorok leghatásosabb alakjai a keverék-katalizátorok és itt az összetevőknek kisebb, vagy nagyobb csoportja tulajdonképpen csak mint hordozó szerepel, ill. elősegíti a paramágneses anyagnak, tehát a tulajdonképpeni katalizátornak a kifejlődését, hatásos alakban való megmaradását. Példaként hozhatom fel ennek az az állításnak igazolására a réz-nikkel hidráló katalizátornak esetét, melynek a hatásossága a réz felületén elemi alakban kivált paramágneses nikkel kristályokhoz van kapcsolva, amint a Curie-pontra vonatkozó vizsgálatok erre egyértelmű megállapítást tettek[50].

Ha egy paramágneses gyökön keresztül lefolyó reakciónál a folyamatra nézve hatásos faktor a katalizátornak a paramágnesessége, akkor érthető az, hogy a legnagyobb mértékben paramágneses anyagok, éspedig elsősorban a ritka földfémek, ilyen esetekben egyúttal a leghatásosabb katalizátorok is.

Ezek után gyökstabilizációval lehet értelmeznünk a legtöbb esetben a reakcióedények falának a hatását is a reakció sebességére. A különböző edényfelületek különböző mértékben, mennyiségben tartalmazhatnak paramágneses molekulákat. Egy nagyon aktív felületnél ezeknek a száma maximális. Közismert dolog, hogy az edények felületének az aktivitása a reakció folyamán csökken. Az aktivitáscsökkenést ezen paramágneses molekuláknak a telítésével, az akkomodálódott molekuláknak a hatásával kell magyaráznunk. A fémeknek színállapotban is megnyilvánuló katalitikus hatása az egyetlen lehetőség bizonyos folyamatoknak az értelmezésére. Így pl. a fotografálást és a latens képnek a redukáló szerekkel való előhívását, a fémezüstatomok paramágneses tulajdonságának, ill. katalizáló hatásának kell tulajdonítanunk[51]. Hogy itt mennyire egy paramágneses anyagnak a mechanizmusba való bekapcsolódásáról van szó, mutatja az, hogy a folyamatot az oxigén jelenléte lassítani képes. Erre vonatkozóan felhívom a figyelmet *Bäckström*nek[52] legújabban közölt vizsgálataira.

Telítetlen szénhidrogének polimerizációjánál gyakran használt hatásos katalizátor a fémnátrium. Ennek igen finom diszperz alakját ma már iparilag állítják elő.

Mindezek alapján azonnal szembetűnővé válik az anyagok mágneses tulajdonságainak szerepe a gyökstabilizációnál, a folyamatok kialakulásánál és lefolyásánál, tehát a magnetokémia szerepe a reakciókinetikában. A magnetokémia a reakciókinetikában a para-orto-hidrogén átalakulástól eltekintve, amelyet, mint köztudomású, a paramágneses anyagok igen erősen katalizálnak, eddig nem játszott nagyobb szerepet, a mágneses tulajdonságok vizsgálatának a reakciósebesség a reakció mechanizmusa kialakulásánál nem tulajdonítottak nagyobb jelentőséget. Ha figyelembe vesszük azt, hogy minden folyamat a legreakcióképesebb anyagokon át, a legreakcióképesebb partnereket tartalmazó elemi folyamatokon keresztül fog lejátszódni, — mert hiszen szimultán reakcióknál a leggyorsabb reakció lesz a sebességmeghatározó — akkor azonnal beláthatjuk a paramágneses anyagoknak a reakciósebesség kialakítására való hatását. A paramágneses anyagok egymással kapcsolódva hozzák létre a gyökök stabilizációját. Paramágneses anyagok között egy ilyen kapcsolódásra az eredő spinek megfelelő irányításával legtöbbször megvan a lehetőség. Tehát mindig lehetséges egy antiparallel spinü kapcsolódás, ez pedig tulajdonképpen a homöopoláris kötés létrejöttét jelenti. A paramágnesesség telítetlenséget jelent, és a telítetlenséget a spinek antiparallel kapcsolódása szünteti meg.

Csábító lenne a gyökstabilizációt alkalmazni a reakciókinetika alapvető problémájának, az aktiválási folyamatnak az értelmezésére is. Az aktiválási folyamat mibenlétére vonatkozó nézetek az eredeti, immár több, mint fél évszázados Arrhenius-féle felfogás[53] óta a mai, az *Eyring* és *Polányi* által megadott mechanizmusig többféle változaton mentek át. De még a legmodernebb felfogás is, amely a kötő és taszító erők különbségéből vezeti le az aktiválási energiát, mint az átmeneti állapot *(transition state)* létrehozásához szükséges küszöbértéket, többé-kevésbbé formális és abban a vonatkozásban, hogy az átmeneti állapot kritikus komplexének kialakításához, egy tipikusan asszociációs folyamathoz energiában gazdagabb molekulák közrejátszását követeli meg, egyéb reakciókinetikai nézeteinkkel ellentmondó. Az energiatartalom növekedése nem a molekulák összekapcsolódását, hanem szétesését segíti elő. Végeredményben hasonló megjegyzések fűzhetők a reakciókinetika egyéb rárakódási folyamataihoz is.

[49] *L. A. Welo* és *O. Baudisch*: Chem. Ztg. *49*, 1925. 961. *S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur, A. S. Bathnagar* és *M. A. Quayyum*: J. Indian Chem. Soc. *18*, 1941. 391.

[50] *H. Morris*: Trans. Illinois State Acad. Sci. *34*, No. 2, 1941. 122. *W. H. Ross*: Phys. Rev. *46*, 1934. 46.

[51] *M. Bodenstein*: Naturwiss. *17*, 1929. 788. — Naturwiss. *28*, 1940. 145. — Abhandl. preuss. Akad. Wiss. Math.-naturw. Klasse 1941. No. 19, 1942. 32.

[52] *H. Bäckström*: Z. Naturforsch. *6a*, 1951. 377.

[53] *S. Arrhenius*: Z. phys. Chem. *4*, 1889. 234.

A kísérleti tényekkel szemben fennálló ellentmondás — nézetem szerint — abban fel lenne oldható, hogy az átmeneti állapot létrejöttét, mint egy gyökstabilizációt fogjuk fel. A reakció-partnerek eredeti állapotukban telített, diamágneses anyagok, amelyeknek további kapcsolódásra már nincsenek szabad vegyértékei. *Az aktiválás folyamata éppen abban áll, hogy ezeknek a molekuláknak a lezárt alhéjakban párosított elektronjait gerjesztjük, és ezáltal őket paramágnesessé tesszük. A paramágneses partnerek egyesülése után megtörténik az átrendeződés, a komplex szétesik más irányban, mint ahogy keletkezett.* (Ilyen folyamatra láttunk példát egyéb gyökstabilizációk esetében is.) Az aktiválási energia tehát nem egyéb, mint az alapállapotú diamágneses molekuláknak paramágnesessé való átalakításához szükséges elektrongerjesztési munka. Ez még ugyanannál a molekulánál is különböző reakciókban más és más értékű energia lehet, jeléül annak, hogy egy elektronpár spinjeinek puszta szétbontása egymagában még nem mindig elegendő az aktiv állapot létrehozásához.

Pl. a $H_2 + Cl = HCl + H$, A. E. = 6,0 Kkal.
$H_2 + Br = HBr + H$ A. E. = 17,7 «
$H_2 + J = HJ + H$ A. E. = 33,0 «

reakciók aktiválási energiája a halogén atomsúlyával együtt nő. Ha az aktiválási folyamat különböző anyagok azonos atomcsoportjainak környezetében játszódik le, tehát ugyanazon gyökrészlet gerjesztéséhez van kötve, akkor az aktiválási energia még homológ soroknál is állandó marad. Pl. az 1,3-butadién, 1,3-pentadién, a 2,3-dimetilbutadién és az izopren polimerizációjánál az aktiválási energiák középértéke 25,3 Kkal. $\pm$ 0,7 Kkal. maximális ingadozással. A ciklopentadién dimerizációjánál és dién szintetikus reakcióinál az aktiválási energia 15.050 kalória körül csoportosul.

Ez ellen az — azt hiszem, igen tetszetős — felfogás ellen szól az a lényeges körülmény, hogy a molekulák elektron termjeinek gerjesztéséhez, különösen akkor, ha, mint pl. a H_2 esetében, σ elektronról van szó, lényegesen nagyobb energia szükséges, mint a kémiai folyamatoknál kísérletileg megállapított aktiválási energia-értékek. Hogy a vázolt aktiválási mechanizmus a molekulák gerjesztési feltételeivel összhangba hozhatók-e, vagy sem, és ha igen, akkor hogyan zajlik le a folyamat, arra az elméleti fizika adhat választ. Mindenesetre le kell azonban azt szegeznünk, hogy a *transition state* elektronjainak gerjesztési energiái lényegesen különböznek az eredeti partnerek elektronjainak gerjesztéséhez szükséges energiáktól, másszóval itt az elektrontermek egészen más sorozata lehetséges. Ezen elgondolás részletesebb kifejtésére azonban csak más alkalommal kerülhet sor.

Ezekben volt szerencsém a gyökök stabilizációjával kapcsolatban néhány szempontot felvetni, rámutatva arra, hogy a gyökök stabilizálódása az anyagok paramágneses tulajdonságainak következménye, és ezáltal hansúlyozva azt, hogy a kémiai folyamatok lejátszódásánál, azok sebességének kialakulásánál a magnetokémia eredményei és törvényszerűségei elsőrendű szerepet játszanak, és ezt a kvantumkémia megállapításai is indokolják és értelmezik.

Összefoglalás

1. A párosítatlan elektronokat tartalmazó, paramágneses gyökök az ugyancsak paramágneses O-atommal vagy O_2- molekulával gyengébb, vagy erősebb kapcsolású komplex gyökké egyesülnek, és ezáltal a gyök élettartama meghosszabbodik.

2. A NO csak olyan láncreakciók sebességére van befolyással, amelyek paramágneses gyökön át játszódnak le.

3. A stabilizáció mértéke a folyamatnál felszabadult energiának a függvénye. Csekély aktiválási energia és csaknem zérus reakcióhő reverzibilis stabilizációt tesz lehetővé.

4. Ha a stabilizáció az egyébként gyorsan eltűnő gyököket konzerválja, tehát a folyamat további lefolyása számára megmenti, akkor a stabilizáció az összsebesség megnövekedését eredményezi. Ha a stabilizálódás által befolyásolt reakció két gyöknek az egyesülése, akkor a stabilizáció a rekombinációt meggyorsítja, ezáltal a láncvivőket a folyamatból eltávolítja, és így az összfolyamat sebességét csökkenti.

5. A stabilizáció katalitikus folyamat, és a hatás a gyökök élettartamának megnövelésében nyilvánul meg. A paramágneses anyagok a legreakcióképesebbek, és ezek élettartamának meghosszabbítása a reakció sebességének megnövelését jelenti.

6. A stabilizáció nemcsak a homogén, hanem a heterogén folyamatoknál is fellép. A paramágneses katalizátor a paramágneses gyökök élettartamát hosszabbítja meg. Nem paramágneses katalizátor nem befolyásolja lényegesen egy paramágneses gyökön keresztül lejátszódó reakciónak a sebességét.

The Stabilization of the free radicals and its significance in the reaction kinetics. *Z. G. Szabó*

By virtue of the example of the reaction between chlorine oxide and oxygen producing a more stable chlorine trioxide, also the processes $Cl+O_2 = ClO_2$, $H+O_2 = HO_2$, $N+O_2 = NO_2$, $NO+O_2 = NO_3$ can be considered as stabilization of free radicals. The organic radicals $R\cdot$ and $R\cdot C$ occurring in the mechanisms of organic pyrolyses and oxidation reactions form in presence of oxygen $RO_2\cdot$ or $RCO_2\cdot$, in other cases only with O atom $RO\cdot$ or $R\cdot C\cdot O\cdot$ respectively. In the reaction schemes all these complex radicals are considered to be rate determining, fairly stable intermediate products. The extent of stabilization is a function of the heat liberated at the association with the oxygen. The fate of a radical is either the propagation of the chain by reacting with another new molecule or its destruction. Thus the stabilization can influence the reaction rate in different ways. If it preserves the radicals otherwise disappearing quickly, thus saving them for the subsequent steps of the process then the stabilization increases the total rate of the

reaction. If the reaction influenced by stabilization is an association of two radicals then the stabilization may accelerate the recombination as the stabilizing partner in the reaction

$$R \cdot S + R = R_2 + S$$

simplifies the originally three body collision to a bimolecular process. If this recombination removes the chain carriers from the process it is natural that the stabilization results in the diminuition of the velocity of the total reaction.

The stabilization of the free radicals is a par excellence catalytic process as it modifies the reaction rate by means of an intervening substance. This catalysing effect is manifested in the prolongation of the life time of the radicals.

Owing to this conception the rule is not only confined to homogeneous processes, but also may involve heterogeneous ones.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1951. X. 20.

A hozzászólásokat technikai okok miatt később közöljük

A metán parciális oxidációja acetilénre és szintézis-gázra

BENEDEK PÁL és LÁSZLÓ ANTAL*

Már a Magyar Kémikusok Egyesülete földgáz enkétján rámutattunk arra[1], hogy Magyarországon a földgáz kémiai feldolgozására csak olyan technológiát választhatunk, amely a legmesszebbmenően valósítja meg a takarékosság elvét. A Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet által kidolgozott technológia első és alapvető folyamata — a metán parciális oxidációja — a takarékosság elvét sikerrel valósítja meg azzal, hogy komplex folyamatban alakítja át a metánt egyidejüleg szintézisgázzá és acetilénné. E komplex folyamat során keletkező hulladékanyagok mennyisége minimális, és elvi okok miatt nem kerülhető el. Másrészt a komplex folyamat autoterm, azaz a reakció lejátszódásához szükséges optimális 1500 C° hőmérsékletet jelentős külső energiaforrás alkalmazása nélkül önmaga valósítja meg.

A metán parciális oxidációja tehát megfelel az anyagtakarékosság szocialista elvének, és így a legkorszerűbb technológiai eljárások közé tartozik.[2]

I. A metán parciális oxidációjának termodinamikai analízise

A metán parciális oxidációja acetilént és szintézis-gázt egyidejűleg termelő komplex lángreakció. A termodinamikai analízis 60% metán- és 40% oxigéntartalmú gázelegyből nyerhető termékek maximális töménységeinek számításával foglalkozik.

Az *acetilén* a metán közbülső oxidációs termékeiből keletkezik. A második részben látni fogjuk hogy legvalószínübb a következő reakciólánc :

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 = CH_3OH \quad (1)$$

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O \quad (2)$$

$$CH_3OH + CH_2O = C_2H_2 + H_2O \quad (3)$$

Mivel az (1) és (2) reakcióban keletkező oxidációs termékek a (3) reakcióban elfogynak (az oxidációs termékgázban ugyanis számottevő mennyiségben nem mutathatók ki), az acetilén keletkezése végeredményben a

$$2\,CH_4 + {}^3/_2O_2 = C_2H_2 + 3\,H_2O \quad (4)$$

reakció szerint kezelhető termodinamikailag.

A *szintézis-gáz* a következő ismert reakció szerint keletkezik :

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 = CO + 2\,H_2 \quad (5)$$

A keletkező CO és H_2 egy része azonban ismét oxidálódik :

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2 \quad (6)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \quad (7)$$

és így végeredményben az oxidáció termékgázában a következő komponensekkel kell számolni :

$$CH_4,\ O_2,\ C_2H_2,\ H_2O,\ CO,\ H_2,\ CO_2.$$

Mivel a (4) és (5), valamint a (6) és (7) reakció egyensúlyi állandója a lángreakció hőmérsékletén igen nagy, (lásd táblázat) feltehető, hogy a CH_4 és O_2 töménysége az oxidációs véggázban elhanyagolhatóan kicsi.

Ilyen formán a számottevő komponensek töménységére a következő összefüggéseket írhatjuk fel :

ha 1 mól termékgáz úgy keletkezett, hogy

$2y$ mól CH_4 reagált (4) reakció szerint,

x mól CH_4 reagált (5) reakció szerint,

z mól CO reagált (6) reakció szerint,

w mól H_2 reagált (7) reakció szerint,

akkor a termékgáz komponenseinek töménysége lesz :

$$[C_2H_2] = y$$

$$[H_2O] = 3y + w$$

$$[CO] = x - z$$

$$[H_2] = 2x - w$$

$$[CO_2] = z$$

és $$1 = 4y + 3x$$

Az így kapott töménységekkel felírt tömeghatástörtek (4), (5), (6), (7) reakciók egyensúlyi állandóival egyenlők.

* Előadva az 1951. évi Magyar Vegyészkongresszus XI. 16-i ülésén.

Ha továbbá a lángreakciót adiabatikusnak tartjuk, egyenletrendszerünk még a következő egyenlettel bővül :

$$+y \triangle H_4^\circ + x \triangle H_5^\circ + z \triangle H_6^\circ + w \triangle H_7^\circ + \\ + [C_2H_2]H_{T(C_2H_2)} + [H_2O]H_{T(H_2O)} + [CO]H_{T(CO)} + \\ + [H_2]H_{T(H_2)} + [CO_2]H_{T(CO_2)} = 0 \qquad (8)$$

ahol :

$\triangle H^\circ$ a standard reakcióentalpiákat (reakcióhőket),

H_T az egyes komponensek 298,16 K°-ra vonatkozó relatív entalpiáit jelenti, T K° hőmérsékleten.

Ilyen formán ötismeretlenes egyenletrendszer megoldása adja meg az adiabatikus lángreakció véghőmérsékletén az egyes keletkező komponensek kialakuló töménységét.

Mi az egyenletrendszer megoldását csak egyetlen esetre végezzük el, nevezetesen a metán-oxigénelegy lángreakciójakor nagy üzemben és kísérleteinkben tapasztalt esetre.

Ilyenkor a mérések szerint 1500 C° hőmérsékleten a következő töménységek alakulnak ki :

$[C_2H_2]$	=	0,067
$[H_2O]$	=	0,235
$[CO]$	=	0,215
$[H_2]$	=	0,454
$[CO_2]$	=	0,029
Σ	=	1,000

tehát :

$$z = 0{,}029$$
$$x = 0{,}215 + 0{,}029 = 0{,}244$$
$$w = 0{,}488 - 0{,}454 = 0{,}034$$
$$y = 0{,}067$$

és valóban :

$$\Sigma = 4y + 3x = 0{,}268 + 0{,}732 = 1{,}000$$

x, y, z, és w így kapott értékeit és a mérések alapján kapott töménységeket (8) egyenletünkbe helyettesítve ellenőrizhetjük számításainkat. (8) egyenlet egyes tagjai rendre a következők :

$y \triangle H_4^\circ$	= 0,067 (— 83 422)	=	— 5580 kal.
$x \triangle H_5^\circ$	= 0,244 (— 8 527)	=	— 2080 «
$z \triangle H_6^\circ$	= 0,029 (— 67 636)	=	— 1960 «
$w \triangle H_7^\circ$	= 0,034 (— 57 798)	=	— 1965 «
$[C_2H_2]H_{T(C_2H_2)}$	= 0,067 (20 541—257)	=	1360 «
$[H_2O]H_{T(H_2O)}$	= 0,235 (14 790—200	=	3420 «
$[CO]H_{T(CO)}$	= 0,215 (11 783—174)	=	2500 «
$[H_2]H_{T(H_2)}$	= 0,454 (10 944—171)	=	4940 «
$[CO_2]H_{T(CO_2)}$	= 0,029 (18 840—218)	=	540 «
			70 kal.

Tehát a (8) egyenlet jobb oldala 0 helyett : 1170 kal., ami kereken 10% differenciát jelent, de ez gyakorlati szempontból (a valóságban némi előmelegítés is van) megengedhető eltérés.

Ellenőrizhetjük számításainkat más úton is : (4), (5), (6), és (7) reakciók között kapcsolatot teremt a vízgázegyensúly ismert egyenlete :

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 \qquad (9)$$

Valóban ha a mérési eredményeket behelyettesítjük :

$$\frac{[H_2] \cdot [CO_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{0{,}454 \cdot 0{,}029}{0{,}215 \cdot 0{,}235} = 0{,}26 .$$

a (9) reakció tömeghatástörtje és 1500 C°-ra számított egyensúlyi állandója (lásd 1. táblázat) között igen jó egyezést találunk.

*

1. Az eddigi termodinamikai számítások tehát azt mutatják, hogy (4), (5), (6) és (7) reakcióra termodinamikai egyensúly áll be.

2. Ilyenformán az öt számottevő komponens között a hulladéknak számító széndioxid és víz szükségképpen keletkezik, és nincs mód arra, hogy ezek mennyiségét az adott körülmények között csökkentsük. A vízgázegyensúly azt mutatja, hogy a lángreakció hőmérsékletének változása a szénmonoxid, széndioxid, víz és hidrogén egyensúlyi töménységét nem túlzottan befolyásolja ; a szóbanforgó 1500 C°-os lánghőmérsékleten beálló hidrogén-szénmonoxid-arány közelítően 2, és ez gyakorlati szempontból a legkedvezőbb. A hőmérséklet változtatásával 1500 C° körül ± 150 C° közötti tartományban az arány lényegesen nem befolyásolható.

Ebből következik az is, hogy az acetilén is optimális mennyiségben keletkezik.

3. A lángreakcióban a valóságban mindig tapasztalható kisméretű karbonképződés. Ez a karbonképződés szükségszerű. A karbonképződés feltétele a

$$CO_2 + C = 2\,CO \qquad (10)$$

reakció szerint az, hogy a tömeghatástört kisebb legyen a számított reakció egyensúlyi állandónál, azaz :

$$\frac{[CO]^2}{[CO_2]} < K_{10}$$

Ez a feltétel teljesül, mivel :

$$\frac{(0{,}215)^2}{0{,}029} < 7 \cdot 10^3$$

a karbonképződés tehát az adott kiindulási gázelegy esetén elkerülhetetlen.

4. Az oxidációs termékgázokban a valóságban körülbelül 1% oxigén és 4% metán mutatható ki. Ez jelentősen nagyobb, mint amennyit az egyensúly megengedne. A helyzet ugyanis az, hogy a lángreaktorban kialakuló áramlási viszonyok között az igen nagy sebességgel haladó metán-oxigénelegy egy részének nincs módja a reakcióra, vagy rossz elegyedés, vagy a lángtéren való gyors keresztülhaladás miatt. A nem reagáló metánt és oxigént ezért semleges gáznak fogjuk fel.

5. Számításainknál nem vettük figyelembe a metán és oxigén előmelegítését. Ez az előmelegítés a gyakorlatban 400 C°-ra történik. De nem vettük figyelembe a sugárzás okozta hőveszteséget sem. Ezért azt feltételezzük, hogy a sugárzás okozta hőveszteség az előmelegítésre szánt hővel körülbelül ekvivalens és egy mól termékgázra számítva

2500 kalória, a nagyüzemi adatok figyelembevételével. Ez veszteség, amely csak akkor csökkenthető, ha az eddig leírtaknál nagyobb méretű reaktort építünk. Ekkor ugyanis a fajlagos (vagyis 1 mól termékgázra számított) sugárzási veszteség kisebb.

6. (8) reakció tanulmányozása világosan bizonyítja, hogy semleges gáz jelenléte a lángreaktor termikus hatásfokát csökkenti.

7. Az 1500 C° hőmérsékletű termékgázokat hirtelen vízhűtéssel 80 C°-ra hűtjük le, hogy a kialakult egyensúlyi helyzetet befagyasszuk, és az acetilén további reakcióit megakadályozzuk. Így 1 mól gázra körülbelül 11.000 kalória elkerülhetetlen hőveszteséggel kell számolnunk. Ezt az árat kell adni azért, hogy a parciális oxidációkor acetilénhez jussunk. 1 kg híg acetilén előállításának energiaszükséglete tehát ezen az alapon számolva körülbelül 5,5 KWó.

1. táblázat

		$\Delta H°$ (25 C°) kal.	K (1500 C°)
4	$2CH_4 + {}^3/_2O_2 = C_2H_2 + 3H_2O$	— 83.422	$\sim 10^{16}$
5	$CH_4 + {}^1/_2O = CO + 2H_2$	— 8.527	$\sim 7.10^{10}$
6	$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$	— 67.736	$\sim 4.10^{4}$
7	$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$	— 57.798	$\sim 3.10^{5}$
9	$H_2O + CO = CO_2 + H_2$	— 15.800	0.24
10	$CO_2 + C = 2CO$	+ 41.950	$\sim 7.10^{3}$

Частичное окисление метана с целю получения ацетилена и газа для синтеза. *Бенедэк Пал.*

По лабораторным и промышленным данным авторы производят термодинамический и кинетический анализ процесса. По результатам кинетического анализа ясно, что основными реакциями получения ацетилена являются

$$CH_4 + {}^1/_2O = CH_3OH$$
$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$$
$$CH_3OH + CH_2O = C_2H_2 + H_2O$$

Термодинамический анализ покажет, что при данных условия процесса (1500° C, 1 ата, 40% O_2 + 60% CH_4)

1. выход ацетилена оптимальный;

2. состав полученного синтезного газа 1 : 2, который удобен для дальнейшей переработки;

3. при таких условиях необходимо получаются побочные продукты как CO_2, C (сажа), H_2O;

4. полученный ацетилен с температурой 1500° C должен охладится впрыскованием воды до температуры 80° C. Потери тепла составляют при этом 1100 кал/моль; это значит, что получение 1 кг ацетилена (в разбавленном состоянии) стоит 5,5 квч.

II. Metán-oxigén lángreakció kinetikája

A kinetikai analízis 60% metán- és 40% oxigéntartalmú gázelegy lángreakciójában lejátszódó részletfolyamatokkal foglalkozik.

1. Reakciókinetikai elemzésünk kiindulási alapja a gázelemzés alapján felállított alábbi egyenlet:

$$45\ CH_4 + 30{,}25\ O_2 = 8\ C_2H_2 + 3{,}5\ CO_2 + 25.5\ CO + 54\ H_2 + 28\ H_2O \quad (1)$$

(1) szerint végezve a sztöchiometriai számításokat, az alábbi kiindulási alapokat kapjuk:

ha a kiindulási gáz össz. térf.	akkor a végtermék össz. térf.
100	160
75	119
63	100

A termékgáz összetétele (1) alapján számolva

Kiindulási gáz	CH_4	60 %
	O_2	40 %
Végtermék	C_2H_2	6,7%
	CO_2	2,9%
	CO	21,5%
	H_2	45,4%
	H_2O	23,5%
		100,0%

(2)

A legfontosabb kérdés eldönteni, hogy melyik kémiai folyamat termeli az acetilént. Ha megnézzük a termékeket, látjuk, hogy a többi termék eddig is ismert oxidációs vagy bontási folyamatokból előállhat. A metán pirogén bomlásánál lejátszódó:

$$2\ CH_4 = C_2H_2 + 3\ H_2 + 91\ Kkal. \quad (3)$$

folyamat ilyen formájában itt nem valószínű, tekintettel arra, hogy nagysebességű lángreakciók játszódnak le, és a metán oxidációja már 600°-on kezdődik, és ettől kezdve különböző oxidációs termékei vannak jelen.

Szükségképpen az acetilén csak valamilyen oxidációs közbenső termékből keletkezhet. Vizsgálat tárgyává tettük valamennyi lehetséges reakciót (kb. 10 lehetőséget), és mindegyiknél kiszámítottuk a szabad energia-változást. Ha több folyamat lehetséges, akkor a termodinamikai számításokat el kell végezni, és az a folyamat fog végbemenni, melynek a szabad energiája negatívabb érték. De ez a számítás egymagában még nem döntő, mert egy rendszerben lefolyó sok lehetséges vegyfolyamat közül lehet, hogy részfolyamatként egy olyan játszódik le, mely nagyobb energiát igényel, és ezt a többletet a többi önként lejátszódó folyamatból veszi. Ezért más szempontokat is tekintetbe kell venni. Erre vonatkozólag a reakciókinetika is ad felvilágosítást. Vannak kettős és ennél több ütközéssel lejátszódó folyamatok. Nyilvánvaló, ha több úton lehetséges ugyanaz a folyamat, akkor a kettős ütközéssel lejátszódók vannak előnyben. Ezenkívül az elemzés is ad útmutatást. Ugyanis, ha metánból csak szintézis-gázt akarok előállítani (CO és H_2 1 : 2 arányú elegyét), akkor ez a valóságban és nagyiparilag is kevesebb oxigénnel valósítható meg, mint ami a 45 CH_4 : 30 O_2 aránynak felel meg. Ha a lángreakciót úgy akarjuk vezetni, hogy acetilén is keletkezzék, akkor az a kevés oxigéntöbblet szükséges. Ezáltal válik lehetővé, sőt szükségessé, hogy a metanolnál magasabb oxidációs fokú vegyület is keletkezzék. (A metanol úgyanis éppen a szintézis-gáznak megfelelő arányban tartalmazza

a szénmonoxidot és hidrogént.) Ez az oxigéntöbblet, mely közbeesőleg formaldehid keletkezéséhez vezet, mennyiségileg is alátámasztja következtetésünk helyességét.

Lehetséges folyamatok közül csak egyetlenegy van, mely ezeknek a követelményeknek megfelel :

$$HCHO + CH_3OH = C_2H_2 + 2\,H_2O + 18{,}5 \text{ (endoterm)} \quad (4)$$

Ezt más irányú megfontolások is alátámasztják, és erre még visszatérünk. Ennek alapján az égőben lejátszódó reakciókat elemi folyamatokra vissza tudjuk vezetni (A képletek alatt álló literek száma a (2) szerint most %-ot is jelent).

$$\underset{6{,}7}{CH_4} + \underset{6{,}7}{O_2} = \underset{6{,}7}{CH_2O} + \underset{6{,}7}{H_2O} - 68 \text{ Kkal.} \quad (5)$$

$$\underset{6{,}7}{CH_4} + \underset{3{,}4}{\tfrac{1}{2}O_2} = \underset{6{,}7}{CH_3OH} - 31{,}9 \text{ Kkal.} \quad (6)$$

$$\underset{6{,}7}{CH_2O} + \underset{6{,}7}{CH_3OH} = \underset{6{,}7}{C_2H_2} + \underset{13{,}4}{2\,H_2O}$$

(5) és (6) eredményeképpen létrejön az acetilén keletkezéséhez szükséges formaldehid és metanol. 6,7 liter acetilén előállításához (5) és (6) szerint elfogyasztottunk 13,4 lit. metánt és 10,1 lit. oxigént.

100 lit. termelt gázra számolva :

összesen rendelkezésünkre áll : 63 lit. kiindulási elegy

	O_2	CH_4
	25,2	37,8
	—10,1	—13,4
marad :	24,4	15,1

Ennyi áll rendelkezésünkre a szintézis-gázképződésre :

$$\underset{24{,}4}{CH_4} + \underset{12{,}2}{\tfrac{1}{2}O_2} = \underset{24{,}4}{CO} + \underset{48{,}8}{2\,H_2} - 8{,}4 \text{ Kkal.} \quad (7)$$

látjuk, hogy fennmarad még : 15,1 — 12,2 = 2,9 lit. oxigén. Ezzel lejátszódik a H_2 és CO egy részének további oxidációja :

$$\underset{2{,}9}{CO} + \underset{1{,}4}{\tfrac{1}{2}O_2} = \underset{2{,}9}{CO_2} \quad (8)$$

$$\underset{3{,}4}{H_2} + \underset{1{,}7}{\tfrac{1}{2}O_2} = \underset{3{,}4}{H_2O} \quad (9)$$

Ezek alapján el is érkeztünk az elemzés mutatta végállapothoz és beállt a

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (10)$$

egyensúly is, amit a termodinamikai részben már bizonyítottunk.

Ha (az előjel figyelembevételével) az egyes gázkomponenseknél a keletkezett mennyiségeket összeadjuk, a következőt kapjuk :

H_2O	H_2	CO	CO_2	C_2H_2	
6,7+	48,8	24,4	—	—	
13,4+	3,4—	2,9—	—	—	(11)
3,4+	45,4	21,5	2,9	6,7	
23,5					

Látjuk, hogy ezek az értékek megegyeznek a (2) alatti értékekkel, és ezzel az (1) bruttóreakciót egyes elkülöníthető folyamatokra vissza tudjuk vezetni. Az egyezés nemcsak az (1) reakcióval kitűnő, hanem egybehangzóak a termodinamikai számításokkal is.

2. Ez az összefoglalás természetesen csak a számítások és kinetikai megfontolások végeredménye. Az alábbiakban az acetilénre vonatkozó további elméleti vizsgálatokat tárgyaljuk. Előzetesen megjegyezzük, hogy az alábbi egyenletekben szereplő sebességi állandók (k), nem az elemi folyamatokra, hanem a bruttó egyenletből levezetett közbenső reakciókra vonatkoznak.

Az acetilén keletkezésére vonatkozó folyamatok :

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O \quad \text{sebessége : } k_1\,[CH_4]\,.\,[O_2]$$

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 = CH_3OH \quad \text{sebessége : } k_2\,[CH_4]\,.\,[O_2]^{1/2}$$

$$CH_2O + CH_3OH = C_2H_2 + 2\,H_2O \quad \text{sebessége : } k_3\,[CH_2O]\,.\,[CH_3OH]$$

Feltételezve, hogy a keletkező formaldehid és metanol mind acetilénné alakul (ha nem így lenne, akkor bomlástermékeiket az elemzés mutatná), a CH_2O és CH_3OH-ra a reakció fő időszakában, stacioner állapot áll be :

$$\frac{d\,[CH_2O]}{dt} = k_1\,[CH_4]\,[O_2] - k_3\,[CH_2O]\,[CH_3OH] = 0 \quad (12)$$

$$\frac{d\,[CH_3OH]}{dt} = k_2[CH_4]\,[O_2]^{1/2} - k_3\,[CH_2O][CH_3OH] = 0 \quad (13)$$

$$\frac{d\,[C_2H_2]}{dt} = k_3\,[CH_2O]\,[CH_3OH] \quad (14)$$

A stacioner koncentrációk formaldehidre és metanolra :

$$[CH_2O] = \frac{k_1\,[CH_4]\,[O_2]}{k_3\,[CH_3OH]}\,;\quad [CH_3OH] = \frac{k_2\,[CH_4]\,[O_2]^{1/2}}{k_3\,[CH_2O]}$$

(12) és (13)-ból következik, hogy

$$k_1\,[O_2] = k_2\,[O_2]^{1/2}$$

$$k_1\,[O_2]^{1/2} = k_2 \quad (15)$$

(15)-ből azt a fontos következtetést vonhatjuk le, hogy a $CH_2O : CH_3OH$-arányt az oxigén töménységével (gázösszetétellel) szabályozni tudjuk. Ezt valóban alátámasztják *W. Staronka* és *L. Czerski* kísérletei, akik a minket érdeklő szempontok szerint és körülmények között vizsgálták a metán oxidációját. Ha $CH_4/O_2 = 1$ arányú keveréket oxidálták, akkor a reakció kezdetén formaldehid nagyobb mennyiségben volt jelen, mint metanol. $CH_4/O_2 = 2 : 1$ keverék esetében valamivel több metanol

keletkezik mint formaldehid, és kedvezőbb a helyzet a (4) folyamat lefutására.

Az Angewandte Chemie 1950. októberi számában jelent meg *E. Bartholomé* : »Die Reaktionsordnung der Flammenreaktion Methan-Sauerstoff« című előadásának kivonata. *Bartholomé* a láng sebességének a nyomástól való függését tanulmányozta. Ezek a kísérletek azt mutatták, hogy a reakciósebesség az oxigénmolekulák számainak négyzetgyökével arányos. Lényegét tekintve egészen más úton ugyanerre az eredményre jutott, mint a mi (15) egyenletünk. Ez nemcsak az elméleti levezetésünk más irányú megerősítése, hanem újabb bizonyíték az itt felvett reakciómechanizmus mellett.

Az eddigi elméleti fejtegetéseinkből következik, hogy

1. A kiindulási gáz összetétele a $CH_4/O_2 = 2$ térfogataránynál annyival kell alacsonyabb legyen, amennyi többletoxigén szükséges a formaldehid keletkezéséhez és egyben a lángjelenséggel lefolyó oxidáció fenntartásához. Ez megfelel a 60% CH_4 és 40% O_2 összetételének, amikor a CH_4/O_2-arány 1,5.

2. A kiindulási gáz összetétele, illetőleg a CH_4/O_2-arány csak igen szűk határok között változhatik a (15) egyenlet értelmében.

Ha a (12) és (13) egyenleteket összeadjuk, kapjuk :

$$k_1 [CH_4] [O_2] + k_2 [CH_4] [O_2]^{1/2} - 2k_3 [CH_3OH] [CH_2O] = 0$$

$$k_1 [CH_4] [O_2] + k_2 [CH_4] [O_2]^{1/2} = 2k_3 [CH_3OH] [CH_2O] \quad (16)$$

(14)-el kombinálva :

$$\frac{d [C_2H_2]}{dt} = \frac{k_1 [CH_4] [O_2] + k_2 [CH_4] [O_2]^{1/2}}{2} \quad (17)$$

(17) egyenlet megadja az acetilén keletkezését a metán- és oxigéntöménységektől függően.

(17) egyenletbe behelyettesítjük k_2-nek (15) szerinti értékét :

$$\frac{d [C_2H_2]}{dt} = \frac{k_1 [CH_4] [O_2] + k_1 [CH_4] [O_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}}{2}$$

Rendezve :

$$\frac{d [C_2H_2]}{dt} = k_1 [CH_4] [O_2] = f([CH_2O]) \quad (18)$$

(18) egyenletünk értelmében az acetilén keletkezésének sebessége a formaldehid képződésnek a függvénye. Tehát a formaldehid sebességi egyenlete úgy fogható fel, a mi szempontunkból, mint *sebességmeghatározó folyamat.*

3. Az eddigiekben levezettük az egyes elkülöníthető kémiai reakciókat és igazoltuk azok helyességét a kísérlettel és tapasztalati tényekkel. Ezek az egyenletek azonban nem magának az oxidációnak *elemi* folyamataira vonatkoznak. Reakciókinetikai ismereteink szerint valamennyi szénhidrogén, tehát a metán oxidációja is láncreakció. A részletes mechanizmus felderítésén sok kutató dolgozott. A vizsgálatok jelenlegi állása szerint a formaldehidnek igen fontos szerepe van a metán oxidációjánál. *Norrish*[1] által felállított mechanizmus szerint a formaldehid stacioner koncentrációja arányos a metán parciális nyomásával, illetve töménységével :

$$[CH_2O] = \frac{k_4 [CH_4]}{2 k_6} = K [CH_4] \quad (19)$$

Ez utóbbi (19) egyenletet összevetve a (18) egyenlettel, ezt írhatjuk :

$$\frac{d [C_2H_2]}{dt} = K \Phi([CH_4]) \quad (20)$$

(20) egyenletből azt a gyakorlati következtetést vonhatjuk le, hogy az acetilén képződése szempontjából kívánatos a lehető legnagyobb metántöménység. Tehát a szükséges minimális oxigén mellett csak metán legyen jelen a gázelegyben. Ebből az is következik, hogy inertgázok károsak az acetilénképződés szempontjából. A tapasztalat igazolta is a (20) egyenletünknek megfelelően ezt az állításunkat.

Összefoglalás

1. Az aceliténképződés szempontjából legmegfelelőbb a kiindulási gázban az 1,5-ös CH_4/O_2-arány.

2. Az aceliténképződés sebességmeghatározó folyamata a formaldehidképződés.

3. Az acetilénképződés szempontjából kívánatos a legnagyobb metántöménység, tehát az inert gázok a keletkező acetilén töménységét csökkentik.

Zur Kinetik der Flammenreaktion Methan — Sauerstoff. *A. László*

Der Verfasser beschreibt die kinetische Analyse einer Gasmischung, die 60% Methan und 40% Sauerstoff enthält. Dieser Process verläuft in einem spezialen Flammenreaktor, dessen industrielle Bedeutung bekannt ist. Es wird von ihm festgestellt, dass sich Acetylen in der folgenden Reaktion bildet:

$$CH_3OH + CH_2O = C_2H_2 + 2H_2O$$

Aus der Analyse der Teilvorgänge geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel der Zahl der Sauerstoffmoleküle proportional ist (Gleichung (15)). Daraus folgt, dass das günstigste Verhältnis im Ausgansgase Methan/Sauerstoff 1,5 ist. Die Geschwindigkeit der Acetylenbildung wird von der Geschwindigkeit der Formaldehydbildung bestimmt. Vom Standpunkt der Acetylenbildung ist die grösstmögliche Methankonzentration erwünscht.

[1] *Norrish* : Rev. I. F. P. 1949. 288.

Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet

Érkezett : 1951. X. 26.

A hozzászólásokat technikai okok miatt később közöljük

A szabad kén meghatározása gyógyszeres keverékekben

SZABOLCS LAJOSNÉ

A szabad kén meghatározására a *Pulvis Liquiritiae comp.* és *Unguentum sulfuratum*-ban *Schulek Elemér* és *Clauder Ottó* dolgoztak ki módszert[1]. Ennek az eljárásnak lényege az, hogy a kén acetonban oldva cianidionokkal rodanidionokká alakul át. Szárazra párolás után vizet adnak a maradékhoz, szükség esetén magnéziumoxiddal szabadítják meg a kísérőanyagoktól és szűrik. A cianidfölösleget forralás közben bórsavval elűzik, majd az oldatot foszforsavval megsavanyítva brómosvizet adnak hozzá. A keletkezett brómcián, a bróm fölöslegének fenollal való elvétele után káliumjodidból egyenértéksúlynyi jódot választ ki, s ez tioszulfáttal megtitrálható.

Ez a módszer, nagy pontossága mellett azzal a kényelmetlenséggel jár, hogy zsírok mellett, amelyek nemcsak a kenőcsökben, de a *Pulv. Liquiritiae*-ban is előfordulhatnak, hosszadalmas szűrésnek és mosásnak kell alávetni a reakcióselegyet, ami jelentős anyagveszteséggel járhat, és sok időt vesz igénybe. A szűrhetőség függ az alkalmazott magnéziumoxid minőségétől és mennyiségétől is. Ha rögösen összeálló vagy karbonátos a magnéziumoxid, könnyen szűrhető, de zsírtalanító és színtelenítő hatása csökkent. A jól porított magnéziumoxid jól adszorbeál, de eltömi a szűrőt. Ugyanez áll a mennyiségre is. Ezért igyekeztünk olyan módszert kidolgozni, amellyel ez a nehézség kikerülhető.

Az új eljárás lényegileg megegyezik *Schulek* és *Clauder* módszerével, amennyiben a ként káliumcianiddal káliumrodaniddá alakítjuk. Tekintve azonban, hogy a továbbiakban nem brómozzuk az anyagot, a zsírok telítetlen kötései nem zavarják a meghatározás menetét, és így a magnéziumoxidos zsírtalanítás és a rákövetkező szűrés elhagyható. Marad még a kioldódó növényi festékek kiküszöbölése, de kísérleteink során kiderült, hogy n/100 méretben is végezve az analízist, csak oly kevés színeződést adnak, hogy mellette jól látható az indikátor átcsapása.

A. Castiglioni[2] vulkanizált gumi kéntartalmát határozta meg hasonló módon. A fölös cianhidrogént nem bórsavas forralással űzte el, hanem formaldehiddel kötötte le és a képződő rodanidot ezüstnitráttal mérte. Hasonlóképp járt el *L. N. Allport* is, a gyógyszerek szabad kéntartalmának meghatározásánál.[3]

A *Pulv. Liquiritiae comp.*-szal végzett kísérleteinkben a rodanidot vas(III)nitrát indikátor mellett n/100 ezüstnitráttal titráltuk meg. Az eredmény azonban átlagban 3%-kal kevesebb volt, mint ugyanazon anyag brómcianon keresztül meghatározott kéntartalma. Ennek okát először abban kerestük, hogy a titrálás előtt hozzáadott salétromsav oxidáló hatása részben elbontaná a mérendő rodanidot. Erős, de nem oxidáló ásványi savakkal savanyítottuk meg a következőkben a reakcióselegyet, de az eredményen ez sem változtatott. Ezenkívül megfigyeltük, hogy a reakcióselegy nem titrálható meg teljesen, illetve a végpont elmosódott. A vörös ferrirodanid színe a titrálás vége felé átmegy halvány vörösessárgába. Ez a szín további ezüstnitrát hozzáadására sem változik meg, de mégis lényegesen eltér az elegy eredeti, indikátornélküli halványsárga színétől.

A továbbiakban a savanyítás mértékét vettük vizsgálat alá. 10%-os kénsavból 1, 2, 5 ml-t, valamint 20%-os foszforsavból 1, 2, 5 ml-t tettünk titrálás előtt az oldathoz, illetve egy sorozatban a cianhidrogén eltávolításához használt bórsav savanyúságát hagytuk meg változatlanul. Az utóbbi esetben az anyagot majdnem teljesen meg lehetett titrálni, és így az az előzőknél magasabb eredményt is adott. Erősen savanyú közegben a ferrirodanid disszociációja kicsi, s különösen érvényesül ez a hatás a titrálás végpontja felé, amikor is a mérendő oldatnak egy bizonyos részlete már nem reagál az ezüstnitráttal, mert disszociálatlan molekula alakjában van jelen.

A fent leírt nehézséget sikerült megkerülnünk olykép, hogy a titrálandó rodanid-oldathoz fölös mennyiségű ezüstnitrátot adtunk, és ennek el nem használt részét Volhard módszere szerint káliumrodaniddal visszamértük. Így a titrálás a számítottnak és a jodometriás eljárásnak megfelelő eredményt adott.

A szabad kén meghatározásának kivitele : A gyógyszeres keverékből, aszerint, hogy n/10 vagy n/100 méretben végezzük a vizsgálatot 0,03, illetve 0,003 g kéntartalomnak megfelelő mennyiséget mérünk be 150 ml-es Erlenmeyer-lombikba. 10 csepp vizet és 0,05—0,08 g káliumcianidot adunk hozzá, majd a káliumcianid oldása után 10 ml acetont. A lombikot főzőpohárral befedve vízfürdőre állítjuk, és az aceton eltávozása után még kétszer 5—5 ml-t adunk hozzá, végül a lombik tartalmát szárazra pároljuk. Ezután kb. 30 ml vizet és bórsavat adva hozzá elforraljuk a cianhidrogén fölöslegét. Az anyagot lehűtjük és 20 ml ezüstnitrátot és salétromsavat téve hozzá vas(III)nitrát indikátor mellett visszatitráljuk káliumrodaniddal azezüstnitrát fölöslegét. Egyenértéksúly : 32,07, 1 ml n/10 $AgNO_3$ = = 0,032 g kén. Az *Ung. sulfuratum* meghatározásánál célszerű n/10 méretben dolgozni, mert ha a kenőcs nem teljesen homogén, az igen kicsi bemérések eltérő eredményeket adhatnak. A magnéziumoxidos zsírtalanítás ebben az esetben is elmarad.

Ez a módszer lényegesen meggyorsítja a szabad kén meghatározását gyógyszeres keverékekben, anélkül, hogy a pontosság ezáltal hiányt szenvedne, amint azt az alábbi táblázat eredményei mutatják.

[1] *Schulek E.* és *Clauder O.* : Gyógyszerésztud. Társ. Ért. 1937. 795.

[2] *A. Castiglioni* : Ztschr. Anal. Chem. *91*, 1933. 32.

[3] *N. L. Allport* : Quart. Journ. Pharmacy and Pharmakol. 1933. 431.

Az anyag neve	Kéntartalom brómciános eljárással	Bemért anyag kéntartalma	Ezüstnitrátos eljárással
Pulv. Liquiritiae comp.	9,91% 9,97% 10,02%		9,90% 9,97% 10,02%
Sajátkészítésű Pulv. Liquiritiae comp.		9,84% 10,79% 12,88% 12,88%	9,83% 10,86% 12,76% 12,80%
Unguentum sulfuratum	17,62% 17,80% 17,94% 17,90%		17,71% 17,79% 17,86% 17,91%
Kén		0,0121 g 0,0105 « 0,0101 « 0,0065 « 0,0053 « 0,0052 «	0,0115 g 0,0108 « 0,0105 « 0,0063 « 0,0056 « 0,0055 «

Összefoglalás

Munkánk célja az eddig használatos szabad kén meghatározásának rövidebb úton való keresztülvitele volt. A ként alkálirodaniddá alakítása után nem brómciánon keresztül jodometriásan mérjük, hanem a cianhidrogén előzése után ezüstnitrát hozzáadásával Volhard módszere szerint. Ezen a módon a magnéziumoxiddal való zsírtalanítása az anyagnak fölöslegessé válik, s így nemcsak időt takarítunk meg, hanem az esetleg adszorbeálódó rodanid veszteségét is elkerüljük.

Bestimmung von freiem Schwefel in Arzneizubereitungen. Frau *E. Szabolcs*

Zur Bestimmung von freiem Schwefel in Unguentum sulfaratum, Pulvis liquiritiae comp. u. a. lässt man die Substanz mit KCN in acetonischer Lösung am Wasserbade reagieren. Aus dem Schwefel und dem Cyanid wird Rhodanid gebildet. Der Überschuss des Cyanwasserstoffs wird nach Ansäuern der Lösung mit Borsäure durch Auskochen entfernt und das gebildete Rhodanid nach Volhard bestimmt. Die Methode hat gegenüber der bisher gebräuchlichen, ähnlichen Methode insofern einen Vorteil, dass die mit Magnesiumoxyd vorzunehmende Entfernung der Fettsubstanz, sowie die mit Verlusten verbundene Filtrierung des Gemenges entfallen.

Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai Osztálya.

Érkezett: 1951. VII. 2.

Halogénkinonok reakciója piridinnel

ZSOLNAI TIBOR

(Előzetes közlemény)

A szerző kinonvizsgálatai folyamán előállította a tetraklór-p-benzokinon és a piridin reakciója által létrejövő, a szakirodalomban ezideig még nem közölt terméket, bakteriosztatikus hatásának megvizsgálása végett.

A tetraklór-p-benzokinon és a piridin reakciójakor létrejövő termék előállítása a következőképpen történik:

Toluolból átkristályosított 5 g tetraklór-p-benzokinont 50 ml tiszta, vízmentes piridinben oldunk; sötétvörös színnel oldódik. Utána 5—6 percig forrásban levő vízfürdőn melegítjük; az egész barnás-fekete kristálykásává alakul. Lehűtjük, 50 ml acetont adunk hozzá (a keletkezett termék piridin-aceton-elegyben nagyon rosszul oldódik), majd szűrjük. A szűrlet átlátszó, narancspiros színű. A szűrőtölcséren barnás-fekete anyag marad, amit 200 ml desztillált víz és 50 ml konc. sósav elegyében melegítés és keverés közben feloldunk; sötétvörös színnel oldódik, majd hamarosan csillogó kristálykákból álló okkersárga anyag válik ki. Néhány órára jégbe hűtjük, majd szűrjük. Exszikkátorban szárítjuk. Sok desztillált vízből átkristályosítva a termék aranysárga csillogó kristálykák alakjában válik ki. Szűrjük, exszikkátorban szárítjuk. Az így kapott kristályos anyag mennyisége 1,95 g.

A sósavas szüredéket (tehát a termék anyalúgját) közvetlen lángon felforraljuk, aktív szénnel derítjük, szűrjük. A kapott meggypiros szüredéket vízfürdőn szirupsűrűségűre bepárolva sem kapunk lehűtés után kristályos kiválást; akkor sem, ha alkohollal, acetonnal, vagy ecetsavval elegyítjük. Ha az egész vízmennyiséget elpárologtatjuk róla, nagyon viszkózus, szirupszerű, vörösbarnaszínű anyagot kapunk, amely már 120°-on jelentékenyen bomlik feketedés és bűzös gőzök fejlődése közben; vízzel, alkohollal korlátlanul elegyedik. Eme anyag

kristályosítására és közelebbi vizsgálatára a szerző a közel jövőben végez majd részletekre kiterjedő kísérleteket.

Tehát a tetraklór-p-benzokinon és a piridin reakciója folyamán legalább két (esetleg még több) reakciótermék keletkezik. Közülük jelenleg csak a kristályos állapotban kapott aranysárgaszínű termékkel foglalkozunk.

A kapott termék forró vízben mérsékelten oldódik, lehűtve kristályosan kiválik. Acetonban, piridinben, kloroformban, etilacetátban oldhatatlan. Kénsavban aranysárga színnel oldódik. Belőle (még 150 C°-ra való felmelegítés után is) változatlan állapotban kikristályosítható. Vizes oldatainak aranysárga színe savak (kénsav, sósav, salétromsav, ecetsav) hozzáadására narancssárga színárnyalatba csap át ; közömbösítéskor visszaáll az eredeti aranysárga szín. Még 250 C° hőmérsékleten sem olvad meg.

Ionos klórt nem tartalmaz : ezüstnitrát vizes oldatával nem ad csapadékot. Telített vizes oldata 5%-os káliummerkurijodid-oldattal, 5%-os csersavoldattal, 5%-os foszformolibdénsav-oldattal és pikrinsav telített vizes oldatával sárga csapadékot képez.

Anilinnel, anilinklórhidráttal hevítve sem lép reakcióba. Nem reagál nátriumtioszulfát vizes oldatával, úgyszintén 20%-os vizes nátriumhidroxid-oldattal sem.

Foszformolibdénsavval lúgos oldatban nem ad kék színreakciót, tehát redukáló csoportot nem tartalmaz.

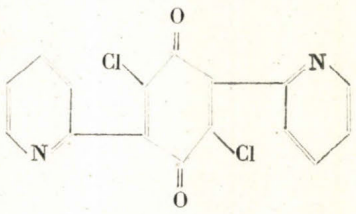
Nitrogéntartalma 8,69%, klórtartalma 21,42%. A szerző a reakció körülményeiből következtetve, továbbá a cianurklorid és a piridin közti, a szakirodalomban közölt analóg reakció alapján feltételezi, hogy e reakció folyamán 2,5-di-(α-piridil)-3,6-diklór-p-benzokinon keletkezik, amelynek nitrogéntartalma számítása útján 8,46%-nak, klórtartalma pedig 21,42%-nak adódik. A talált és a számított értékek elég jó egyezést mutatnak.

A termék cinkporolvasztáskor piridinszagú bázikus gőzöket képez, amelyek vizes oldatban foszformolibdénsavval csapadékot adnak.

A cinkporolvadék vizes extraktumából salétromsavas savanyítás után a kloridion ezüstnitráttal kimutatható.

A terméket nátriumhidroxiddal olvasztva szintén piridinszagú bázikus gőzök fejlődnek ; a maradék vizes extraktumából viszont a kloridion nem mutatható ki. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a termékben a klór igen stabilis kötésben van jelen (szemben az eddig ismert halogéntartalmú olyan benzokinon-származékokkal, amelyek halogénatomjai a kinoidális gyűrűben foglalnak helyet).

E nagyfokú stabilitást megmagyarázza talán — feltételezve, hogy a létrejött termék 2,5-di-(α-piridil)-3,6-diklor-p-benzokinon — a karbonilok és a magnitrogének között esetleg létrejövő elektronaddició, ami a molekulán belüli elektroneloszlást igen nagy mértékben képes befolyásolni, és ezáltal a klóratomokat kémiai behatásokkal szemben stabilizálni.



2,5-di-(α-piridil)-3,6-diklór-p-benzokinon

A kapott kristályos anyagnak a *staphilococcus aureus Duncan*re kifejtett hatását a szerző megvizsgálta (Ivánovics—Knight-féle félszintetikus táptalaj, $p_H = 7{,}2$, hőmérséklet 37 C°, inkubációs idő 18^h) ; 1 : 5000 hígításban sem volt bakteriosztatikus hatása.

A bakteriosztatikus hatás hiánya szintén a vegyületben levő klóratomok nagyfokú stabilitásának tulajdonítható. (Az eddig ismert szubsztituált vagy szubsztituálatlan, reakcióképes klóratomot tartalmazó halogénkinonok többé-kevésbbé bakteriosztatikus hatásúak.)

Amint a tetraklór-p-benzokinon, épp úgy a triklórtolukinon és a 2,3-diklór-1,4-naftokinon is képes piridinnel reagálni és vízben oldható kristályos termékeket képezni.

Die Reaktion halogenierter Chinone mit Pyridin.
T. Zsolnai

Es wurde ein krystallinisches Produkt durch Einwirkung von Tetrachlor-p-benzochinon auf Pyridin dargestellt, und die Konstitution dieser neuen Verbindung untersucht. Nach den Untersuchungen ist die erhaltene Verbindung 2,5-Di-(α-pyridil)-3,6-dichlor-p-benzochinon.

Die Verbindung löst sich in Wasser, ist aber unlöslich in Aceton, Pyridin, Chloroform und Essigäther. Sie hat selbst in einer Konzentration von 1 : 5.000 gegen Staphylococcus aureus Duncan keine bakteriostatische Wirkung.

Trichlor-toluchinon und 2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon reagieren mit Pyridin in ähnlicher Weise.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Biokémiai Intézete.
Érkezett : 1951. VIII. 28.

Diarilalkilének átarilezési reakciója

V. V. KORSAK és G. SZ. KOLESZNYIKOV*

Régebben leírtuk a difeniletán polikondenzációjának reakcióját, amely a polifenilénetil[1] képződéséhez vezet és az alábbi szkéma szerint játszódik le :

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5[CH_2CH_2C_{64}H]H + + (n-1)C_6H_6$$

Mivel lineáris polimerek képződéséhez vezető általános típusú reakciót ezideig nem ismertek, és általában a szén-szénkötés elszakadásával és benzol-

1. táblázat

Egyes arómás vegyületek átarilezése

	0,11 g mól kiindulási anyagból kapott			
	benzol ml	kiindulási anyag g	átarilezett termék: lineáris g	átarilezett termék: háromdimenziós g
Difenilmetán	6,1	—	6,75	2,35
1,1-difeniletán	8,5	—	7,9	0,1
1,2-difeniletán	4,5	1,2	7,0	0.5
1,3-difenilpropán	1,6*	7,6	5,1	—
1,4-difenilbután	7,2	1,8	2,2**	—
1,2-di-(β-tetralil)-etán	3,3***	11,7	13,2	—

* Továbbá 2,7 g-os frakció, mely tömegében hidrindénből állt.
** 6,6 g tetralin is keletkezett.
*** Tetralin.

felszabadulással járó reakció közül is csak kettőt ismertek, mégpedig : 9,10-dimetil-9,10-dihidroantracén képződését 1,1-difeniletánból[2] és antracén képződését difenil metánból[3], így érdekessé vált azt tisztázni, hogy más $Ar(CR'R'')_nAr$ (ahol R' és R'' hidrogénatomokat vagy más alifás gyököket, Ar arómás gyököket jelent) típusú diaril-alkilének képesek-e átarileződésre. E célból elvégeztük a difenil metán, 1,1-difeniletán, 1,2-difeniletán, 1,3-difenilpropán, 1,4-difenilbután és az 1,2-di-(β-tetralil)-etán átarilezését alumíniumklorid jelenlétében. Benzol vagy olyan megfelelő arómás szénhidrogén, amely lineáris polikondenzáció terméke, minden esetben képződött, és néhány esetben benzolban és más szerves oldószerekben oldhatatlan és nem lágyuló háromdimenziós polikondenzációs termék képződését is megfigyeltük (1. táblázat).

A polikondenzációs háromdimenziós termék képződése látszólag az elágazó szerkezetű polikondenzációs termékek képződésének következménye. Az ilyen termékeket az orto-helyettesítés reakciójában kapjuk, amely párhuzamosan folyik le a lineáris molekulák képződésének alapreakciójával, a para-helyettesítések rovására. (I)

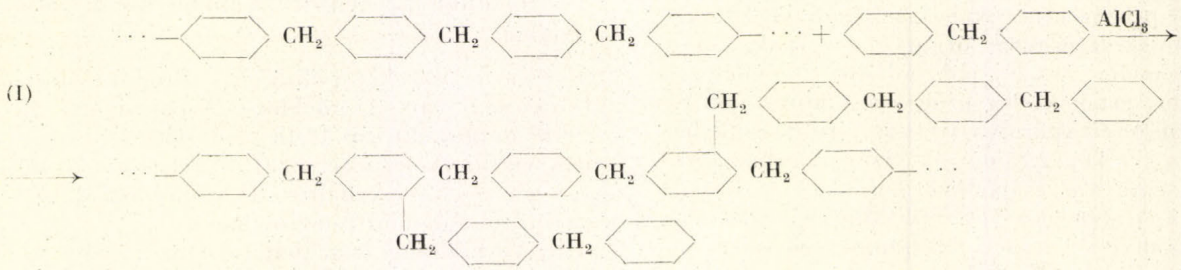
Az elágazó szerkezetű molekulák hasonló vagy nem elágazó molekulákkal átarilezési rakcióba lépve, háromdimenziós terméket és kismolekulájú arómás szénhidrogént képeznek, mint pl. benzolt, difenilmetánt, stb. (II)

Az átarilezés nagymolekulájú termékeit szerkezetük bebizonyításának céljából tanulmányoztuk. Jelenleg az 1,2-difeniletán és 1,3-difenilpropán átarilezési termékek szerkezete bizonyítva van.

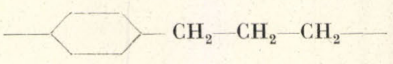
Úgy találtuk, hogy az 1,2-difeniletán átarilezésének terméke a polifeniletil[5]. Ezt a következtetést az átarilezési termék destruktív oxidációjának eredménye alapján vontuk le.

Az ilyen kromátos oxidáció főterméke a tereftálsav.

(I)



Ha 1,3-difenilpropán átarilezési termékét higított salétromsavval oixdáltuk, majd az oxidációt lúgos közegben káliumpermanganáttal folytattuk, oxidációs termékül tereftálsavat és p-feniléndiecetsavat kaptunk. E két sav képződése arra enged következtetni, hogy az 1,3-difenilpropán átarilezési terméke fenilénpropil szerkezeti egységekből áll.



és polifenilénpropilnak nevezhető. Lehetséges, hogy az átarilezési termék oldalláncokat tartalmaz, és hogy ezek az oldalláncok (úgyszintén

* Доклади Академии Наук СССР, LXXVI. № 1. 1951. 69.

[1] *V. V. Korsak, G. SZz. Kolesznyikov :* DAN, *70*, 1950. 625.

[2] *K. K. Korsak, Szamplavszkaja, A. J. Gersanovics :* ZSOCH, *16*, 1946. 1065.

[3] *G. Radziewanowski :* Ber., *27*, 1894. 3238.

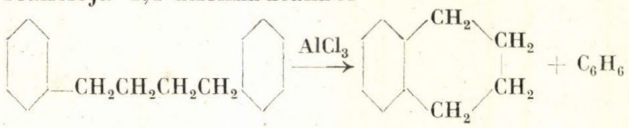
[4] *A. Barbot :* Bull. Soc. Chim. France, *47*, 1930. 1314.

[5] *V. V. Korsak, G. Sz. Kolesznyikov, A. D. Charcsevnyikova :* DAN, *56*, 1947. 170.; ZSOCH, *18*, 1948. 200.

az alaplánc is) intramolekuláris gyűrűzárás következtében képződő hidrindén gyűrűkkel végződnek. Ilyen intramolekuláris gyűrűképződést 1,3-difenilpropán esetében figyeltünk meg ; a keletkezett hidrindént forráspontja, fajsúlya és törésmutatója szerint azonosítottuk.

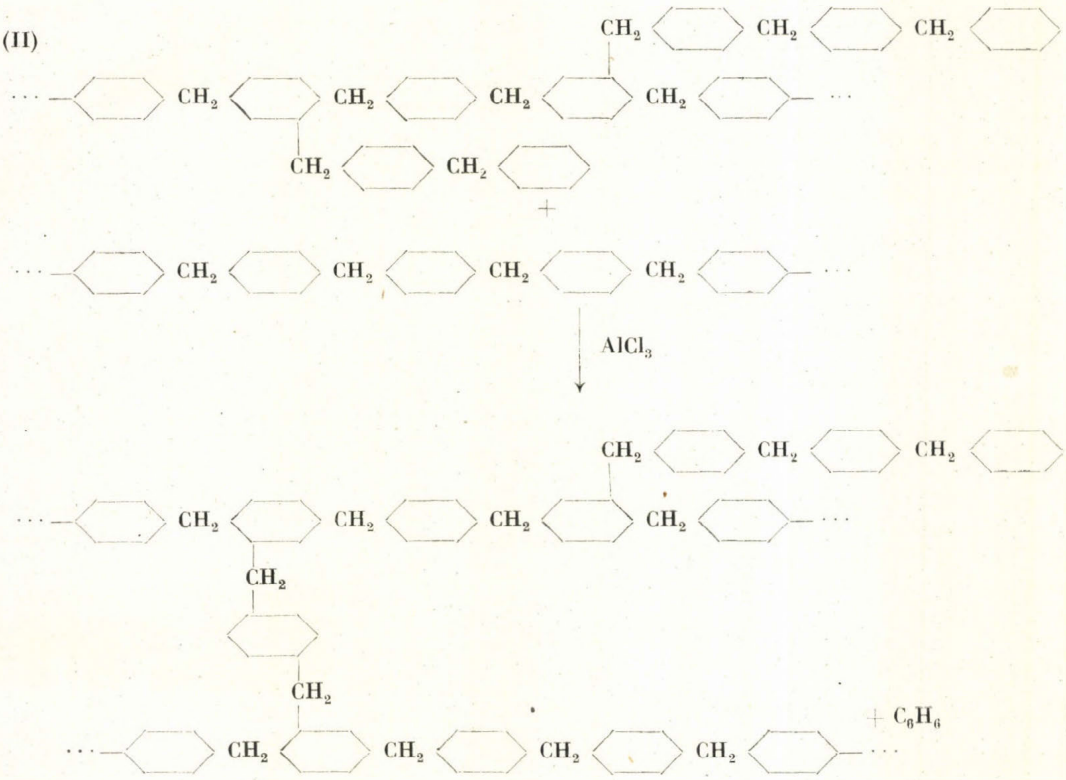
Érdekes megfigyelni, hogy nemcsak 1,3-difenil-

Feltételezhető volt, hogy tetralin képződésének reakciója 1,4-difenilbutánból



megfordítható, így pl. amikor benzol alumínium-

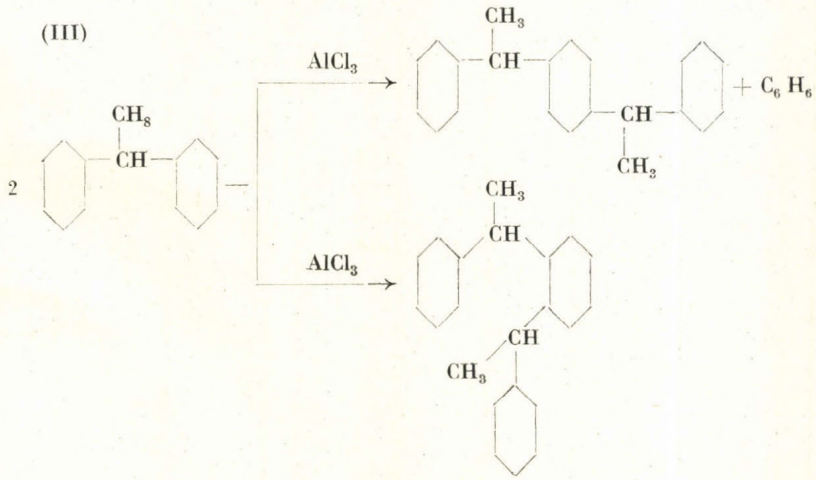
(II)



propán átarilezésekor, de az 1,4-difenilbután átarilezésekor is két, egymással versenyző reakció folyik le, nevezetesen a lineáris polikondenzáció reakciója, valamint az intramolekuláris gyűrűzáródás reakciója. 1,4- difenilbután esetében az utóbbi reakció van túlsúlyban és így 1,4-difenilbután átarilezésének főtermékeként tetralin képződik.

klorid jelenlétében tetralinra hat, várható az 1,4-difenilbután képződése. *Barbot*[4] valóban azt észlelte, hogy alumíniumklorid jelenlétében benzol és tetralin melegítésekor difenilbután képződött.

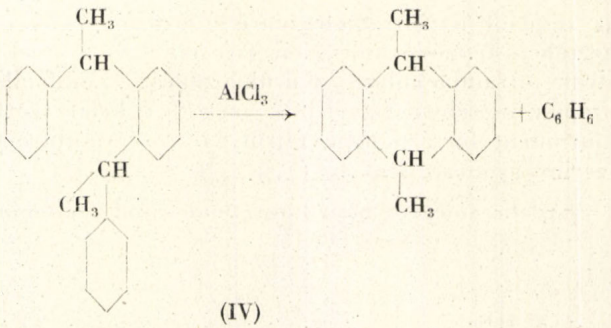
(III)



Kísérleteink megerősítik *Barbot* adatait ; az 1,4-difenilbután elméleti kitermelése nem nagy, a tetralinra számítva 5,9 és 8,4% között mozog.

Fentebb kifejtett eredményeink megengedik, hogy a 9,10-dimetildihidroantracén képződését 1,1-difeniletánból és antracén képződését difenilmetánból, ha a két diaril származékot alumíniumklorid jelenlétében melegítjük, a következő szkéma szerint tételezzük fel:

A reakció első szakaszában a diarilszármazék két molekulájának kölcsönhatása jelentkezik (III)

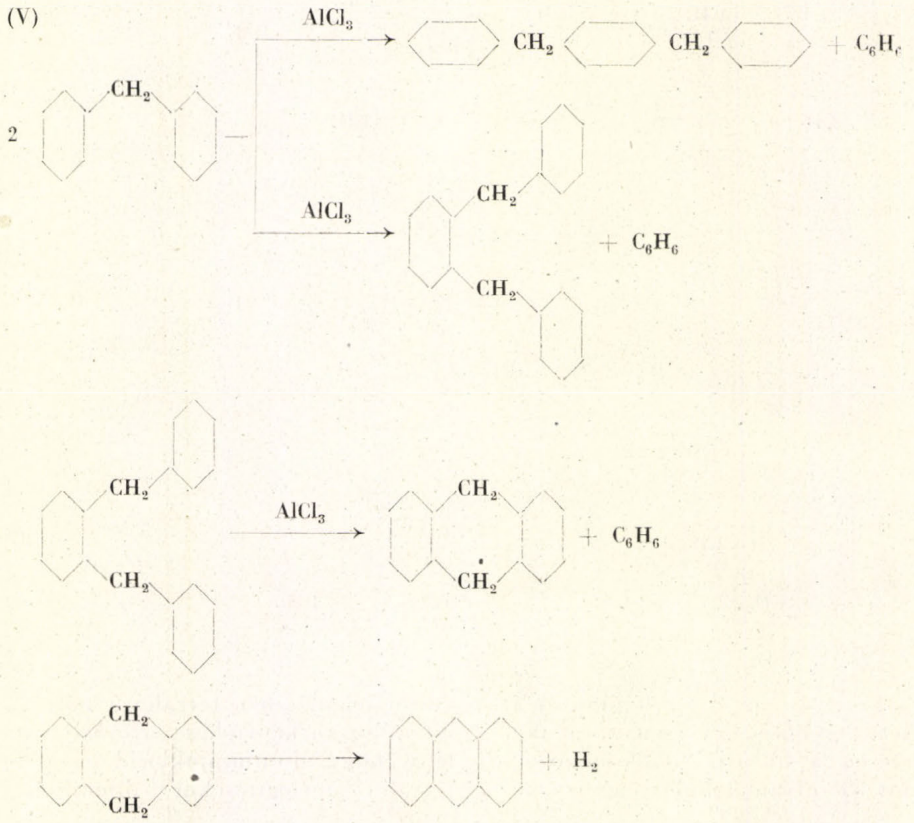


(IV)

A para-helyettesítés terméke részben tovább izomerizálódhat orto-származékká, részben nagymolekulájú polikondenzációs termékek képződéséhez vezető további átarilezést szenvedhet. Nagyobb mennyiségű aluminiumklorid alkalmazása gátolja az átarilezés reakcióját, ha a reakciót magas hőfokon végezzük, lehetővé válik az orto-származékok képződése.

Az orto-származék benzol és új gyűrű képződésével járó intramolekuláris gyűrűzárást szenved (IV)

Antracén képződését difenilmetánból hasonló szkéma szerint fejezhetjük ki (V).



Ilyen módon az átarilezés reakciója valószínűleg az új gyűrűképződések folyamatának első lépése. A javasolt szkéma első próbálkozás arra, hogy az ilyen típusú reakciók mechanizmusát megmagyarázzuk, és még kísérleti ellenőrzésre szorul.

Fordította: *Ruszinkó László*

A Magyar Tudományos Akadémia nagygyűlésének fizikai és kémiai előadásai

Fizikai állandó bizottság ülése:

(Puskin-u. 5—7., Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Intézete.)

December 12., szerdán délután 5 óra:

Gombás Pál r. tag: Az atommag statisztikus elmélete.

Neugebauer Tibor: A fehérjemolekulák autokatalitikus keletkezésének egy fizikai elmélete.

Kovács István lev. tag: Vizsgálatok a stronciumoxid kék sávjain.

Selényi Pál lev. tag: A higanygőz hatása a szelén-egyenirányítóra és a szelén fényelemre.

A vegyészcsoport ülései:

Nyilvános csoportülés:

(Gorkij-fasor 44., az ÉDOSz Székház díszterme.)

December 10., hétfőn délután 3 óra:

Schulek Elemér r. tag. Beszámoló a csoport működéséről és a kémiai tudomány hazai helyzetéről.

Bognár Rezső lev. tag: A kémiai tudomány ötéves terve és az ezzel kapcsolatos feladatok.

Szakelőadások:

December 11., kedden délelőtt 10 óra:

Zemplén Géza r. tag: Flavoncsoportbeli glükozidok kérdései.

Fodor Gábor: Szerves vegyületek térszerkezeti kutatásának új módszerei.

Müller Sándor lev. tag: Stirol-dimerek sztereokémiája.

December 11., kedden délután 4 óra:

Buzágh Aladár r. tag: Kollagén gélek szerkezete.

Vándor József: Redoxpotenciálos polimerizációs kísérletek.

December 12., szerdán délelőtt 10 óra:

Krausz József: Furfurolképződés körülményei mezőgazdasági hulladékok cukrosításánál.

Török Gábor: A hőbehatolás és hőelvonás elméleti és gyakorlati vizsgálatainak kritikai szemlélete a tartósítóipari csirátlanítás és gyorsfagyasztás vonatkozásaiban.

December 12., szerdán délután 3 óra:

Buzágh Aladár r. tag: Bentonitgélek tixotrópiája.

Szabó Zoltán: Komplexképződésen alapuló analitikai eljárások.

December 13., csütörtökön délelőtt 10 óra:

Oplatka György: Heterogén rendszereken átáramló oldatok koncentráció-megoszlásának deformációja.

Grofcsik János: Szilikátok vizsgálata termoanalízissel.

Előadás a gyógyszer- és anitibiotikum-kutatás területéről az orvosi osztállyal közösen:

(Szentkirályi-u. 21., Semmelweiss-terem.)

December 13., csütörtökön délután ½3 óra:

id. Issekutz Béla r. tag: Kvaterner ammónium bázisok farmakológiája.

Könnyűipari állandó bizottság ülései:

(Honvéd-u. 22., MTESz díszterme.)

December 12., szerdán délután 4 óra:

Dischka Győző: Fáradási elmélet új szempontjai szálas anyagoknál.

Rusznyák István: Betonitféleségek egyes kolloidkémiai sajátosságának felhasználása a textil kikészítő iparban.

December 13., csütörtökön délután 4 óra:

Lakner Kálmán: Új módszerek nagy pektinbontó képességű baktériumkulturák kitenyésztésére és közvetlen alkalmazásukra a háncsrostok nagyipari feltárásában.

Fehér István: Gyapjúzsírtartalom meghatározása fotometriás uton koleszterin-meghatározás alapján és ennek alkalmazása a szőrmemosásánál.

December 14-én, pénteken délután 4 óra:

Salamon Marian: Faanyagok 100 C° alatti és feletti hőlégszárításának újabb kutatási eredményei.

Vámos György: Újabb kísérletek a szalma-cellulóz előállítására és papíripari felhasználására.

Felhívás

a tudományok kandidátusa, illetőleg doktora fokozat elnyerése tárgyában

A Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsának 1951. évi 26. számú törvényerejű rendelete, mely a tudományok doktora tudományos fokozat bevezetéséről intézkedik, lehetővé teszi, hogy az egyetemi ny. r. tanárok, egyetemi ny. rk. tanárok, intézeti tanárok (docensek), főorvosok, adjunktusok, főiskolai tanárok, kutató intézetek vezetői, (igazgatói), kutató intézetek osztályvezetői, c. ny. r. tanárok, c. ny. rk. tanárok; magántanárok, egyszerűsített eljárás útján nyerhessék el a tudományok doktora, illetőleg kandidátusa fokozatot, amennyiben ennek tudományos előfeltételei fennállanak. A fent felsoroltak közül azoknak, kik egyszerűsített úton kívánják elnyerni e fokozatokat, a 184/1951. MT számú rendelet értelmében *1952. évi január hó 1-ig* kell erre vonatkozó kérvényüket a Tudományos Minősítő Bizottsághoz (Budapest V, Géza-u. 2.) benyujtani. A kérelemhez mellékelni kell:

a) folyamodó életrajzát,

b) tudományos munkáinak jegyzékét és különlenyomatait.

A folyamodónak kérelmében meg kell jelölni, mely tudományos munkáit tartja legfontosabbaknak. Amennyiben folyamodni szándékozó fenti határidőt nem tudja betartani, úgy e határidőig beadott kérelmében haladékot kérhet a Tudományos Minősítő Bizottságtól, mely azt különlegesen méltánylandó esetben meg fogja adni.

A Tudományos Minősítő Bizottság a beadott kérelmeket 1952. évi szeptember hó 30-ig fogja felülvizsgálni.

A fenti határidő nem vonatkozik azokra, akik a tudományok kandidátusa, illetőleg doktora fokozatot a szabályszerű úton kívánják elnyerni. Erre vonatkozóan érdekeltek később fognak részletes tájékoztatást kapni. Nem vonatkozik továbbá fenti határidő a Magyar Tudományos Akadémia rendes és levelező tagjaira, kik a tudományok doktora fokozatot külön eljárás nélkül kapják meg.

Budapest, 1951. november hó 10.

Erdey-Gruz Tibor sk.
a Magyar Tudományos Akadémia
főtitkára

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Budapest Nyomda, Gerlóczy-utca 2. — 14346 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc
Készült 1300 példányban