

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLVII. ÉVFOLYAM 1941.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1941

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

NYOMATOTT BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJÁBAN ESZTERGOM,
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF,

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLVII. évfolyam 1941.

TARTALOM.

	Oldal
Csokán Pál: Opiumalkaloidák elnyelési szinképéről ...	7
— Absorptionsspektren der Opiumalkaloide ...	20
— Erős elektrolitek fényelnyelési szinképe nem-elektrolit oldószerekben ...	38
— Absorptionsspektren starker Elektrolyte in Nichtelektrolyt Lösungsmitteln ...	46
— és Nyiri Gabriella: Szalicilaldehydtiléndiimin belső komplexek fényelnyeléséről ...	—
— Lichtabsorption von Salicylaldehydaethylendiimin und einigen Metall-Innerkomplexen ...	—
Csűrös Zoltán, Dely Gyula és Zech Konstantin: Gyantasavak dekarboxilezése ...	91
— Dekarboxylierung von Kolofonium-Harzsäuren ...	111
Csűrös Zoltán, Kenczlerné Fodor Erzsébet és Gresits Iván: Nitrogén meghatározás azo-vegyületekben ...	195
— Stickstoffbestimmung in Azoverbindungen mit der Kjeldahlmethode ...	209
Dely Gyula: lásd Csűrös Zoltán.	
Gresits Iván: lásd Csűrös Zoltán.	
Hertelendi László: A ricinusolaj hidrogénezése nagy nyomáson és hőfokon ...	49
— Experiments on hydrogenation of castor oil at high pressure and temperature ...	74
Jelentés a szakosztály üléseiről ...	48, 120, 216
Jendrassik Aladár: Ergosterinjodid előállítása és tulajdonságai ...	1
— Darstellung und Eigenschaften des Ergosterinjodids ...	6
Kenczlerné Fodor Erzsébet: lásd Csűrös Zoltán.	
Kerékgyártó Jenő: Radioaktív-kinetikus adszorpció vizsgálatok ...	121
— Radioaktiv-kinetische Untersuchungen über die Austauschprozesse am heteropolaren Kristalloberflächen ...	148
Koczás Gyula: Az ozmózisról ...	192
Könyvismertetés ...	46, 214
Lengyel Béla és Vincze János: Különböző összetételű üvegek ξ -potenciáljáról ...	20
— Über das ξ -Potential von Gläsern verschiedener Zusammensetzung ...	24

	Oldal
Mauthner Nándor: Az o. vanillin és isovanillin katalizises redukciója	209
— Über die katalytische Reduktion des o. Vanillins und des iso-Vanillins	211
— A primverin, az orvosi kankalin (Primula officinalis) főglukosidájának szintézise	212
— Die Synthese des Primverins, des Hauptglukosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis)	214
Nyiri Gabriella: lásd Csokán Pál.	
Papp Elemér: Az amorf szén égéshője	112
Plank Jenő: Kis mennyiségű arany meghatározása koloriméterrel	85
— Kolorimetrische Bestimmung kleiner Goldmengen	90
Putnoky László: Kitaibel Pál, a tellur felfedezésére vonatkozó érdemeinek elismerése a német irodalomban	25
— Die Anerkennung der Verdienste Paul Kitaibel's die Entdeckung des Tellurs betreffend	27
Rózsa Pál: lásd Schulek Elemér.	
Schulek Elemér és Rózsa Pál: A kinonok cerimetriás mérése, különös tekintettel a „K“ vitaminhatású 2-metil-1,4-naftokinonra. A 2-metil-1,4-naftokinon színreakciójáról	75
— Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-methyl-1,4-naphtochinons mit Vitamin „K“ ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaction des 2-methyl-1,4-naphtochinons	85
Szarvas Pál: Az α -oxivajsav forгатóképeségi diszperziója és konfigurációja	28
— Über die Rotationsdispersion und Konfiguration der α -Oxybuttersäure	37
Tankó Béla: Adatok az élesztő felhasználásához biokémiai készítmények előállításában	162
— Beiträge zur Anwendung der Hefe in Herstellung biochemischer Präparate	172
Vincze János: lásd Lengyel Béla.	
Zech Konstantin: lásd Csürös Zoltán.	
'Sigmund György: A hidrogéntúlfeszültség hőmérsékleti változása	173
— Die Veränderung der Überspannung mit der Temperatur	192

4125 104 354
1941

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1941. JANUÁR—MÁRCIUS

XLVII. ÉVFOLYAM. 1—3. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1941

TARTALOM.

	Oldal
<i>Jendrassik Aladár</i> : Ergosterinjodid előállítása és tulajdonságai	1
— Darstellung und Eigenschaften des Ergosterinjodids	6
<i>Csokán Pál</i> : Ópiumalkaloidák elnyelési szinképeről	7
— Absorptionsspektren der Opiumalkaloide	20
<i>Lengyel Béla és Vincze János</i> : Különböző összetételű üvegek ζ -potenciáljáról	20
— Über das ζ -Potential von Gläsern verschiedener Zusammensetzung	24
<i>Putnoky László</i> : Kitaibel Pál a tellur felfedezésére vonatkozó érdemeinek elismerése a német irodalomban	25
— Die Anerkennung der Verdienste Paul Kitaibel's die Entdeckung der Tellur betreffend	27
<i>Szarvas Pál</i> : Az α -oxivajsav forgatóképességi diszperziója és konfigurációja	28
— Über die Rotationsdispersion und Konfiguration der α -Oxybuttersäure	37
<i>Csokán Pál</i> : Erős elektrolitek fényelnyelési szinképe nem-elektrolit oldószerekben	38
— Absorptionsspektren starker Elektrolyte in Nichtelektrolyt Lösungsmitteln	46
Könyvismertetés	46
Jelentés a szakosztály üléseiről	48

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVII. KÖTET.

1941. JANUÁR—MÁRCIUS

1—3. FÜZET.

Ergosterinjodid előállítása és tulajdonságai.

Jendrassik Aladár-tól.

(Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézetből.
Igazgató: prof. dr. Tomcsik József.)

Érk. 1941. I. 20.

Az ergosterin azon tulajdonságánál fogva, hogy belőle ultraibolya sugarak hatására D vitamin keletkezik, számos kutató érdeklődését vonta magára és átalakulási termékeinek előállításával azok tulajdonságainak meghatározásával igen sokan foglalkoztak. Ennek a vegyületnek bonyolult szerkezete és nagy reakcióképessége egész sereg származékának előállítására vezetett, melyek tanulmányozása fontos lépésekkel vitte előre az ergosterin és így közvetve a D vitamin szerkezetének megállapítását is.

Már egy régebbi közleményemben foglalkoztam egy olyan színreakcióval, melyet az ergosterin jóddal hoz létre.¹ Az ergosterin jódszámával foglalkozva, bizonyos esetekben egy feketeszínű vegyület keletkezését észleltem. Megfigyeléseimből kiindulva az ergosterinnek egy érdekes tulajdonságú jódszármazékát sikerült előállítanom. A jód elvonásával pedig az ergosterinjodidból egy másik, jódmentes vegyület előállítása is sikerült, melyről eddig nem volt megállapítható, hogy az ergosterin valamely ismert származékával azonos volna.

Ergosterinjodid.

Pohárban 10 g ergosterinhez 10 g porított jódot keverünk, az ergosterin az elkeverés folyamán már nagy gyorsasággal lilásan színeződni kezd, most 20 cm³ kloroformot adunk hozzá, akkor az ergosterin fekete színnel úgyszólván rögtön oldatba megy, míg a feles jód egy része egyelőre oldatlanul marad. Ezután a keveréket 24 órán át sötétben állni hagyjuk, ezalatt minden feloldódik és a kloroform legnagyobb része elpárolog. Ezután 300 cm³ petrolétert öntünk hozzá, mire az ergosterinjodid nyúlós fekete tömeg alakjában kiválik. Alaposan kevergetjük, hogy a petroléterrel minél jobban érintkezzen és újabb 24 óráig sötétben lefedve állni hagyjuk. Ezalatt a kiválás befejeződik és a feles jód oldatba megy. Az elpárolgott petrolétert kiegészítjük 200 cm³-re, újból kevergetünk és a petrolétert leöntjük. A visszamaradó nyúlós tömeg 48 óra alatt az erőlyesen visszatartott kloroformmaradékot elveszti és megszilárdul. A kapott terméket 30 cm³ kloroformban feloldjuk, 24 órás állás után 300 cm³ petrolétert

¹ Jendrassik A. és Keményfi G.: Biochem. Ztschr. 201. köt. 269—80 (1928).

adunk hozzá, amelyet 24 órai állás után leöntünk, néhányszor petroléterrel mosunk és a nyúlós tömeget magára hagyjuk, míg megszilárdul. Termelés kb. 13 g. A keletkezett termék fekete színű, nagyobb felületeken fémcsillogású anyag. Kloroformban rendkívül nagy mértékben, alkohol és normál-benzin 1:1 keverékében, éterben jól, benzolban nehezen, alkoholban, normál-benzinben, petroléterben nem oldódik. Olvadáspont $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nem kor.).

A jódtartalom meghatározásához az ergosterinjodidot káliumhidroxiddal olvasztottam össze. Az olvadékot vízben oldva, szűrve, híg kénsavval savanyítottam és Winkler szerint titáltam.²

Jódtartalom:

0·0119 g ergosterinjodid (légszáraz anyag); 0·045 g jód

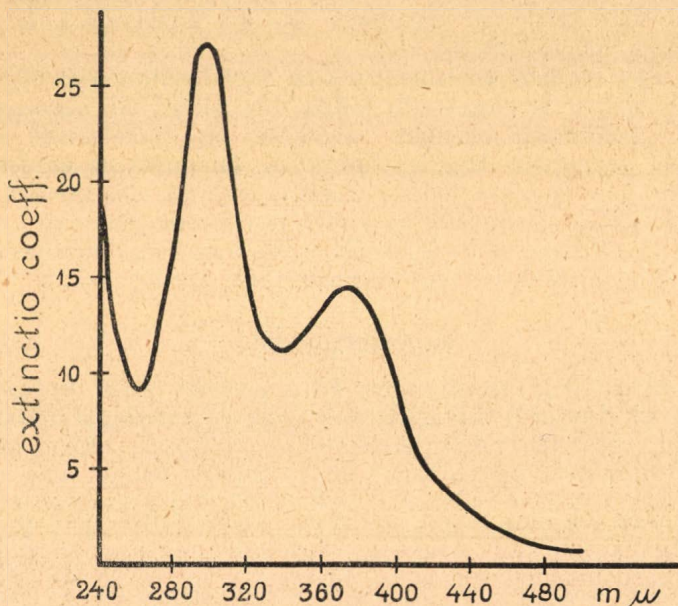
0·0122 g

0·046 g

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{OJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ számított: $38\cdot0\%$ J, talált: $37\cdot5\%$ J.

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{OJ}_2$ számított: $39\cdot0\%$ J.

Ultraibolya abszorpciója $370\text{ m}\mu$ -nél és $298\text{ m}\mu$ -nél két határozott abszorpciós maximumot mutat. Az abszorpció feltűnően széles hullámhossz intervallumra terjed ki. A $298\text{ m}\mu$ -nél jelentkező abszorpciós maximum az ergosterin viszonylag nagy abszorpciós maximumát jelentékenyen felülmúlja (1. ábra).



1. ábra. Az ergosterinjodid abszorpciós spektruma.

Az ordinátán az extinkciós koefficiens értékei vannak feltüntetve az

$$E = (\log I_0 - \log I_1 - K) / Cd$$

képlet alapján. I_0 és I_1 a fény erőssége literenként C gramm anyagot tartalmazó d vastagságú oldatrétegen való keresztülhatolás előtt és után. K az oldószer extinkciója.

² Winkler L.: Zeitschr. f. anal. Chem. 39 köt. 85 (1900); Zeitschr. f. angew. Chem. 28 köt. 496 (1925).

Az ergosterinjodid jól jellemzett határozott vegyület, mely a jódot stöchiometriás arányban tartalmazza, még pedig többszöri feloldás és kicsapás után is, olyan oldószerekkel dolgozva, melyek a jódot jól oldják. Összetételét levegőn, szabadon állva, hónapokon át is megtartja, míg ha a jód csak abszorpciósan volna kötve benne, ilyen hosszú idő folyamán jódvesztés következne be. Oldatainak színe más, mintha a megfelelő mennyiségű szabad jód lenne jelen. A vegyület olvadáspontja is csekély ingadozást mutat többszöri oldás és kicsapás után. Végül fényabszorpciója teljesen más, mint az ergosteriné és szintén állandó. A jódot elvonva a vegyületből, az ultrabolya abszorpció újból megváltozik.

Dacára annak, hogy az ergosterinjodid jól jellemzett vegyület, a jód belőle könnyen vonható el. Alkoholal huzamosan kezelve, bár abban majdnem oldhatatlan, jód tartalmát lassan elveszti és szintelen anyaggá alakul át, miközben abszorpciós spektruma és egyéb tulajdonságai is teljesen megváltoznak. Valószínű tehát, hogy az ergosterinjodidban a jód igen lazán van kötve és alkoholban egy ismeretlen vegyületre és jódra disszociál, mely utóbbi vegyület alkoholban oldhatatlanabb lévén, újból kiválik és újabb ergosterinjodid oldódását és disszociációját teszi lehetővé.

Az ergosterinjodid 2 γ napi adagban antirachitiszes hatást nem mutat.

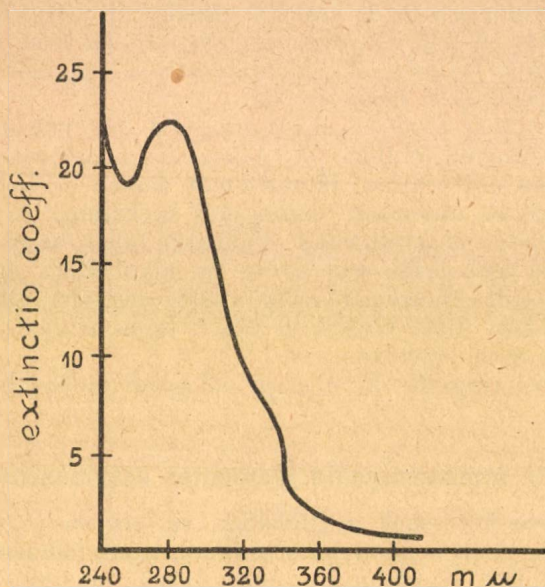
Az ergosterinjodid jódmentes származéka.

A jód laza kötésének megfelelően az ergosterinjodidból a jód redukáló anyagokkal is könnyen elvonható, tiszta jódmentes származék kinyerése azonban legtöbbszörre nem sikerül, a termék barnaszínű. Tiszta származék előállítására — melyet rövidség kedvéért X anyagnak neveznek — a következő eljárás alkalmas:

5 g ergosterinjodidot 50 cm³ kloroformban oldunk, 5 g kristályos nátriumsulfidot és 2 csepp n/10 sósavat adunk hozzá, majd sűrűn kevergetjük. Az eredetileg rendkívül sötét színű oldat lassan világosodni kezd és bizonyos idő elteltével világosbarna színűvé változik. A redukció ekkor be van fejezve. A kloroformos oldatot a nátriumsulfidtól és a képződött poliszulfidoktól elválasztjuk, majd 100 cm³ alkoholt adunk hozzá és állani hagyjuk, midőn világosbarna csapadék válik le. A leszűrt csapadékot 20 cm³ petroléterben oldjuk, mely ilyenkor jól old, mivel a csapadékban kevés alkohol visszamaradt. Igyekeznünk kell, hogy egy kevés, rendszeren igen sötétszínű, legnehezebben oldódó rész visszamaradjon. A petroléteres oldathoz 50 cm³ alkoholt adunk. A keveréket hosszabb ideig magára hagyva, a petroléter túlnyomó része elpárolog és egy tisztább termék válik ki, melyet ugyanilyen módon tovább tisztítunk. A tisztítás többszöri megismétlésével, rossz kitermeléssel hófehér kristályos termékhez (X anyag) jutunk.

Az X anyag, melynek összetételét és jellemzőbb kémiai tulajdonságait eddig még nem vizsgáltam, oldószerekkel szemben az ergosterinjodidhoz hasonlóan viselkedik. Alkoholban, normál-benzinben, petroléterben nem oldódik. Olvadáspontja 127 C⁰ (nem korr.), Digi-

toninnal nem ad csapadékot. Ultraibolya abszorpciója az ergosterinéhez hasonló magasságú maximumot mutat (2. ábra), de a maximum a rövid hullámhosszak felé erősen el van tolódva. Érdekes, hogy 275 $m\mu$ -nél, tehát ugyanott jelentkezik kifejezett maximum, mint a D_2 vitaminnál. Ennek dacára az X anyag sem magában, sem besugározva 2 γ napi adagban antirachitises hatást nem mutat.



2. ábra. Az ergosterinjodidból nyert redukciós termék abszorpciós spektruma.

Az ergosterinjodid besugárzása és szerkezete.

Már az ergosterinjodid nagy ultraibolya abszorpciójából következtetni lehet arra, hogy ez a vegyület ultraibolya sugarak hatására alkalmasint változást szenved. Az ergosterinjodid 0.16%-os oldatát 1:1 arányú alkohol normál-benzin keverékében feloldva és egy órán át besugározva, az eredeti abszorpciós spektrum csakugyan jelentékenyen megváltozik. A két maximum 370 $m\mu$ -nél és 298 $m\mu$ -nél erősen csökken, a 260 $m\mu$ -nél talált minimum pedig emelkedik. A besugárzási folyamatot egyelőre még nem tanulmányoztam tovább.

A besugárzási termék 2 γ napi adagban antirachitises hatást nem mutat.

Az ergosterinjodid szerkezetére vonatkozólag az eddigi vizsgálatokból csak keveset lehet következtetni. Kétségtelen, hogy 2 atom jód kapcsolódik keletkezése folyamán 1 molekula ergosterinhez. Hogy a jód belépése hol és milyen formában történik, az még kérdéses. Tekintettel azonban arra, hogy 2 jód atom lép be és hozzá igen könnyen lehasadó formában, — amit az alkoholos jód elvonás lehetősége mutat — minden valószínűség szerint kettőskötés jód addició-

járól van szó. Ezek alapján valószínűséggel bírhatna az, hogy az ergosterin oldalláncának kettőskötése lép reakcióba, mivel ez az ergosterinnél általában másképpen viselkedik, mint a két, gyűrűben helyetfoglaló kettőskötés, melyek rendszeren hasonlóan és egyszerre reagálnak. Kétségtelen azonban, hogy itt mélyrehatóbb változásról van szó, amit az igen nagy mértékben megváltozott abszorpciós spektrum is mutat. Erre enged következtetni az is, hogy a jód elvonása, a legenyhébb formák között is egészen elütő jellegű terméket eredményez, melynek ultraibolya abszorpciós spektrumából is megállapítható, hogy az ergosterintől nemcsak oldalláncának szerkezetében különbözik.

Az ergosterinjodid abszorpciós spektrumát összehasonlítva az ergosterin és ismert származékának spektrumával, a tachisterinhez vagy a D₂ vitaminhoz hasonló felnyílt gyűrűs szerkezet bírhat valószínűséggel. Erre mutat, hogy az abszorpciós maximum nagyobb, mint az ergosteriné és a tachisterin (280 m μ), de még inkább a D₂ vitamin (278 m μ) abszorpciós maximumnak megfelelő helyen fekszik. Erre mutatna a nagyobb hullámhossz intervallumra kiterjedő ultraibolya abszorpciós spektrum is. Ez esetben az ergosterin három kettőskötése továbbra is megmarad és a gyűrű felnyílásának helyén lépett be két jód atom. A gyűrűs szerkezet két kettős kötésének fennmaradását az ultraibolya sugarak hatására bekövetkező gyors változása megerősíteni látszik. Még nagyobb a valószínűsége azonban annak, hogy az ergosterin konjugált helyzetben levő két kettőskötésébe lép be egy-egy atom jód és helyettük egy kettőskötés képződik. Ez esetben a két abszorpciós maximumot és azok magasságát más tényezők hozná létre. Ezek közül az egyik az lehetne, hogy az új kettőskötéshez vicinálisan elhelyezkedő két jód atom a kettőskötés feszültségét és így abszorpcióját növeli. Emellett nagy valószínűséggel bír, hogy a jód oxidáló hatására az ergosterin hidroxilja ketoncsoporttá alakul át, ami az abszorpció növelését és a nagyobb hullámhosszak felé való eltolódását okozhatja.

Az ergosterinjodid szerkezetére nézve a jód atomok helyettesítése révén, részben jódmentes származékának szerkezetéből lehet majd következtetni. Utóbbinak — az X anyagnak — szerkezetéről azonban egyelőre még kevesebb ismeretes. Legvalószínűbb, hogy szerkezete az ergosterinhez hasonlít, csak kettőskötései vannak más helyen. Az a körülmény, hogy digitoninnal nem képez csapadékot, lehet annak a következménye is, hogy hidroxilja epi-konfigurációban van, de lehet az is, hogy helyét ketoncsoport foglalta el.

Összefoglalás.

Az ergosterin eddig máris nagy számmal ismert származékai mellett vizsgálataimnál két újabb származék előállítására sikerült. Az ergosterinjodid különleges sajátossága azonban az, hogy egy olyan típusú vegyület, melyet a többi sterinek nem képeznek. Az ergosterin jóddal a cholesterintől, sitosterintől eltérően közönséges hőmérsékleten igen gyorsan képez vegyületet. A vegyület színes mivoltával szembe-tűnően eltér a többi sterin jódszármazékától, melyek behatóbban még

szintén nem vizsgáltattak. Ebből a jellegzetes különbségből alkalmasint értékes következtetéseket lehet nyerni az ergosterin szerkezetének finomabb sajátosságaira vonatkozólag. Az ergosterinjodid további érdekessége ezenkívül az, hogy bár jól jellemzett vegyület, jódját mégis igen laza kötésben tartja, aminek esetleg biológiai jelentősége is lehet. A két új vegyület egyelőre még további vizsgálatok tárgyát fogja képezni.

A sokkal reaktívabb bróm és klór természetesen ugyancsak könnyen lépnek reakcióba az ergosterinnel és pedig ugyancsak színes vegyületek képződése közben. Bróm hatására ergosterinből zöldesfekete színű vegyület keletkezik. Minden bizonnyal ennek a vegyületnek a képződése szolgáltatja a Tortelli—Jaffe reakciónál az ergosterin jelenlétében kifejlődő zöld színeződést. Igen érdekes, hogy még klórral is sötétzöldes színű vegyület keletkezik. Klór és bróm behatás esetén természetesen jelentékeny roncsoló hatás is mutatkozik, úgyhogy itten a tisztított termékek előállítása jelentékenyen nagyobb nehézségekkel jár és még további munkát tesz szükségessé.

Darstellung und Eigenschaften des Ergosterinjodids.

Wie schon früher berichtet wurde gibt Ergosterin mit Jod eine spezifische Farbenreaktion. Weitere Beobachtungen führten zur Darstellung von Ergosterinjodid. Diese Verbindung bildet sich bei Zusammenbringen von gleichen Mengen von Ergosterin und Jod in Gegenwart von Chloroform und kann aus dieser Lösung durch Petroläther abgeschieden werden. Nach wiederholter Lösung in Chloroform und Ausfällung durch Petroläther kann das überschüssige Jod entfernt und das Produkt gereinigt werden.

Das Ergosterinjodid ist eine schwarze Substanz besonders gut löslich in Chloroform mit violetter Farbe, unlöslich in Alkohol und Normalbenzin. Schmelzpunkt: 92° C (unkorr). Jodgehalt 38%, entspricht: $C_{28}H_{44}OJ_2 \cdot H_2O$. Das Ergosterinjodid zeigt bei 370 $m\mu$ und 298 $m\mu$ zwei starke und gut charakterisierte Absorptionsmaxima. Antirachitische Wirkung bis zu 2 γ tägliche Dosen war nicht festzustellen.

Mit Reduktionsmitteln kann das Jod des Ergosterinjodids leicht entzogen werden, es ist aber schwierig reines Produkt zu erzielen. Diese jodfreie Substanz ist weiss. Seine Löslichkeit ist dem Ergosterinjodid ähnlich. Schmelzpunkt: 127 C° (unkorr). Gibt mit Digitonin keinen Niederschlag. Die Grösse der Ultraviolett-spektrum entspricht etwa der Absorption des Ergosterins, aber das Maximum liegt bei 275 $m\mu$, wie bei Vitamin D₂. Antirachitische Wirkung zeigt es jedoch weder selbst noch bestrahlt bis zu 2 γ tägliche Dosen.

Wenn Ergosterinjodid mit der Quarzlampe bestrahlt wird, schwinden die Absorption-maxima bei 370 $m\mu$ und 298 $m\mu$ schnell und es entsteht eine Absorption im kürzeren Wellenbereich. Das Bestrahlungsprodukt ist antirachitisch inaktiv.

Über den Aufbau des Ergosterinjodids ist nichts näheres bekannt. Das Wahrscheinlichste ist, dass die zwei Jodatome in die zwei konjugierten Doppelbindungen eingetreten sind. Somit entsteht anstatt zwei, nur eine Doppelbindung mit zwei vizinalen Jodatomen. Die Veränderung der Hydroxylgruppe, wobei Ketongruppe oder epi-Konfiguration entsteht ist gleichfalls wahrscheinlich.

Auch mit Brom und Chlor wurden entsprechende Verbindungen des Ergosterins dargestellt, welche ebenfalls farbig, und zwar grün sind. Die grüne Farbe der Tortelli—Jaffe Reaktion ist auf Bildung von Ergosterinbromid zurückzuführen. Die Gewinnung von reinen Produkten ist aber schwieriger.

A. Jendrassik.

Ópiumalkaloidák elnyelési színeképéről.

(Közlemény a szegedi Horthy Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből. Igazgató: *Dr. Kiss Árpád* egy. ny. r. tanár.)

Csokán Pál-tól.

Érk. 1941. I. 25.

Az éretlen mák (*Papaver somniferum*) tejnedvéből nyert ópium (laudanum) nem egységes anyag, hanem a főalkotórészt, a morfint közel 25 mellékalkaloida kíséri. Ezek közül egyeseket a gyógyászatban spasmolitikus, analgetikus stb. hatásuk miatt már régóta rendkívüli sikerrel alkalmaznak. Az egyes alkaloidák minőségi elválasztása a legtöbb esetben igen nehéz. Kémiai felismerésük különböző szerves és szervetlen anyagokkal való színreakciójuk alapján történik. A színváltozás azonban sokszor nem elég éles és nem eléggé jellemző a kérdéses alkaloida felismerésére.

Miután az ópiumalkaloidák szerkezete eltérő, felmerült az a lehetőség, hogy elnyelési színeképük alapján különböztessük meg azokat.

Kísérleti eljárás mód.

Ultraibolyában az elnyelési színeképet a Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülékkel vettem fel. Fényforrássul 12.000 V transzformátornak wolfram elektródok közti szikrája szolgált. Az összehasonlító színeképet a Winter-féle ezüstráccsal vettem fel. A mérő-módszer részleteit illetően korábbi dolgozatokra utalok.¹

A vizsgált alkaloidák részint Boehringer S. (Ingelheim am Rhein), részint Merck-készítmények voltak. Összehasonlítás céljából felvettem néhány, az alkaloidák alkotásában résztvevő alapanyagának is az elnyelési színeképét.

Oldószerként desztillált vizet és 96%-os etilalkoholt használtam. Az oldatok töménysége általában 0.001 mol volt. Az összehasonlító színeképet tiszta oldószerrel vettem fel.

A molekulaextinkciókoefficiens (ϵ) értékét a Beer—Lambert törvény:

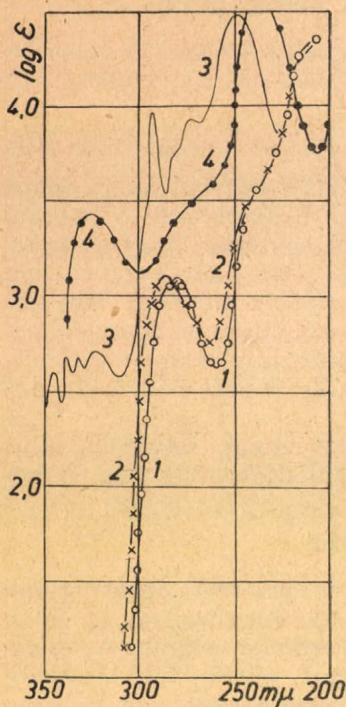
$$\log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$$

alapján számítottam ki, ahol I_0 a gyengítetlen, I a gyengített fény intenzitása, c az oldott anyag mólos koncentrációja, d az átvilágított rétegvastagság cm-ben kifejezve.

A $\log \epsilon$ és λ hullámhossz által meghatározott elnyelési görbéket az 1—6. sz. ábrákban tüntettem fel.

Kísérleti eredmények.

A morfin-klórhidrát vizes oldatának elnyelési színeképében 282 $m\mu$ -nál egy éles, 242 $m\mu$ -nál egy elmosódó sáv van (1. ábra 1. görbe). Az etilalkoholban mért színekép sávjai kissé a vörös felé tolódtak el (1. ábra 2. görbe). A morfinnak *Kitasato*,² *Steiner*³ *Girardet*⁴ által közölt extinkciós görbéje a mérőberendezés és a felvételi módszer kezdetleges volta miatt hiányos és csupán minőségi összehasonlításra



1. ábra.

1. morfín. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, 2. morfín. $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3. fenantrén + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4. 1,3-dimetil-6,7-dimetoxiizokinin.

használható fel. Megállapítható, hogy a maximumok helyzete az általam találtakkal közel egyező. A morfín és a morfín-klórhidrát színképe közt lényeges eltérés nincs, csak a $\log \epsilon$ -értékek magasabbak.⁴

Az 1-3-dimetil-6-7-dimetoxiizokinin elnyelési görbájében 325, 274 és 237 $m\mu$ -nál találunk maximumokat (1. ábra 4. görbe).

A fenantrén színképében nagyszámú kicsiny, de igen éles sáv figyelhető meg (1. ábra 3. görbe).

A kodein-klórhidrát elnyelési görbéje a morfínével megegyezik (2. ábra 2. görbe).

A tebain-klórhidrátnál a maximumok hullámhossza szintén azonos a morfínével, de a sávok magasabbak és elszélesednek (2. ábra 3. görbe).

Az apomorfin-klórhidrát adszorpciós görbájében 275 $m\mu$ -nál egy éles maximum, 310 és 236 $m\mu$ -nál pedig két egybeolvadó sáv van (3. ábra 1. görbe). Az apomorfin és a apomorfin-klórhidrát színképe közt csak lényegtelen eltérés észlelhető.⁴

Az aporfinnek a színképében 265 $m\mu$ -nál egyetlen erős, azon kívül 220 $m\mu$ -nál egy elmosódó sáv van (3. ábra 2. görbe).

Csekély az eltérés az epiapomorfinnál és a morfotebainnál is.⁴ (3. ábra 3. görbe.)

A természetes papaverinnek 247 $m\mu$ -nál lévő sávja lényegesen magasabb mint a 280 és 311 $m\mu$ -nál fekvők (4. ábra 1. görbe). A két utóbbi $\log \epsilon$ -értéke körülbelül azonos.

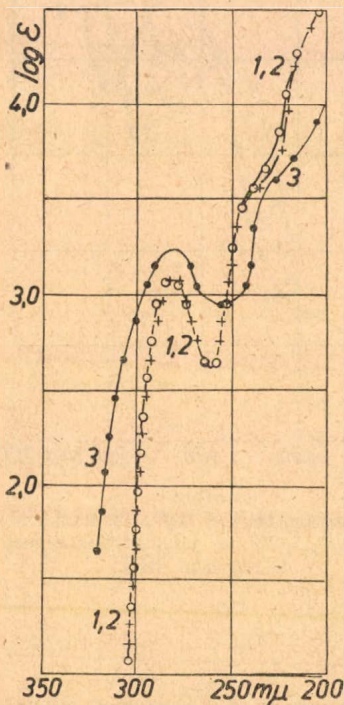
Összehasonlításként felvettem a szintézissel előállított 1-homoveratril-3-metil-6-7-dimetoxiizokinin színképét (4. ábra 2. görbe). A maximumok hullámhossza a mesterséges papaverin színképében a vörös felé tolódott el, a $\log \epsilon$ -értékek azonosak. Az 1-3-dimetil-6-7-dimetoxiizokinin és a veratrol ekvimolekulás elegyoldatának színképe a papaverinével egyező lefutású. A veratrol elnyelési színképében 275 és 226 $m\mu$ -nál találunk egy-egy sávot (4. ábra 4. görbe). A papaverin-klórhidrátnek Steiner³ által közölt görbájében a maximumok kissé el vannak tolódva, ez arra vall, hogy a méréseiben használt papaverin nem volt tiszta (4. ábra 3. görbe).

A narkotin-klórhidrát színképében 200 és 310 $m\mu$ -nál két sáv, míg 280 $m\mu$ -nál egy inflexió észlelhető (5. ábra 1. görbe). Steiner⁵ a narkotin etilalkoholos oldatának a színképét vizsgálta. Adatai szerint a második éles maximum a rövid hullámok felé mozdult el.

A 280 μ körüli kiöblösödés csaknem egészen beleolvadt a második sávba (5. ábra 2. görbe).

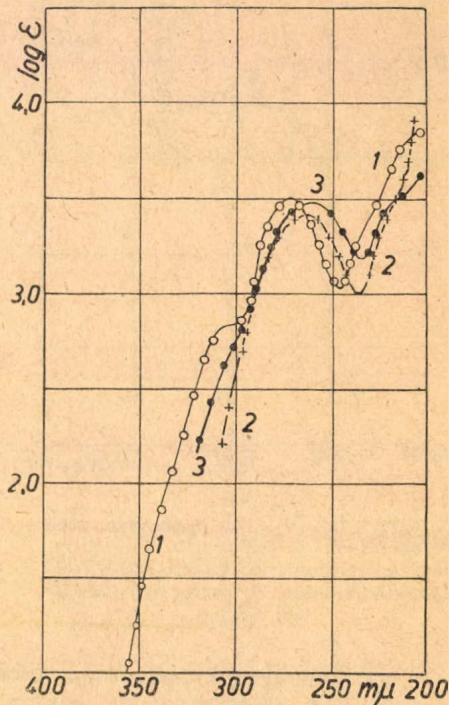
A narcein-klórhidrát elnyelési görbéjében a 285 μ -nál fekvő sáv az erősebb. A 235 μ körüli maximumot a felszálló ág meglehetősen elmossa (5. ábra 4. görbe). Ezenkívül 350 μ körül egy alacsony, széles sáv is található.

A hidrokotarnin-klórhidrátnek 286 és 215 μ -nál van egy-egy jellemző sávja (6. ábra 2. görbe).



2. ábra.

1. morfin. HCl, 2. kodein. HCl,
3. tebain. HCl.



3. ábra.

1. apomorfin. HCl, 2. aporfin. HCl,
3. morfotebain.

A benzaetilamin szinképében 246 μ -nál van egy maximum (6. ábra 3. görbe).

A kotarnin-klórhidrátnek 220 μ -nál egy elmosódó, 250 μ -nál egy éles maximuma, 335 μ -nál pedig egy rendkívül erős, széles sávja van, amelyet a 250 μ -nál fekvő sávtól egy igen mély minimum választ el (6. ábra 4. görbe).

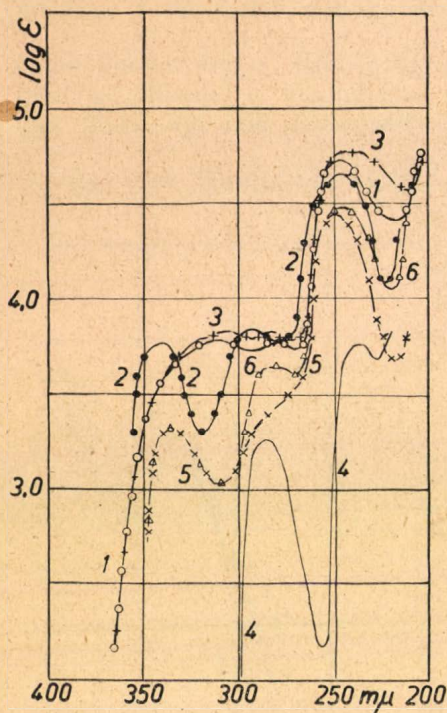
Az alkaloidák minőségi meghatározása.

Az egyes ópiumalkaloidákat a molekulavázukat alkotó homós heterociklikus gyűrűk alapján osztályozzák:

I. Fenantren-izokinolin-vázú alkaloidák:

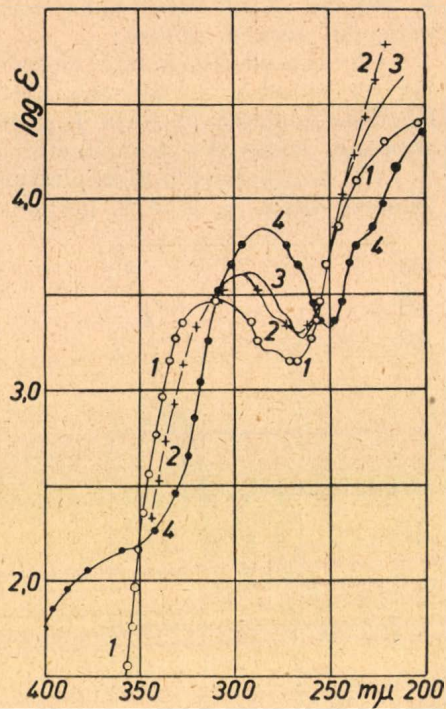
A) 1. morfin, 2. kodein, 3. tebain, 4. neopin.

B) 1. apomorfin, 2. aporfin; 3. morfotebain.



4. ábra.

1. papaverin. HCl, 2. papaverin. HCl (szintetikus), 3. papaverin. HCl (Steiner), 4. veratrol, 5. 1,3-dimetil-6,7-dimetoxiizokinolin, 6. papaverin (számított görbe).

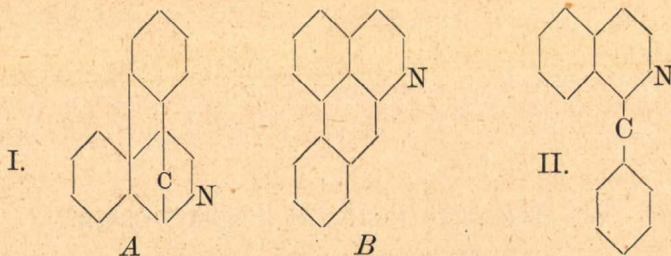


5. ábra.

1. narkotin. HCl + H₂O, 2. narkotin. HCl + C₂H₅OH, 3. hidrasztiin (Steiner), 4. narcein. HCl.

II. Benzil-izokinolin-vázú alkaloidák:

1. papaverin, 2. narkotin, 3. narcein, 4. kotarnin illetve hidrokotarnin, 5. laudanin, 6. laudanosin, 7. kriptopin, 8. protopin, 9. gnoszkopin stb.



Miután az egy csoportba tartozó alkaloidák szerkezete egymástól többnyire csak kis mértékben tér el, az egyes csoportokon belül csak néhány tag elnyelési színekét vettem fel.

A kísérleti adatok alapján az egyes típusok fényelnyelési görbéi egymástól jellemző módon térnek el, így egy ismeretlen ópiumalkaloida típusát az elnyelési színek alapján meg tudjuk határozni. A csoportokon belül az egyes alkaloidák meghatározása azonban már nem minden esetben lehetséges.

Így a morfin-csoport tagjainak elnyelési görbéi teljesen egyenlő lefutásúak, ennek következtében megkülönböztetésük színekélemezés útján lehetetlen.

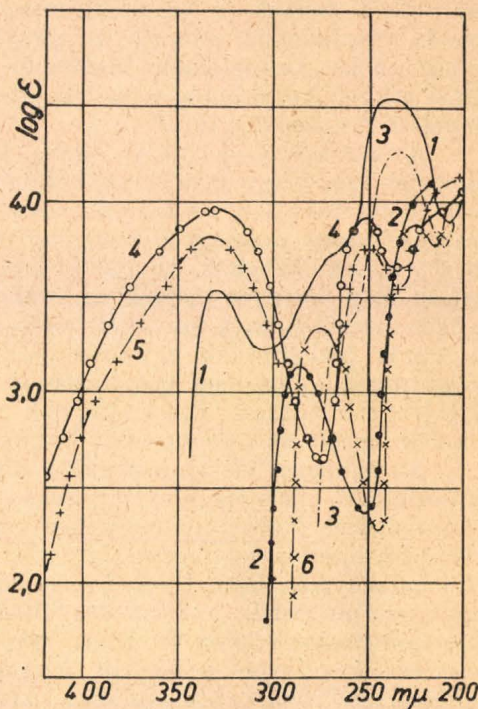
Az apomorfin-csoportban pedig csak a 310 $m\mu$ körüli elmosódó sáv alapján lehet némi különbséget megállapítani.

A harmadik csoportban rendkívül jellemző s a felismerésre igen alkalmas a papaverin elnyelési színeképe. A papaverin és a csoport többi tagjainak extinkciós görbéi közt is jelentős az eltérés. Az elnyelési görbe alapján a narcein és a narcein jól elkülöníthető.

Jellemző elnyelési színeképe alapján a kotarnin is teljes bizonyossággal azonosítható. A hidrokotarnin extinkciós görbéje erősen eltér a kotarnin-, valamint a papaverin-csoport többi tagjainak színeképeitől.

Az elnyelési színekép és a molekula-szerkezet közti összefüggés.

A szerves vegyületek fényelnyelése és azok szerkezete közti összefüggésre először Graebe és Liebermann (1868), valamint O. N. Witt (1876) hívta fel a figyelmet. A kromofor-elmélet mai, az újabb quantummechanikai elgondolások alapján álló felfogása szerint a telített szerves molekulákban a szénatomok közti egyes kötések az u , n , s -elektronok hozzájárulása létre (σ -kötés). A telítetlen molekulák kettős-kötéseiben az s -elektronokhoz p -elektronok is járulnak (π -kötés). Mindkét fajú elektron homeopoláris kötést hoz létre, csakhogy az elsőfajú, vagy s -elektronok töltéseloszlása szimmetrikus, a másodfajú, vagy p -elektronoké pedig asszimmetrikus. Az előbbieket gerjesztésére csak nagyfrekvenciájú sugárzás képes, ezért a telített egyes-kötések s -elektronátmeneteinek megfelelő fényabszorpció az u , n . Schumann-ibolyában (1800—2000 Å) van. A p -elektronok bizonyos



6. ábra.

1. 1,3-dimetil-6,7-dimetoxiizokotarnin, 2. hidrokotarnin. HCl, 3. benzaletilamin, 4. kotarnin. HCl + H_2O , 5. kotarnin. HCl + 0,01 m. NaOH, 6. veratrol.

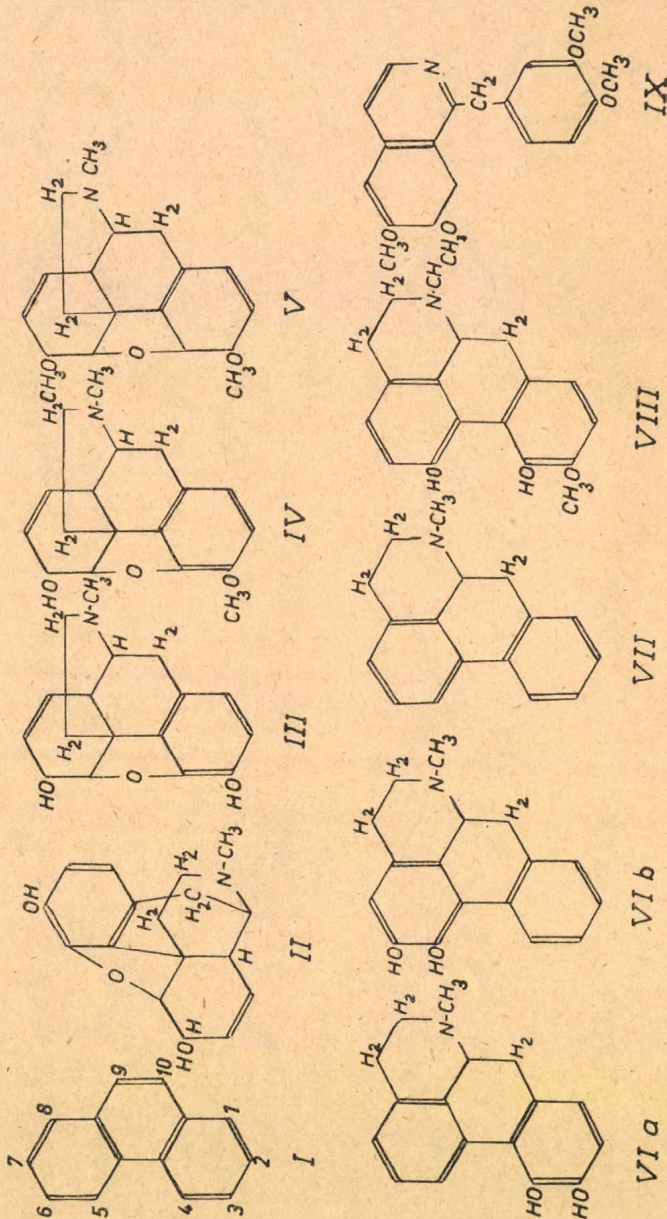
tekintetben fellazítják az elektron-rendszert, ezért a gerjesztéshez kisebb frekvenciájú energia is elegendő, ennek következtében a p-elektronok átmeneteinek megfelelő sáv a vörös felé tolódik el. Minél több a kettőskötés a molekulában, annál inkább csökken az elnyelési sáv rezgésszáma.⁶

A tapasztalat szerint az egyes kromofórok jellemző sávjainak helyzetét igen nagy mértékben befolyásolhatják bizonyos nem abszorbeáló helyettesítések, de kiváltképpen szomszédos kromofórok. Régebbi felfogás szerint mindegyik kromofór megtartja jellemző sávját bonyolultabb molekulákban is. Az újabb nézet értelmében azonban csak akkor tartják meg bizonyos mértékben önálló abszorpciójukat, ha a kapcsolt gyökök nem képeznek konjugált rendszert. Konjugált kettőskötéseknél az összes p-elektronok egységes rendszerré igyekeznek átalakulni, a p-elektronok többé nem két, hanem a konjugált rendszer összes szénatomjához tartoznak. Ezzel eltűnnek a kötéserősségbeli különbségek s velük együtt az összekapcsolt kromofórok önálló sávjai is.

Az egységes elektron-rendszer kialakítására való törekvés mellett előfordulhat bizonyos elektronoknak adott helyre való vándorlása (elektroméria). Ennek következtében különböző energiaállapotú elektromér módosulatok keletkeznek. Az elektromér átalakulások útját részleteiben ma még nem lehet bizonyosan megállapítani. A mai felfogás szerint tehát a szerves molekulák szerkezete és azok fényelnyelési színe közötti általános érvényű összefüggésről nem lehet beszélni. A szerves molekulák fényelnyelési mechanizmusának felderítése rendkívül nehéz s minden anyagnál külön tanulmányt igényel. A következőkben az egyes ópiumalkaloidák tisztán kémiai úton megállapított szerkezeti képletének helyességére igyekszem fényt vetni azok elnyelési színe alapján.

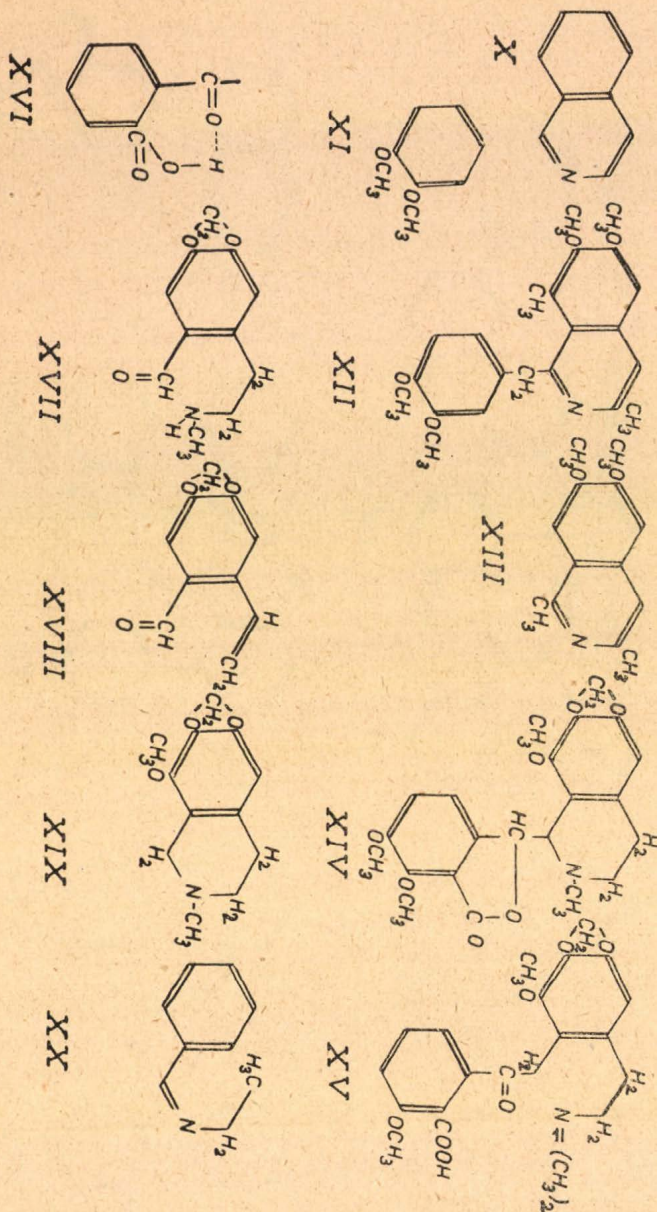
A morfin összetételét a $C_{17}H_{19}NO_3$ képlet fejezi ki. Szerkezete még ma sincs minden részletében felderítve. Különböző lebontási kísérletek alapján bebizonyult, hogy a morfin-molekula vázát egy fenantrén gyűrű (I) képezi. Ma leginkább az Awe-féle képlet (II) az elfogadott. A fenantrényűrűhöz bizonyos szög alatt, különleges o-m-helyzetben egy izokinolin váz hajlik („morfanváz“).⁷ Mindkét gyűrű részben hidrálva van. Az egyik oxigén fenolos, a másik alkoholos OH-csoport tagja, a harmadik pedig zárt éterkötésben van. Az alkoholos hidroxil viselő szénatom asszimmetrikus. A nitrogénre egy metilgyök kapcsolódik.

A morfin bonyolult szerkezetét elnyelési színe nem tükrözi vissza. Úgy az Awe-, mint a Robinson-féle (III) morfin-képlet szerint a hidroizokinolin és a hidrofenantrén lényegében csak alifás sajátosságú oldalláncokkal helyettesített benzolváz. A helyettesítők hatására a gyűrűk $-C=C-$ kötéseinek váltakozó polarizációja megváltozik, ennek következtében a kromofór alaprezgései elmosódva eltolódnak, esetleg teljesen eltűnnek.⁸ Scheibe szerint⁹ a telített gyökökkel összekapcsolt benzolszármazékok színeiben 280 és 200 μ körül egy-egy sáv jelenik meg. Az utóbbi igen érzékeny s egyes helyettesítők hatására könnyebben elmozdul mint az első maximum. Ez alapon a morfin színe is egy erősen zavart benzolmag elnyelési görbéjének tekinthető.



Az oldóserhatás a morfinnál csak igen kis mértékben befolyásolja a maximumok helyzetét.

Összetétel és szerkezet tekintetében a morfinhoz igen közel áll a kodein (IV), valamint a tebain (V). Az előbbiben egy, a másodikban két hidroxilt helyettesít egy, illetve két metoxicsoport. A szerkezeti azonosságot színeképük egyezése is bizonyítja.



Apomorfint (VI a) morfinból kénsavval való vízelvonás útján nyerünk. A kénsavval főzött morfinban mélyreható változás következik be, felszakad az éterkötésben lévő oxigén és a nitrogéntartalmu gyűrű átrendeződik. A kötésviszonyok megváltozása következtében új elektrongrások mehetnek végbe, ennek megfelelően a szinképpen is új maximum alakul ki. Az apomorfín 3-4-helyzetű hidroxil-

T á b l á z a t.

Képlet	V e g y ü l e t	Ábra	Görbe	3. sáv log ϵ — $\lambda\mu$	2. sáv log ϵ — $\lambda\mu$	1. sáv log ϵ — $\lambda\mu$
I.	fenantrén	1	3	nagyszámú éles kicsi sáv		
II., III.	morfin . HCl + H ₂ O	1, 2	1	—	3,08 282	3,49 242
II., III.	morfin . HCl + C ₂ H ₅ OH	1	2	—	3,11 287	3,50 242
IV.	kodein . HCl	2	2	—	3,08 282	3,49 242
V.	tebain . HCl	2	3	—	3,24 283	3,68 230
VI.	apomorfin . HCl	3	1	2,83 310	3,48 275	3,26 236
VII.	aporfin . HCl	3	2	—	3,42 264	3,33 224
VIII.	morfotebain . HCl	3	3	2,30 295	3,47 263	3,47 218
IX.	papaverin . HCl	4	1	3,79 311	3,80 280	4,24 247
IX.	papaverin . HCl (Steiner)	4	3	3,82 305	3,82 284	4,76 238
XI.	veratrol	4	4	—	3,35 275	3,86 226
		6	6			
XII.	papaverin . HCl (szintétikus)	4	2	3,86 332	3,94 284	4,76 234
XIII.	1, 3-dimetil-6, 7-dimethoxi- izokinolin	4	5			
		1	4	3,43 325	3,50 274	4,54 237
		6	1			
XI-XIII.	papaverin (számított görbe)	4	6	3,43 325	3,76 272	4,58 234
XIV.	narkotin . HCl + H ₂ O	5	1	—	3,46 310	3,21 280
XIV.	narkotin . HCl + C ₂ H ₅ OH	5	2	—	3,61 299	3,40 280
	hidrasztin (Steiner)	5	3	—	3,62 290	3,46 278
XV.	narcein . HCl	5	4	2,07 375	3,75 285	3,73 231
XVII.	kotarnin . HCl + H ₂ O	6	4	3,96 333	3,93 252	3,96 212
XVII.	kotarnin . HCl + 0·01 n NaOH	6	5	3,81 333	3,78 252	4,08 212
XIX.	hidrokotarnin . HCl	6	2	—	3,14 286	4,10 215
XX.	benzaletilamin	6	3	—	3,30 279	4,21 246

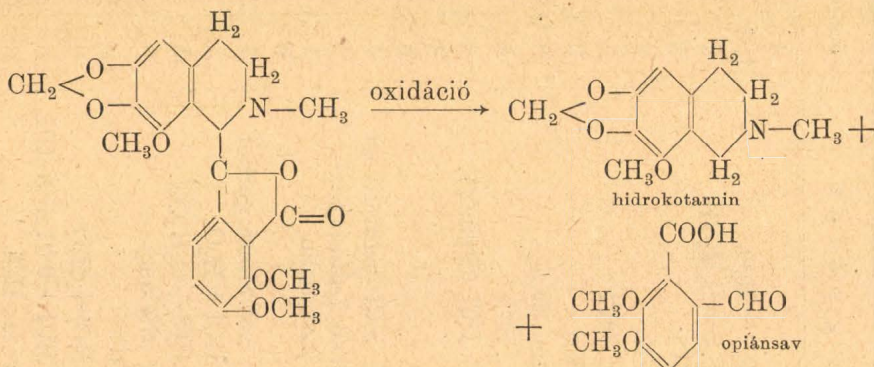
(Az oldószer — ahol más nincs külön megjegyezve — minden esetben deszt. víz volt).

jainak állása nem befolyásolja döntően a görbe lefutását, ami kitűnik abból is, hogy az 5-6-állású OH-csoportokat tartalmazó epiapomorfin (VI b) elnyelési görbéje alig különbözik az apomorfinétól. Az egészen azonos felépítésű morfotebain (VIII) színe az apomorfinéval egyező. Miután az OH-csoportot nem tartalmazó aporfin (VII) színe igen egyszerű s az előbbiektől lényegesen eltérő, feltehető, hogy a (VI a) és (VI b), úgyszintén a (VIII) vegyületek fényelnyelésében maguk a hidroxilcsoportok, vagy az általuk előidézett elektroneloszlási viszonyok fontos szerepet játszanak.

A papaverin-molekula szerkezetét számtalan kísérleti bizonyíték alapján^{10,11} a (IX) képlet adja meg. Minthogy az izokinolint (X) és a veratrolt (XI) egy =CH₂ tag köti össze, mindkét gyűrű önálló kromofórként szerepel.^{12,13} A mesterséges (XII) és természetes (IX) papaverinnel, valamint alkil-helyettesítésű izokinolinnal (X) és veratrollal (XI) végzett színeképelemző vizsgálataim az irodalmi adatokkal egybehangzóan beigazolták, hogy a két szélső ultraibolya sáv mellett a harmadik maximum létrehozásában az izokinolin-gyűrű vesz részt.¹³ A (XI) és (XIII) vegyületek ekvimolekulás oldatának színe a kromofórok fényelnyelésének az additivitását bizonyítja (4. ábra 6. görbe).

Belső felépítésük alapján a papaverin-csoportba szokás sorolni a narkotint (XIV) és a narceint (XV).

A narkotin szerkezete hasítási kísérletekkel igazolható.¹⁰ Enyhe oxidáló hatásra vízfelvétel és a lakton-kötés felszakadása közben szétesik a narkotinmolekula hidrokotarninra és opiánsavra:



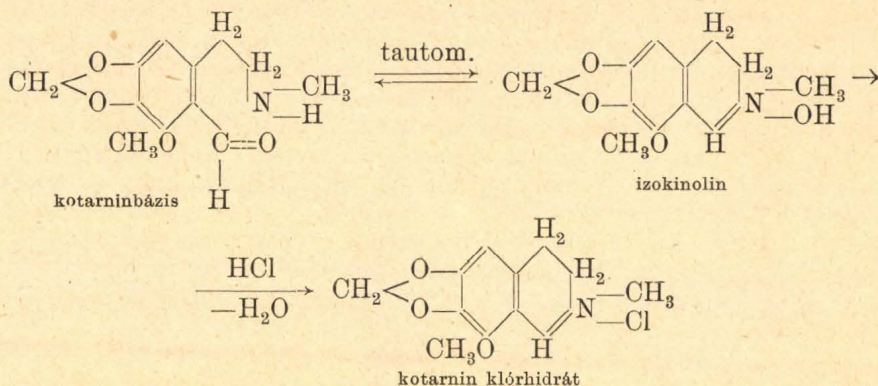
Az első maximum és az inflexió által jelzett beolvadó sáv megfelel a helyettesített benzolgyűrű fényelnyelésének.^{13,14} A 310 m μ nál fekvő erős maximumot a karboxilcsoport, illetőleg a laktonkötés által fellazított p-elektronok átmenetei hozzák létre.

Megemlítem, hogy a narkotinnal azonos felépítésű, de más növényi eredetű hidrasztin elnyelési színe egybeesik a narkotinéval.¹⁵ (5. ábra 3. görbe.)

A narkotinklórmetilátnak alkálilúggal való hevítése útján a természetes narceinnel azonos vegyületet kapunk.¹⁰ A narcein tulajdonképpen zsíraromás bázis, amennyiben az N-dialkil csoport egy alifás lánc végén foglal helyet.¹⁶

A narcein-klórhidrát extinkciós görbéje is egyszerű alkil-helyettesített benzolmag fényelnyelésének felel meg. A 350 $m\mu$ körüli alacsony sáv megjelenése egy hidrogénhíd kialakulására vezethető vissza (XVI). A létrejött hidrogénhíd egy héttagú heterociklus tagja, ezek állandóságát *Pauling*¹⁷ igazolta. A karbonilcsoport elnyelési sávja az $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ar}$ összetételű ketonokban 290 $m\mu$ körül, alacsony log ϵ -érték mellett van, így ezen sáv szerepe alárendelt.^{18,19,20}

A szabad kotarnin (XVII) nem tartalmaz izokinolin-gyűrűt,¹⁰ a nitrogén egy szekundér amincsoport magját képezi. Ezt az a tény bizonyítja, hogy a kimerítő metilálással nyert kotarnin (XVIII) nem keletkezhet másból, csak másodrendű aminből.^{10,21} *Pyman* szerint²² azonban a kotarnin tautomér átalakulással izokinolingyűrűvé zárul („izokinolinalak”), ahol a 3 vegyértékű nitrogén 5 vegyértékűvé alakul át. A gyűrűs vegyület savakkal színes sókat képez.



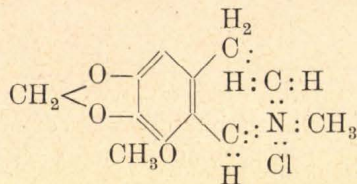
A kotarnin tautomerizációjának ezen tisztán kémiai-preparatív eredményekre támaszkodó felfogásával a színeképelemző vizsgálatok egyáltalában nincsenek összhangban. Az egyszerű izokinolin-származékok színeképében három jellegzetes sáv van.^{13,14} A gyűrűalakú kotarnin tulajdonképpen dihidroizokinolin-származék lenne, ebben az esetben az ultraibolyafény számára átengedőbbnek kellene lennie, tehát a harmadik sáv eltűnne. Emellett szól, hogy a hidrokotarninnak, melynek tetrahydroizokinolin váza van, rendkívül egyszerű az elnyelési görbéje.¹⁵

A dihidroizokinolinhoz hasonló felépítésű, de nyílt oldalláncú benzaletilamin (XX) színeképe²³ is rendkívül egyszerű. Ha valóban a gyűrűvé zárt kotarnin-képlet lenne a helyes, akkor a vegyületben $=\text{N}\equiv(\text{R})_2\text{OH}$ kromofór szerepelne, azonban sem ennek,²⁰ sem az $(\text{R})_2=\text{N}-$ kötésnek²⁴ nincs figyelemreméltó abszorpciója. A fentiek szerint tehát csak egy igen egyszerű lefutású elnyelési görbe várható.

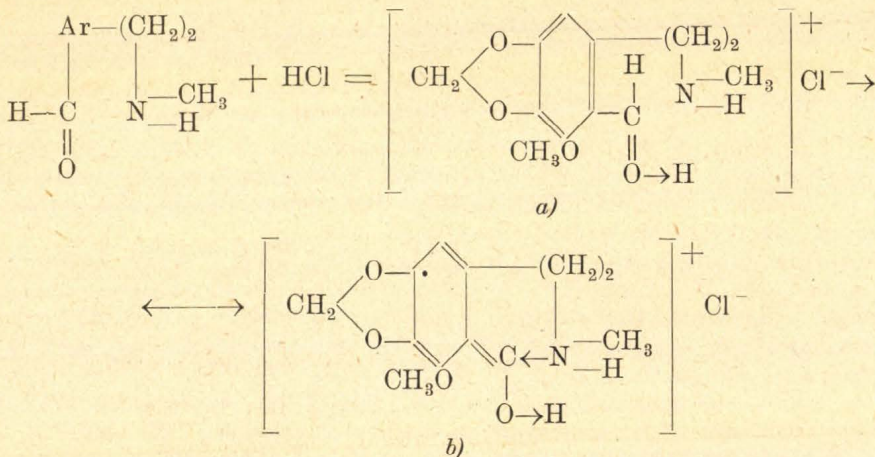
A *Pyman*-féle képlet alapján várt színekép helyett azonban egészen más típusú elnyelési görbét kaptam. Ebből az következik, hogy a *Pyman*-féle átalakulás a valóságban nem megy végbe, hanem az aldehid-csoport sértetlen marad. A $\text{>C}-\text{HC}=\text{O}$ helyzetű karbonilcsoport sávja általában 300–330 $m\mu$ között fekszik,^{12,18,25,26,27} vagyis beleesik a kotarnin hosszúhullámú sávjába.

A nitrogén sztereokémiájának mai állása szerint túlhaladott az a felfogás, hogy a nitrogén különböző addíciós csoportok hatására 3 vegyértékű alakból 5 vegyértékűbe mehet át s közben ellentétes töltésű, részben elektrolitesen disszociáló alkotórészeket köthet meg.²⁸ A *Pyman*-féle képlet a *Lewis*-féle oktett-elmélettel is ellentétben áll, amennyiben az oktett helyett a nitrogén körül egy decett elektron-elrendeződést tételez fel:

Decett elrendeződés azonban lehetetlen.²⁹ A 3 vegyértékű nitrogén nem 5 vegyértékűvé, hanem „4-kötésűvé” változik az addíciós nitrogénvegyületekben, ugyanakkor egy pozitív töltésre is szert tesz, amely az egész képződményen egyenletesen oszlik meg.



A szénoktett a karbonilcsoportban a szén és az oxigén magtöltésének különbsége miatt nem állandó,²⁸ erős savak hatására egyensúlya megbomlik. A kotarninbázisból sósav hatására só keletkezik, ilyenkor a koordinatív telítetlen nitrogén ionid sajátosságává lesz, ezt pedig a fényabszorpció erős növekedése kíséri.³⁰ A hozzákapcsolt $-\text{CH}_3$, mint auxokrómcsoporthoz, növeli az ionizációs hajlandóságot.^{28, 30} A sóképződést kísérő színelmélyülés alapján feltehető, hogy az $a \leftrightarrow b$ mezomér²⁸ határmódosulatokban a benzoid-kötéssel merikinoid-kötés váltakozik.^{31, 32} Az *Eistert* által bevezetett jelölést²⁸ megtartva:



A benzoid-kötés 6 p-elektronja helyett (a 3 kettőskötésnek felelnek meg) 5 p-elektron jut a merikinoid gyűrűre.^{33, 34}

Az új kötések az ú. n. elektrononátoroktól kiindulva nyílnak. Végeredményben tehát egy protonnak az oxigénnel való felvétele által keletkezik a só, amelynek $a \leftrightarrow b$ mezomér határmódosulatai között egyensúly áll fenn.

A *Pyman*-féle elgondolás ellen szól még az is, hogy vízkilépés közben bekövetkező gyűrűzáródás csak elsőrendű aminnek esetében lehetséges $(\text{Ar}-\text{HC}=\text{O} \cdot \text{H}_2)=\text{N}-\text{CH}_3$,³⁵ másodrendűeknél azonban csak protoméria, illetve mezoméria következhet be.²⁸

Az egyes ópiumalkaloidák ultraibolya fényelnyelésének mechanizmusát, az egyes kromofórok elektronátmeneti és rezgési energiáinak változásait a rendelkezésre álló kísérleti anyaggal még nem lehet megállapítani. A kérdés továbbvitele több kísérleti anyagot és más irányú vizsgálatokat is igényel. Az idevágó további kísérleteimről későbbi dolgozatokban fogok beszámolni.

* * *

Mély hálával köszönöm az Intézet igazgatójának, *dr. Kiss Árpád* egy. ny. r. tanár úrnak, hogy a szükséges anyagok és eszközök rendelkezésemre bocsátásával, tanácsaival és állandó szives érdeklődésével munkámban buzdított s e dolgozat elkészítését lehetővé tette.

Köszönetet mondok *Holló Zsuzsánna* szigorló vegyész kisaszszonyának is a kísérletekben való szives segítségéért.

Irodalom.

- ¹ Kiss Á. és Gerendás M.: Acta chem. min. phys. univ. Szeged 4 (1935) 272 és Kiss Á.: Acta chem. min. phys. univ. Szeged 6 (1937) 101.
- ² N. Kitasato: Acta Photochimica III. (1903) 241.
- ³ P. Steiner: Bull. Soc. Chim. Biol. (1924) 251.
- ⁴ A. Girardet: Journ. Chem. Soc. London (1931) 2630.
- ⁵ P. Steiner: C. R. 175 (1922) 1146.
- ⁶ E. Hüffel: Z. Elektrochem. 43 (1937) 752.
- ⁷ W. Awe: Arch. Pharm. Ber. dtsh. Ges. 272 (1934) 466.
- ⁸ K. L. Wolf és W. Herold: Z. phys. Chem. (B) 13 (1931) 201 és K. L. Wolf és O. Strasser, Kiel (1934), Diss. Strasser.
- ⁹ G. Scheibe és E. Lederle: Z. phys. Chem. (B) 6 (1929) 247.
- ¹⁰ G. Trier: Die Alkaloide (1928), II. Aufl. Berlin.
- ¹¹ G. Goldschmiedt: Monatsh. f. Chem. 4—10 (1883—89); L. Rügheimer: Ber. dtsh. chem. Ges. 33 (1900) 1779; H. Decker és R. Pschorr: Ber. dtsh. chem. Ges. 37 (1904) 3396; A. Pictet és munkatársai: Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909) 1973, 43 (1909) 2943.
- ¹² V. Henri: Etudes de Photochimie (1919) Paris.
- ¹³ Gerendás M., Varga E. és Fodor G.: Z. phys. Chem. (A) 181 (1938) 315.
- ¹⁴ Gerendás M. és Varga E.: Journ. prakt. Chem. 149 (1937) 175.
- ¹⁵ P. Steiner: C. R. 176 (1923) 744.
- ¹⁶ M. Freund és H. Michaels: Ann. d. Chem. 286 (1895) 248; M. Freund: Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907) 194; M. Freund és P. Oppenheim: Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909) 1084.
- ¹⁷ J. Pauling: Journ. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 94.
- ¹⁸ H. Mohler: Lösungsspektren (1937) Jena.
- ¹⁹ T. M. Lowry és R. E. Lishmund: Journ. Chem. Soc. London (1935) 1313 és C. 1936 I. 2329.
- ²⁰ H. Ley és H. Wingchen: Ber. dtsh. chem. Ges. 67 (1934) 501.
- ²¹ M. Freund és F. Becker: Ber. dtsh. chem. Ges. 36 (1903) 1521.
- ²² P. L. Pyman: Journ. Chem. Soc. London 95 (1907) 1266.
- ²³ Varga E.; Schiff bázisok fényelnyelése (1939) Szeged, Diss.
- ²⁴ T. Uemura és J. Inamura: Bull. Chem. Soc. Japan 10 (1935) 169.
- ²⁵ A. Lüthy: Z. phys. Chem. (A) 170 (1923) 285.
- ²⁶ F. Véls: C. R. 180 (1925) 584 és Bull. Soc. Chim. 37 (1925) 558.
- ²⁷ A. Hillmer és P. Schorning: Z. phys. Chem. (A) 168 (1934) 81.
- ²⁸ B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie (1938) Stuttgart.
- ²⁹ H. Staudinger és N. Miescher: Helv. Chim. Acta 2 (1919) 554.
- ³⁰ R. Wizinger: Organische Farbstoffe (1933) Bonn.
- ³¹ E. Weitz és L. Michaelis: Chem. Reviews 166 (1935) 243.
- ³² E. Weitz: Z. Elektrochem. 34 (1928) 538.
- ³³ F. Arndt, S. Richter—Anschütz: Lehrb. org. Chem. (1934) Berlin.
- ³⁴ B. Eistert: Z. angew. Chem. 49 (1936) 33.
- ³⁵ P. Karrer: Lb. d. org. Chem. (1928) Leipzig.

Absorptionspektren der Opiumalkaloide.

Es wurden die Extinktionskurven der wässerigen Lösungen von Opiumalkaloiden, bzw. von Chlorhydraten derselben gemessen. Es wurde als eine Tatsache festgestellt, dass der Typus einer unbekannteren Opiumalkaloide, in manchem Falle selbst die einzelnen Alkaloide auf Grund der Messergebnisse zu identifizieren sind. Es wurde versucht einen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Struktur der einzelnen Verbindungen zu finden.

Im Falle der Morphingruppe wurden die Extinktionskurven durch die Lichtabsorption des mit aliphatischer Seitenkette substituierten Benzolringes verursacht. Bei den Gliedern der Apomorphingruppe tritt eine Tautomerumlagerung ein, infolgedessen verändert sich auch die Extinktionskurve. In der Gruppe des Papaverins ergab sich, dass die Extinktionskurven der einzelnen Glieder sich nach dem eigenen strukturellen Aufbau derselben voneinander unterscheiden. Die Banden des Papaverins sind zweifellos der Lichtabsorption bestimmter Chromophore eines Isochinolinabkömmlings zuzuordnen. Es ist zu bemerken, dass das Narcotin und Narcein kein typisches Isochinolinskelett mehr enthalten, sondern die Ringsysteme derselben gewissermassen hydriert sind, dementsprechend wurden auch die Extinktionskurven verschieden gefunden.

Nach meinen Versuchen ist der von Pyman dargestellte Ringschluss des Cotarninmoleküls nicht zu bestätigen, d. h. die offene Strukturformel ist richtig. Das Zustandekommen der ausserordentlichen Extinktionskurve des Cotarnins wurde durch eine innere mesomere Umlagerung befriedigend erklärt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

P. Csokán.

Különböző összetételű üvegek ζ -potenciáljáról.¹

Lengyel Béla és Vincze János-tól.

Érk. 1941. II. 8.

Az üveg elektromotoros viselkedése vizes oldatokkal szemben az üveg összetételétől függően sajátos különbségeket mutat,² melyek elméleti értelmezése arra utal, hogy B_2O_3 és Al_2O_3 jelenléte a potenciálalakulásban döntő szerepet játszó H^- és Na^- ionoknak a kötési energiáit az üvegben jelentékenyen módosítja.³

Noha ez energiáknak, különösen a H^- (vagy talán inkább H_3O^-) ionokat az üvegfázishoz kapcsoló erőknak az abszolút számértéke nem ismert, azt nemcsak elméleti megfontolások de üvegfelületeken végzett ionkicszerélődési vizsgálatok⁴ is alátámasztják, hogy a bór- és alumíniummentes üveg hidrogénfunkcióját előidéző erős H^- ionkötés a bórnak, vagy alumíniumnak az üvegbe vitelével egyre gyöngül, úgy hogy az oldatból származó Na^- ionok a H^- ionok kicszerélése révén előtérbe kerülnek, amivel mint kísérleti észlelés, a hidrogén-funkció eltűnése és Na^- funkció fellépése jár.

A bór és alumínium hatását a potenciálalakulásra eddig sem az üveg egyéb jellemző fizikai tulajdonságaival, sem az üvegszerkezetre

¹ Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetéből.

² B. Lengyel and E. Blum. Trans. Farad. Soc. **30**, 461 (1934).

³ M. Dole J. Chem. Physics. **2**, 862 (1934). — B. P. Nikolski. Shursal fisitscheskoi Khimii. **10**, 495 (1937). — B. P. Nikolski—P. A. Tolmatschewa. Sh. fis. Chim. **10**, 504 (1937). — B. P. Nikolski—P. A. Tolmatschewa. Sh. fis. Chim. **10**, 513 (1937).

⁴ B. von Lengyel u. J. Vincze. Glastechn. Ber. **18**, 273 (1940).

vonatkozó megfontolásokkal magyarázni nem sikerült. Kérdés azonban, hogy magának az elektromos kettősrétegnek a szerkezetében nem mutathatók-e ki olyan különbségek, amelyek az üvegösszetétel változásával tipikusan változó potenciálalakulással összefüggésbe lennének hozhatók?

A kettősréteg szerkezetének változásairól az elektrokinetikus jelenségek adnak számot, — sajnos azonban csak a folyadékfázisnak a szilárd fázistól távolabbfekvő rétegére korlátozottan. Ezért az elektrokinetikus jelenségeknek a jelzett problémakörrel kapcsolatos vizsgálata közvetlen eredményt nem szolgáltathat.⁵ Mint lehetőség azonban fennáll, hogy a kettősréteg üvegen lévő fegyverzetének az elektrod-funkció átalakulásával kapcsolatos jelentékeny megváltozása kihat a diffúz részre is és ebben az üvegösszetételtől függő, jellemző változások következnek be. Minthogy az elektrokinetikus potenciál mérése könnyen kivihető, érdemesnek látszott a kérdés kísérleti eldöntése.

Két alumínium — bórtartalmú és két alumínium — bórmentes üveget tettünk vizsgálat tárgyává, melyek összetételét az 1. táblázat mutatja és melyek jellemző képviselői az elektródpotenciál kétféle alakulásának. A ζ -potenciált az üvegekből készült szuszpenziók vándorlási sebességének meghatározásából számítottuk. A mérésre a Buzágh-féle⁶ kataforetikus kamra szolgált.

1. táblázat.

Ü v e g	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
	mol %				
Dl	72	—	—	22	6
Dv	60	—	—	24	16
Da (59''')	75	11	3	11	—
Dm	72	14	—	14	—

Méréskor a kamrát alkalmas módon szuszpenzióval töltöttük meg és ismert feszültséget kapcsolva a kamra alsó lapjától $\frac{1}{5}$ kamramagasságban észleltük a részecskék vándorlási sebességét. Ezzel ki-küszöbölhető a diszperziós közeg elektroozmotikus áramlásától származó hiba. Az észlelő mikroszkópban egy skálaosztályzat 9.2μ -nek felelt meg. Mérés közben az áramot kommutáltuk és csak akkor fogadtuk el az észlelést helyesnek, ha a kétirányú vándorlási sebes-

⁵ Ezt alátámasztják *Freundlich* és *Ettisch* vizsgálatai is, [Z. phys. Chem. 119, 401 (1925)], akik egyetlen üveg-oldatrendszeren végzett mérésekkel kimutatták, hogy az üvegelektrodpotenciált megszabó termodinamikai potenciál és a ζ -potenciál között az oldat összetételének függvényében nincs egyszerű összefüggés. E vizsgálatok azonban az üvegösszetétel befolyásának kérdését fel sem vetik, e szempontból kedvezőtlen üvegfajtát alkalmaznak és az oldatösszetételek sem kellően defináltak (p_H -bizonytalanság.)

⁶ A. von *Buzágh*, Kolloid Z. 48, 33 (1929). A szerzők köszönetet mondanak Dr. *Buzágh* Aladár úrnak a kamra átengedéséért és szíves tanácsaiért.

ség közelítőleg azonos volt. A vándorlási sebességet az adatokból az

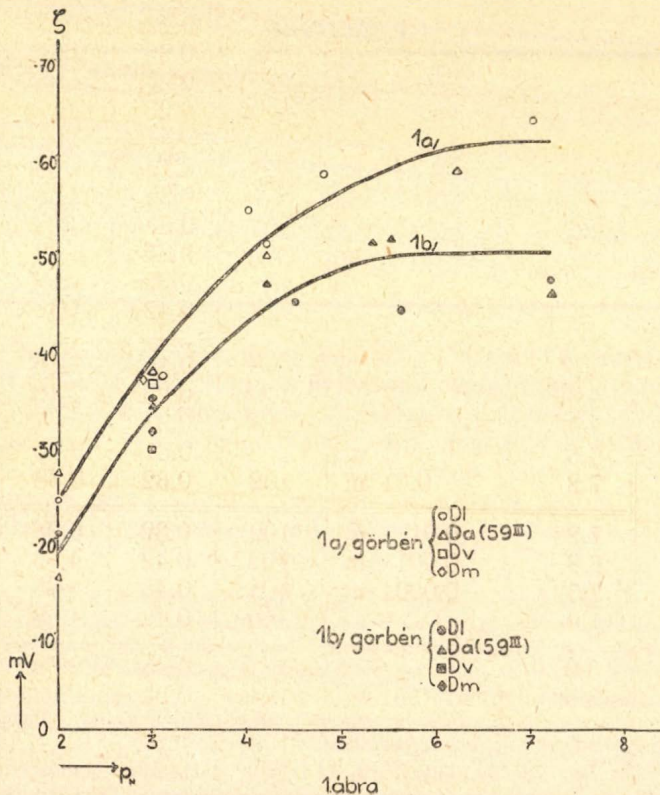
$$U = \frac{s \cdot l}{t \cdot V}$$

képlet alapján számítottuk, ahol l a kamra hossza, s a részecske által megtett út, t a vándorlási idő, V a feszültség. A vándorlási sebességből az elektrokinetikus potenciált a

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot U$$

képlet alapján kaptuk meg, ahol η a közeg belső súrlódása, D dielektromos állandója. Figyelemmel az oldatok aránylag csekély koncentrációjára, továbbá a mérés megengedhető hibahatáira, az utóbbi mennyiségeket közelítésben azonosaknak vettük a tiszta víz vonatkozó adataival.

Diszperziós közegeként három oldattípust használtunk, nevezetesen változó p_H -jú tiszta savoldatokat, ugyancsak változó p_H -jú, de egyidejűleg $NaCl$ -ra 0.01 n. oldatokat és végül állandó p_H -jú, de változó $NaCl$ -koncentrációjú oldatokat. A szuszpenzió készítésénél tekintettel voltunk arra, hogy a 0,0001 n. és hígabb savoldatok esetén az üveg-



2. táblázat.

Üveg	oldat		V volt	1/t sec ⁻¹	U $\frac{\mu\text{/sec}}{\text{volt/cm}}$	ζ mV	
	pH	C _{NaCl}					
Da (59''')	2.0	—	98	0.17 ₅	1.93	— 26.8	
	3.0	—	100	0.25	2.69	— 37.5	
	4.2	—	102	0.34 ₂	3.58	— 49.8	
	6.2	—	100	0.39	4.20	— 58.6	
	2.0	0.01 n.	100	0.10 ₅	1.13	— 15.8	
	3.0	0.01 n.	100	0.22 ₅	2.42	— 33.8	
	4.2	0.01 n.	102	0.33	3.48	— 48.6	
	5.3	0.01 n.	101	0.34	3.66	— 51.1	
	5.5	0.01 n.	102	0.35	3.70	— 51.5	
	7.2	0.01 n.	104	0.31 ₆	3.27	— 45.6	
	7.2	0.01 n.	104	0.31 ₆	3.27	— 45.6	
	7.1	0.001 n.	104	0.47 ₆	4.93	— 68.7	
	6.2	—	100	0.39	4.20	— 58.6	
	3.0	0.01 n.	100	0.22 ₅	2.42	— 33.8	
	3.0	0.001 n.	102	0.25	2.64	— 36.8	
	3.0	0.0001 n.	102	0.27	2.85	— 39.7	
	3.0	—	100	0.25	2.69	— 37.5	
	Dl	2.0	—	100	0.15 ₉	1.71	— 23.9
		3.0	—	102	0.25	2.64	— 36.8
		4.0	—	99	0.35 ₇	3.88	— 54.2
4.2		—	101	0.34	3.62	— 50.6	
4.8		—	102	0.39 ₆	4.18	— 58.3	
7.0		—	100	0.42 ₅	4.58	— 63.8	
2.0		0.01 n.	98	0.13 ₃	1.46	— 20.4	
3.0		0.01 n.	100	0.23	2.48	— 34.6	
4.5		0.01 n.	104	0.31	3.21	— 44.8	
5.6		0.01 n.	106	0.31 ₃	3.15	— 43.9	
7.2		0.01 n.	102	0.32	3.38	— 47.1	
7.2		0.01 n.	102	0.32	3.38	— 47.1	
6.8		0.001 n.	102	0.42	4.53	— 63.3	
7.5		0.0001 n.	102	0.46	4.85	— 67.7	
7.0		—	100	0.42 ₅	4.58	— 63.8	
Dm		3.0	—	104	0.25 ₉	2.62	— 36.5
		3.0	0.01 n.	104	0.21 ₅	2.22	— 31.1
Dv	3.0	—	102	0.24	2.59	— 36.2	
	3.0	0.01 n.	102	0.20	2.11	— 29.4	

por hozzáadására a p_H megváltozik.⁷ Ezért minden egyes szuszpenzió p_H -ját üvegelektroddal ellenőriztük.

Az egyes eredményeket a 2. táblázat, ill. az 1. ábra görbéi foglalják magukban. A táblázat első oszlopa az üvegfajtát, a második az állandóan meghatározott p_H -jú oldatok összetételét adja meg, a további oszlopokban V a kamrára kapcsolt feszültséget, $1/t$ a vándorlási idő reciprokát 10 osztályzatra számítva, U a vándorlási sebességet, ζ az elektrokinetikus potenciált jelenti.

Mint a tiszta savoldatokkal végzett mérések mutatják (1. a görbe), a p_H növekedtével a ζ potenciál negatívabb lesz, de a különböző üvegeknél ez a hatás nem mutat semmi különbséget. Az 1. b görbe, mely állandó (0.01) $NaCl$ -koncentráció esetén adja meg a ζ potenciál függését a p_H -tól, azt mutatja, hogy a Na^+ 0.01 n. töménységben pozitívabbá teszi a tiszta savnak megfelelő potenciált. Növekvő p_H -nál ez a görbe erősebben eltér a tiszta savoldatokban mért görbe menetétől. Határozott üvegszerkezeti függést azonban itt sem tapasztaltunk.

Azok az inkább tájékoztató jellegű mérések, amelyeket állandó p_H -jú, de változó Na^+ -koncentrációjú oldatokban végeztünk, a már mások által is észlelt maximumot mutatták. Az üveg összetételével összefüggésbe hozható eltérések itt sem mutatkoztak.

E kísérleti eredményekből tehát az következik, hogy az üveg és oldat közt kialakuló elektromos kettősrétegnek a ζ -potenciállal jellemezhető külső, diffúz részét az üveg szerkezete már nem befolyásolja.

A szerzők köszönetet mondanak a Széchenyi Tudományos Társaságnak a nyújtott támogatásért.

⁷ B. v. Lengyel u. J. Vincze. Loc. cit.

Über das ζ -Potential von Gläsern verschiedener Zusammensetzung.

Es wurde mit Hinblick auf die Eigentümlichkeiten im Verhalten der Glaselektroden verschiedener Glaszusammensetzung die Frage untersucht, ob und in welcher Weise eine Veränderung in der Zusammensetzung des Glases auf den Potentialverlauf im diffusen Teil der Doppelschicht auswirkt. Zu diesem Zwecke wurden vier verschiedene Gläser (Zusammensetzung siehe 1. Táblázat) hinsichtlich des ζ -Potentials geprüft. Als Methode wurde die Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Glassuspensionen in verschiedenen, H - und Na -Ionen enthaltenden Lösungen herangezogen (Vgl. 2. Táblázat, Spalte 2.). Aus dem Messergebnis (2. Táblázat, Spalte 6, und die Kurven der Figur) ergab sich, dass der Verlauf des ζ -Potentials von der Glaszusammensetzung innerhalb des Versuchsfehlers nicht beeinflusst wird.

B. v. Lengyel und J. Vincze.

Kitaibel Pál a tellur felfedezésére vonatkozó érdemeinek elismerése a német irodalomban.*

Putnoky László-tól.

Érk. 1941. II. 26.

Magyar vonatkozásaiban érdekes és idősebb tagtársaink előtt ismeretes az a prioritási polemia, mely a tellur felfedezésével kapcsolatban egyrészt *Klaproth*, másrészt hazánkfia *Kitaibel Pál* között lejátszódott.

Maga a vita ugyan már jórőgen, az 1800-as évek körül merült fel, a háború után azonban több magyar kémikus, nem tudván bele nyugodni a „magyar ügy“ elvesztésébe, igyekezett buzgó kútfő-kutatásaival ez ügyre a tudományos objektivitás világhosságát deríteni.

Jelen jelentésemnek a célja kiemelni, hogy ténykedésük nem volt hasztalan s szorgos munkásságukat végre siker koronázta.

Kitaibel Pál (élt 1757—1817), a pesti egyetem növénytan tanára 1788-ban megelemezett *Piller* egyetemi tanártól kapott molibdéntartalmú, Börzsönyből származó ércmintákat s más magyar eredetű tellurérceket is, főleg abból a szempontból, hogy tartalmaznak-e hasznosítható ezüstöt.

Kezeiben van tehát a tellur és ásványai, velük számos és sokoldalú kísérletet végez. E kísérleteket ugyan nem publikálja, de részletesen leírja őket *Estner*-hez írt értekezésszerű levelében, mely kéziratra *Estner* abbé, bécsi tanár sajátkezűleg jegyzi fel az 1795. I. 25. kezeihez érkezési keltet. E levélben *Kitaibel* írja, hogy nyolc év előtt kapott ő ilyen ásványokat kezeihez. A hosszú levélben leírt kísérleteknek az az eredménye, hogy: „sem ezüstről, sem antimonról (melyhez még leginkább hasonlít) nincs itt szó, még kevésbé minősíthető a »félfém«, melyet ez ércekben talált, bizmútnak“.

Még *Kitaibel* nevezett vizsgálatai előtt *Müller von Reichenstein* erdélyi kincstári tanácsnok maga is végzett hasonló kísérleteket 1783-ban¹ s akkor megállapítja, hogy az „kénes bizmút“ és nem antimon, mint azt *von Born* (1782)² vélte.

Müller von Reichenstein később (1784—85)³ pontosabb vizsgálatai alapján belátja, hogy mindkét feltevés (bizmút, antimon) tévesnek kell, hogy minősítessék, hogy az ásvány (termés tellurércnek minősíthető ásvány volt kezeikben) egy talán eddig még ismeretlen „félfém“, mert úgy fajsúlya, mint kénsavval való viselkedése alapján az sem antimon, sem bizmút nem lehet.⁴

Müller Bergman-nak juttat (1795-ben)⁵ próbát felülvizsgálás miatt, de úgylátszik túlkeveset ahhoz, hogy *Bergmann* döntő véleményét mondhasson. *Bergmann* korai halála megghiúsítja a tervezett pontosabb vizsgálatait.

Miután sem *Müller*, sem *Bergmann* döntő eredményre nem jutottak, *M. H. Klaproth* vizsgálja tovább a kérdéses előfordulásokat, melyek próbáihoz *von Fichtel* és részben *Müller* kezei által jut.

* Szerző előadta a szakosztály 1941. évi február 25.-iki ülésén.

Klaproth Estner abbét 1796-ban Bécsben meglátogatja. *Estner* ekkor *Kitaibel* hozzá, mint említettük, 1795-ben érkezett értekezését *Klaproth*-nak bemutatja és megkéri őt, hogy „az ügyet vizsgálja meg pontosabban“. E kérésnek *Klaproth* eleget is tesz.

A szakirodalom ismeri *Klaproth* elismerő írásbeli szakvéleményét *Kitaibel Pál*-hoz intézett kéziratban, ennek kelte 1. VIII. 1796., benne kedvezően ismeri el *Kitaibel* idevágó munkásságát.

1797-ban jelenik meg *Klaproth* publikációja a tellur felfedezéséről, melyben *Kitaibelt* egy szóval sem említi meg.⁶

Wieland 1803-ban¹¹ kritizálja *Klaproth* e kétségtelen, a tudományos irodalomban nem szokásos és így feltétlen inkorrekttségnek minősíthető eme eljárását, illetőleg *Kitaibel* nevének és idevágó munkásságának elhallgatását.

Erre *Kitaibel* és *Klaproth* között — utóbbi kezdeményezésére — ismételt levélváltás történik, mely levelek, mint az *Estner*-hez jutott kis értekezés (1795-ből) is, a *Kitaibel*-hagyaték irományaiban szerencsére a budapesti Nemzeti Múzeumban fellelhetők.⁷ Ez iratokat eddig még nem publikálták. Az idevágó főbb adatokat *Gombocz Endre* a Természettudományi Közlöny 1913. évfolyamának 440. oldalán ismertette s magyar szakirodalmunkban e kérdéssel *Incze G.*,¹² *Tokody L.*⁸ és *Szathmáry László*⁹ is foglalkoztak.

Tény az, hogy a vitát végre *Kitaibel* *Gehlen Journal* I. kötetében (1803) 460. oldalán megjelent nyilatkozata fejezi be, mely szerint *Müllert* ismeri el a tellur tulajdonképeni felfedezőjének s az elintézésnek ebbe a formulájába *Klaproth* is szívesen belenyugodott.

Klaproth ugyanis nagyon kellemetlen helyzetbe került, mert ha jóhiszeműen is jelentette ki, hogy *Kitaibel* idevágó munkája és eredményei emlékezetéből teljesen kiestek, ezt megcáfolja *Klaproth* *Kitaibel*-hez írt sajátkezű szakvéleménye, melyben *Kitaibel* idevágó munkásságát elismerőleg nyugtázza.

Ezeket az adatokat ismerve, mikor a Deutsche Chemische Gesellschaft nevében a „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie“ főszerkesztője, *dr. E. Pietsch* hozzám fordult a tellur felfedezéstörténetének magyar adatai miatt, hála előbb említett kartársaim ezirányú buzgó tevékenységének, bő adatforrással tudtam szolgálni. *Gombocz* kartársam az *Estner*-hez írt 1795.-iki eredeti értekezés fotókópiáját is elküldhette, *Incze G.* is szíves volt idevágó vizsgálatai anyagát e világhíres német forrásmunka főszerkesztőjének rendelkezésére bocsátani.

A munka „Tellur“ kötete most jelenik meg. Előzetesen a szerkesztőség a napokban elküldötte nekem a „Tellur felfedezéstörténeti rész“-t.

Örömmel állapíthatom meg és ennek a beszámolóknak, igen tisztelt szakosztály, ez a főcélja, hogy benne a német tudományos alaposítással *Kitaibel Pál* érdemei a tellur felfedezését illetőleg e felfedezői munkáját megillető módon teljesen elismertetnek.¹⁰

Nemcsak az idevágó magyar irodalom, magyar kartársaim előbb említett összes munkái vannak megnevezve, hanem — ami, mint „magyar ügy“, mindnyájunknak legfontosabb — *Kitaibel Pál*-nak

1795-ben *Estner* kezeihez juttatott — ezideig szakirodalmunkban ismeretlen — értekezése is teljes egészében leközöltetett.¹⁰

Gombocz Endre kartársam említett értekezését rezignáltan így fejezi be: „Így került a tellur is az »elfelejtett magyar felfedezések« sorába.“ Érdekes, hogy *Gombocz* kartársam éppen e munkája kivonatának véletlen ismerete készítette *Pietsch* főszerkesztőt, hogy tőlem ez ügyben véleményt kérjen s terelje így *Kitaibel* hazánkfia magyar munkájának elismerését a helyes mederbe, mert abban nincsen kétség, hogy a hatalmas Gmelins Handbuch adatai világviszonylatban is a legfontosabb szervesen kémiai tudományos kútfőt képezik.

Örömmel állapíthatom meg, hogy idézett magyar kartársaim szorgalmas és lelkes magyar szaktörténelmi adatgyűjtő munkája tehát ez esetben meghozta a maga gyümölcsét!

Irodalom.

¹ F. J. Müller (v. Reichenstein): Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien 1 I. (1783) 57.

² v. Born: Abh. Privatges. Böhmen 5 (1782) 383.

³ F. J. Müller (v. Reichenstein): Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien 1 I. (1783) 63. 1 II. (1784) 49. 1 III. (1785) 34.

⁴ F. J. Müller (v. Reichenstein): Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien 1 III. (1785) 47.

⁵ T. Bergmann: Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien 1 III. (1785) 52 Fussnote.

⁶ M. H. Klaproth: Mém. Acad. Sci. Berlin 1798 Classe Phil. experin. 17. o.; Crell. Ann. 1798. I. 98.; Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper. Bd. 3. Posen-Berlin 1802. 1. o.

⁷ Magyar Nemzeti Múzeum 818/III. Quart. Lat. 91—98.

⁸ Tokody László: C. Min. A. 1929. 114.

⁹ Szathmáry László: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője, 8 (1932) 19, 90.

¹⁰ Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, Band: Tellur, Seite 3.

¹¹ Wieland: Neue Deutsche Merkur 3. száma, 1803.

¹² Incze G.: Szabad Egyetem III. évf. (1926) 1. sz. 19. o. „Ki a tellur felfedezője?“

Die Anerkennung der Verdienste Paul Kitaibel's die Entdeckung des Tellur betreffend.

Anlässlich der Erscheinung des Tellurbandes Gmelin's „Handbuch der anorganischen Chemie“ wird berichtet, dass daselbst im einleitenden geschichtlichen Teile des berühmten Nachschlag-Werkes Paul Kitaibel's Verdienste ihrem Werte entsprechend gewürdigt wurden.

Besonders erfreulich ist vom ungarischen Standpunkte das objektiv-korrekte Verfügen der Schriftleitung, wonach Paul Kitaibel's aufgefundenene Manuskript (von 25. I. 1795.): „Beytrag zur näheren Kenntnis des so genannten wasserbleyigen Silbers (Argent molybdique) von Deutsch-Pilsen“, *in vollem Umfange* — zum erstenmal in der chemischen Fachliteratur — abgedruckt worden ist.

Ladislaus von Putnoky.

Az α -oxivajsav forgatóképességi diszperziója és konfigurációja.

Szarvas Pál-tól.

(A kir. m. Pázmány Péter Tudományegyetem Általános Kémiai Intézetéből.)

Érk. 1941. II. 27.

Bevezetés.

Az optikai forgatóképesség elméletére vonatkozó újabb vizsgálatok¹ alapján ismeretes, hogy a vegyületek forgatóképessége oly összeg gyanánt fogható fel, melynek váltakozó előjelű tagjai a molekula egyes, optikailag aktív abszorpciós sávjaitól származnak. Az ismert *Drude*-féle formula szerint:

$$\varphi = \sum_i A_i \frac{\nu^2}{\nu_i^2 - \nu^2}$$

ahol a ν_i értékek az abszorpciós sávok saját frekvenciái és az A_i konstansok *W. Kuhn* elméletében az abszorpciós sávok intenzitásától és anizotrópiafaktorától függő mennyiségek.¹

Ezek a „forgatóképesség-komponensek“, mint látható, a hullámhossz függvényei. Maximális értéküket az illető aktív abszorpciós sáv tartományában érik el, itt azután előjelet is váltanak. Ez a magyarázata a *Cotton*-effektus² néven már régóta ismert jelenségnek.

Vannak olyan vegyületek, melyek csak a távolabbi ultraibolyában rendelkeznek optikailag aktív abszorpciós sávokkal. Az ilyen vegyületek forgatóképessége a látható hullámhossztartományban rendszerint csekély és már kisebb behatásokra is (hőmérséklet, koncentráció, különböző ionok jelenléte) nemcsak nagyságbeli, de előjelváltozást is szenvedhet. Ezen vegyületek közé tartoznak az egyszerű α -oxisavak is.

A csekély forgatóképesség és a forgatóképesség előjelének a láthatóban való könnyű befolyásolhatósága arra vezethető vissza, hogy a távoli ultraibolya abszorpciós sávok által a láthatóban szolgáltatott amúgy is csekély komponensek éppen közel kompenzálják egymást. Világos tehát, hogy ilyen esetben a láthatóban észlelt forgatóképesség a konfigurációra nézve még rokon szerkezetű vegyületek közt sem jellemző.

Más lesz azonban a helyzet, ha az ilyen vegyületek ultraibolya forgatóképességi diszperzióját vizsgáljuk. Amint ugyanis az első aktív abszorpciós sávhoz közeledünk, a forgatóképességet annál inkább — első közelítésben — az illető abszorpciós sáv forgatóképességi komponense fogja megszabni. Ennek, mint hullámhosszfüggvénynek iránya pedig természetesen a konfigurációra jellemző. Ha az abszorpciós tartományba is be tudunk hatolni, a helyzet még kedvezőbb lesz. Sok esetben az első abszorpciós sáv *Cotton*-effektusának pozitív vagy negatív voltából (pozitívnek mondjuk a *Cotton*-effektust, ha a jobbra-

¹ Főleg *W. Kuhn, K. Freudenberg* és munkatársaik vizsgálatai. — Összefoglalólag lásd *K. Freudenberg: Stereochemie* (1933). — Rövid magyar áttekintés: *Szarvas P.: Magy. Chem. Folyóirat* **46**. 1. (1940).

² *A. Cotton: Ann. chim. phys.* **8**. 347 (1896).

forgató komponens az abszorpciós sáv nagyobb hullámhosszu részén jelentkezik), másszóval bizonyos hullámhossztartományban a forgatóképeségi diszperzió irányából analóg vegyületek relatív konfigurációjára nézve úgyszólván biztosan következtethetünk. Sőt egyes esetekben megfelelő feltevések alapján, egyszerűsített modelleken végezhető számítás útján, az abszolút konfigurációra is nagy valószínűséggel vonhatunk következtetést.³

Az ilyen egyszerű vegyületek, mint pl. az α -oxizsírsvak forgatóképeségi diszperziójának és konfigurációjának ismerete a konfigurációkutatás szempontjából nagy fontossággal bír, mert sok bonyolultabb hasonló vegyület konfigurációját éppen ezekre, mint biztos alapra szokás vonatkoztatni.

Felvettük tehát néhány egyszerű α -oxisav, úgymint a tejsav, α -oxivajsav, almasav és borkősav egy-egy antipodájának forgatóképeségi diszperzióját s ezeknek bizonyos ultraibolya hullámhossztartománybani irányából az α -oxivajsav relatív konfigurációjára következtettünk. Eredményünk *G. W. Clough*⁴ régebbi megállapításaival összhangban, *P. A. Levene* és *H. L. Haller*⁵ újabb vizsgálataival azonban ellentétben állt. Az ellentét okát sikerült kideríteni s evvel egyúttal a *Clough* és *Levene—Haller* féle vizsgálatok közti ellentmondás magyarázatát is adni. Vizsgálataink alapján így az α -oxivajsav konfigurációja végleg tisztázottnak tekinthető.

Kísérleti rész.

A forgatóképeséget a D-vonalnál egy szokásos, *Schmidt-Haensch* gyártmányú polariméter és *Zeiss*-féle elektromos Na-lámpa segítségével mértük. A forgatóképeségi diszperzió mérésére pedig *W. Kuhn* féle kvarepolarimétert⁶ (*Schmidt-Haensch*) használtunk, melyet *Zeiss* gyártmányú, 9×12 cm lemezméretű kvare-spektrógráffal kombináltunk.

A *W. Kuhn* féle ultraibolya polariméter a közönséges polariméterhez hasonlóan, ugyancsak a félárnyék-elv alapján van felépítve, de polarizátorként 2 *Rochon*- vagy *Sénarmont*-féle kvareprizmát tartalmaz, melyek állandó félárnyékszögre vannak beállítva s elválasztó síkjuk a *Nicol*-oknál szokásos függőleges helyett vízszintes. Analizátor *Sénarmont*-prizma abban az esetben, ha a polarizátor *Rochon*-prizma volt, vagy fordítva. Ez a szokásos módon forgathatóan van elhelyezve s körosztályzattal ellátva. A látótér tehát — mint említettük — vízszintes vonallal van kettéosztva. Ha folytonos, illetőleg vonalgazdag fényforrást használunk s a látótér képét spektrógráf részére vetítjük, akkor a spektrógráfban két, egymástól keskeny vonallal elválasztott, egymás fölötti spektrumot kapunk, melyek a polariméter null-helyzetében egyenlő intenzitásúak. Ha a polariméterbe forgató anyagot

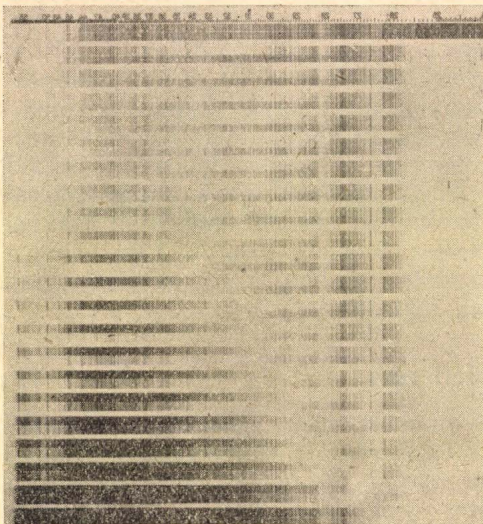
³ *W. Kuhn—K. Bein*: Z. phys. Chem. (B) **24**. 335 (1934), Z. anorg. u. allg. Chem. **216**. 321 (1934), *W. Kuhn*: Z. phys. Chem. (B) **31**. 23 (1935), Naturwiss. **26**. 305 (1938).

⁴ Journ. Chem. Soc. (London) **113**. 526 (1918).

⁵ Journ. biol. Chemistry **74**. 343 (1927).

⁶ A polariméter részletes leírását lásd *W. Kuhn*: Ber. **62**. 1727 (1929).

helyezünk, akkor azon hullámhossznál, melyre nézve a forgatóképesség éppen az analizátor kioltásának megfelelő, a spektrumban elhalványodást észlelünk. Mivel azonban a polarizátor két fele egymással bizonyos szöveget alkot, az alsó és felső spektrumcsíkban a kioltás nem ugyanazon hullámhosszra esik, hanem a vizsgált anyag forgatóképességi diszperziójának meredekségétől függőleg bizonyos távolságra egymástól. Az a hullámhossz, melynél e két kioltás között az intenzitás a két spektrumban egyenlő, könnyen kikereshető, hasonló módon, mint az az abszorpciós spektrofotometriában történik. Különböző analizátor-állásoknál felvételt készítve ilymódon egy lemezen akár az



1. ábra. A borkósav forgatóképességi diszperziója W. Kuhn-féle kvarepolariméterrel felvéve.

a kereskedelemben kapható szirupnak 0,1 mm-es vákuumban való frakcionált-desztillációjában, majd Na-ról desztillált etil- és diizopropiléter egyenlő térfogatú elegyből való frakcionált kristályosításában áll.

Az inaktív *a-oxivajsavat* *a*-bromvajsavból nyertük C. A. Bischoff és P. Walden szerint.⁸ Az *a*-bromvajsavat K_2CO_3 tartalmú vízzel főztük, majd sósavval megsavanyítva a képződött *a*-oxivajsavat folytonosan működő extrakciós készülékben kiétereztük az oldatból és vákuumban frakcionáltan desztilláltuk. Ebből a balraforgató *a*-oxivajsavat Ph. A. Guye—Ch. Jordan⁹ szerint állítottuk elő olymódon, hogy a koncentrált vizes oldatot brucinnal semlegesítettük s a brucinsót jégsekrényben frakcionáltan kristályosítottuk. Négyszeri átkristályosítás után az először kikristályosodó brucin-só gyakorlatilag tisztán

⁷ Journ. biol. Chemistry 102. 449 (1933).

⁸ Ann. d. Chem. 279. 102 (1894).

⁹ C. r. 120. 562 (1895).

egész forgatóképességi diszperziót megkaphatjuk. Az 1. ábrán pl. a borkósav forgatóképességi diszperziójának felvételét láthatjuk. A küvetták zárólemezeül természetesen feszültség- és kettőtörésmentes kvarclemézt kell használnunk. Ezek inaktivitását állandóan ellenőriztük.

Az abszorpciós spektrum felvételeket Scheibe módszerével, Hilger E_3 spektrográffal készítettük, melyet Gude-féle kettős forgó szektorral és Hüfner kondenzorral (Zeiss) kombináltunk. Fényforrásként mindkét esetben volfrám, illetőleg volfrámacél szikraközt alkalmaztunk.

A kristályos *tejsavat* H. Borsook—H. M. Huffman—Yun-Pu-Liu⁷ leírása szerint készítettük. A módszer lényege

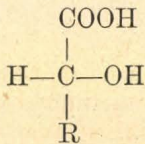
csak az egyik antipodát tartalmazza. A só után ammóniával elbonítottuk, 24 órát jégszekrényben állni hagytuk, a kivált brucint leszűrtük, netán visszamaradó nyomait kloroformmal kiráztuk, majd az oldatot sósavval megsavanyítva éterrel extraháltuk. Az étert vákuumban lassan eltávolítottuk s a jégszekrényben az α -oxivajsav D-vonalnál balrafordító antipodája kikristályosodott.

Az $l(-)$ -almasavból és $d(+)$ -borkósavból a kereskedelemben kapható „pro analysi” jelzésű anyagokat közvetlenül használtuk.

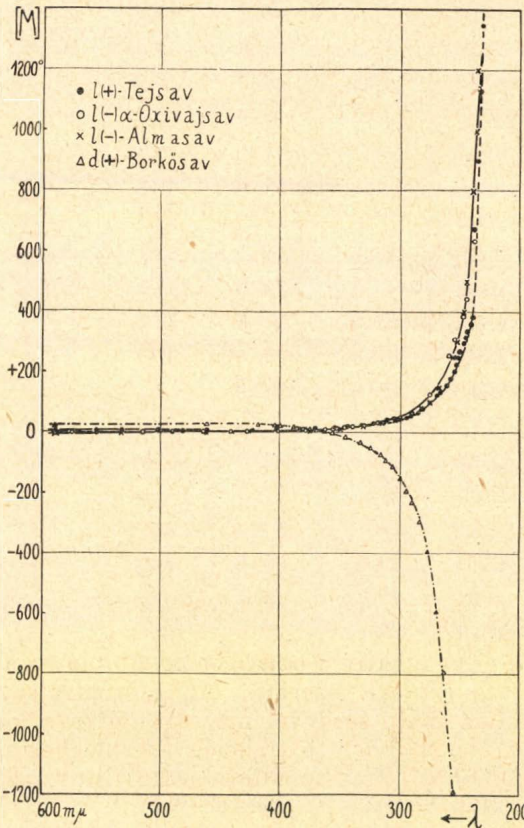
A kísérleti eredmények és értelmezésük.

A forgatóképességi diszperziómérések eredményeit az I. táblázatban és gyors áttekintés kedvéért a 2. ábrában foglaltuk össze.¹⁰ Mint láthatjuk, a vizsgált α -oxisavak a látható hullámhossztartományban csak igen csekély mértékben forgatnak. A rövidebb hullámhosszak felé haladva azonban a forgatóképesség rohamosan növekszik, úgyhogy 240–230 $m\mu$ nál már több száz, sőt ezer fok molekuláris forgatóképességet észlelhetünk. A forgatóképességi diszperziós görbe menete egyébként az ultraibolya hullámhossztartományban egészen szabályos, az almasav és borkósav ismeretes anomáliáinak itt már nyoma sincs.

Az észlelt forgatóképességi diszperziós görbéket a bevezetésben mondottakkal összhangban következőképen értelmezhetjük. A vizsgált



általános képletű α -oxisavaknak (ahol R alkilcsoport, legalább is az aszimmetriacentrum közelében) optikailag aktív



2. ábra. Az $l(+)$ -tejsav, $l(-)$ - α -oxivajsav, $l(-)$ -almasav és $d(+)$ -borkósav forgatóképességi diszperziója.

¹⁰ A tejsav forgatóképességi diszperziója a nem teljesen megegyező kísérleti körülmények ellenére sem mutat lényeges eltérést P. A. Levene—A. Rothen méréseitől: Journ. biol. Chemistry: 107. 533 (1934).

I. Táblázat.

l(+)-tejsav c = 1,08 mol		l(-)- α -oxivajsav c = 0,789 mol		l(-)-almasav c = 1,00 mol		d(+)-borkősav c = 0,500 mol	
λ m μ	[M] ²⁰	λ m μ	[M] ²⁰	λ m μ	[M] ²⁰	λ m μ	[M] ²⁰
589,3	+1,52 ⁰	589,3	-1,66 ⁰	589,3	-2,19 ⁰	589,3	+20,9 ⁰
554	2,31	575	-1,3	533	-1,5	461,7	+28,0
533	3,24	554	-0,75	461,4	-0,50	417,1	+26,0
502	4,16	515	\pm 0,0	440,0	\pm 0,0	404,0	+24,0
461,7	6,02	490	+0,63	426,3	+0,50	399,0	+22,0
423,2	7,87	482	1,3	374,9	5,0	388,0	+18,0
403,0	9,72	463,7	1,90	350,0	10,0	374,9	+14,0
383,9	11,6	441,4	2,54	331,6	20,0	368,9	+10,0
370,9	13,4	427,3	3,80	316,6	30,0	362,6	+6,0
354,7	16,2	401,0	5,07	305,5	40,0	356,8	\pm 0,0
343,7	20,8	378,9	7,61	283,2	80,0	345,4	-14,0
322,6	30,1	362,8	10,2	276,2	100	332,7	-34,0
295,5	48,6	356,6	12,1	268,0	150	325,6	-54,0
292,5	56,3	353,7	12,7	256,3	250	316,1	-74,0
286,4	65,3	349,0	15,1	253,0	300	312,5	-94,0
282,4	78,8	347,7	15,8	247,5	400	306,7	-114,0
276,4	101,3	340,5	19,7	245,1	500	300,0	-154,0
269,9	123,8	332,6	24,1	240,2	800	295,0	-194,0
267,2	135,1	331,6	25,4	237,6	1000	290,5	-234
262,4	157,6	319,8	33,0	236,2	1200	284,2	-294
258,1	180,1	312,1	40,5			277,5	-394
255,3	203	306,4	48,2			269,4	-594
254,1	225	300,5	51,3			263,3	-794
252,0	243	290,5	64,2			255,6	-1190
251,1	270	276,3	128			250,8	-1600
247,3	293	260,1	257			247,7	-2000
245,6	315	255,3	308				
244,3	338	248,0	385				
241,2	360	245,6	444				
240,0	383	238,2	634				
238,7	675	235,2	1140				
236,1	900						
234,2	1130						
232,0	1350						

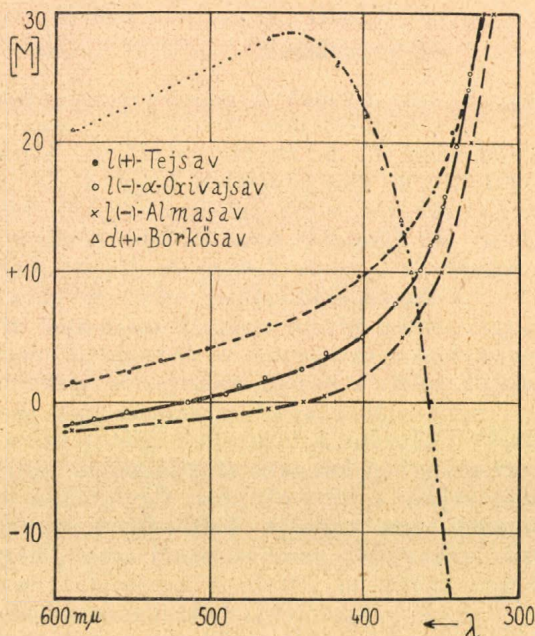
abszorpciós sávjai csak a távoli ultraibolyában vannak. Ezekről távol, a láthatóban észlelhető forgatóképesség tehát nem tulajdonítható kizárólag egy bizonyos abszorpciós sávnak (pl. a COOH, OH csoportok abszorpciós sávjainak), hanem már kis változások az alkilcsoportok szomszédhatásában, vagy maguk ezen csoportok által szolgáltatott kis forgatóképesség-komponensek, a vegyület forgatásának előjelét majd ebben, majd abban az irányban befolyásolják.¹¹

Ha azonban a rövidebb hullámhosszak felé haladunk, közeledvén az első aktív abszorpciós sávhoz — mely a COOH csoporttól származik — a forgatás egyre növekszik. A forgatóképességet most már — első közelítésben — egy csoport abszorpciós sávja fogja megszabni, az aszimmetriás szénatomhoz kötött többi csoportok szomszédhatása alatt álló COOH-csoporté. Másszóval: ebben a hullámhossztartományban (kb. 300—230 $m\mu$) a karboxil abszorpciós sávja Cotton-effektusának első részét észlelhetjük, melyet az a többi szomszédos csoportok kölcsönhatása révén nyer. Ha most az R-alkilcsoportot egy másik R'-alkilcsoporttal helyettesítjük, akkor várható, hogy ezáltal a COOH-sáv forgatási komponense nem fog lényeges változást szenvedni.

A 2. ábrából látható, hogy a tejsav, α -oxivajsav és almasav vizsgált antipodáinak görbéi nemcsak hasonlóak, de a rajz léptékében úgyszólván összeesnek. Az elmondottak alapján tehát világos, hogy az α -oxisírsavak forgatóképességi diszperziójának az említett (300—230 $m\mu$) hullámhossztartománybani irányából azok relatív konfigurációjára jogosan következtethetünk. Sőt, mint

a görbék menete mutatja, az elv még az almasav és borkósav már valamivel bonyolultabb esetére is kiterjeszthető. Hogy a borkósavat optikai viselkedés szempontjából két aszimmetriás szénatomja ellenére, szimmetria okokból, az egy aszimmetriacentrummal rendelkező oxisavak közé sorolhatjuk, már régen ismeretes.¹²

A 300—230 $m\mu$ -ig terjedő hullámhossztartományban a forgatóképességi diszperzió iránya — mint az I. táblázatból és a 2. ábrából látható — a tejsav, α -oxivajsav és az almasav vizsgált antipo-



3. ábra. A 2. ábra egy részlete nagyobb léptékben.

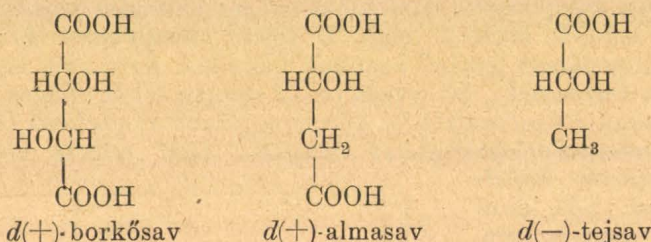
¹¹ K. Freudenberg - W. Kuhn: Ber. 64. 707 (1931).

¹² Lásd pl. K. Freudenberg - F. Brauns - H. Siegel: Ber. 56. 196 (1923).

dái esetében megegyező, a borkősavnál pedig ellentétes lévén, az elmondottak alapján következik, hogy a tejsav, α -oxivajsav és az almasav vizsgált antipodái egyazon konfigurációval rendelkeznek, a borkősav vizsgált antipodájának konfigurációja pedig ezzel ellentétes.

A vizsgált antipodák azonosítása végett nézzük most meg, hogy ezek a *D*-vonalnál milyen irányban forognak. Mint az I. táblázatból, illetve a 3. ábrából (mely a 2. ábra egy részletét mutatja nagyobb léptékben) látható, a tejsav és a borkősav vizsgált antipodái a *D*-vonalnál jobbra, az α -oxivajsav és az almasav vizsgált antipodái pedig balra forognak. Kimondhatjuk tehát, hogy a *D*-vonalnál jobbraforogató tejsav, balraforogató α -oxivajsav és balraforogató almasav azonos, (*l*) a jobbraforogató borkősav pedig ezzel ellentétes (*d*) konfigurációval bír.

A tejsavra, almasavra és borkősavra nézve ez a megállapítás teljesen összhangban áll a régebben ismeretes és több különböző úton bizonyított ténnyel, mely szerint azonos és pedig *d* konfigurációval a *d*(+)-borkősav, *d*(+)-almasav és *d*(-)-tejsav bír,¹³



ahol (+) a *D*-vonalnál jobbra- és (-) balraforogást jelent.

Az α -oxivajsavra vonatkozólag azonban fenti megállapításunkkal ellentétben *P. A. Levene* és *H. L. Haller*¹⁴ vizsgálatainak alapján 1927 óta az volt ismeretes, hogy a *D*-vonalnál jobbraforogató α -oxivajsavnak van a jobbraforogató tejsavval azonos, azaz *l* konfigurációja. A *G. W. Clough*¹⁵ féle korábbi konfigurációmeghatározás ellentétes eredménye ugyanis *Levene* és *Haller* szerint tévedésen alapult.

A fennálló ellentétek okát kutatva, felmerült az a gondolat, hogy esetleg brucin nyomok maradtak az általunk előállított α -oxivajsavban s ez okozná a *D*-vonalnál észlelhető balraforogást. Feltettük tehát a brucin abszorpciós spektrumát híg sósavban, továbbá a brucin-sójából nyert α -oxivajsavunk abszorpcióját. Mint a 4. és 5. ábrából látható, a brucinak igen jellemző, a vizsgált hullámhossztartományban két erős maximummal bíró spektruma van, melynek az α -oxivajsav e tartományban folytonosan emelkedő abszorpciós görbéje nyomát sem mutatja. Feltételezve azonban azt a legkedvezőtlenebb, bár legkevésbé sem valószínű esetet, hogy pl. a 265 μ -nál, ahol a brucin-spektrum hatalmas maximuma van, az α -oxivajsavunk összes abszorpciója brucin nyomoktól származnék, ez mint könnyen kiszámítható, még mindig csak oly csekély brucin-koncentrációnak felelne

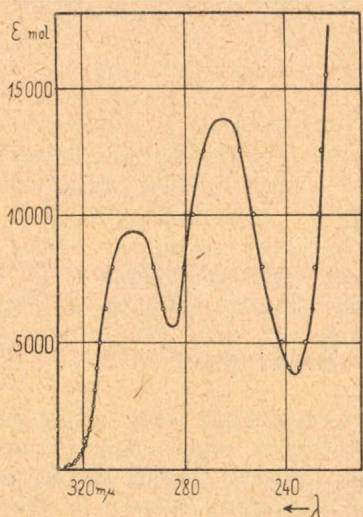
¹³ *K. Freudenberg*: Stereochemie (1933) 675. old.

¹⁴ Loc. cit.

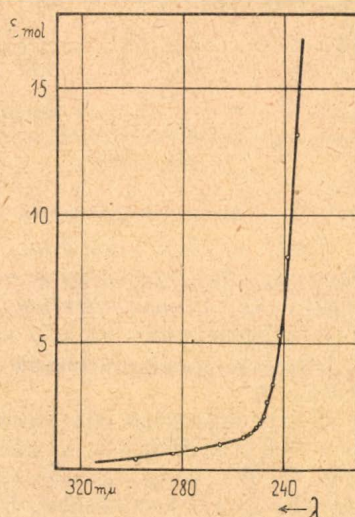
¹⁵ Loc. cit.

meg, mely mérhető forgatást már nem okozhat. Ilyen irányban tehát nem mutatkozott a megoldás.

Az ellentétek valódi oka akkor derült ki, midőn α -oxivajsavunk forgatóképességének meghatározását ugyanolyan körülmények közt ismételtük meg, mint azt *Levene* és *Haller* tették. Ők ugyanis a következő módon jártak el.¹⁶ Az α -oxivajsav Ba-sóját állították elő s e bárium-só ($[\alpha]_D^{22} = -5,6^\circ$) 2,0 g-jának oldatához 5,0 cm³ 2,32 n HCl-t adtak, azaz kereken annyit, mint amennyi a reakcióegyenlet szerint az α -oxivajsav felszabadításához szükséges, majd az oldatot 10 cm³-re feltöltve, közvetlenül az így kapott elegy forgatását határozták meg. A szabad α -oxivajsavra számított specifikus forgatóképességül $[\alpha]_D^{22} = +2,3^\circ$ -ot kaptak. Világos azonban, hogy ez az oldat a szabad α -oxivajsavon kívül még elég tekintélyes mennyiségű BaCl₂-ot is tar-



4. ábra. A brucin abszorpciója sósavban.
 $c = 5 \cdot 10^{-4}$ m, $c_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-3}$ m.

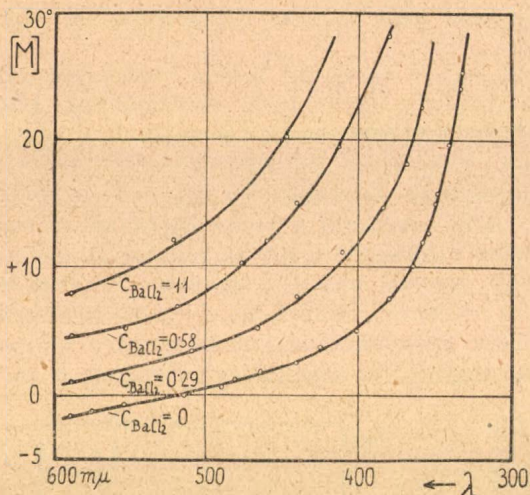


5. ábra. Az α -oxivajsav abszorpciója.
 $c = 0,476$ m.

talmazott. Mint könnyen kiszámítható, az oldat BaCl₂-koncentrációja 0,58 mol/lit. volt. Ezért a mi, *D*-vonalnál balrafordító, ($[\alpha]_D^{20} = -1,6^\circ$) α -oxivajsavunkhoz BaCl₂-ot adtunk ugyanezen koncentrációban s újból meghatároztuk a forgatást. *α -oxivajsavunk* ebben az elég koncentrált BaCl₂-oldatban most jobbra fordított: $[\alpha]_D^{20} = +4,5^\circ$. Ha a BaCl₂-koncentrációt változtattuk, vele párhuzamosan változott a forgatóképesség is. Így pl. ugyanezen α -oxivajsav 1,1 m BaCl₂-koncentrációnál $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$ -ot, viszont 0,29 m BaCl₂-koncentráció esetén csak $[\alpha]_D^{20} = +1,0^\circ$ -t fordított.

Felvettük azután az α -oxivajsav forgatóképességi diszperziójának egy részét is, különböző BaCl₂-koncentráció mellett s kitűnt, hogy az *l*(-)- α -oxivajsav forgatóképességi diszperziós görbéje BaCl₂ jelen-

¹⁶ Loc. cit.



6. ábra. Az $l(-)$ - α -oxivajsav forgatóképességi diszperziója különböző koncentrációjú BaCl_2 -oldatokban.

oldatban ugyanezen antipoda a D -vonalnál már balra forgat.

Ezzel egyúttal nemcsak saját méréseink, valamint *Levene* és *Haller* megállapításai közötti ellentét oka derült ki, hanem a *G. W. Clough*¹⁷ és *Levene—Haller* ellentétes konfigurációmeghatározása közötti ellentmondás valódi oka is világossá vált. Az α -oxivajsav konfigurációja tehát méréseink alapján, megnyugtató módon végleg tisztázódott.

Hogy különböző sók jelenléte egyes esetekben elég nagy mértékben befolyásolhatja a forgatást, ez különben régen ismeretes tény. Hiszen *G. W. Clough* konfigurációmeghatározásai részben éppen ezen alapultak. Annál különösebb, hogy ez a körülmény *Levene* és *Haller* figyelmét elkerülte.

Ami a sók forgatóképességre gyakorolt befolyásának mechanizmusát illeti, erre nézve jelentek meg dolgozatok,¹⁸ de tekintve a hatás meglehetősen komplikált voltát, egységes magyarázatként alig lehet többet mondani, minthogy az oldószerhatás egy fajtájával állunk szemben, mely egyes esetekben a molekula bizonyos csoportjaival szoros összefüggésben lehet. A különböző sók forgatóképességi diszperzióra való hatásának rendszeres vizsgálata, különösen az ultraibolyában, melyet tervbe vettünk, talán hozzá fog járulni valamivel a kérdés tisztázásához.

Tekintve, hogy *P. A. Levene* és munkatársai az α -oxizsírsvorsorozat következő tagjainak forgatóképességmeghatározásánál is hasonlóképpen jártak el, ezeknél is fennáll ilyen tévedés lehetősége. Hogy ez tényleg így van-e vagy sem, erre nézve kísérleteink folyamatban vannak.

¹⁷ Loc. cit.

¹⁸ Lásd pl. *E. Darmais*: Trans. Farad. Soc. 26. 384 (1930) stb.

létében a jobbraforgatás irányában, önmagával nagyjában párhuzamos eltolódást szenved (6. ábra). Az eltolódás annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a BaCl_2 koncentrációja.

Világos tehát, hogy az α -oxivajsav *Levene* és *Haller* féle konfigurációmeghatározása helyes volt oly értelemben, hogy az α -oxivajsavnak az az antipodája, mely szerintük (0,58 molos BaCl_2 oldatban!) a D -vonalnál jobbra forgat, tényleg a jobbraforgató tejsavval azonos: l -konfigurációval bír. A tévedés mindössze a forgatóképesség meghatározásánál történt, mert *tiszta*

Összefoglalás.

Az α -oxivajsav s néhány más α -oxisav, úgymint tejsav, almasav és borkősav egy-egy antipodájának forgatóképességi diszperzióját mértük a láthatóban és a közeli ultraibolyában. A forgatóképességi diszperziós görbék összehasonlításából az α -oxivajsav konfigurációjára következtettünk. Eszerint az α -oxivajsav *D*-vonalnál balraforgató antipodájának a jobbraforgató tejsavval egyező, azaz *l* konfigurációjá van. Ez az eredmény megegyezik *G. W. Clough* régebbi konfigurációmeghatározásával, de ellentétben áll *P. A. Levene* és *H. L. Haller* újabb megállapításával. Az ellentét okát sikerült kideríteni s ez abban áll, hogy *Levene* és *Haller* az α -oxivajsav forgatóképességét 0,58 mólos BaCl_2 oldatban határozták meg, ilyen körülmények közt pedig a tiszta oldatban balraforgató α -oxivajsav jobbraforgónak mutatkozik.

* * *

Hálás köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, *dr. Gróh Gyula* egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, ki munkámat állandó szíves érdeklődésével kísérte s értékes tanácsaival támogatta. Köszönet illeti meg a *Széchenyi Tudományos Társaságot*, melynek támogatása tette lehetővé az intézet számára a *W. Kuhn* féle polariméter beszerzését.

Über die Rotationsdispersion und Konfiguration der α -Oxybuttersäure.

Es wurden die ultravioletten Rotationsdispersionskurven der (+)Milchsäure, (—) α -Oxybuttersäure, (—)Äpfelsäure und (+)Weinsäure mit einem *W. Kuhn*-schen Quarzpolariometer aufgenommen. Aus der Richtung der Kurven in einem bestimmten ultravioletten Wellenlängenbereich wurde auf die relative Konfiguration der (—) α -Oxybuttersäure geschlossen, wonach es sich ergeben hat, dass die bei der Linie *D* linksdrehende α -Oxybuttersäure die Konfiguration *l* (d. h. mit der rechtsdrehenden Milchsäure gleiche) hat. Die gegenteilige Feststellung von *P. A. Levene* und *H. L. Haller* stammt davon, dass sie die Drehungsvermögenbestimmung der α -Oxybuttersäure in Gegenwart von 0,58 molar BaCl_2 vorgenommen haben. Unter solchen Umständen dreht aber die in reinen Lösungen linksdrehende α -Oxybuttersäure nach rechts. Damit wurde auch die Ursache des alten Gegensatzes zwischen den *G. W. Clough*- und *P. A. Levene*—*H. L. Haller*-schen Konfigurationsbestimmung der α -Oxybuttersäure geklärt.

P. Szarvas.

Erős elektrolitek fényelnyelési színeképe nem-elektrolit oldószerekben.

Csokán Pál-tól.

(Közlemény a szegedi Horthy Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből.)

Érk. 1941. I. 13.

A kobalttiocianátnak tiszta vízben, valamint semleges sóoldatokban felvett színeképéről korábbi dolgozatokban számoltunk be.¹ Az említett oldatoknál észlelt jelenségek rávilágítottak a színváltozás okaira, úgyszintén a sóoldatokban fellépő komplexképződésre.

A kobalttiocianát elnyelési színeképével kapcsolatban felmerülő kérdések megoldására rendszeres vizsgálatok vannak azóta is folyamatban. Ezen vizsgálatok egy részleteként az alábbiakban a nem-elektrolit oldószerekben oldott kobalttiocianát fényelnyelésére vonatkozó kísérleti eredményekről számolok be.

A kísérleti eljárás mód részleteit illetően korábbi dolgozatokra utalok.²

A vizsgálatokhoz szükséges kobalttiocianátot Merck-féle p. a. CoSO_4 -ból és puriss. $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -ből cserebomlás útján állítottam elő. A nyersanyagot etilalkoholból való többszöri kristályosítással tisztítottam. Kristályvízmentes kobalttiocianátot az alkoholos kristály 105 C°-ra való hevítésével nyertem, amikor a két alkoholmolekulát tartalmazó kristályos test barnaszínű porrá esett szét.

Oldószerként metil-, etil-, propilalkohol vizes oldatait, valamint ugyanezeket vízmentes állapotban, azonkívül a glicerin vizes oldatát, továbbá acetont, piridint, kinolint és karbamid oldatot használtam. A szerves oldószereket Weigert eljárása szerint tisztítottam és víztelenítettem.³ Az irodalmi közleményekből figyelembe vettem az amil-, kapril-, állil-, benzilalkoholban, valamint a glikolban oldott kobalttiocianát fényelnyelési adatait. Ezek azonban nem kielégítő pontosságuk miatt csupán összehasonlításra használhatók fel. Helykimelés céljából az átvett adatok részletes ismertetése helyett csak a megfelelő irodalomra utalok.^{4, 5, 6}

Az oldatok kívánt koncentrációját pontos beméréssel értem el és elektroanalízissel ellenőriztem.⁷ Az elektroanalízis szerves anyagok jelenlétében nem végezhető el minden esetben közvetlenül. Nagyobb alkoholtartalmú oldatban, különösen magas áramerősség mellett, gyanúsodás indul meg, ami a síma fémleválást megakadályozza. A szerves anyag desztillálás útján való eltávolítása után az elektrolyzises leválasztás kifogástalanul elvégezhető. Az elektroanalízisnél elkövetett legnagyobb hiba 0,1—0,5%.

¹ Csokán P.: Acta Chem. Min. Phys. Segedinensis 6 (1938) és Kiss Á. és Csokán P.: Z. phys. Chem. (A) 186 (1940) 239.

² Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Segedinensis 4 (1934) 272 és 5 (1936) 13.

³ F. Weigert: Optische Methoden d. Chemie, Akad. Verlags. Leipzig (1927) 212.

⁴ J. Formánek: Die qual. Spektralanalyse, 2. Aufl. Berlin (1905) 137.

⁵ J. v. Zawidzki: Chemik Polski 10 (1910) 49; Chem. Centrbl. 1910 I. 1426.

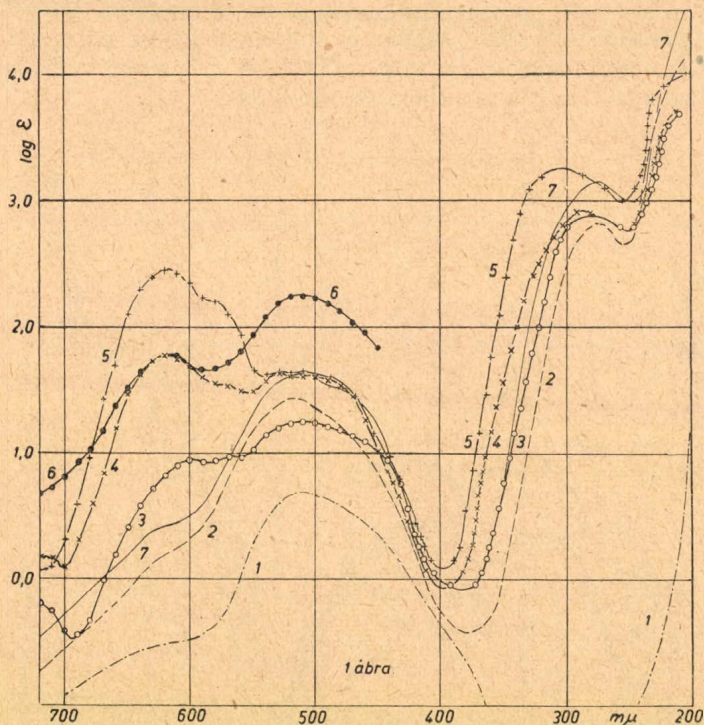
⁶ A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chemie 159 (1927) 293.

⁷ Csokán P.: Z. anal. Chemie 118 (1940) 418.

Kísérleti eredmények.

A kobalttociánátnak nemelektrolitokban felvett elnyelési színeképeit a $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, illetve $\text{Co}(\text{CSN})_2$ híg vizes oldatának színeképével hasonlítottam össze.^{8,9} Ezen extinkciós görbéket mint alapszíneképeket minden ábrán feltüntettem.

Az egyértékű alkoholokban oldott kobalttociánát elnyelési színeképe lényegesen másképp viselkedik, mint a kobaltklorid oldataié.¹⁰ A kobaltklorid színeképe alacsonyabb alkohol koncentrációnál csak kis mértékben emelkedik, az alkohol koncentráció fokozatos növelésével a görbék egyöntetűen változnak. A $\text{Co}(\text{SCN})_2$ ibolyántúli színeképénél az extinkció magasabbra, a hullámhossz a vörös felé tolódik el.



1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
4. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
5. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
6. 0,10 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
7. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

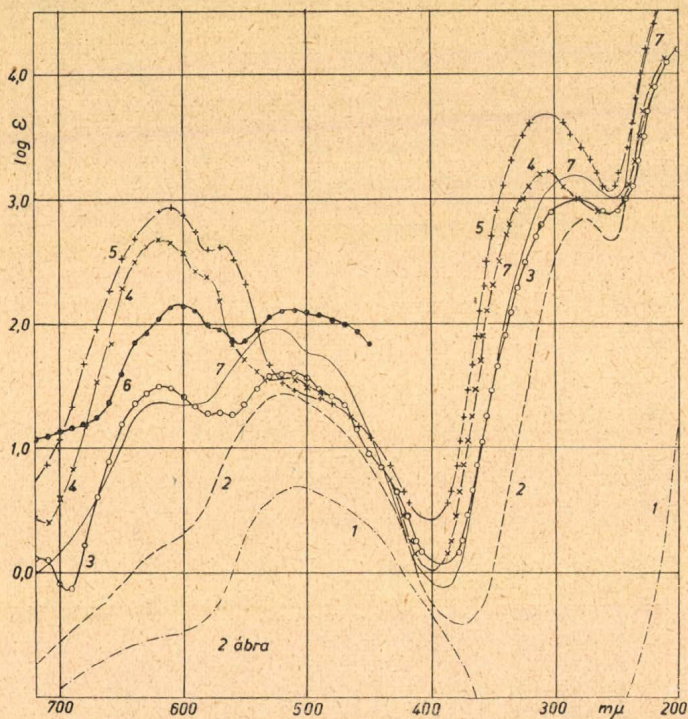
⁸ Kiss Á. és Gerendás M.: Z. phys. Chemie (A) 180 (1937) 117.

⁹ Csokán P.: loc. cit. és Kiss Á. és Csokán P.: loc. cit.

¹⁰ Richter M.: Acta Chem. Min. Phys. Segediensis 7 (1939) 29 és Kiss Á. és Richter M.: Z. phys. Chemie (A) 224 (1940) 211.

Láthatóan két sávrendszer alakul ki, melyek az alkohol koncentráció emelésekor különböző változáson mennek át. A 720—520 $m\mu$ közötti területen az alkohol töményítése a színek állandó erős emelkedését és új sávok kialakulását hozza magával. 520—450 $m\mu$ között azonban az extinkciós görbék új maximumok kifejlődése közben lefelé mozognak el s így egymással sorozatos metszéspontokat adnak. A láthatóan az ultravörös felé eső határán kis alkoholmennyiség mellett egy sáv jelentkezik, mely nagyobb koncentráció mellett eltűnik, illetve valószínűleg az ultravörös területre tolódik át. Tiszta és tiociánion felesleget tartalmazó vízmentes alkoholokban a látható terület több mellékmaximumot magába foglaló vörös sávja teljesen kifejlődve legmagasabb $\log \epsilon$ -értéket ér el, az 500 $m\mu$ körüli sávcsoport pedig legmélyebbre süllyed (1—5. sz. ábrák).

A metil-, etil-, propilalkoholokban mért elnyelési görbéknek az alkohol koncentráció változásakor észlelt viselkedése nagyjában egyforma. A sávok λ_{\max} - és $\log \epsilon$ -értékeinek fokozatos eltolódása az alkohol szénláncának hosszúságával arányos.

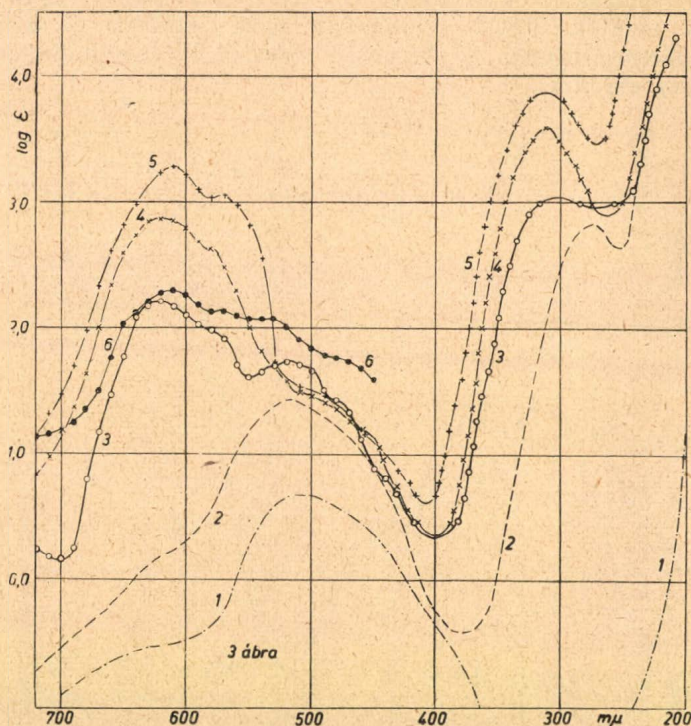


1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 10,0$ mol. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
4. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 10,0$ mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
5. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 10,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
6. 0,01 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 7,0$ mol. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
7. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 10,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$

Amilalkoholban a színekép szerkezete azonos az etilalkoholnál nyert extinkciós görbével.¹¹ Az ultraibolya sáv erősen elszélesedik, maximuma 320 $m\mu$ -nál fekszik. Láthatóan négy nagyobb maximuma van, ezek helye az etilalkohol elnyelési görbéjéhez viszonyítva a vörös felé tolódott el.¹² A $\log \epsilon$ a 4,8 értéket is eléri.¹¹

Kapril-, allil- és benzilalkoholos oldat elnyelési görbéjének látható területében is a maximumok helye és kiterjedése megegyezik az etilalkoholos kobalttociánát oldat színeképénél észleltekkkel.¹³ A hullámhosszuk és extinkcióértékük az alkohol növekvő szénatomszáma mellett általánosságban kis mértékben a vörös felé mozognak el s $\log \epsilon$ -értékük erősen felemelkedik. Benzilalkoholos oldat fényelnyelésének mérése a kobalttociánát csekély oldékonysága miatt igen nehéz.¹¹

A glikol kétértékű alkoholban oldott kobalttociánát rózsaszínű. Elnyelési színeképe a híg vizes oldatáétól alig tér el.¹¹



1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 15,0$ mol. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
4. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 15,0$ mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
5. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 15,0$ mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
6. 0,01 mol. $\text{Co}(\text{SCH})_2 + 10,0$ mol. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

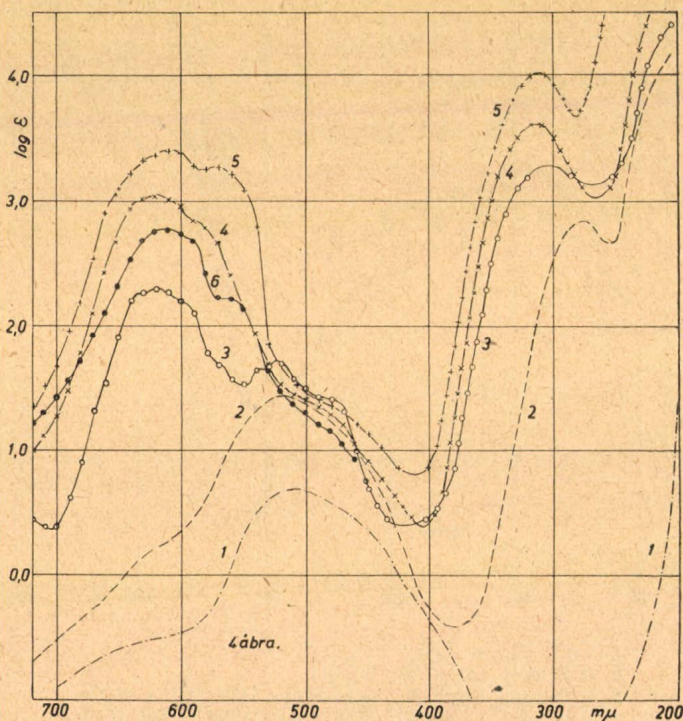
¹¹ A. Hantzsch : loc. cit.

¹² J. Formánek : loc. cit.

¹³ J. v. Zawidzki : loc. cit.

A glicerinben, mint háromértékű alkoholban mért elnyelési görbe eltér az alapszínképtől (1—2. ábra). 5,0 mol. glicerin jelenlétében 680 $m\mu$ körül kiöblösödés mutatkozik. 10,0 molos glicerinben pedig 620 $m\mu$ -nál egy új maximum lép fel. Az 510 $m\mu$ körüli maximum erősen ellaposodik. Az extinkcióértékek magasabbak, mint az alapszínkép. Ultraibolyában csak kisfokú hullámhossz eltolódás észlelhető. Ezzel szemben a kobaltkloridnak glicerinben felvett elnyelési görbéjében az alapszínképhez képest csak lényegtelen változás figyelhető meg.¹⁰

Vízmentes kobalttocianát abszolútalkoholos oldataiba a tiocianátion felesleget vákuum exszikkátorban súlyállandóságig szárított KSCN alakjában vittem be. A KSCN legfelső oldékonysági határa metilalkoholban 5,7 mol., etilalkoholban 5,4 mol., propilalkoholban azonban csak 0,2 mol. A KSCN tartalmú oldatok színképe a tiocianátion koncentrációjának arányában tér el a vízmentes $\text{Co}(\text{SCN})_2$ abszolútalkoholos oldatának színképétől (5. ábra). Az amid-, kapril-, allilalkoholos oldatok KSCN feleslegben mért színképe a tiocianáton felesleg mennyiségével egyöntetűen változik.¹⁸ Benzilalkoholban a KSCN nem oldódik.

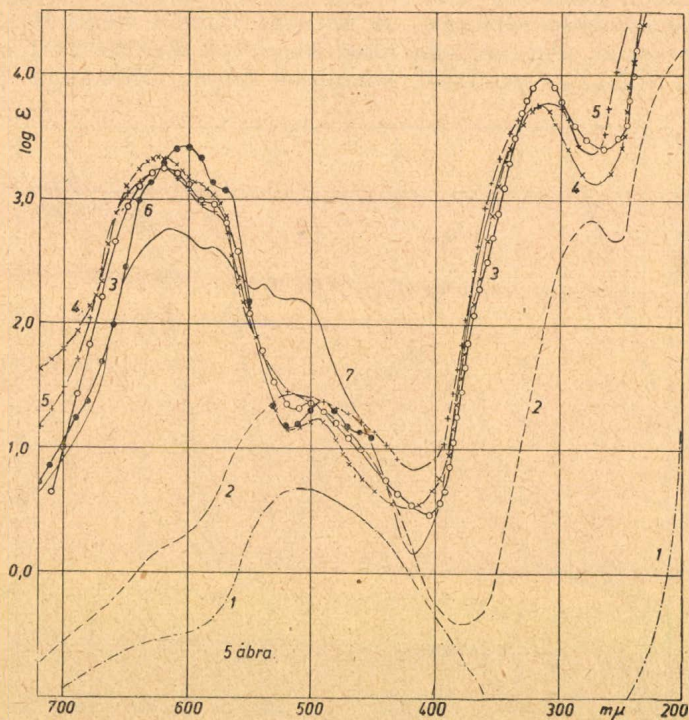


1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
 3. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{CH}_3\text{OH}$
 4. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 5. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
 6. 0,01 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$

Annak az eldöntésére, hogy mennyire változik a kobalttocianát elnyelési színeképe más belső felépítésű szerves oldószer alkalmazásakor, meghatároztam az extinkciós görbéjét acetonban, valamint a nitrogéntartalmú karbamid vizes oldatában, úgyszintén piridinben és kinolinban. A kapott adatok szerint minden oldószer más módon befolyásolja az elnyelési színeképet. Az acetonos és kinolinos oldat kékszínű, színeképe a láthatóban magas log ϵ -értékig emelkedik, a maximumok helyzete azonban eltérő. A karbamidos és piridines oldat rózsaszínű, az előbbi extinkciós görbéje az alapszíneképtől alig tér el, az utóbbi színeképében azonban a kismértékű deformáción kívül egy új maximum kialakulása is megfigyelhető (6. ábra).

A kromoforok összetétele.

A $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ híg vizes oldatánál a fényelnyelésben a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ ion vesz részt.⁸ A $\text{Co}(\text{SCN})_2$ híg vizes oldatában hexaquoion helyett kobaltmonotocianátopentaquoion van jelen: $\text{Co}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5^+$.^{9, 14}



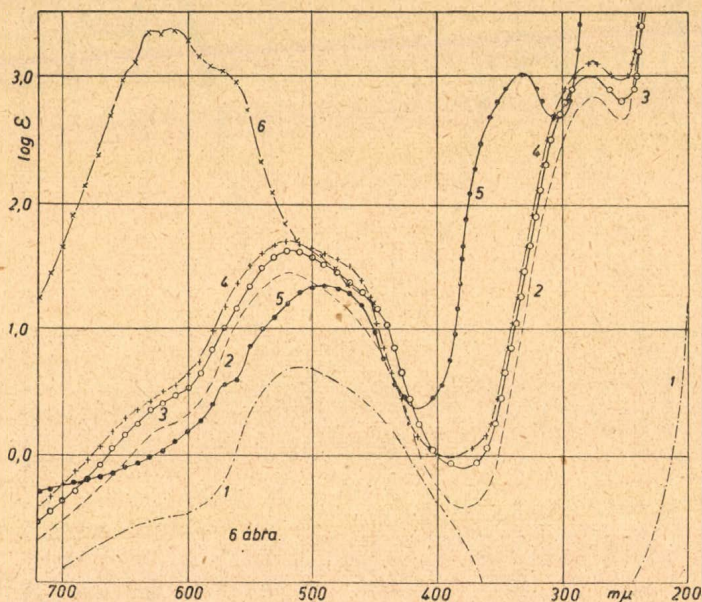
1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. 0,10 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,70$ mol. $\text{KSCN} + \text{CH}_3\text{OH}$
4. 0,10 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,40$ mol. $\text{KSCN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
5. 0,10 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 0,20$ mol. $\text{KSCN} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
6. 0,10 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 1,45$ mol. $\text{KSCN} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$
7. 0,125 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 7,00$ mol. $\text{KSCN} + \text{H}_2\text{O}$

¹⁴ A. Hantzsch és Y. Shibata: Z. anorg. allg. Chemie 73 (1912) 322.

A koordinációs övben levő tiocianátgyök lényegesen módosítja az egész képződmény elektronelrendeződési és energiaeloszlási viszonyait, ez érthetővé teszi a híg $\text{Co}(\text{SCN})_2$ oldat elnyelési görbéjének a többi kobaltsó színeképtől való eltérését.

A kobalttociánát glikolos, glicerines, karbamidos és piridines oldatai rózsaszínűek. Minden valószínűség szerint ezen oldatokban is hatos koordinációs számú kobalt van jelen.¹⁰

A különböző alkoholokban, acetonban és kinolinban oldott $\text{Co}(\text{SCN})_2$ fényelnyelési görbéi a sávok helyzete és magassága tekintetében különböznek egymástól s igen erősen eltérnek a $\text{Co}(\text{SCN})_2$ vizes oldatainak színeképtől is. Ez azzal magyarázható, hogy az oldószer molekulák behatolva a kobaltion koordinációs övébe, résztvesznek a komplex belső felépítésében s így a fényelnyelést is nagy mértékben befolyásolják. A nemelektrolitekben oldott CoCl_2 -ről *Dirking*¹⁵ átvitelsszámmeghatározás, *Kiss* és *Richter*¹⁰ színeképelemzés alapján megállapították, hogy a CoCl_2L_2 komplexalakban szerepel ($\text{L} =$ oldószer molekula). Bár a CoCl_2 és a $\text{Co}(\text{SCN})_2$ színeképei egymástól meglehetősen eltérnek, az analogia alapján mégis feltehetjük, hogy a kékszínű nemelektrolit oldatokban a kobalttociánát az oldószerrel $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ összetételű komplexet képez. Ezenkívül fel kell



1. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
2. 0,20 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 2,00$ mol. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. 0,25 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 7,00$ mol. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. 0,01 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
6. 0,01 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

¹⁵ H. Dirking: Z. anorg. allg. Chemie 233 (1937) 321.

tételeznünk a látható két sávrendszerének ellentétes viselkedése alapján, hogy a $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ komplex mellett más összetételű — valószínűleg $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_4$ — kromofor is kialakul s a kettő között eddig fel nem derített törvényszerűséggel egyensúly van.

A színeképek folytonos változásának okai.

A kobalttocianát színeképeinek erős, ugrásszerű változásait a különböző szerves oldószerekben különböző összetételű fényelnyelő képződmények kialakulásával magyarázhatjuk. A színeképek folytonos változásában az új kromoforok keletkezésén kívül szerepet játszik a Stark-hatás, az ionok deformációja és polarizációja, valamint a hidratáció, illetve solvatáció fokának megváltozása,¹⁶ nemelektrolitoknál az „oldószer“-hatás is. Az oldószerhatás különösen szembevető a homológ sorozatba tartozó alkoholoknál. Azonos töménységű metil-, etil-, propilalkoholban a szénlánc hosszúsága szerint emelkedik az elnyelési görbe $\log \epsilon$ -értéke^{10, 17} (1—4. ábra). A tocianátokomplexnek úgy tetraéderes $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ (a), mint sík $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_4$ (b) belső elrendeződésénél határozott dipol nyomatéka van. Mindkét komplex igen érzékeny a szintén igen erős dipol sajátosságú oldószermolekulákkal szemben,^{18, 19} ennek következtében a különböző dipolusú oldószerek különböző mértékben változtatják meg a színeképet. A maximumok eltolódása *Scheibe* szerint arányos az oldószermolekulák térerősségének négyzetével, azonkívül a komplex deformálhatóságával.

A homolog alkoholok dipol nyomatékai közel azonosak,²⁰ ebből kifolyólag feltételezhető, hogy a dipolus a szénláncnak csak egy részére szorítkozik. A szénláncnak a dipoluson kívüli része azonban kisebb-nagyobb térkitöltése miatt befolyásolja a központi mag térerősségét. Egy dipolus hatóereje függ a dipolnyomatékon kívül a távolság harmadik hatványától is,²¹ ha tehát a dipolus képződmények, pl. alkoholmolekulák helyetfoglalnak a koordinációs övben, akkor a szénlánc hosszúsága szabja meg a kromofor és a dipolusok közti távolságot s ezzel együtt a dipolusok közti kölcsönhatás erősségét is.²¹ Azonos dipolnyomatékú homolog vegyületek tehát térbeli akadályoztatás miatt nem fejthetik ki egyformán a hatásukat. Hosszabb szénlánc beépülése esetén az „árnyékolt“ kromofor fényelnyelése zavaratalanabb, így a színeképek eltolódása nagyobbfokú lehet. *Scheibe* szerint ugyanazon oldószer különböző mértékben befolyásolhatja s különböző irányban tolhatja el az elnyelési sávrendszer egyes sávjait.^{18, 20}

A kromoforok összetételének és fényelnyelési mechanizmusának, valamint az oldószerhatásnak pontos felderítésére vonatkozó vizsgálatok folyamatban vannak. Ezen kísérletek eredményeiről további dolgozatban fogok beszámolni.

* * *

¹⁶ Kiss Á.: Acta chem. min. phys. Szeged 6 (1937) 101.

¹⁷ G. Mazetti: Gazz. Chim. Ital. 56 (1926) 589.

¹⁸ G. Scheibe és E. Lederle: Z. phys. Chemie (B) 6 (1929) 247.

¹⁹ H. Conrad-Billroth: Z. phys. Chemie (B) 25 (1934) 139.

²⁰ H. Mohler: Lösungsspektren, G. Fischer Verl. Jena (1937) 19.

²¹ W. Herold és K. L. Wolf: Z. phys. Chemie (B) 12 (1931) 194.

Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak ezen a helyen is a leghálásabb köszönetemet fejezem ki, hogy állandó szives tanácsaival és utasításaival, valamint az intézeti eszközök rendelkezésemre bocsátásával munkám elkészítését lehetővé tette.

Absorptionsspektren starker Elektrolyte in Nichtelektrolyt Lösungsmitteln.

Es wurden die Absorptionsspektren des in verschiedenen Alkoholen und anderen Nichtelektrolyten gelösten Kobaltthiocyanats zwischen 200—720 $m\mu$ bei Zimmertemperatur aufgenommen. Es wurden die durch die Konzentrationssteigerung der Nichtelektrolyten hervorgerufenen Veränderungen der Extinktionskurven festgestellt und auf Grund dieser Feststellung wurde die Struktur der entstandenen Komplexe besprochen. Es wurde darauf hingewiesen, dass in den verschiedenen Nichtelektrolyten das Komplex $Co(SCN)_2L_2$ bzw. $Co(SCN)_2L_4$ entsteht. Es wurde der Lösungsmiteleinfluss der benützten Nichtelektrolyte im allgemeinen behandelt.

P. Csokán.

Könyvismertetés.

Hugo Sirk: Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. (Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1941.) 268+XII. oldal, 126 rajzzal és egy táblával.

Nernst és *Schönflies* ismert könyve óta számos mű vállalkozott arra, hogy a kémikus és a természettudományos kutató számára megkönnyítse a felsőbb matematikába való elmélyedést. Tárgyilagosan megállapíthatjuk azonban, hogy *Sirk* még sem végzett fölösleges munkát könyvének megírásával, mert sikerült neki hosszú egyetemi oktatási tapasztalatok alapján olyan módszert találni, amely valóban a legcélszerűbbnek látszik az említett olvasók számára. Módszere abban áll, hogy a felsőbb matematika fogalmait, kezdve a leg-egyszerűbbektől mindig mélyebbekig, természettudományi alkalmazások és példák nyomán mutatja be és magyarrázza meg. Így azután a függvény fogalma s a differenciálhányados vezetik be a tárgyalást, a gázok Boyle-Mariette-törvényéből és a sebesség fogalmából kiindulva. Nem siklik el azonban a matematikai bizonyítások nehézségei fölött sem, mikor a határérték alapvető definícióját adja. Ilyen tárgyalási módszer mellett a geometria nagy szerephez jut.

A könyv legnagyobb értéke ép abban van, hogy egyszerű és érthető módon jut el eredményeihez és igen sok probléma levezetését adja. Így megtaláljuk *Fermat* minimális úthosszúság-elvének alkalmazását a fény visszaverődésére és törésére, a fény abszorpciójának törvényét, a barométerformulát, a gázok törvényeit, a termodinamika törvényeinek, a rezgések törvényeinek, a kémiai kinetika törvényeinek levezetését, hogy csak néhány fontosabbat említsünk, az egyváltozós függvényeket tárgyaló első és a többváltozókat bevezető második rész példáiból.

A harmadik rész a differenciálegyenletekkel foglalkozik. Végül két függelék az algebra és a geometria legfontosabb eredményeit

adja egészen röviden. A név- és tárgymutató igen részletes, nem úgy, mint sok magyar könyvnél, amelyek sokszor nem is adnak ilyent és ezzel a könyv használhatóságát igen csökkentik.

Mindent összevetve valóban nagyon használható és tanulságos könyvet ismertünk meg *Sirk* művében, amelyet minden kémikusnak melegen ajánlhatunk. E sorok írójának véleménye szerint a kémiai oktatásban csak növekedhet a matematika jelentősége.

Náray-Szabó István.

Chemie und Krebs. Verlag Chemie 1940. RM. 2.10.

A könyv összesen 114 oldal terjedelemben 7 szerzőnek az „Angewandte Chemie“ 1940. évfolyamában megjelent egy-egy összefoglaló tanulmányát tartalmazza. A tanulmányok szerzői Dr. A. Dietrich, Dr. W. Schulemann, Dr. A. Butenandt, Dr. H. von Euler, Dr. K. Hinsberg, Dr. H. Lettré és Dr. A. Gross. A könyv kémiai szempontból összefoglalását adja annak a nagy és sokféle ágazó kutató munkának, amit a rákkal kapcsolatban végeztek. Jól áttekinthető minden tanulmánya. Nem tartalmaz felesleges adathalmazt egyik sem. Alapelveket, kétségtelennek bizonyult megfigyeléseket, ezeken alapuló elméleteket, vizsgálati módszereket ismerhet meg az olvasó azzal az érzéssel, hogy jó kritikai szemmel kiválogatott anyaggal ismerkedik meg. Olyanok is olvashatják, akiknek a tárgykörre vonatkozó speciális ismereteik nincsenek.

Dietrich és *Schulemann* a rákos daganatokat ismerteti és összefoglaló képet ad az egész problémáról. *Butenandt* a rákos daganatokat előidéző különféle kémiai okokat tárgyalja. Ismerteti a vírusokkal kapcsolatos kutatások eddigi eredményeit, rák okozó vegyületeket, a hormonok szerepét és a tumorok kémiai jellegzetességeit különös tekintettel a *Kögl* által felvetett aminosav problémára. Kiemelkedő a sorozatból *von Euler* tanulmánya, aki az enzimatis folyamatoknak a rákos daganatokkal kapcsolatban fellépő rendellenességeiről ad jól áttekinthető összefoglalást. *Hinsberg* a korai rákdiagnózis szempontjából fontos kémiai reakciókat ismerteti részletesen és kritikával. *Lettré* a rákos szövetek tenyésztését tárgyalja és különböző anyagoknak a hatását mesterségesen tenyésztett rákos szövetekre. Végül *Gross* tanulmánya az egyes foglalkozási ágakkal kapcsolatban fellépő rákos megbetegedésekkel foglalkozik. Ismerteti a betegségeket előidéző okokat és statisztikát is közöl. A könyv a legmelegebben ajánlható.

Dr. Gerecs Árpád.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat Kémiai Szakosztályának 1941. évi január hó 28-án és február hó 25-én tartott 315. és 316. üléséről.

315. Schulek Elemér: A kinonok cerimetriás mérése, különös tekintettel a K-vitaminhatással bíró 2-metil-1-4-naftokinonra. — *Lengyel Béla:* Az elektromosság vezetése elegyüvegekben.

316. Hertelendi László: Az ólom ólom(4)-oxid alakjában, elektrolízissel való meghatározásáról. — *Putnoky László:* Kiteibél a tellur felfedezésére vonatkozó érdemeinek elismerése a német irodalomban. — *Szarvas Pál:* Az α -oxivajsav forgatóképességi diszperziója és konfigurációja.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefeleenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szertint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

204

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

SZÉKI TIBOR
BIZOTTSÁGI ELNÖK

CSÜRÖS ZOLTÁN DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR
VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1941. ÁPRILIS—JÚLIUS

XLVII. ÉVFOLYAM. 4—7. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1941

TARTALOM.

	Oldal
<i>Hertelendi László</i> : A ricinusolaj hidrogénezése nagy nyomáson és hőfokon	49
— Experiments on hydrogenation of castor oil at high pressure and temperature	74
<i>Schulek Elemér és Rózsa Pál</i> : A kinonok cerimetriás mérése különös tekintettel a „K“ vitamin hatású 2-metil-1,4-naftokinonra. A 2-metil-1,4-naftokinon új színreakciójáról	75
— Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-methyl-1,4-naphtochinons mit Vitamin „K“ ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaktion des 2-methyl-1,4-naphtochinons	85
<i>Plank Jenő</i> : Kis mennyiségű arany meghatározása koloriméterrel	85
— Kolorimetrische Bestimmung kleiner Goldmengen	90
<i>Csürös Zoltán, Dely Gyula és Zech Konstantin</i> : Gyantasavak dekarboxilezése	91
— Dekarboxylierung von Kolofonium-Harzsäuren	111
<i>Papp Elemér</i> : Az amorf szén égéshője	112
— Résumé	120
Jelentés a szakosztály üléseiről	120

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVII. KÖTET.

1941. ÁPRILIS—JÚLIUS

4—7. FÜZET.

A ricinusolaj hidrogénezése nagy nyomáson és hőfokon.

Hertelendi László-tól.

Érk. 1941. III. 31.

I. RÉSZ.

1. Bevezetés.

A kis nyomáson (10 atm.) és hőfokon (200^o-ig) való olajhidrogénezés igen részletesen megvizsgált és iparilag nagyban hasznosított folyamat.¹ Kevésbé tanulmányozott a *V. N. Ipatieff* által megalkotott módszerekkel magasabb nyomáson és hőfokon való hidrogénezés, esetleg a zsírok roncsoló hidrogénezése.² Maga Ipatieff is az olajok hidrogénezését csak 200^o-ig tanulmányozta.³

Jelen munka első részének célja az olajok, illetve a ricinusolaj nagy nyomáson és hőfokon történő katalitikus hidrogénezése, illetve roncsoló hidrogénezése. A hőmérséklet hatásának megvizsgálására 200, 300 és 400^o-on végeztem egy-egy kísérletsorozatot. 200^o alatt az olajok viselkedése a régibb zsírkeményítési kísérletekből ismert; viszont 400^o fölött már az olaj teljes elbomlása várható, tehát e hőfok felett már nem lehet dolgozni. Mindegyik hőfokon négy nagynyomású kísérletet végeztem: 1) katalizátor nélkül (a nagynyomású készülék vasfalának esetleges katalitikus hatását természetesen nem lehetett elkerülni), 2) nikkeltkatalizátorral, mert érdekes volt az alacsony nyomású és hőfokú hidrogénezés kitűnő katalizátorát tanulmányozni ilyen körülmények között, 3) molibdénkatalizátorral, a nagynyomású és hőfokú hidrogénezés jól bevált katalizátorával és végül 4) molibdénkatalizátorral, de kén-adagolással, hogy a kénnek a molibdén katalitikus hatását fokozó és befolyásoló, elsőnek *dr. Varga* által kimutatott tulajdonságát a gliceridek (roncsoló) hidrogénezésében is megismerjük.⁴ Hogy az egyes kísérletek összehasonlíthatók legyenek, a

¹ *L. Ubbelohde, F. Goldschmidt, M. Hartmann*: Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, IV. kötet, 193—368. old. Fetthärtung, (Leipzig, 1926.) — *Der Chemie Ingenieur*, III. kötet, 4. rész; *D. N. Newitt, G. Schneider, G. Roberti, G. Natia*: Hochdruckoperationen. 196—197. oldal, Hydrierung der Fettsäuren und Fette. (Leipzig 1939.)

² *V. N. Ipatieff*: Catalytic reactions at high pressures and temperatures. (New-York 1936.)

³ *Ipatieff*, l. c. 326—332. old. Hydrogenation of fats in the presence of nickel oxide and reduced nickel.

⁴ *Varga* 313.505. sz. angol szabadalom; 1,852.988. sz. amerikai szabadalom. *O. Fuchs, H. Brendlein*: Die Wirkung des Schwefels bei der katalitischen Hochdruckhydrierung. *Angew. Chem.* 52. (1939.) 49. old.

hőfokon és a katalizátoron kívül minden egyéb körülményt, így a kezdeti nyomást (50 atm.), a reakció időtartamát (a kívánt hőfok elérése után 2 óra), a keverést stb. azonosnak tartottam. Az elvégzett nagynyomású kísérleteket az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. Táblázat.

Az elvégzett nagynyomású kísérletek összefoglalása.

Hőfoka :	200°				300°				400°			
Katalizátor :	Nélkül	Ni	Mo	Mo+S	Nélkül	Ni	Mo	Mo+S	Nélkül	Ni	Mo	Mo+S
Kísérlet száma :*	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Hidrogénnyomás :	50 atmoszféra kezdeti nyomás											
A reakció időtartama :	A kívánt hőfok elérése után 2 óra.											

A kísérletekhez a *ricinusolaj* választása két okból történt. A ricinusolaj az egyetlen (az ipari szempontból jelentéktelen szőlőmagolaj mellett) telítetlen oxizsírsavakat tartalmazó triglicerid,⁵ márpedig a laktonosodásra, polimerizálódásra hajlamos oxizsírsavas gliceridtől különösen érdekes változásokat várhatunk.⁶ Másrészt lehetségesnek tűnt, hogy a kenéstechnikai szempontból amúgyis fontos ricinusolajból kedvező tulajdonságú kenőanyagot sikerül előállítani.

2. Nagynyomású készülék ; nagynyomású kísérletek.

A nagynyomású kísérleteket vízszintes tengelye körül forgatható, 4.5 liter űrtartalmú CrNi *acél autoklávban*, „bombában“ végeztem. A hengeres bomba egyik vége félgömbszerűen zárt s tengelyben folytatódik, aminek végén szíjhajtásra alkalmas kerék van, a másik vége üvegnyakszerűen elkeskenyül. A nyak belső része kifelé kissé tágul, kónikus és ebbe illik bele a bomba feje, amelyet 6 csavarral lehet felerősíteni. A csavarok meghúzása után a fej kúposan kiképzett része a bomba kónikus nyakába szorul, s így tökéletes tömítés jön létre. A fejre van szerelve a gáz be- és kibocsátására szolgáló szelep, a nyomásmérő és a bomba mélyébe nyúló, pyrometer befogadására alkalmas cső. A bomba négy görgőn forog, alulról gázlángsor hevíti, s termalit téglákkal bélelt ház veszi körül hőszigetelés végett.⁷

* A rövidség kedvéért a következőkben mindig csak erre a számra fogok hivatkozni.

⁵ A ricinusolaj trigliceridjét felépítő zsírsavak: sztearinsav: 3–8 %, dioxisztearinsav: 1–3 %, olajsav: 3–9 %, linolsav: 2–3 %, ricinolsav: 80–85 %. *D. Holde*: Kohlenwasserstofföle und Fette. 793. oldal. (Berlin, 1933.) A savalkatrészek 85 %-át kitevő ricinolsav telítetlen oxizsírsav: 19, 10–12 oxyoctadecenol-sav. *Holde* l. c. 632. o.

⁶ *A. Grün*: Analyse der Fette und Wachse. II. kötet, 76. o. (Berlin, 1925.)

⁷ A részletes leírást l. *Newit, Schneider, Roberti, Natta* l. c. III. fejezete: Autoklaventechnik 70–111. old.

A megtöltés úgy történik, hogy a bombát állványzatáról leemelve a fejet leszereljük, függőleges helyzetben beleöntjük az olajat és a katalizátort, a fejet visszateszük és a csavarokat meghúzzuk, majd gázpalackból vékony hajlékony rézcsövön keresztül a kívánt nyomásig megtöltjük. Az állványra visszahelyezve szíjattétel segítségével motorral forgattatjuk és a hevítést megindítjuk. A bombával együtt forog a fejre szerelt nyomásmérő is, de miután a bomba csak 20–30-at forog percenként, a nyomás forgás közben is leolvasható.

A hevítést induláskor a legerősebbre állítottam és amint a kívánt hőfokot elértem, úgy szabályoztam, hogy a hőfok állandó maradjon. A hőfokot $\pm 10^{\circ}$ ingadozással lehetett betartani. Szabályos időközökben (5 percenként) feljegyeztem a nyomást és a hőfokot. Kihűlés után (miután a végső nyomást leolvastam) gázmintát vettem s a bombát felmelegítve ürítettem ki, hogy minél kevesebb anyag maradjon a bombában a falára tapadva.

Az egyes katalizátorok után a bombát alaposan ki kellett tisztítani. Benzollal, híg sósavval jól kimostam, azután a tulajdonképeni kísérletek előtt néhány vakkísérletet végeztem, amelynek termékét nem használtam fel.

3. A kísérletekhez felhasznált ricinusolaj, hidrogéngáz és katalizátorok.

A kísérletekhez *ipari ricinusolajat* használtam. Fizikai és kémiai állandóit a ricinusolaj átlagos állandóival összehasonlítva a 2. táblázat tartalmazza.⁸ Egy-egy kísérlethez 500 g olajat használtam.

A felhasznált hidrogén minden tisztítás nélküli *ipari hidrogéngáz* volt. Miután a kezdeti nyomás 50 atm. volt, 200 liter (normális térfogatú) hidrogéngáz volt a bombában az egyes kísérleteknél.

A *nikkel-katalizátor* készítésekor nikkelnitrátból indultam ki. (Merck: „Nickelnitrat reinst, kobaltfrei.“) Vízben feloldottam, aktív kovasavgél adtam hozzá, szárazra pároltam, a nitrát elbontása végett kiizzítottam és porcelláncsőben elektromos kemencében hidrogéngázzal 300^o-on fém nikkellé redukáltam. Így fekete, levegőn felmelegedő anyagot kaptam. A kovasavgél és a nikkelsó arányát úgy választottam meg, hogy az izzítás és a redukálás után a kovasavgél 5% fém Ni-t tartalmazzon. Ebből a katalizátorból adagoltam a Ni-es kísérletekhez (II., VI., X.) 50 g-t, 500 g olajhoz. Ez — miután a kovasav katalizátor 5% fém Ni-t tartalmazott — az olajra 0,5% fém Ni katalizátornak felel meg.

A *molibdén-katalizátort* ammoniummolibdátból (Merck: „Ammoniummolybdat krist., zur Analyse $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “) készítettem. A kovasavgél a géltre számított 10% fém Mo-t tartalmazó ammonium molibdáttal szárazra pároltam és az ammonia teljes elűzéséig hevítettem. Az egyes kísérletekhez 50 g kovasavas Mo-oxidos katalizátort adtam. Miután a katalizátor 5% fém Mo-nak megfelelő Mo-oxidot tartalmazott, olajra számítva 1% fém Mo-t használtam.

⁸ *Holde* l. c. 792—793. old.

2. Táblázat.

A ricinusolaj fizikai és kémiai állandói:

	A kísérletekhez használt ricinusolaj	Az átlagos ricinusolaj ^s
Fajsúly (20 ^o -on):	0,9600	0,950 — 0,974 (15 ^o -on)
Törésmutató (20 ^o -on):	1,4795	1,477—1,479
Viszkozitás:	Engler ^o centi poise	Engler ^o
20 ^o -on	138,0 1003,7	139—140
50 ^o -on	20,50 145,6	17—18
75 ^o -on	7,08 49,27	
100 ^o -on	3,00 19,07	
Dermedéspont:	—20 ^o alatt	—17—18 ^o
Savszám:	1,1	
Szappanszám:	180,3	176—191
Jódszám:	84,2	81—86
Acetilszám:	148,7	146—156
Oldhatóság	—	—
benzinben		
alkoholban	+	+
Elemi összetétel C:	73,40 %	
H:	11,70 %	
O:	14,90 %	
A zsírsavak közöm- bősítési száma:	187,0	
Ebből a zsírsavak átlagos mol. súlya:	300,0	290—300

A *Molibden + kén katalizátor* esetében ugyanazt a Mo katalizátort használtam, csak 50 g kovasavas Mo katalizátorhoz 5 g ként adtam, finom kénpor alakjában. A Mo és S aránya így ugyanaz volt, mint MoS₃-ban és az olajra 1% MoS₃-nak felelt meg.

4. Az egyes kísérletek utáni vizsgálatok.

A nagynyomású bombában végbemenő reakcióra az első következtetést a *nyomás-idő görbéből* lehet levonni. (A görbe értelmezését l. az 5. alatt.)

A reakció után kivett *gázminta vizsgálatát* Bunte bürettában végeztem és a következő gázokat határoztam meg:

széndioxidot (KOH-val elnyelethető),
telítetlen szénhidrogéneket (brómvizzel elnyelethető),
oxigént (lúgos pyrogallollal elnyelethető),
szénmonoxidot (ammóniás kuprokloriddal elnyelethető),
hidrogént (CuO-n való égetéssel Jäger szerint),

metán, illetve magasabb gázalakú szénhidrogéneket (CuO-n való égetéssel és KOH-val való elnyeletéssel Jäger szerint), nitrogént (maradék).⁹

A bombából kiürített anyagnak — melegítő tölcésén való át-szűrése után — meghatároztam a zsírokra jellemző fizikai és kémiai állandóit: a fajsúlyt, törésmutatót, dermedéspontot, viszkozitást (ez utóbbit csak a 200^o-os kísérletsorozatban), a savszámot, szappanszámot, jódszámot, acetilszámot és az oldhatóságot (alkoholban vagy benzinben oldódik-e). A fajsúlyt, ha az anyag folyékony volt, areométerrel 20^o-on, ha szilárd piknométerrel az olvadáspont felett; a törésmutatót Zeiss refraktométerrel ugyancsak 20^o-on; a dermedéspontot a MOSz előírása szerint¹⁰; a viszkozitást Vogel—Ossag viszkozitméterrel határoztam meg. A kinematikus viszkozitásból számítottam ki az Engler^o-ot és a centi poiset. A savszámot és a szappanszámot (Köttstorferszámot) az általánosan ismert módon határoztam meg.¹¹ A jódszámot Winkler szerint¹², az acetilszámot Vizóf szerint.¹³ Ezeket a meghatározásokat mind a 12 kísérlet anyagával elvégeztem. A 300 és 400^o-os kísérletsorozatban a lefolyt változások kiderítésére még egyéb vizsgálatokat is végeztem, ezeket azonban ott ismertetem. Már a fizikai állandókból is értékes következtetéseket lehetett levonni, de a beállott változásokat és azok irányát a kémiai állandók megváltozása jelezte. A savszám és szappanszámból a glicerid-szerkezet változására, a jódszámból a hidrogénezés mértékére, az acetilszámból és az oldhatóságból a zsírsav oxicsoportjának változására lehetett következtetni.

5. A nyomás-idő görbék értelmezése.

A nagynyomású kísérletek során szabályos időközökben (5 percnként) feljegyeztem a nyomást és a hőfokot. Így megkaptam a nyomás és a hőfok változását az időben. A hőfok-idő görbe nem mutat érdekességet: egyenesen emelkedik a kívánt hőfokig, innen azután állandó — az abszcissa (idő) tengellyel párhuzamos — miután a fűtést éppen így irányítottam. A nyomásgörbéből azonban Ipatieff szerint a bombában végbemenő reakcióra érdekes következtetéseket lehet levonni.¹⁴ Ha a bombában semmiféle kémiai reakció nem megy végbe, akkor a nyomás a Gay—Lussac törvény szerinti

$$p_t = p_0(1 + at)$$

értéket mutat. A nyomásgörbe ebben az esetben alakilag teljesen a hőfokgörbéhez hasonlít: amíg a hőfok nő, a nyomás is nő, s amint a hőfok állandó, a nyomás is állandó (a görbe az abszcisszával párhuzamos) s minden hőfokhoz tartozó értékét a $p_t = p_0(1 + at)$ egyen-

⁹ Králik—Sass: Technikai kémiai vizsgálati módszerek, Dr. Plank: Gázanalízis 47—79. old. (Budapest, 1927.)

¹⁰ MOSz 793. c) Dermedéspont.

¹¹ Grün l. c. I. 140—151. old. Die Säurezahl; Die Verseifungszahl.

¹² Winkler: Pharmacopoea Hungarica, ed. III. 11. old. (Budapest 1909).

¹³ Holde l. c. 782. old.

¹⁴ Ipatieff l. c. 33—36. old. Method of investigation.

let szabja meg. Ha azonban a bombában kémiai reakció játszódik le, tehát pl. hidrogénfelvétel miatt hidrogén tűnik el, vagy gáz halmazállapotú, vagy a kérdéses hőfokon gőzállapotú termékek keletkeznek, akkor a tényleges nyomásgörbe nem azonos a Gay—Lussac törvényből számítottal, hanem attól eltér. A nyomásgörbe alakja felvilágosítást nyújt a reakció lefolyására. Ha az időegységre eső nyomásváltozás (csökkenés vagy növekedés) állandó, azaz

$$\frac{dp}{dt} = \text{konst.}$$

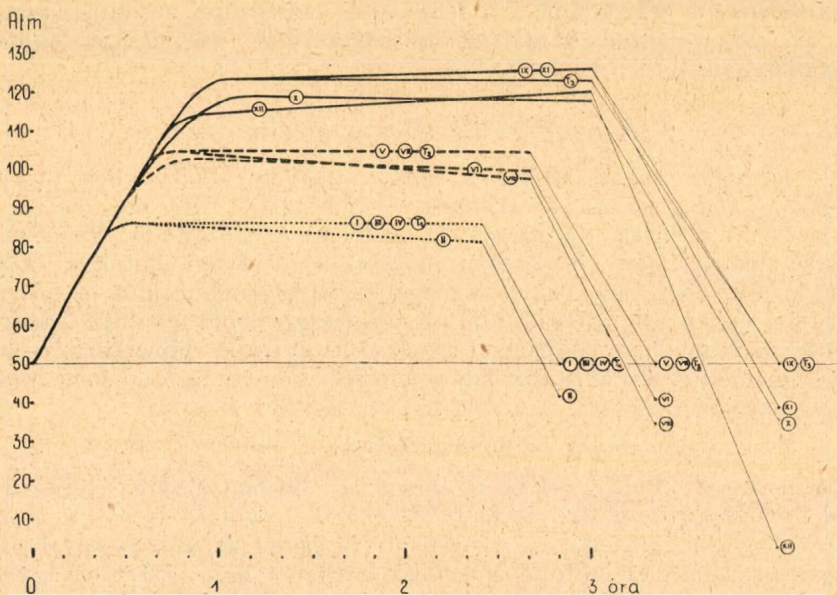
(tehát a görbe az abszcissa tengellyel bizonyos szöget bezáró egyenes), akkor a kísérlet hőfokán állandó reakciósebességű folyamat játszódik le. Ha a nyomásgörbe nem egyenes, vagyis

$$\frac{dp}{dt} \neq \text{konst.},$$

akkor a változó reakciósebességű folyamat megy végbe és a reakció sebessége ott a legnagyobb, ahol

$$\frac{dp}{dt} = \text{maximum.}$$

Az ahhoz tartozó hőfokot a hőfokgörbéből megtudhatjuk.



I. ábra. A nagynyomású kísérletek nyomási-idej görbéi.

A pontozott vonal a 200°-os, a szakgatott vonal a 300°-os, a kihúzott vonal a 400°-os kísérletsorozat görbéi. T_1 , T_2 , T_3 a 200, 300 és 400°-os számított görbe. A görbék vastagon kihúzott (pontozott, szakgatott) része a kísérlet alatt leolvasott értékek, a vékony kihúzott vonal a kihülés után leolvasott végső nyomás és a melegítés alatt leolvasott utolsó nyomás összekötése. Ez tehát nem leolvasott érték; a kihülés alatt a nyomást nem figyeltem meg.

Az 1. ábra mutatja 12 kísérlet nyomásgörbéit. A 200⁰-os sorozatban (pontozott görbék) az I., III. és IV. kísérlet nyomásgörbéje a számított görbével (T_1) egybeesik, a II. kísérlet görbéje állandó és egyenletes esést mutat. Ez utóbbi tehát állandó sebességű hidrogénfelvételt jelent, míg a másik három esetben a nyomásgörbék kémiai reakció hiányát jelzik. A kihülés utáni végső nyomás az I., III. és IV. kísérletben a kezdetivel azonos, a II. kísérletben pedig bizonyos nyomásesökkenés, hidrogénfogyás következett be. A nyomásgörbékéből tehát előre megállapítható, hogy a Ni katalizátor hidrogénezett, míg a másik három esetben különösebb reakció nem volt.

6. A 200⁰-os kísérletsorozatban képződött gáz- és olajminták vizsgálata.

A gázminták összetételét a 3. táblázat mutatja.

3. Táblázat.

A 200⁰-os kísérletsorozat gázmintáinak összetétele.

A kísérlet száma :	I.	II.	III.	IV.
Katalizátor	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
CO ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,0
Telítetlen :	0,0	0,0	0,0	0,0
O ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,0
CO :	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ :	96,0	96,0	96,0	96,0
CH ₄ :	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂ (maradék) :	4,0	4,0	4,0	4,0

A gáz tiszta hidrogén. Ez tehát megerősíti a nyomásgörbékéből levont ama következtetést, hogy mélyreható változás nem történt. A gáz nitrogéntartalma a bombában maradt levegőtől származik. A bombának hidrogénnel való megtöltésekor u. i. a bombában eredetileg volt levegő bennmaradt.

A kinyert anyag mind a négy esetben sötétszínű, savanyú szagú, de mindenben olajkinézésű. Fizikai és kémiai állandóit a 4. táblázat tartalmazza. A táblázat utolsó oszlopában az eredeti ricinusolaj adatait közlöm könnyebb összehasonlítás végett.

A fizikai állandók nem mutatnak nagyobb változást, kivéve a II. kísérlet magas dermedéspontját, ami hidrogénezésre mutat. A kémiai állandók közül a savszám mindenütt megnövekedett, tehát a zsír hőhatásra kismértékű bomlást szenvedett; erre mutat a savanyú szag és a sötétedett szín is. Ez a bomlás a katalizátorok jelenlétében nagyobb volt, mint nélkülük, tehát a katalizátorok jelenléte a bomlást elősegíti. A jódszámok tanúsága szerint — teljes összhangban a nyomásgörbékéből és a dermedéspontból levont következtetésekkel —

csak a Ni katalizált hidrogénfelvételt. Az acetilszámok mindenütt csökkentek éspedig a katalizátorok jelenlétében erősebben, mint nélkülük, de különösen nagy mértékben a molibdénés kísérletben. Itt az igen nagymértékű acetilszám csökkenés következtében az oldhatóság is megváltozott: az olajos termék benzinben oldható. A kén adagolás a molibdénnek a ricinusolaj acetilszámát erősen csökkentő és az olajat benzinben oldhatóvá alakító hatását megszüntette, tehát a kén mint katalizátor-méreg hatott.

4. Táblázat.

A 200^o-os kísérletsorozatban nyert olajok adatai.

A kísérlet száma :	I.	II.	III.	IV.	Az eredeti olaj
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S	
Fajsúly (20 ^o -on) :	0,960	0,970(50 ^o)	0,952	0,962	0,960
Törésmutató (20 ^o -on) :	1,4795	1,4820	1,4788	1,4790	1,4795
Viszkozitás (E ^o , 20 ^o -on) :	21,3	szilárd	20,0	22,4	20,5
Dermedéspont :	—20 ^o alatt	47 ^o	—20 ^o alatt	—20 ^o alatt	—20 ^o alatt
Savszám :	4,2	10,0	14,7	7,9	1,1
Szappanszám :	180,0	178,6	182,0	180,2	180,3
Jódszám :	83,3	63,5	85,0	84,0	84,2
Jódszámcsökkenés :	—	24%	—	—	—
Acetilszám :	145,5	138,6	110,9	133,0	148,7
Oldhatóság benzinben :	—	—	+	—	—
alkoholban :	+	+	+	+	+

A 200^o-os sorozatban tehát a gliceridszerkezet általában érintetlen maradt; némi bomlás következett be éspedig a katalizátorok jelenlétében nagyobb mértékben, mint nélkülük. A Ni-katalizátor 24 %-os hidrogénfelvételt okozott. A katalizátorok a ricinusolaj acetilszámát csökkentették, különösen nagy mértékben a molibdén, úgy hogy az olaj benzinben oldhatóvá alakult.

7. A 300^o-os kísérletsorozat.

Az V. és VII. kísérlet nyomásgörbéje (a 300^o-os görbék a szaggatott vonallal jellettek) a számított görbével (T₂) egybeesik, tehát hidrogénezés nem történt. A VI. görbe 200^o körül elválik az elméleti görbétől (már 200^o-on megindul a hidrogénezés) s a 200^o-os Ni-es kísérlet (II.) görbéjénél valamivel meredekebben esik, tehát a hidrogénezés valamivel nagyobb sebességgel történt. A VIII. görbe a 300^o elérése után a VI.-nál is meredekebben esik, tehát a Mo + S 300^o-on a Ni-nél is hatásosabban hidrogénezett. A kihűlés utáni végső nyomás ugyanazt mutatja: az V. és VII. kísérletnél a végső nyomás azonos a kezdetivel (nem fogyott hidrogén), a VIII.-nál nagyobb, a VI.-nál kisebb a nyomáscsökkenés (hidrogén fogyás).

A gázelemzések szerint (l. az 5. táblázatot) mélyreható változás nem történt. A VIII. kísérletnél a CO₂ helyén jelzett 0,3 % gáz kénhidrogén.

5. Táblázat.

A 300^o-os kísérletsorozat gázmintáinak összetétele.

A kísérlet száma :	V.	VI.	VII.	VIII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
CO ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,3
Telítetlen :	0,0	0,0	0,0	0,0
O ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,0
CO :	0,5	0,5	0,0	0,0
H ₂ :	94,0	95,5	96,0	95,7
CH ₄ :	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂ (maradék) :	5,5	4,0	4,0	4,0

6. Táblázat.

A 300^o-os kísérletsorozatban képződött anyagok adatai.

A kísérlet száma :	V.	VI.	VII.	VIII.	Az eredeti olaj
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S	
Fajsúly (20 ^o -on)	0,962	0,970(50 ^o)	0,965	0,971	0,960
Törésmutató (20 ^o -on)	1,4805	1,4703	1,4778	1,4750	1,4795
Dermedéspont :	-20 ^o alatt	48 ^o	-10 ^o	40 ^o	-20 ^o alatt
Savszám :	63,0	101,7	115,2	94,6	1,1
Szappanszám :	188,1	187,6	176,2	178,0	180,3
Jódszám :	86,0	60,4	85,5	56,8	84,2
Jódszámcsökkenés :	—	27%	—	32%	—
Acetilszám :	58,1	47,8	23,6	45,1	148,7
Oldhatóság benzinben :	+	+	+	+	—
Oldhatóság alkoholban :	—	—	—	—	+

A bombából kiürített anyag barna színű, sűrű folyadék, a VI. és VIII. kísérleteknél sárgásbarna szilárd tömeg. Mindegyik savanyú, szurós szagú. Az állandók elváltozásában (l. a 6. táblázatot) legszembetűnőbb a nagy savszám. A katalizátoros kísérletek savszámai mind nagyobbak, mint a katalizátor nélkülié — teljesen úgy mint a 200^o-os sorozatban — tehát a katalizátorok jelenléte a bomlást elősegíti. A jódszámok igazolják a nyomásgörbékéből levont következtetéseket: az V. és VII. kísérletben nem történt hidrogénezés, a VI.-ban valamivel erősebb, mint a 200^o-os Ni-es kísérletben (a Ni katalizátor 200^o-on 24 % -os, itt, 300^o-on 27 % -os jódszámcsökkenést okozott); a VIII.-ban a VI. (Ni-es)-nél is erősebb hidrogénezés volt teljes összhangban a Dr. Varga által kimutatott ama ténnyel, hogy a kén a molibdén hidrogénező hatását növeli: ezen a hőfokon a molibdén magában még nem hidrogénezett, kén jelenlétében pedig már a nikkelnél is hatásosabb volt. Szembeötlő az acetilszám erős csökkenése és ezzel együtt az oldhatóság megváltozása.

A savszám igen nagy, továbbá az acetilszám igen kicsiny volta az oxisavas glicerid mélyebb elváltozását mutatja s ennek kiderítésére még néhány vizsgálatot végeztem. *Meghatároztam a szabad zsírsavak és a változatlanul maradt zsír százalékos mennyiségét.*

A meghatározást Grün szerint végeztem.¹⁵ A vizsgálandó anyag petróleuméteres oldatához a savszámból számított n/10 alkoholos KOH-t adtam és a K-szappanokat alkoholos vízzel kimostam. A petróleuméteres oldatról szűrés és (vízmentes Na szulfáttal való) szárítás után ledesztilláltam a petróleumétert és mértem a változatlan zsírt (Grün: „Neutralfett“). A K-szappanokat savval elbontottam, éterrel a zsírsavakat kioldottam, szűrés után alkoholt adtam hozzá s n/10 alkoholos KOH-val K-szappanokká alakítottam. Az oldószer elpárologtatása és szárítás után K-szappanok alakjában mértem az eredetileg jelenvolt szabad zsírsavakat. A K-szappanok súlyából és a zsírsavak közömbösítéséhez fogyott n/10 KOH-ból kiszámítható a zsírsavak mennyisége. A zsírsavakat (a pontos titerű) n/10 KOH-val való közömbösítéskor tulajdonképpen megtitráltam s így megkaptam a zsírsavak savszámát, a közömbösítési számot.

A meghatározás folyamán tehát kiadódott a zsírsavak közömbösítési száma. Miután egy zsírsav közömbösítési száma kizáróan a molekula súlyának a függvénye:

$$M = \frac{56108}{N}$$

(M: molekulásúly, N: közömbösítési szám), abból a molekulásúly kiszámítható.¹⁶ Zsírsavak elegye esetén kiszámítható a *zsírsavak közepes molekulásúlya*. Ezt az egyszerű számítást elvégezve és a zsírsavak közepes molekulásúlyát az eredeti ricinuszolaj zsírsavainak közepes molekulásúlyával összehasonlítva (ricinolsav: 298; a meghatározáskor talált érték: 300,0 l. a 2. táblázatot) felvilágosítást kapunk arra nézve, hogy nem következett-e be a szabad zsírsavak nagyobb molekulákká való összekapcsolódása, polimerizálódása, vagy nem töredezték-e szét a zsírsavak alacsony savakká.

Az oxicsoport változásainak kivizsgálása céljából meghatároztam, történt-e *laktonosodás és polimerizálódás*.

Alkoholos főlös mennyiségű lúggal való hosszas főzéssel elszappanosítottam az anyagot, majd savanyítás után kiétrezttem az összes zsírsavakat (tehát a szabad zsírsavak és a változatlan glicerid zsírsavainak összegét). Az összes zsírsavaknak meghatároztam a közömbösítési számát, szappanszámát és (a forráspont emelése miatt) xilóban való hosszas forralással a szappanszámát.

Ha a zsírsavak közömbösítési száma nem azonos a szappanszámmal (van a zsírsavaknak szappanszáma), akkor laktonosodás következett be;¹⁷ ha pedig a hosszú erélyes elszappanosításkor több lúg fogy, mint a közönséges szappanosításkor (a xilós szappanszám nagyobb mint a közönséges szappanszám), akkor nehezen elszappa-

¹⁵ Grün l. c. I. 202—206. old.

¹⁶ Grün l. c. I. 147. old.

¹⁷ Grün l. c. I. 250. old.

nosítható polimerizált savak vannak jelen. A zsírsavak lúgfogyasztásából ki lehet számítani az összes zsírsavak közepes molekulásúlyát s ebből következtetni lehet az összes zsírsavak esetleges polimerizálódására, illetve széttöredezésére. A 7. táblázat tartalmazza ezeknek a vizsgálatoknak az eredményét.

7. Táblázat.

a 300^o-os kísérletsorozat anyagaival végzett egyéb vizsgálatok.

A kísérlet száma :	V.	VI.	VII.	VIII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
Változatlan olaj :	59,4 %	41,7 %	37,0 %	43,0 %
Szabad zsírsavak :	38,8 %	57,2 %	62,0 %	56,6 %
A szabad zsírsavak kö- zömbösítési száma :	100	173	155	177
Ebből a szabad zsírsavak közepes molekulásúlya :	561	322	361	316
Az összes zsírsavak kö- zömbösítési száma :	148,0	146,1	158,5	184,3
szappanszáma :	158,0	164,2	165,0	198,7
„ xilolban :	160,0	169,2	176,0	204,5
ebből a közepes mol. súlyuk :	350	332	317	275

A nagy savszámot tehát a nagymennyiségű szabad zsírsav jelenléte okozta. 300^o-on a glicerid-szerkezet már nem maradt épségben, 30—60 %-a elbomlott, úgyhogy szabad zsírsavak keletkeztek. A lehasadt szabad zsírsavak közepes molekulásúlya az V. kísérletben különösen nagy; itt tehát a leszakadt szabad zsírsavak nagyobb molekulákká egyesültek; kisebb mértékben, de ez következett be a VII. kísérletben és igen kis mértékben a VI. és VIII.-ban is.

Az összes zsírsavak mind a négy esetben mutattak szappanszámot, tehát laktonosodtak s mind a négy esetben tartalmaztak nehezen elszappanosítható polimerizált savakat. Az összes zsírsavak erős polimerizálódása következett be az V. kísérletben, kis mértékű a VI. és VII. kísérletben, a VIII.-ban pedig a glicerid zsírsavai már részben alacsonyabb savakká töredezték széjjel (275 közepes molekulásúly).

A VI. és VIII. kísérletben a törésmutató erősen csökkent. Ezt nyilván a sok szabad zsírsav keletkezése okozta. A glicerid törésmutatója u. i. mindig nagyobb, mint a felépítő zsírsavak törésmutatója, ha tehát a glicerid egy része zsírsavakká bomlik, ez a törésmutató csökkenését eredményezi.¹⁸ Az V. kísérletben a törés-

¹⁸ Grün l. c. I. 130. old.

mutató emelkedett, a VII. kísérletben alig csökkent, illetve a csökkenés a VI. és VIII.-hoz képest igen kicsiny, pedig a szabad zsírsavak mennyisége itt is megnövekedett. Meg kell azonban gondolni, hogy az V. kísérletben vált szabaddá a legkevesebb zsírsav (39% szemben a VI., VII., VIII. 57—62%-ával) és a zsírsavak ebben a kísérletben erősen polimerizálódtak, márpedig a nagy molekulású, polimerizált savakat tartalmazó gliceridek törésmutatója igen nagy.¹⁹ A VII. kísérletben több szabad zsírsav keletkezett mint az V.-ben, de nagyobb polimerizálódás volt mint a VI. és a VIII.-ban, tehát e két ellentétes irányba ható tényező okozta, hogy az eredetihez képest csak kissé csökkent, illetve sokkal kevésbé csökkent, mint a VI. és VII. kísérletek törésmutatója, ahol a zsírsavak mennyisége kb. azonos volt, de a polimerizálódás mértéke kisebb.

A 300^o. os kísérletsorozatban tehát a glicerid már részben elbomlott: sok szabad zsírsav hasadt le (40—60%). A Mo + S katalizátor erősen (32%), a Ni kevésbé (27%), a Mo egyáltalán nem katalizált hidrogénfelvételt. A glicerid zsírsavai a katalizátor nélküli kísérletben erősen, a Ni és a Mo katalizátoros kísérletben némileg polimerizálódtak, a Mo + S katalizátoros kísérletben kissé szétfőredtek. A leszakadt szabad zsírsavak a katalizátor nélküli kísérletben erősen, a Mo-s kísérletben kevésbé, a Ni és Mo + S katalizátoros kísérletben alig polimerizálódtak.

A katalizátorok jelenléte úgy látszik oly irányban hat, hogy egyszerűbb vegyületek keletkezzenek: a 200 és 300^o. os sorozatban a bomlás (savszám, szabad zsírsavak mennyisége) a katalizátorok jelenlétében mindenütt jóval nagyobb, a polimerizálódás — ha egyáltalán bekövetkezett — kisebb, mint a katalizátornélküli kísérletekben.

8. A 400^o-os kísérletsorozat.

A 400^o-os kísérletek nyomásgörbéinek (az ábrán kihúzott vonalak) egyike sem követi a számított görbét. A X. görbe kevésbé meredek mint a 300^o-os, sőt 200^o-os párja; ebből tehát azt lehetne következtetni, hogy a nikkelt 400^o-on rosszabbul hidrogénezt mint, 300, vagy 200^o-on. A kihűlés utáni végső nyomás azonban azt mutatja, hogy valamivel több hidrogén fogyott, mint 200 és 300^o-on. A görbe kisebb meredekségének tehát nem a kevésbé tökéletes hidrogéneztés az oka, hanem a glicerid mélyebb elbomlása folytán keletkező és 400^o-on gőz állapotú anyagok parciális nyomása. A XII. görbe anélkül, hogy az elméleti értéket elérte volna, állandóan emelkedik. A kihűlés után a nyomás majdnem 0-ra esett. Itt tehát igen nagymértékű a hidrogéneztés (majdnem az egész hidrogén elfogyott), de állandóan keletkeztek 400^o-on gőz alakú termékek és ezek nyomása nemcsak pótolta a hidrogén fogyását, de még emelte is a nyomást. A IX. és a XI., görbe egyformán halad és gyengén emelkedik, de míg a IX.-nél a végső nyomás a kezdetivel azonos, tehát hidrogéneztés nem történt, addig a XI.-nél a végső nyomás csökkenést mutat a kezdetihez képest, tehát hidrogénfelvétel történt. Mindkét esetben

¹⁹ Grün l. c. I. 131. old.

a XI.-nél a hidrogénfogyás ellenére is a görbe gyengén emelkedik, tehát gőzállapotú anyagok keletkeztek. A nyomásgörbékéből tehát arra lehet következtetni, hogy mindegyik katalizátor hidrogénezett, — a Mo + S különösen nagymértékben —, de mind a négy esetben alacsony forráspontú, a kísérlet hőfokán gőzállapotú anyagok keletkeztek. Ez természetesen csak a glicerid-szerkezet nagymértékű elbomlása árán lehetséges.

Ugyanerre lehet következtetni a gázminták összetételéből is. (L. 8. táblázatot.) Mindenütt megjelenik a széndioxid, szénmonoxid és metán, ami csak a glicerid mélyreható szétforgácsolódásával magyarázható. A XII. mintának azért van olyan nagy nitrogén tartalma, mert a bombában alig volt túlnyomás (a hidrogén elfogyott) s így a gázok nagyrészt a bombában eredetileg jelen volt levegő alkotta.

8. Táblázat.

A 400^o-os kísérletsorozat gázmintáinak összetétele.

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
CO ₂ :	10,0	10,0	13,5	35,5
Telítetlen :	0,0	0,0	0,0	0,0
O ₂ :	0,0	0,0	0,0	0,0
CO :	5,0	4,5	0,5	1,0
H ₂ :	80,0	79,5	79,0	27,5
CH ₄ :	1,0	2,0	3,0	1,0
N ₂ (maradék) :	4,0	4,0	4,0	35,0

A bombából kiürített anyag külsőleg is teljesen elveszítette zsír jellegét: hígán folyó, sok illó részt tartalmazó sárgásbarna színű folyadék. A X. parafinszerű részeket tartalmaz. Mindegyik anyagból álláskor víz különült el. A XII. kísérletben csaknem kétszer annyi víz vált le, mint a IX., X., XI.-ben, de viszont ezeknél a gázban volt sokkal több oxigén (széndioxid, szénmonoxid alakjában). A gázból és a levált vízből számított oxigén közelítőleg ugyanaz volt mindegyik 400^o-os kísérletben (l. a 12. táblázat első négy vízszintes sorát.)

Az anyagok fizikai és kémiai állandói (l. 9. táblázatot) mindenben alátámasztják a nyomásgörbékéből és a gázelemzésből levont ama következtetést, hogy a glicerid nagyrésztben elbomlott. Már a fizikai állandók is teljesen eltérnek az olajok szokásos értékeitől. A fajsúlyok 0,850 körüli értékei és különösen a XII. kísérlet 0,775 fajsúlya már messze alatta van a növényi olajok legkisebb 0,910 körüli fajsúlyának. A XII. kísérletnél a fajsúlyon kívül a törésmutató is olyan kicsi, amilyen olajoknál már nem is fordul elő. A savszám és szappanszám kis értékei azt bizonyítják, hogy elszappanosítható zsír vagy zsírsav már alig van. A jódszám a Mo + S-nél igen erős, a Ni-nél kisebb, a Mo-nál még kisebb csökkenést mutat. Ezen a hőfokon már a Mo is hidrogénezett — bár a Ni-nél kevésbé — de a S hozzáadás

a Mo hirogénező hatását igen nagy mértékben emelte. Az acetyl-számok a savszám és szappanszámhoz hasonlóan erősen csökkentek. Az oldhatóság is megváltozott. Hogy megállapítsam, mennyi olaj bomlott el, meghatároztam az el nem szappanosítható részek mennyiségét.

9. Táblázat.

A 400^o-os kísérletsorozatban képződött anyagok adatai.

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
Fajsúly (20 ^o -on) :	0,857	0,850	0,847	0,775
Törésmutató (20 ^o -on) :	1,4770	1,4780	1,4720	1,4425
Savszám :	0,5	18,8	1,1	0,5
Szappanszám :	3,1	18,9	1,9	0,9
Jódszám :	82,7	60,0	70,0	21,8
Jódszámcsökkenés :	—	28 %	17 %	75 %
Acetilszám :	10,2	5,7	8,1	8,0
Oldhatóság benzinben :	+	+	+	+
Oldhatóság alkoholban :	—	—	—	—

Fölös mennyiségű KOH-val alkoholban hosszas forralással elszappanosítottam az összes elszappanosítható anyagot, s a szappanoldatból petróleuméterrel kioldottam az el nem szappanosíthatót. Szűrés, szárítás és az oldószer ledesztillálása után mértem. A K-szappanoldatot, mely az összes elszappanosítható részeket tartalmazza, megsavanyítottam, éterrel kioldottam a zsírsavakat, n/10 KOH-val való titrálással újra K sókká alakítottam, megkaptam a közömbösítési számot s az oldószer elpárologtatása és szárítás után mértem az összes (szabad + változatlan zsírból eredő) zsírsavakat.

10. Táblázat.

A 400^o-os kísérletsorozat anyagaival végzett egyéb vizsgálatok.

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
Elszappanosítható :	3,8 %	6,7 %	2,1 %	1,4 %
El nem szappanosítható :	93,8 %	92,3 %	97,5 %	98,4 %
Az összes zsírsavak közömbösítési száma :	107	248	246	252
Ebből közepes mol. súlyuk :	524	226	228	223

Az el nem szappanosítható részek meghatározásakor kiadódott az összes zsírsavak közömbösítési száma, ebből következtetni lehetett az összes zsírsavak (tehát a szabad + glicerid alakjában levő zsírsavak) polimerizálódására, illetve széttöredezésére. Ezeket az adatokat tartal-

mazza a 10. táblázat. Az adatok szerint mind a négy esetben a glicerid túlnyomó része el nem szappanosítható vegyületekre bomlott. A megmaradt kevés elszappanosítható zsírsavak is kisebb molekulájú darabokra estek szét, kivéve a katalizátor nélküli kísérletet, ahol némi polimerizálódás mutatkozik.

Az el nem szappanosítható további vizsgálata céljából égetéssel megállapítottam elemi összetételét (l. a 11. táblázatot). A C, H és O aránya teljesen megváltozott az eredeti gliceridben volt arányhoz képest. Legfeltűnőbb az O kis értéke.

11. Táblázat.

A 400^o-os kísérletsorozatban nyert anyagok el nem szappanosítható részének elemi összetétele.

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.	Az eredeti olaj
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S	
C :	86,02 %	84,29 %	83,99 %	83,66 %	73,40 %
H :	12,89 %	14,33 %	15,21 %	16,01 %	11,70 %
O : (különbség 100 %-ból)	1,09 %	1,38 %	0,80 %	0,33 %	14,90 %

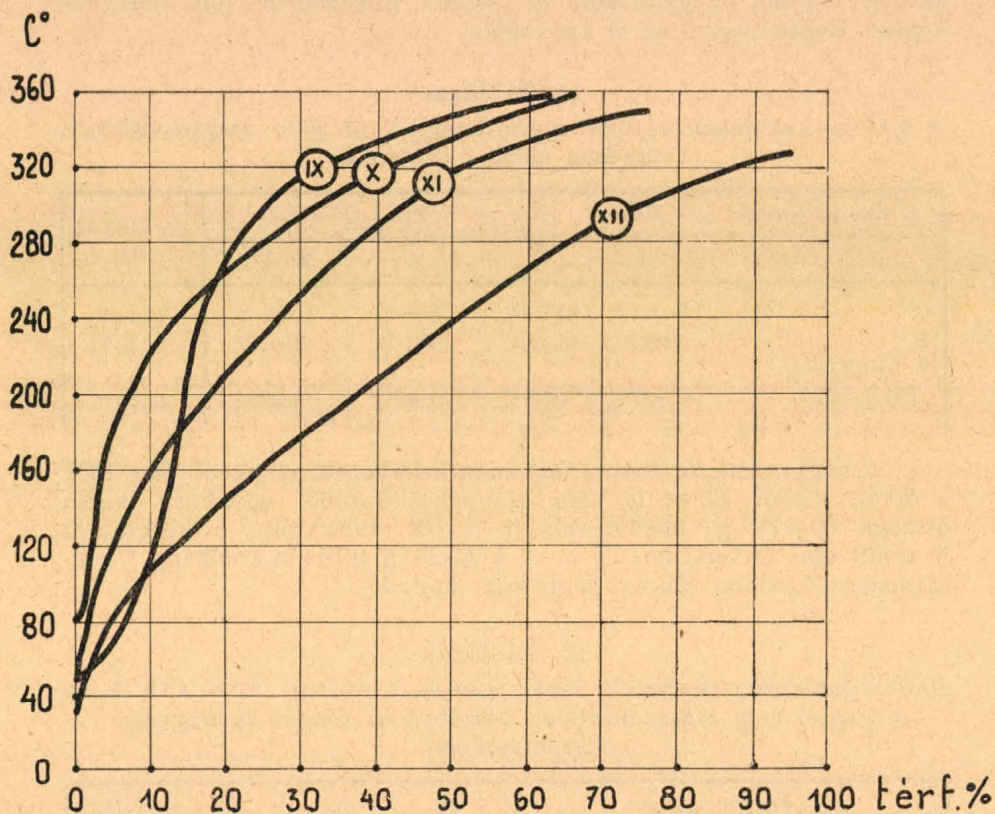
A nagynyomású reakció folyamán keletkezett gázokból (CO₂, CO), a levált vízből és az el nem szappanosíthatóból számított oxigén összege 70—72 g. között van (l. a 12. táblázatot); a kísérlethez használt olaj O tartalma 77 g. A különbség nyilván a néhány % elszappanosíthatóban (zsírsav + glicerid) maradt.

12. Táblázat.

400^o-os kísérletsorozatban a levált vízben, a gázban (CO₂, CO) és az anyag el nem szappanosítható részében az oxigén mennyisége (grammokban)

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
A levált víz :	32,0	42,8	44,9	73,8
Ebben az oxigén :	28,6	38,2	40,1	65,9
A gázban (CO ₂ és CO alakjában) az oxigén :	36,4	26,9	28,1	4,1
A vízben és a gázban az oxigén összege :	65,0	65,1	68,2	70,0
Az el nem szappanosíthatóban az oxigén :	5,0	6,4	4,0	1,6
Az összes oxigén :	70,0	71,5	72,2	71,6
A számított összes oxigén :	77			

Az olaj igen mélyreható változást szenvedett: nemcsak szabad zsírsavak hasadtak le mint a 300^o-os sorozatban, hanem ezek tovább bomlottak el nem szappanosítható vegyületekre. A glicerid *O* tartalma mint víz, CO₂ és CO távozott és csak igen kis része maradt az el nem szappanosíthatóban. Így az el nem szappanosítható rész oxigént nem (azaz csak csekély mértékben) tartalmazó vegyületek: tehát szénhidrogének elege.



2. ábra. A 400^o-os kísérletek termékeinek lepárlási görbéi.

Annak eldöntésére, hogy a keletkezett vegyületeket lehet-e vajjon részleges lepárlással elkülöníteni, egy-egy forráselemzést végeztem. E célból szabályos Engler—Ubbelohde desztillációt hajtottam végre.²⁰ A 13. táblázat tartalmazza a forráselemzés adatait s a 2. ábra a forrásgörbéket. A desztillálás kezdetén víztiszta, illékony folyadék desztillált át, később sárga, majd barna. Valamennyi frakció fogyasztott brómot, tehát telített és telítetlen vegyületeket tartalmazott. A X. kísérlet magasabb frakciói paraffinszerű tömeggé merevedtek meg. A desztillálást akkor hagytam abba, amikor az anyag bomlani kezdett.

²⁰ *Holde* l. c. 161. old.

13. Táblázat.

A 400^o-os kísérletekben nyert anyagok forráselemzése.

A kísérlet száma :	IX.	X.	XI.	XII.
Katalizátor :	nélkül	Ni	Mo	Mo + S
Hőfok	át desztillált térf. %			
40 ^o -ig				0,5
60 "	3		0,5	2
80 "	6		1	5
100 "	8	1,5	3	9
120 "	10	2	5	15
140 "	12	3	7	20
160 "	13	4	11	26
180 "	14	5	15	32
200 "	15	7	19	38
220 "	16	10	23	45
240 "	17	14	27	51
260 "	19	19	32	58
280 "	22	25	37	65
300 "	26	33	43	75
320 "	33	42	51	89
340 "	45	54	67	325 ^o -ig: 95
360 "	65	65	344 ^o -ig: 76	
A forrás kezdete :	48 ^o	80 ^o	48 ^o	32 ^o
Közepes forráspont :	279 ^o	288 ^o	263 ^o	224 ^o
A bomlásig átdestilált mennyiség :	65 %	65 %	76 %	95 %

A görbéken határozott frakciókat nem lehet megfigyelni. A glicerid bomlása tehát nem szelektív irányban folyt le, hanem a különböző forráspontú (különböző nagy molekulájú) vegyületek elegye keletkezett.

A glicerid zsírsavai különböző nagyságú telített és telítetlen szénhidrogénekké töredezték széjjel, krakkolódtak. A széttöredezés mértékére a forrásgörbe alakja nyújt felvilágosítást, de hogy szám-szerű összehasonlítást is lehessen végezni, a görbékből kiszámítottam W. Oswald szerint a közepes forráspontot.²¹ Mennél magasabb (alacsonyabb) a közepes forráspont, annál több (kevesebb) a magasabban forró részek mennyisége az alacsonyabb forráspontúakéhoz képest. Mennél magasabb tehát a közepes forráspont, annál több a magasabban forró részek mennyisége, annál kisebb mértékű az eredeti molekulák széttöredezése, krakkolása.

A közepes forráspont az 5, 15, 25, ... 95 átdestillált térf. %-okhoz

²¹ Holde l. c. 195. old.

tartozó forráspontok összegének $1/10$ része. Ahol nem lehetett 95 térf. $\%$ -ot átdestillálni (mert az anyag előbb kezdett bomlani), ott az utolsó hőfokig 10^0 -onként vett forráspontok összegét annyival osztottam, ahány tagból az összeg állt.

A X. kísérlet mutatja a legnagyobb közepes forráspontot, itt a legnagyobb a forrás kezdete is. Kétségtelenül a hidrogénezés folytán keletkezett magasabb forráspontú részek okozták, hogy mindkét adat magasabb mint a IX. kísérletnél, ahol hidrogénfelvétel nem volt csak bomlás. A X. görbe egy része is jóval a IX. görbe fölött halad. Érdekes a XI. kísérlet az előző kettőnél alacsonyabb közepes forráspontja és a görbe helyzete: A görbe nagy része a IX. és a X. alatt halad. Miután itt hidrogénfelvétel volt (tehát magasabb forráspontú vegyületek keletkezését lehetne várni) és miután ennek ellenére a közepes forráspont és a görbe helyzete több alacsonyabban forró részt jelez: a Mo katalizátor nemcsak hidrogénezett, hanem katalizálta a vegyületek széttöredezését. A XII. kísérlet eredményezte a legalacsonyabb közepes forráspontot, a legalacsonyabb forráskezdetet és a görbe — egy igen kis darabjától eltekintve — végig jóval a többi alatt halad, pedig ennél a kísérletnél volt a legnagyobb hidrogénezés, tehát itt lehetett volna várni a legtöbb nagyobb hőfokon forró részt. A kén-adagolás tehát a molibdénnek nemcsak a hidrogénező hatását fokozta, hanem igen nagy mértékben a krakkoló hatását is. A Mo+S tehát rendkívül erélyes hidrogénező és krakkoló katalizátornak bizonyult.

400^0 -on tehát a gliceridszerkezet teljesen elbomlott, kb. a következő minta szerint:

glicerid \rightarrow (különböző forráspontú, telített és telítetlen szénhidrogének) + CO_2 + CO + H_2O .

Mindegyik katalizátor hidrogénezett; legtökéletesebben a Mo+S kevésbé a Ni és legkevésbé a Mo. A Ni nem, a Mo erősebben, a Mo+S pedig igen erősen elősegítette a krakkolást.

9. A 12 kísérlet összehasonlítása.

Az egyes hőfokokon végzett kísérletekben a glicerid változása hasonlóképp folyt le, a katalizátorok csak kisebb mértékben módosították a reakció lefolyását.

200^0 -on a fizikai és kémiai jellemzők alig változtak, a glicerid általában változatlan maradt. A savszám mindegyik kísérletben kissé megnőtt, ami várható is volt a zsír felmelegítése következtében beállott bomlás miatt. Ezen általános változáson belül az egyes katalizátorok különleges hatását lehet megfigyelni. Elsősorban feltűnő, hogy a bomlás (savszám növekedése), a katalizátorok és különösen a fémek katalizátorok (Ni, Mo) jelenlétében nagyobb mértékű mint nélkük. A Ni katalizátor hidrogénezett s így a termék jódszáma csökkent, olvadáspontja emelkedett. A Mo katalizátor az acetilszámot csökkentette és ezzel a ricinusolajat benzinben oldhatóvá alakította.

300^0 -on a fizikai jellemzők alig, a kémiai állandók némelyike (savszám, acetilszám) nagyobb mértékben változott. A fizikai állandók

aránylag kis változása a termék behatóbb vizsgálata után természetes is: e hőfokon csak szabad zsírsavak szakadtak le, azok némileg polimerizálódtak és laktonosodtak, tehát olyan vegyületek keletkeztek, amelyeknek fizikai állandói nem térnek el túlságosan a gliceridétől. A törésmutató különben aránylag nem nagy változását a zsírsavak az egyes katalizátorok jelenlétében különböző mértékben végbement polimerizálódásával igen jól meg lehetett magyarázni. A katalizátoroknak és különösen a fémkatalizátoroknak a bomlást elősegítő már 200° -on is észlelt hatása itt is mutatkozik: a savszám és a szabad zsírsav % a katalizátorok jelenlétében nagyobb, mint nélkülük. E jelenséggel érdekes párhuzamban áll a katalizátorok jelenlétében sokkal kisebb mértékben bekövetkezett polimerizáció. Ez arra enged következtetni, hogy a katalizátorok az egyszerűbb vegyületek keletkezését segítik elő. A katalizátorok jelenlétében a polimerizáció alacsony értékét magyarázni lehet a hidrogénező, tehát a telítetlenséget csökkentő hatásukkal: a polimerizáció a Ni és Mo + S tehát éppen azon katalizátorok jelenlétében kisebb, amelyek hidrogénfelvételt katalizáltak. A S a Mo-nak hidrogénező hatását erősen növelte: a Mo teljesen hatástalan, a Mo + S a Ni-nél is erélyesebben katalizált hidrogénfelvételt. A hidrogénezés következtében az olvadáspontok emelkedtek. A Mo-nak a már 200° -on megfigyelt, az acetilszámot csökkentő, hatása itt is mutatkozik: A Mo es kísérlet termékének a legkisebb az acetilszáma.

400° -on a glicerid teljesen elbomlott telített és telítetlen szénhidrogénekre, vízre, széndioxidra és szénmonoxidra. A fizikai és kémiai jellemzők változása 300° és 400° között sokkal nagyobb, mint 200° és 300° között, ami természetes is: itt a gliceridtől teljesen eltérő vegyületek (szénhidrogének) keletkeztek, amelyeknek fizikai állandói nagyon különböznek a glicerid- és a rokon-vegyületekétől, s a zsírok kémiai jellemzőit természetesen nem adják. A reakció általános lefolyását az egyes katalizátorok itt is sajátosan befolyásolták: valamennyi katalizátor hidrogénezett, tehát növelte a telített vegyületek mennyiségét. Ezen a hőfokon már a Mo is hidrogénezett; a Mo + S igen erélyesen; a Ni alig valamivel nagyobb mértékben mint 200° és 300° -on. A forráselemzés szerint a Ni egyáltalán nem, a Mo már katalizálta a krakkolást, a Mo + S pedig igen nagy mértékben, így a Mo és különösen a Mo + S jelenlétében sokkal több alacsony forráspontú, kismolekulájú vegyület keletkezett.

II. RÉSZ.

A ricinusolaj benzinben oldhatóvá alakítása és az oldható olaj vizsgálata.

10. Bevezetés.

A III. kísérlet (Mo katalizátor, 200°) eredménye alacsony acetilszámú és benzinben oldható, de különben többi tulajdonságait megtartó ricinusolaj volt. Valószínűnek látszott, hogy ezen az uton ásványolajjal keverhető ricinusolajat lehet előállítani. Érdemesnek mutatko-

zott tehát a kapott olajat a kenőolaj követelményeinek megfelelő szempontból megtisztítani, a benzinben oldhatóvá alakítás legkedvezőbb körülményeit kivizsgálni, az előállított oldható olaj különböző ásványolajokkal való keverhetőségét, továbbá az olaj állandóságát megvizsgálni. Munkám második részének ez a célja.

11. A szabad zsírsavak elkülönítése. Az oldhatóvá alakítás legkedvezőbb körülményei.

Ha a III. kísérletben kapott olajat kenőolajnak akarjuk felhasználni, akkor elsősorban a 15 körüli savszámát kell leszorítani; tehát a melegítés okozta bomlás következtében leszakadt zsírsavakat kell elkülöníteni. Ezt megkíséreltem vákuumdesztillációval, vízgőzdesztillációval és híg lúggal való kimosással.

A vákuumdesztillálás nem járt sikerrel. 20 savszámú olajat 5 mm Hg nyomás alatt desztilláltam. Csak 200° fölé indult meg a desztillálás. A visszamaradt olaj savszáma azonban nem csökkent, hanem 46-ra emelkedett. Vákuumdesztillálással tehát nem lehet a szabad savakat elkülöníteni, mert a savak desztillálása csak azon a hőfokon indul meg, amelyen az olaj maga is tovább bomlik.

Nem járt sikerrel a vízgőzlepárlás sem. 3 órai, 200°-os túlhevített vízgőzzel való desztillálás a savszámot felére se csökkentette s a desztillálás újabb 3 óráig való folytatásával is csak $\frac{1}{3}$ -ára csökkent. A vízgőzdesztillációval tehát csak lassan és tökéletlenül lehet a savakat elkülöníteni.

Ki lehetett azonban mosni a savakat híg lúggal. Töményebb K vagy Na lúg, K vagy Na karbonát szét nem való emulziót alkot ugyan az olajjal, de pontosan a savszám nagysága szerint adagolt $n/2$ koncentrációjú KOH-val kimoshatók.

A lemért olajat választótölcsérbe öntöttem és a savszámból számított $n/2$ koncentrációjú alkoholos KOH-t adtam hozzá, összeráztam, majd vizet öntöttem hozzá. Az olajtól állás közben elkülönült szappanoldatot leeresztettem, az olajat még négyszer-ötször vízzel kimosam. Vízmentes Na_2SO_4 -al az olajat a bennmaradt víz nyomaitól megszáritottam.

A kimosáskor a szappanoldat magával ragad kevés olajat s így a kimosáskor elkerülhetetlen veszteség áll elő. A veszteség nagyságának és a veszteségre gyakorolt tényezők megvizsgálására különböző savszámú olajokkal és különböző lúgmennyiségekkel végeztem próbákat. Ezeket foglaltam össze a 14. táblázatban. Ebből kiderül, hogy a veszteség az olaj savszámától és az alkalmazott lúgmennyiségtől függ. Mennél nagyobb a megtisztítandó olaj savszáma és mennél több lúgot adunk a savszámból számított elméleti értéknél, annál nagyobb a veszteség; viszont mennél nagyobb lúgfelesleggel dolgozunk, annál tökéletesebben távolodnak el a savak, a savszám annál jobban csökken. Miután a kitermelés annál nagyobb, mennél kisebb a megtisztítandó olaj savszáma, lehetőleg alacsony savszámú olajat kell előállítani. A 12. nagynyomású kísérlet szerint a savszám a kísérlet hőfokától függ: a 300°-on előállított anyag savszáma csaknem tízszerese a 200°-on előállítottának. Ezért a II. kísérlet minden egyéb körülménye (nyomás,

reakció időtartama stb.) változatlanul hagyása mellett kísérletsorozatot végeztem annak kivizsgálására, hogy melyik az a legkisebb hőfok, amelyen az olaj már biztosan oldhatóvá alakul, de még a legkevesebb szabad zsírsav keletkezik. A III. kísérlet minden körülményét változatlanul hagyva, a hőfokot változtattam, a kinyert olajnak megvizsgáltam a benzinben való oldhatóságát s ha az kedvező volt, lúgos mosással eltávolítottam a szabad savakat. A lúgos mosást mindig pontosan a savszámból számított mennyiséggel végeztem, hogy a kitermelésre kapott adatok összehasonlíthatók legyenek. A kísérletek eredményét a 15. táblázat tartalmazza.

14. Táblázat.

A zsírsavak kimosásakor előálló veszteség.

Az eredeti savszám	100 g olajhoz a savszám szerint szükséges lúgmenny.		A tényleg adagolt lúgmennyiség		Eltérés a savszámból számított menny.-től:	A megtisztított olaj savszáma	Kitermelés
	mg	cm ³ n/2 KOH	mg	cm ³ n/2 KOH			
14	1400	50	1340	48	-4 %	4	65 %
			1400	50	számított	1	60 %
			1450	52	+4 %	0,5	50 %
35	3500	124	3360	120	-3 %	5	30 %
			3500	124	számított	1,5	25 %
			3600	130	+4 %	0,5	20 %

15. Táblázat.

Az oldhatóvá alakítás legkedvezőbb körülményeinek kivizsgálása.

A kísérlet hőfoka	A termelt olaj savsz.	Oldhatóság benzinben	Kitermelés
170—190°	10	nem oldódik	—
180—200°	15	nem oldódik	—
190—210°	14	bizonytalan	—
200—220°	15	oldódik	—
210—230°	16	oldódik	cca 60 %
210—230°	17	oldódik	60 %
220—240°	25	oldódik	cca 35 %
240—260°	35	oldódik	25 %
250—270°	40	oldódik	cca 15 %
210—230°	19	oldódik	55 %

A kísérletekből kiderül, hogy az olajat a benzinben oldhatóvá alakítás miatt 210—230°-ra kell felmelegíteni. Ez tehát a legalacsonyabb és a legkedvezőbb hőfok. Magasabb hőfokon jóval nagyobb lesz a savszám és ezért jóval kisebb a kitermelés.

16. Táblázat.

A veszteség és a kenőolaj szempontjából néhány fontosabb állandó változása az oldhatóvá alakítás és a tisztítás folyamán.

Az egyes munka fázisok	Az eredeti olaj	Nagynyomású reakció, 2 óra 210—230°, 50 atm. Mo katal.	Centrifugálás 2000 f./perc	Lúgos mosás savszám szerint n/2KOH	Víztelenítés centrifugálás
Veszteség:			2—3 %	35—40 %	2—3 %
Savszám :	1,1	15—20	ugyanaz	1 körül	1 körül
Hamu :	0,02 %	1 %	0,4 %	0,1 %	0,05 %
Viszk. E°					
50°-on :	20,5	22,0	21,5		18,5
Oldhat. benzinb. :	nem. old.	old. de fekete csap.	old. de némi csap.	zavarosan old.	tisztán oldódik
Szín :	arany-sárga	fekete, átlátszatlan	fekete, vékony rétege átlátszó	barna, zavaros	vörösesbarna átlátszó

17. Táblázat.

A benzinben oldhatóvá tett és megtisztított, valamint az eredeti ricinusolaj fizikai és kémiai állandói.

	Az eredeti olaj	Oldható olaj
Faj súly (20°-on) :	0,960	0,950
Törésmutató (20°-on) :	1,4795	1,4780
Viszkozitás :	Engler ⁰ centi poise	Engler ⁰ centi poise
20°-on	138,0 1003,7	137,2 987,5
50 "	20,50 145,6	18,50 130,2
75 "	7,08 49,27	7,50 51,70
100 "	3,00 19,07	3,14 19,95
Dermedéspont :	—20° alatt	—20° alatt
Savszám :	1,1	1,0
Szappanszám :	180,3	180,1
Jódszám :	84,2	85,0
Acetilszám :	148,7	110,9
Oldhatóság benzinben :	—	+
Oldhatóság alkoholban :	+	+
Elemi összetétel : C :	73,40 %	73,36 %
H :	11,70 %	11,90 %
O :	14,90 %	14,74 %
Hamu :	0,02 %	0,05 %
A hamu kvalit. vizsg. :		Na és Mo sók.

A már ismert optimális körülmények között annyi oldható ricinusolajat állítottam elő, hogy keverhetőségi és állandósági kísérleteket végezhessek. Az előállítás egyes fázisaiban meghatároztam a

vesztéséget és a kenőolaj szempontjából fontosabb jellemzőket (savszám, viszkozitás, hamu, oldhatóság), hogy a feldolgozás menetében ezek változását megfigyelhessem. Az eredményeket a 16. táblázat mutatja.

Az előállítás menetében, hogy gyorsítsam néhány kisebb módosítást vezettem be. Így a nagynyomású kísérlet után melegítőtölcséren való szűrés helyett melegen való centrifugálással (2000 ford./perc) különítettem el a katalizátort. A lúgos mosás után vízmentes Na_2SO_4 -al 90° -on való melegítéssel szárítottam meg a belekerült víztől s a Na_2SO_4 -et újra melegen való centrifugálással különítettem el.

Az így benzinben oldhatóvá tett és megtisztított ricinusolaj vörösesbarna színű, szagtalan, teljesen átlátszó, tiszta viszkozus olaj. Fizikai és kémiai állandóit meghatároztam és az eredeti olaj adataival együtt a 17. táblázatban foglaltam össze.

12. Keverhetőségi és állandósági (oxidációs) kísérletek.

A benzinben oldható ricinusolaj ásványolajokkal való keverhetőségének megállapítására lehetőleg azonos viszkozitású különböző típusú ásványolajokkal 30 térf. % ricinusolajat tartalmazó keverékeket készítettem. A keverést melegen (60 – 70° -on), alapos összerázással végeztem el. A keverékeket azután 10 napon keresztül megfigyeltem és a változásokat feljegyeztem. A keverékek készítéséhez felhasznált ásványolajokat a 18. táblázat, a keverékekben 10 nap alatt bekövetkezett változásokat a 19. táblázat tartalmazza.

18. Táblázat.

Az ásványolaj-ricinusolaj keverékek készítéséhez felhasznált ásványolajok.

Az ásványolaj eredete és minősége	Viszkozitása E° 20° -on
Romániai nafténbázisú	19,70
Romániai paraffinbázisú	9,98
Pennsylvániai low carbon I.	20,80
Pennsylvániai low carbon II.	26,40
Lispei kevertbázisú ²²	10,59

A 19. táblázat adatai szerint az előállított benzinben oldható ricinusolaj tehát *kifogástalanul csak a romániai nafténbázisú olajjal keveredik*; teljesen szétválk a romániai paraffinbázisúval és a lispei kevertbázisúval készített keverék. A pennsylvániai low carbon-olaj nem válik ugyan határozottan szét, de igen erős zavarosodást mutat.

²² A lispei olajok *dr. Nyul* megállapításai szerint kevertbázisúak. — *Dr. Nyul*: Magyar Kémiai Folyóirat XLVI. (1940) 51. old.: Magyar ásványolajok vizsgálata.

19. Táblázat.

Az előállított, benzinben oldható ricinusolaj különböző ásványolajokkal való keverhetőségének megvizsgálása.

A keverékekhez felhasznált ásványolajok					
	Román naftén bázisú	Román paraffin bázisú	Pennsylv.-i low carb. I.	Pennsylv. low carb. II.	Lispei kevertbázisú
Idő	az észlelt változások				
1. nap	tisztán oldódik	zavaros	tisztán oldódik	tisztán oldódik	zavaros
2. nap	"	zavaros részben szétvált	"	"	zavaros részben szétvált
3. nap	"	teljesen szétvált	"	"	teljesen szétvált
4. nap	"	"	"	némi zavarosodás	"
5. nap	"	"	"	"	"
6. nap	"	"	"	"	"
7. nap	"	"	némi zavarosod.	erősebb zavaros.	"
8. nap	"	"	"	"	"
9. nap	"	"	erősebb zavaros.	"	"
10. nap	tisztán oldódik	teljesen szétvált	zavaros	zavaros	teljesen szétvált

A román nafténes, a pennsylvanai ásványolajokkal, az oldható ricinussal és a román nafténes-ricinus, pennsylvanai ricinus-keverékkel *Freund* és *Thamm* szerint oxidációs kísérleteket végeztem.²³ A kísérlet célja, hogy az oxidálással szemben való állandóság mértékét megkapjuk. A megszabott hőfokon tartjuk az olajat és bizonyos ideig oxigént vezetünk át rajta. Az oxidáció előtt és után meghatározzuk a viszkozitást, a savszámot, megfigyeljük az oxidáció alatt bekövetkezett változásokat (csapadék képződése stb.) s ebből, valamint a viszkozitás és savszám növekedéséből az olaj állandóságára következtetünk.

A *Freund* és *Thamm* által e célra szerkesztett készülék keverővel és hőmérőkkel ellátott olajfürdő, amelybe a vizsgálandó olajat tartalmazó kémcsőszerű üvegedények merülnek. Ezekbe a fenekükig leérő vékony üvegcsővek nyúlnak s ezeken át oxigént vezetünk az

²³ *Freund, Thamm: Petroleum* 29., 42. szám (1933).

olajba. Az oxigén áramlásának sebességét buborékszámológóval ellenőrizzük s jól szabályozható csappal állítjuk be.

Az oxidációs kísérletet 5 óráig folytattam, 175^o-on, másodpercenként 2 buborék oxigén áramlási sebességgel. A vizsgálatok eredményét a 20. táblázat tartalmazza.

20. Táblázat.

Ásványolaj, ricinus és ásványolaj-ricinusolaj keverékek oxidációs kísérlete Freund—Thamm szerint (5 óráig, 175^o-on, 2 buborék oxigén másodpercenként).

A vizsgált olaj	Viszkozitás E ^o , 50 ^o -on az oxidáció			Savszám az oxidáció			Gyantásodás	Iszap	Szín és egyéb elváltozás
	előtt	után	növ.	előtt	után	növ.			
Román nafténes	19,70	21,24	1,70	0,27	0,40	0,13	—	—	némi sötéted.
Pennsylv. low. carb.	20,80	20,94	0,14	0,04	0,05	0,01	—	—	némi sötéted.
Oldható ricinus	18,50	21,72	3,22	1,00	1,48	0,48	minimális	—	erős sötéted. üledék nincs
Low carb + ricinus	19,17	23,69	4,52	0,41	0,50	0,09	—	—	zavarosodás, utóbb szétv.
Nafténes + ricinus	19,00	20,43	1,43	0,49	1,22	0,73	—	—	sötétedett.

A táblázatból kitűnik, hogy úgy a tiszta ricinusolaj, mint a román nafténes-ricinus keverék az oxidációt igen jól tűri. Az olajokban elváltozás (csapadék, iszap stb.) nem volt és a viszkozitás és savszám-növekedés sem nagy. Ennek magyarázata az lehet, hogy az oldhatóvá alakítás folyamán a nagy nyomás és hőfok erőlyes hatására a kevésbé állandó vegyületek elbomlottak és a tisztításkor eltávoztak s így állandóbb, az oxidációs és egyéb hatásokat jobban tűró olaj maradt vissza.

13. Összefoglalás.

Munkám első részében 12 nagynyomású és hőfokú hidrogénezési kísérletet végeztem ricinusolajjal. 200, 300 és 400^o-on végeztem egy-egy kísérletsorozatot katalizátor nélkül, valamint Ni, Mo és Mo + S katalizátorokkal. (L. az 1. táblázatot).

200^o-on a gliceridszerkezet általában változatlan maradt. Némi bomlás következett be és pedig a katalizátorok jelenlétében nagyobb mértékben mint nélkülük. A Ni hidrogénezett (24%), az acetilszám a katalizátorok jelenlétében csökkent, különösen erősen a Mo + S kísérletben annyira, hogy a ricinusolaj benzinben oldhatóvá lett.

300^o-on a glicerid részben elbomlott: 40—60%-ban zsírsavak hasadtak le. A Mo + S katalizátor erősen (32%), Ni kevésbé (27%),

a Mo egyáltalán nem hidrogénezett. A glicerid zsírsavai a katalizátor nélküli kísérletben erősen, a Ni és Mo-s kísérletben némileg polimerizálódtak, a Mo + S kísérletben pedig alacsony zsírsavakká töredezték. A leszakadt szabad zsírsavak a katalizátor-nélküli kísérletben erősen, a Mo-s kísérletben kevésbé s a Ni és Mo + S kísérletekben alig polimerizálódtak.

400°-on a glicerid-szerkezet teljesen elbomlott: a glicerid oxigénje mint H_2O , CO_2 és CO távozott s különböző forráspontrú telített és telítetlen szénhidrogének keletkeztek. A Mo + S igen erősen (75%), a Ni kevésbé (28%), a Mo még kevésbé (17%) hidrogénezett. A Mo + S erősen, a Mo kevésbé, a Ni nem segítette elő a krakkolást.

A második részben a Mo katalizátorral 200°-on benzinen oldhatóvá alakult ricinusolajat vizsgáltam meg. Megállapítottam az oldhatóvá alakítás legkedvezőbb hőfokát; lúgos mosással megszabadítottam az oldhatóvá alakításkor keletkezett szabad zsírsavaktól s az így megtisztított ricinusolajjal keverhetőségi kísérleteket végeztem romániai naftén- és paraffinbázisú, pennsylvániai low carbon és lispei kevertbázisú ásványolajokkal, majd Freund és Thamm szerint a tiszta benzinen oldható ricinusolajjal, román nafténes-ricinusolaj és pennsylvániai low carbon-ricinusolaj keverékkel oxidációs kísérleteket végeztem. A kísérletek szerint a benzinen oldható ricinusolaj csak a romániai nafténbázisú ásványolajjal keveredik jól; az oxidációt úgy a tiszta olaj, mint a nafténbázisúval való keveréke igen jól tűri.

* * *

A tanítvány mély hálájával fejezem ki köszönetemet *Dr. Varga József* Önagyméltóságának — Műegyetemen a Kémiai Technologia ny. r. tanárának, a m. kir. Iparügyi Miniszter Úrnak — amiért volt szíves megengedni, hogy munkámat Intézetében elvégezzem, s azért a jóakarataért amellyel munkámat kísérte.

Hálás köszönetet mondok *Dr. Nyul Gyula* műegyetemi magántanár úrnak munkám irányításáért és tanácsaiért, amelyekkel munkám nehézségein átvezetett.

Experiments on hydrogenation of castor oil at high pressure and temperature.

I carried out 12 experiments at high pressure and temperature in a rotating iron bomb containing 4.5 litres. The chosen temperatures were 200, 300 and 400° C. and at each temperature 4 experiments were performed, namely: without any catalyst and in the presence of Ni, Mo and Mo + S catalysts. The initial pressure was 50 atm., the duration of the reactions 2 hours. After each experiment I analysed the gas and examined the material taken out from the bomb. The results of these investigations were as follows:

At 200° C. the fat-structure generally remained unchanged. A decomposition took place to a very small degree (increasing the acid values) and in the presence of the catalysts there was a decrease of acetyl values especially in the presence of Mo. In the latter case the castor oil became soluble in benzene. In the presence of Ni a hydrogenation occurred (decrease of iodine value 24%).

At 300° C. a partial decomposition of the oil took place: there were 30–60% free fatty acids. There occurred a polymerization of the free fatty acids (most in the absence of any catalyst, less in the presence of Mo and hardly at all in the presence of Ni and Mo + S) and a polymerization of the fatty acids of the oil (most in the absence of any catalyst, less in the presence of Ni and Mo)

except in the presence of Mo+S. In this case occurred a cracking of the fatty acids. There was a hydrogenation in the case of Mo+S (decrease of iodine value 32%) and (27%) Ni.

At 400° C. a full decomposition of the oil took place: there arose a mixture of saturated and unsaturated hydrocarbons (with boiling point from about 40° C. to about 400° C) and CO₂, CO, H₂O. The total oxygen of the oil was found as CO₂, CO and H₂O. There was a hydrogenation in the presence of Mo+S (decrease of iodine value 75%), Ni (28%), Mo (17%).

In the second part of my work I made investigation about the castor oil becoming soluble in benzene, at 200° C. with Mo catalyst.

The best temperature in which to make the castor oil soluble in benzene is 210–230° C. I extracted the free fatty acids with diluted KOH solution (n/2), so that its acid value became less than 1 and examined its solubility in different mineral oils. I found it is soluble in mineral oil of naphthenebase (Rumanian origin), not soluble in those of paraffinic-base (Rumanian origin), low carbon oils (Pennsylvania USA) and intermediate-base (Lispe, Hungary). Its stability against oxidation is satisfactory.

* * *

This dissertation was carried out in the Institution for Chemical Technology of the József Nádor University for Technical and Economical Sciences (Budapest), for the degree of „doctor of the technical sciences.“

L. Hertelendi.

A kinonok cerimetriás mérése különös tekintettel a „K“ vitamin hatású 2-metil-1,4-naftokinonra. A 2-metil-1,4-naftokinon új színreakciójáról.

Schulek Elemér és Rózsa Pál-tól.

Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézet Chemiai Osztályáról.

Érk. 1941. V. 14.

A „K“ vitaminnak (koagulációs vitamin) felfedezése *H. Dam*¹ dán kutatónak nevéhez fűződik. *Dam* figyelte meg elsőnek, hogy a zsírmentes diétán tartott szárnyasoknál vérzékenység lép fel, mely az eddig ismert vitaminok adagolásával nem volt befolyásolható, illetve megszüntethető. E vérzékenység gyógyszerét, a zsírban oldódó „K“ vitamint *H. Dam* csak évek múltán sikerült *P. Karrer*² és munkatársai közreműködésével izolálnia.

Ugyanabban az időben a dán kutatótól függetlenül, több amerikai kutatónak *H. J. Almquistnek*, *E. L. R. Stokstad*, *R. W. Mckee*, *S. B. Binkley*, *D. W. Mac Corquodale*, *S. A. Thayer*, *E. A. Doisy*-nak³ is sikerült a fent vázolt problémát megoldania. *H. J. Almquist*-nak és *A. A. Klosenak*⁴ az a megállapítása, hogy az emberi tuberkulózis bacillustenyészetéből elkülöníthető festékanyag, a ftiokol (2-metil-3-oxi-1,4-naftokinon) vérzéscsillapító hatású és az a feltevése, hogy e festék a hasonló hatású vegyületeket tartalmazó homolog sornak csupán egyik tagja, a „K“ vitamin szerkezeti-képletének megállapítására döntő jelentőségű volt. Később megállapítást nyert, hogy a „K₁“ vitamin szerkezetiileg 2-metil-3-fetil-1,4-naftokinon.

¹ Biochem. Zschr. 215, 475 (1929).

² Helv. Chimica Acta 22, 310 (1939).

³ J. Amer. Chem. Soc. 61, 1295, 2557 (1939).

⁴ „ „ „ „ 61, 1610 (1939).

Az *E. A. Doisy*⁵ és munkatársai által rothadt hallisztból előállított „K₂” vitamin valószínűleg 2,3-difarnezil-1,4-naftokinon (C₄₀H₅₄O₂) vagy *P. Karrer* és *A. Epprecht*⁶ szerint 2-metil-3-squalenil-1,4-naftokinon (C₄₁H₅₆O₂). A már említettekén kívül számos kutató dolgozott a „K” vitamin-probléma megoldásán. E helyen az irodalmi adatok részletes felsorolását mellőzve csupán érintettük azokat.

Mióta az aránylag egyszerűbb felépítésű 2-metil-1,4-naftokinonról kiderült,⁷ hogy „K” vitamin (vérzéscsillapító) hatása több mint kétszerese a tiszta „K₁” vitamin hatásának, azóta különböző néven számos 2-metil-1,4-naftokinont tartalmazó készítmény került forgalomba tablettá és olajos oldat alakjában. — Vizsgálataink során kiderült, hogy a 2-metil-1,4-naftokinon nemcsak a fényvel szemben, hanem olajos oldatban a hővel szemben is érzékeny. Szükségesnek látszott tehát olyan egyszerű módszer kidolgozása, amely e készítmények gyors ellenőrzésére alkalmas.

A kinon-oxigén reakcióképessége közismert. Meghatározásaink alapjául annak aránylag könnyen végbemenő redukálhatóságát választottuk. Redukálószer gyanánt elsősorban a jódhidrogénsav, vagy savanyú ón(II)- esetleg titán(III)klorid-oldat jöhetett tekintetbe. A p-benzokinon szeszes oldatban 38%-os sósav hozzáadására szinte pillanatszerűleg redukálódott. E megfigyelésünk felhasználásával cerimétriás makro- és mikro-meghatározást dolgozhattunk ki⁸ a p-benzokinon mérésére, illetve a kinhidron vizsgálatára. Ez az eljárás azonban a 2-metil-1,4-naftokinon meghatározására nem volt használható.

Nemrég *I. L. Pinder* és *I. H. Singer*⁹ közöltek egy titrimétriás és egy kolorimétriás eljárást a 2-metil-1,4-naftokinon meghatározására. A szerzők szerint a kinon szeszes és ecetsavas közegben nátriumkarbonát és káliumtartarát hozzáadása után szénsavval telített közegben 0.1 n titán(III)kloriddal pontosan mérhető. Jelzőül a szerzők indigókármint vagy fenozafranint ajánlanak. — Az általuk közölt kolorimétriás eljárás a metilnaftokinon kis mennyiségének meghatározására alkalmas. A meghatározás oly módon történik, hogy a különböző gyógyszerkészítmények szeszes kivonatahoz ammóniát és ciáncetsavas-etilésztert, majd kálilúgot öntünk s a keletkező élénk sárga színt 250 m μ hullámhosszon fotometráljuk. A további irodalmat illetőleg korábbi dolgozatunkra⁸ utalunk.

Tájékozódó vizsgálataink során azt találtuk, hogy a cerimétriás mérésekhez általunk indikátorként korábban javaslatba hozott p-etoxikrizoidin¹⁰ a hidrokinon 0.005 normál méretben történő cerimétriás meghatározásában is jó szolgálatokat tehet.

Ezután arra vonatkozólag végeztünk kísérleteket, hogy milyen körülmények között lehet általában a kinonokat oly módon redukálni, hogy vizsgálatunk második részében a redukált anyagot cerimétriásan ismét kinonná alakíthassuk vissza.

⁵ J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1295, 2206 (1939).

⁶ Helv. Chimica Acta **23**, 272 (1940).

⁷ „ „ „ „ **23**, 224 (1940).

⁸ Zschr. f. anal. Chemie **121**, 258 (1941). Magy. Chem. Folyóirat **46**, 155. (1940).

⁹ Analyst **65**, 7—10 (1940).

¹⁰ Zschr. f. analyt. Chemie **115**, 185 (1939). V. ö. J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1443 (1930).

I. táblázat.

Lemért hidrokinon*	Meghatározások vizes oldatokban**				Meghatározások kloroform-alkohol-kénsav-keverékekben			
	Elfogyott		Talált		Elfogyott		Talált	
	0.05 n	0.005 n***	hidrokinon		0.05 n	0.005 n	hidrokinon	
	cerioldat cm ³		mg	%	cerioldat cm ³		mg	%
2.770	1.02	—	2.8062	101.31	—	—	—	—
13.850	5.04	—	13.866	100.10	—	—	—	—
27.700	10.05	—	27.649	99.82	—	—	—	—
0.2770	—	1.01	0.2782	100.41	—	—	—	—
1.3850	—	5.08	1.3976	100.91	—	—	—	—
2.7700	—	10.20	2.8062	101.30	—	—	—	—
15.2	—	—	—	—	5.85	—	15.352	101.00
20.0	—	—	—	—	7.31	—	20.112	100.56
18.0	—	—	—	—	6.58	—	18.103	100.57
0.2770	—	—	—	—	—	1.01	0.2782	100.41
1.3850	—	—	—	—	—	5.04	1.3866	100.12
2.7700	—	—	—	—	—	10.15	2.7925	100.81

* A hidrokinon egyenértékűsége a molekulatömeg fele. Így 1 cm³ 0.05 n cerioldat 2.7512 mg, 1 cm³ 0.005 n cerioldat pedig 0.27512 mg hidrokinont mér.

** A titrálást 30 cm³ 5%-os kénsavban végezzük.

*** A titrálás hibáját 0.06 cm³ levontuk.

Nagy gondot okozott a redukálószer feleslegének a redukciós keverékből való eltávolítása. A nehézségek egész sorát kellett leküzdenünk, mert a p-benzokininon és a 2-metil-1,4-naftokinon vízben alig oldódnak. A redukálószer feleslegének eltávolítását ismét oly módon kellett végrehajtani, hogy a redukált kinont a levegő oxidáló hatásától megvédjük. Oldószerül a kloroformot választottuk már csak azért is, hogy a 2-metil-1,4-naftokinonnak olajos oldatokból történő fázisgátos elválasztását elkerüljük. Meg kellett állapítanunk azokat a körülményeket is, amelyek között a kloroformtartalmú oldat cerimétriás titrálása az oldószerek szétválása nélkül keresztülvihető. Tapasztalataink szerint a 10 cm³ kloroform, 50 cm³ etilalkohol és 30 cm³ 10%-os kénsav elegye 15–20 cm³ (10%-os kénsavval készült) 0.05 n vagy 0.005 normál cerioldattal a szétválás veszélye nélkül elegyíthető. További vizsgálataink azt mutatták (l. I. sz. táblázat), hogy a hidrokinon 1 csepp 0.2%-os p-etoxikrizoidin oldatnak redox-indikátorként való használata mellett (0.2 g sósavas p-etoxikrizoidin 100 cm³ 96%-os alkoholban oldva) nemcsak vizes oldatban, hanem kloroform, alkohol és kénsav elegyében is úgy makro-, mint mikro-méretben meghatározható *Furman* és *Wallace*¹⁰ eljárásával. 0.05 n oldatokkal való dolgozás esetén az elfogyott cm³-ek számából 0.03 cm³-t, a 0.005 n oldatból pedig 0.15 cm³-t kell mint indikátorhibát levonnunk. Legtanácsosabb azonban a korrekcióértékeket ú. n. üres kísérletben magunknak meghatározni, mivel ezek részben a meghatározásnál használt organikus oldószerek tisztaságától függenek. Már ezen a helyen hangsúlyozzuk, hogy a hidrokinon cerimétriás meghatározását nemcsak felesleges, hanem egyenesen hátrányos nagyobb mennyiségű hidrokinonnal végezni, mivel a titrálás folyamán képződött kinon erős sárga színe a végpont megfigyelését megnehezíti.

Hosszabb kísérletezés után sikerült a kinonokat redukálnunk és a redukáló oldat feleslegét simán eltávolítanunk. Redukálószerül a kristályos ón(II)klorid legtöményebb (38%) sósavval készült oldatát használtuk. (10 g kristályos ón(II)kloridot legtöményebb sósavban oldunk s az oldatot ugyanilyen sósavval 100 cm³-re kiégszítjük.)

Itt említjük meg, hogy a kinonok sósavas ón(II)kloriddal történő redukciója csak etilalkohol jelenlétében gyors és teljes. A p-benzokininon és metilnaftokinon sárga színű kloroformos oldata sósavas ón(II)kloriddal rázogatva csak akkor színtelenedett el teljesen (ami a teljes redukció jele), ha a kloroformos oldat friss volt. 2 órai állás után a kloroformos oldat már a redukció után is sárga maradt. A friss kloroformos oldat a redukció után azonban rövidesen megsárgult, ha rázóütésérben levegővel rázogattuk.

Alkoholos oldatban a redukció különösen enyhe melegítésre azonnal bekövetkezik. A metilnaftokinon redukálása közben átmeneti ibolyaszíneződést is megfigyeltünk. Ez a színeződés azzal magyarázható, hogy a 2-metil-1,4-dioxinaftalin és a 2-metil-1,4-naftokinon molekula vegyületet képez, mely a kinhidronhoz hasonlóan ibolyaszínű. E szín a további redukció folyamán eltűnik. Feltevésünk helyességét bizonyítja véleményünk szerint az a körülmény, hogy

redukált és nem redukált alkoholos metilnaftokinon-oldatok elegyíté-
sekor hasonló ibolyaszíneződés áll elő.

Ha a p-benzokinon vagy metilnaftokinon redukált alkoholos
oldatát rázótlécsérben kloroformmal rázogattuk, a kloroform sárgu-
lása sokkal lassabban következett be. Úgy véljük, hogy az etilalkohol
mintegy konzerválja a hidrokintonokat.

Kísérleteinkben eleinte a redukciót rázótlécsérben oly módon
végeztük, hogy a kevés alkoholt is tartalmazó kloroformos kinon-
oldatot sósavas ón(II)kloridoldattal rázogattuk s az oldatok elkülö-
nülése után a kloroformos részt különválasztottuk. Tekintettel arra,
hogy a kinonok redukciós termékei, a hidrokintonok sósavban elég
bőségesen oldódnak, a sósavas ónklorid-oldatot többször kellett ki-
ráznunk. Ez a több ízben való kirázás azzal a veszéllyel jár, hogy
a redukciós termékek levegővel rázogatva ismét kinonokká oxidáló-
dnak. Ezt megelőzendő, a következőképen jártunk el. A sósavas
ón(II)kloriddal elegyített, tehát már redukált alkoholos kinonoldatot
ismert mennyiségű kloroformmal ráztuk össze, ami a sósavas ón-
kloridoldat kiválását eredményezte. Most porított káliumhidrogén-
karbonátot szórtunk apró részletekben a reakciós elegybe. Ezzel a
sósavat mint káliumkloridot, az ónsókat pedig mint bázisos sókat és
oxidokat kötöttük meg. Ugyanekkor a sósavas fázisban netán oldódott
hidrokintonok mintegy kisződtek. A kloroformos oldatot vízmentes
nátriumszulfáttal rázogatva kis vattapamaton szűrtük át. A kloroformos
hidrokinton — illetve metildioxinaftalin — oldatok titrálása a már
említett alkoholos-kénsavas közegben nehézséget nem okozott.

Az eljárás leírása.

Az alább közölt eljárást egyelőre p-benzokinonon, kinhidronon
és 2-metil-1,4-naftokinon próbáltuk ki. A vizsgálandó p-benzokinont,
kinhidront vagy 2-metil-1,4-naftokinont tartalmazó anyagból tized-
milligramm pontossággal 50 cm³-es Erlenmeyer-lombikba annyit
mérünk le, amennyi 2—80 mg hatóanyagának felel meg, majd azt
pontosan mért 1, 2, 3, 5 cm³ 96 %-os alkoholban — szükség esetén
enyhe melegítéssel — feloldjuk. Legkényelmesebben friss alkoholos
törzsoldattal dolgozhatunk. Az alkoholos oldathoz bürettából 0.5—2
cm³ sósavas ón(II)kloridoldatot csurgatunk s 1—2 percig várunk, míg
a sárga oldat elszíntelenedik. Az olajos kinon-oldatokat (ezek meny-
nyisége legfeljebb 1 cm³ legyen) 1—2 cm³ 96 %-os alkohollal ele-
gyítjük, majd 0.5—2 cm³ sósavas ón(II)kloridoldatot adva hozzá
a reakciós elegyet elszíntelenedésig rázogatjuk. Ha a reakciós elegy
valamilyen oknál fogva nem színtelenedik el, a redukciót újabb
0.5 cm³ sósavas ón(II)klorid hozzáadásával kíséreljük meg. A továb-
biakban — függetlenül attól, hogy oldatunk teljesen színtelen-e,
vagy nem — a következőképen járunk el. A redukált elegyhez pon-
tosan 20 cm³ kloroformot pipettázunk s a lombikot megpuhított
parafadugóval elzárva gondosan összerázzuk. Ezzel azt érjük el, hogy
a reakciós keverékből a savanyú ón(II)kloridoldat kiválik s a kloro-
formos rétegen helyezkedik el. Ez utóbbi eltávolítása végett rázo-

gatás közben finoman porított káliumhidrogénkarbonátot szórunk kis részletekben a lombikba. (0.5 cm³ ón(II)kloridra 1.5–2 g KHCO₃-t számítva.) Ez a mennyiség tökéletesen elegendő a sósav közömbösítésére és az ónklorid kicsapására. A fejlődő széndioxid a levegőt űzi ki a lombikból. A gázfejlődés megszűntével 5–6 g (2 cm³ ónklorid oldat használata esetén 10 g) finoman porított vízmentes nátriumsulfátot szórunk a lombikba s dugójával elzárva óvatosan összerázzuk. A lombik tartalmát kis tölcserbe helyezett száraz vattán 30 cm³ ürtartalmú Erlenmeyer-lombikba szűrjük s a szüredékből késedelem nélkül 10 cm³-t olyan 150 cm³-es Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, melybe előzőleg 50 cm³ 96%-os alkoholból és 30 cm³ 10%-os kénsavból álló elegyet öntöttünk. Ezután 1 csepp 0.2%-os alkoholos sósavas p-etoxikrizoidinoldatot használva jelzőül — 10 mg-ig 0.005 n, ezen felüli mennyiség esetén pedig 0.05 n cerioldattal* titráljuk a leírt módon előkészített oldatot. A mérőoldat utolsó cseppjétől a reakciós elegy kissé vörös színe eltűnik vagy kén- illetve citromsárgába megy át. — Előfordult, hogy az oldat színe titrálás közben elhalványodik, ilyen esetben még egy csepp indikátorral fejezzük be a titrálást. A végpontot akkor találtuk el, ha a titrálás befejezése után hozzáadott 1 csepp indikátor vörös színe 0.05 n cerioldat esetében 1 csepptől, 0.005 n cerioldat esetében 2–4 csepptől eltűnik. Az indikátor hibája 0.05 n oldatnál 0.03 cm³, 0.005 n oldatnál pedig 0.15 cm³. Azonban legcélszerűbben úgy járunk el, ha az indikátorhibát magunk állapítjuk meg ú. n. üres kísérletben s a kapott értéket vonjuk le az elhasznált mérőfolyadék cm³-einek számából (ez mindig a felhasznált organikus oldószerek, főként az alkohol tisztaságától függ).

Az egyenértékűsúly a molekulasúly felével egyenlő. Ennek megfelelően 1 cm³ 0.005 n cerioldat 0.27008 mg p-benzokinont, illetve 0.43016 mg 2-metil-1,4-naftokinont, 1 cm³ 0.05 n cerioldat pedig 2.7008 mg p-benzokinont, illetve 4.3016 mg 2-metil-1,4-naftokinont mér.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy az eredmény kiszámításánál nemcsak az oldásra használt alkohol és kloroform, hanem az olaj térfogatára is tekintettel kell lenni, ha olajos készítmény hatóanyag-tartalmát határozzuk meg, mivel a titráláshoz az összes térfogatnak csak egy hányadát használjuk fel.**

Az eljárást ismert p-benzokinon-, kinhidron- és 2-metil-1,4-naftokinon-oldatokon próbáltuk ki. Azonkívül 4 drb gyógyszeres készítmény (1 tableta és 3 olaj) metilnaftokinon tartalmát határoztuk meg eljárássunkkal. Az olajos oldatokat közvetlenül használtuk fel a meghatározáshoz. A tablettákból pedig 96%-os etilalkohollal vontuk ki a hatóanyagot s ennek részleteivel végeztük a méréseket.

* A volumetriás cerioldatok készítését és beállítását illetően korábbi dolgozatunkra utalunk. V. ö. Magyar Chemiai Folyóirat (1940). 157.

** Így, ha pl. 1 cm³ olajos oldatot vizsgáltunk s azt 2 cm³ alkohol jelenlétében redukáltuk s a reakciós elegyet 20 cm³ kloroformmal elegyítettük, szűrés után pedig az oldat 10 cm³-ét titráltuk, úgy tulajdonképen csak 0.435 cm³ olaj hatóanyag tartalmát mértük.

Mivel a metilnaftokinon kloroformban nem oldódó színes bomlásterméke a titrálást zavarja, ezért különösen bomlott készítményeknél a hatóanyag kivonását kloroformmal végezzük. Természetesen ilyen esetben a kloroformot — tapasztalataink alapján — hideg úton el kell űznünk s a metilnaftokinont ismert mennyiségű 96%-os etilalkoholban kell oldanunk a meghatározás előtt. Itt említjük meg azt is, hogy a metilnaftokinon ibolyaszínű bomlásterméke — megfigyelésünk szerint — azonos azzal a kondenzációs termékkel, melynek előállítását a későbbiekben ismertetjük s amelyet a 2-metil-1,4-naftokinon azonosságának megállapítására ajánlunk.

A kinhidron tényleges hidrokinon tartalmát külön kísérletekben határoztuk meg. A p-benzokinon 96%-os etilalkoholos oldatban ugyanis igen könnyen redukálódik, ezért a kinhidron hidrokinon tartalmának makroméretben való meghatározását nem ajánljuk.⁸ Megjegyezzük, hogy a p-benzokinon teljes redukciójához legalább 3 cm³ 96%-os etilalkohol szükséges (I. II. táblázat 8, 9.). Ennél kevesebb 96%-os etilalkoholban a redukció nem tökéletes.

A II. sz. táblázatban közölt eredmények azt bizonyítják, hogy az általunk ajánlott eljárás igen jó eredményeket ad. Az eljárás különös előnye, hogy könnyen és gyorsan, a vizsgálandó anyag kis mennyiségével vihető keresztül, a mérőfolyadék pedig állandó.

A 2-metil-1,4-naftokinon olajos oldata nem hőálló. Egy általunk olivaolajjal készített 2-metil-1,4-naftokinon-oldat hatóanyagtartalma 100 C⁰-on egy órán át tartva 10—20%-kal csökkent (I. II. táblázat 26, 27.). Huzamos ideig tárolva melegítés nélkül is bekövetkezik az olajos-oldat hatóanyagtartalmának csökkenése. A sötét helyen tartott oliva-olajos oldat hatóanyagtartalma (2-metil-1,4-naftokinon) 10 hét alatt (I. II. tábla 28, 29) 6.8%-kal csökkent. Az olivaolaj kísérleteink tanúsága szerint maga is tartalmaz cerioldattal oxidálható anyagot. A kísérleteinkben használt olivaolaj 1 cm³-e előzetes melegítés nélkül 0.07 cm³, 100 C⁰-on egy órán át melegítve pedig még 0.03 cm³ 0.005 n cerioldatot fogyasztott. Ha pedig az olajat a már ismertetett módon redukáltuk, az olaj cerifogyasztása 0.484 cm³ 0.005 n oldat volt. A 100 C⁰-on való hosszabb ideig tartó melegítés ezt az eredményt nem befolyásolta. Az olajoknak e saját fogyasztását természetesen az eredmény kiszámításánál tekintetbe kell vennünk.

Nézetünk szerint ezt a ceri-fogyasztást az olajokban már nagyrészt oxidált állapotban jelenlévő tokoferol vagy ismeretlen kinonszerű vegyületek okozzák. A *Hoffmann La Roche* gyár magánközléséből értesültünk arról, hogy a tokoferolok *Furternak* még nem közölt eljárása szerint ceriszulfát-oldattal difenilamin-indikátor jelenlétében mérhetők.

További kísérleteink során a már oxidált tokoferolokat az általunk közölt eljárás szerint quantitative redukáltuk, de idevonatkozó eredményeinkről, valamint a különböző olajok összes tokoferoltartalmának meghatározásáról külön dolgozatban számolunk be.

II. táblázat.

A kísérlet száma	Vizsgált anyag	Lemért anyag mg illetve cm ³	Alkalmazott oldószer és kémszer cm ³			A redukció utáni térfogat cm ³
			Alkohol (96 térf. 0/0)	Kloroform	SnCl ₂ -oldat	
1.	p-Benzokinon	29.80	3	20	0.7	23
2.	"	29.80	4	20	0.7	24
3.	"	29.80	6	20	0.7	26
4.	"	4.73	3	20	0.7	23
5.	"	4.73	3	20	0.7	23
6.	"	4.73	6	20	0.7	26
7.	"	29.80	3	20	0.7	23
8.	"	29.80	2	20	0.7	22
9.	"	3.94	1	20	0.5	21
10.	"	4.73	2	20	0.7	22
11.	Kinhidron (kinon-ja)	29.71	4	20	0.7	24
12.	" I.	30.23	4	20	0.7	24
13.	" II.	30.23	3	20	0.7	23
14.	2-metil-1,4-naftokinon	2.63	1	20	0.5	21
15.	"	2.63	1	20	0.5+0.5-H ₂ O	21
16.	"	2.63	1	20	0.5	21
17.	"	24.67	1	20	0.5	21
18.	"	24.67	1	20	0.5	21
19.	"	24.67	1	20	0.5+0.5-H ₂ O	21
20.	"	82.6	1***	20	2	21
21.	"	80.9	1***	20	2	21
22.	"	84.0	1***	20	2	21
23.	0,1482 g súlyú drageék 5 mg metilnaftokinonnal	47.57	1	20	0.5+0.5-H ₂ O	21
24.	2,66 mg metilnaftokinon 1 cm ³ olivajban	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
25.	"	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
26.	"	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
27.	"	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
28.	"	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
29.	"	1 cm ³ =2.66 mg	1	20	0.5	22
30.	2 mg metilnaftokinon 1 cm ³ olivajban	1 cm ³	1	20	0.5	22
31.	"	1 cm ³	1	20	0.5	22
32.	5 mg metilnaftokinon 1 cm ³ olivajban	1 cm ³	1	20	0.5	22
33.	"	1 cm ³	1	20	0.5	22
34.	20 mg metilnaftokinon 1 cm ³ olivajban	1 cm ³	1	20	0.5	22

* Az alkohol víztartalmát számításainkban elhanyagoltuk.

** 11, 12, 13. A hidrokinonra fogyott cerioldat cm³-einek számát levonjuk.

*** 20, 21, 22. A metilnaftokinont enyhe melegítéssel oldottuk s a még meleg oldathoz csurgattuk az ón(II)klorid-oldatot.

23. A finoman elporított dragee-anyagot alkohollal vontuk ki. E kivonatot használtuk meghatározásainkhoz.

F o g y o t t				T a l á l t	
0.05 n	0.005 n	0.05 n	0.005 n		
c e r i o l d a t c m ³					
a redukált oldat 10 cm ³ -ére		a redukált oldat egész mennyiségére		mg	%
4.79	—	11.017	—	29.754	99.84
4.65	—	11.160	—	30.141	101.14
4.31	—	11.206	—	30.265	101.56
—	7.64	—	17.572	4.7458	100.33
—	7.63	—	17.549	4.7396	100.20
—	6.71	—	17.446	4.7117	99.62
4.79	—	11.017	—	29.754	99.84
4.90	—	10.780	—	29.115	97.70
—	6.72	—	14.112	3.8114	96.73
—	7.86	—	17.292	4.6710	99.42
4.56—2.276**	—	10.944—5.46**	—	14.811 (kinon)	49.85 (kinon)
4.66—2.263**	—	11.184—5.43**	—	15.540 (kinon)	51.41 (kinon)
4.77—2.358**	—	10.978—5.43**	—	14.984 (kinon)	49.57 (kinon)
—	2.91	—	6.111	2.6287	99.95
—	2.91	—	6.111	2.6287	99.95
—	2.91	—	6.111	2.6287	99.95
2.71	—	5.691	—	24.480	99.23
2.71	—	5.691	—	24.480	99.23
2.70	—	5.670	—	24.390	98.87
9.07	—	19.047	—	81.932	99.19
8.94	—	18.774	—	80.758	99.83
9.23	—	19.383	—	83.378	99.26
—	1.81	—	3.801	5.094 drageenként	—
—	*3.02—0.22	—	*6.644—0.484	2.650 cm ³ -ként	99.62
—	*3.04—0.22	—	*6.688—0.484	2.669 cm ³ -ként	100.33
—	*2.72—0.22	—	*5.984—0.484	2.366 cm ³ -ként	88.94
—	*2.74—0.22	—	*6.028—0.484	2.385 cm ³ -ként	89.65
—	*2.85—0.22	—	*6.270—0.484	2.489 cm ³ -ként	93.57
—	*2.83—0.22	—	*6.226—0.484	2.470 cm ³ -ként	92.86
—	1.95	—	4.290	1.845 cm ³ -ként	92.27
—	1.93	—	4.246	1.826 cm ³ -ként	91.32
—	4.18	—	9.196	3.956 cm ³ -ként	79.12
—	4.20	—	9.240	3.975 cm ³ -ként	79.51
1.76	—	3.872	—	16.656 cm ³ -ként	83.28

24—29*. Magunkkészítette olivaoajos oldat. Az olivaoaj cerioldat fogyasztását (0.22 illetve 0.484 cm³) számításainkban le kell vonnunk.

26, 27. A meghatározásokat az előzetesen 1 órán át 100 C⁰-ra melegített anyaggal végeztük

28, 29. Az oldatot 10 héttel elkészítése után vizsgáltuk.

11, 12, 13, 23, 30—34. Kereskedelemből beszerzett készítmények.

A 2-metil-1,4-naftokinon új színreakciójáról.

A 2-metil-1,4-naftokinon sárgaszínű, túalakú, 104—106 C⁰-on olvadó (nem korrigált érték) kristályokból áll. A kristályok napfényen huzamosabb idő múltán elszíntelenednek. Hevítve szublimál, vízgőzzel ledesztillálható. Tömény savakban: H₃PO₄, 50 %-os H₂SO₄, 20—38 %-os sósavban — az ecetsavat kivéve — könnyen oldódik s az oldat melegítéskor lassan erősödő borvörös színt ölt. A vörös szín víz hozzáadására ibolyába megy át s a festék csakhamar kicsapódik. 1—2 mg 2-metil-1,4-naftokinon jelenléte esetén a festék — vízzel való hígítás nélkül — kicsapódik. A festék 96 %-os etilalkoholban, etilalkohol-kloroform elegyében és acetonban málnavörös színnel oldódik. Kloroformban és éterben oldhatatlan.

Mivel a 2-metil-1,4-naftokinonnak sósavas ón(II)kloriddal történő redukciójakor, ha csak átmenetileg is, hasonló szín áll elő, úgy véljük, hogy a 2-metil-1,4-naftokinon tömény savakkal való melegítésénél is redukció és ezt követőleg kondenzáció zajlik le. E feltevésünk még bizonyításra szorul. A színreakció mindenesetre a 2-metil-1,4-naftokinon speciális azonossági reakciója.

Megállapítottuk a reakció érzékenységet is. Evégből az 1 cm³ 96 %-os alkoholban oldott 2-metil-1,4-naftokinont kémlőcsőben 1 cm³ 38 %-os sósavval elegyítettük s 1 órán át forró vízben tartottuk. A borvörös színű oldat 5 cm³ 96 %-os etilalkohol-kloroform elegyétől (1 rész CHCl₃, 3 rész C₂H₅OH) málnavörös színt öltött. A reakció érzékenysége: 10—25 γ.

Ha a 96 %-os etilalkoholban oldott 2-metil-1,4-naftokinon szirup-sűrűségű foszforsavval huzamosabb ideig áll levegőn, az elegy a felső rétegtől lefelé haladva színeződik.

Mivel a most leírt reakció nem túlságosan érzékeny, ennek kolorimetriás eljárásá váló kidolgozását feleslegesnek tartottuk.

Függelék.

Dolgozatunkban említettük, hogy a 2-metil-1,4-naftokinon vízben nem oldódik, olajos oldata pedig nem állandó. E hátrányokat egyik gyárunk oly módon küszöbölte ki, hogy az említett vegyületnek nátriumhidrogénszulfittal képezett, jól jellemzett kondenzációs termékét állította elő. E vegyület két molekula kristályvízzel kristályosodik. Ez új vegyület metilnaftokinon-tartalmát az előbbieken közölt eljárással szintén meghatározhatjuk, ha a metilnaftokinont előzetesen izoláljuk. Evégből a vizsgálandó anyag pontosan mért mintegy 0.1 g-ját kisebb rázóttölesérben 3—5 cm³ vízben oldottuk, majd 15 cm³ kloroformmal összeráztuk. Most kb. 0.30 g magnézium-oxidot szórtunk a reakciós elegybe és azt több ízben erősen összeráztuk. A szabadá váló kinon a kloroformban feloldódik. A elkülönült kloroformréteget 100 cm³-es mérőlombikba csurgattuk. A vizes rétegnek kisebb (kb. 15 cm³) kloroform-részletekkel való kirázását addig folytattuk, míg a lecsurgatott kloroformos oldat, illetve a vizes fázis színtelenné nem vált. 100 cm³-re kiegészített kloroformos metilnaftokinon-oldat 10 cm³-es részletét 30 cm³-es Erlenmeyer-lombikban

enyhe melegen levegőáram befúvásával beszárítottuk s a maradékot 1 cm³ 96 0/0-os alkoholban oldottuk. A továbbiakban a már részletesen ismertetett eljárást követtük. (A metilnaftokinont 1·5 cm³ ón(II)-klorid-oldattal redukáltuk.) A gyári készítmény metilnaftokinon-tartalmát két meghatározásban egyformán 54·1 0/0-nak találtuk a számított 55·13 0/0 helyett. Az eredményt — a vegyület sajátosságait figyelembe véve — igen jónak kell mondanunk. Megjegyezzük végül, hogy a vegyület elbontása nátronlúggal, illetve nátriumhidrogén-karbonáttal nem sikerült kielégítő módon.

Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-methyl-1,4-naphtochinons, mit Vitamin „K“ ähnlicher Wirkung. Eine Farb-reaktion des 2-methyl-1,4-naphtochinons.

(Erscheint demnächst in der Zschr. „Mikrochemie“.)

Kis mennyiségű arany meghatározása koloriméterrel.*

Plank Jenő-től.

(Közlemény a m. kir. József Nádor Műegyetem általános kémiai intézetéből.)

Érk. 1941. II. 18.

Az arany mennyiségi meghatározására több eljárás ismeretes. Súlyszerinti meghatározása kitünően elvégezhető *Vanino* és *Seemann* módszerével,¹ mikor az aranyat alkálihidroxidos közegben hidrogén-peroxiddal választjuk le és a színaranyat mérjük. Pontos eredményhez juthatunk, ha kénsavas vagy káliumcianidos oldatból elektrolízissel választjuk ki az aranyat. Nagyon csekély mennyiségű arany meghatározására ajánlotta *Goldschmidt*² az arany regulusznak mikroszkóp alatt való mérését. Ezt a módszert alkalmazták *Haber* és *Jaenicke* 10⁻⁹ g körüli arany-mennyiségek meghatározására.³ Néhány mg-nyi arany térfogatot meghatározására *Szebellédy* és *Viczián*⁴ dolgoztak ki eljárást, az aranybromidot arzénessavval titrálva.

A felsoroltakból látszik, hogy lehetséges néhány mg-nyi vagy annál nagyobb és század-, ezredmikrogrammnyi mennyiségű arany meghatározása, azonban egy mg-nál kisebb, de egy mikrogrammnál nagyobb arany-mennyiség mérésére nincs alkalmas módszer. *Fuchs*,⁵ majd *Hernler* és *Pfenningberger*⁶ ismertettek ugyan mikro-elektroanalitikai eljárást, mellyel 20—440 γ aranyat káliumcianidos közegből kiválasztva meghatároztak, de így végzett kísérleteim eredményei nem voltak kielégítőek.⁷ Ezért más megoldást kerestem és kis mennyiségről lévén szó, elsősorban koloriméteres meghatározásra gondoltam.

* Előadva a kémiai szakosztály 1940. ápr. 2.-án tartott 310. ülésén.

¹ *Vanino* és *Seemann*: Berichte 32. (1899) 1968.

² *Goldschmidt V.*: Z. anal. Ch. 16. (1877) 439, 449; 17. (1878) 142.

³ *Haber* és *Jaenicke*: Z. anorg. Ch. 147 (1825) 156.

⁴ *Szebellédy* és *Viczián*: Öst. Chem. Ztg. 41 (1938) 431.

⁵ *Fuchs K.*: Mikrochemie 1 (1923.) 86.

⁶ *Hernler* és *Pfenningberger*: Mikrochemie 21. (1936.) 116.

⁷ Tapasztalataimról később fogok beszámolni.

*Haber*⁸ az arany koloriméteres mérését nem kísérte meg, mert *Svedberg*⁹ szerint koloid aranyoldatok színe és töménysége nem arányos. Ugyanezt tapasztaltam, különböző módon (formaldehiddel, hidrazinnal, stb.) készített koloid aranyoldatok összehasonlításánál.

Az arany színreakciók közül a legérzékenyebbek egyike a benzidinnel elérhető kék szín. Ezt a feltűnő és érzékeny reakciót *Malatesta* és *Di Nola*¹⁰ írták le. Ők 1 g benzidint 10 cm³ ecetsavban oldották és az 50 cm³ vízzel hígított oldatot használták arany kimutatására. A kémszer aranyoldatával mély kék színt eredményez, de a szín lassan ibolyába megy át. Ha több szabad sav van jelen zöld színreakciót kapunk a kék helyett. *Tananajew* és *Dolgow*¹¹ a benzidines reakciót cseppentő-reakcióként ajánlják és szerintük így 0,02 γ arany kimutatható 0,001 cm²-es cseppben. Ezt a reakciót *Feigl*¹² is közli, kémszerűl 0,05 % benzidint tartalmazó 10 %-os ecetsavat ajánlván.

Ha a *Feigl* szerinti kémszeroldattal szűrőpapíron cseppentő reakciót esinálunk, az arany okozta színfolt kék, de ha kémsőben elegyítünk híg aranyklorid-oldatot a kémszerrel zöld színreakciót kapunk. A nagyobb savtartalom miatti színeltérést az olasz szerzők tapasztalata szerint töményebb benzidinoldattal lehet elkerülni.

Koloriméteres meghatározás céljára ezt a színreakciót akartam felhasználni és legfeljebb az lett volna eldöntendő, hogy a kék vagy a zöld szín nyújt e nagyobb lehetőséget kis mennyiségű arany meghatározására. Kiderült azonban, hogy e célra egyik sem alkalmas, mert úgy a kék, mint a zöld színű oldat állás közben elfakul — töményebb oldatok elszürkülnek —, majd pirosra változik. Végeredményben tehát aranynak koloid-oldata képződik. *Svedberg* megállapítását tartva szem előtt, igyekeztem a koloid állapot beállása előtt elvégezni a színösszehasonlítást, hiszen a kék vagy zöld szín az elegyítés után azonnal megjelenik. A mérés azonban így nem végezhető el, mert a szín elváltozása oly gyors, hogy amikor egy kék oldat extinkcióját Zeiss-féle Pulfrich fotométerrel, az S 75-ös színszűrő közbeiktatásával akartam mérni, az extinkció mérés közben 0,538-ról gyorsan 0.187-re, majd még tovább csökkent.

Ezek után nem volt más választás, mint vagy más színreakciót keresni, vagy *Svedberg* megállapítása ellenére folytatni a kísérleteket. Az utóbbi utat választottam és miután teljesen azonos körülmények között állítottam elő piros oldatokat, rendszeres méréseket végeztem annak eldöntésére, vajjon nem lehetséges-e mégis így a koloriméteres meghatározás. Pulfrich fotométerrel felvettem a benzidinnel előállított koloid aranyoldat jellemző színgörbét (1. ábra, 1. görbe) és abból megállapítottam, hogy az oldat fényátbocsátásának méréséhez legmegfelelőbb színszűrő az S 50 jelű (súlypontja 500 $m\mu$). Ugyanezzel az oldattal 24 órával később végzett mérések (1. ábra, 2. görbe) azt mutatták, hogy az oldat megváltozik, extinkciója csökken. Koloid-oldatról lévén szó, védőkoloid alkalmazásával akartam az oldatot

⁸ *Haber*: loc. cit.

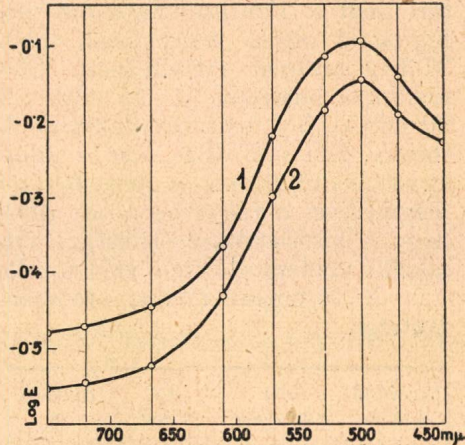
⁹ *Svedberg*: Z. Physik. Ch. 56. (1906.) 65.

¹⁰ *G. Malatesta* és *E. Di Nola*: Zbl. 1913. II. 716.

¹¹ *N. A. Tananajew* és *K. A. Dolgow*: Zbl. 1930. I. 2130.

¹² *F. Feigl*: Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. III. Auf. 206.

állandóbbá tenni. Ebből a célból különböző zselatinmennyiség adagolásával végeztem kísérleteket, egyrészt a benzidin-oldat elegyítése előtt, másrészt a benzidin-oldat elegyítése után adagolva a zselatinoldatot. Amikor az aranyklorid-oldatot előbb zselatin és azután benzidin oldattal elegyítettem, a reakció lassan indult, a legmagasabb extinkció alatta maradt a zselatin-nélküli kísérleteknek. A már kolloidoldathoz adagolt zselatin hatására is alacsonyabb maradt az extinkció, de az előbbinél nagyobb értékű volt. Mindkét kísérletfeleségnél azonban szintén megfigyelhettem az extinkció állandó csökkenését, mely sok zselatin alkalmazásával ugyan lassúbb, de állandó.



1. ábra.

Ez a megoldás nem járt a kívánt eredménnyel, ezért megpróbáltam az oldat szabad savtartalmát csökkenteni. Eddig ugyanis a Feigl előírása szerinti benzidinoldatot alkalmaztam, mely 10% ecetsavat tartalmaz. A benzidin vízben nem oldódik, de sósavas sója nagyon könnyen oldódik. A sósavas benzidin-oldatot úgy készítettem, hogy 0,25 g benzidint 2 cm³ 2n sósavval és kevés vízzel gyengén melegítve feloldottam és 500 cm³-re töltöttem fel. Ennek az oldatnak benzidin koncentrációja az előzővel azonos, de nagyon kevés savat tartalmaz. Ilyen oldattal elegyítve a lehetőleg savmentes aranyklorid oldatot, kékeszöld színreakció adódik, az oldat gyorsan elfakul és piros lesz. Fontos, hogy az aranyklorid-oldat híg legyen, amikor benzidin-oldattal elegyítjük, különben nem képződik tiszta piros vagy rózsaszínű, hanem zavaros oldat.

A sósavas benzidinnel készített kolloid-aranyoldat extinkciója szintén csökken, de lassabban mint felesleges ecetsav jelenlétében. Tekintettel arra, hogy elegyítés, illetőleg a piros szín kialakulása után az extinkció-csökkenés eléggé gyors, de 24 óra alatt sem nagy, feltehető volt, hogy lesz olyan időköz, amikor a csökkenés nagyon lassú. Az extinkció csökkenésének állandó következőkor kitűnt, hogy az elegyítés után kb. 2 óráig a változás feltűnő, azután már olyan lassú, hogy 2—3 óra hosszat nem mérhetően csekély, bár lassan folytatódik és így huzamosabb idő múlva mégis mérhető. Így tehát védőkolloid nélkül is olyan oldat állítható elő, melynek színerőssége huzamosabb ideig állandónak tekinthető.

A továbbiakban vizsgálatokat végeztem annak eldöntésére, vajon alkalmazható-e a kolloid arany-oldat az arany koloriméteres meghatározására, vagyis a színerősségből lehet-e az oldat aranytartalmára következtetni. Ezekhez a kísérletekhez ismert aranytartalmú oldatra volt szükségem. Ezt úgy állítottam elő, hogy színaranyat királyvízben oldottam, sósavval többször bepárolgattam, végül a kis térfogatú

oldatot vízzel felhígítottam mérőlombikban. Az alapoldat aranytartalmát a *Vanino—Seemann* módszerrel határoztam meg és további hígítással olyan aranyklorid oldatot készítettem, amelyik cm^3 -ként 37,3 γ aranyat tartalmazott. Ebből az oldatból 50 cm^3 -es mérőlombikba bemérem 1–15 cm^3 -t, vízzel kb. 29 cm^3 -re hígítottam és 20 cm^3 0,05 %-os benzidinklorid-oldattal elegyítve vízzel jelig feltöltöttem. Két órai állás után a színerősség szerint kiválasztott méretű küvetába töltöttem és Zeiss-féle Pulfrich-fotométerrel (S 50 színszűrő) megmértem a fényátbocsátást illetőleg extinkciót. Megjegyzem még, hogy a kísérletekhez szükséges vizet, desztillált víznek jénai üvegből készült vízdesztillálóból való újralepárlásával tisztítottam.

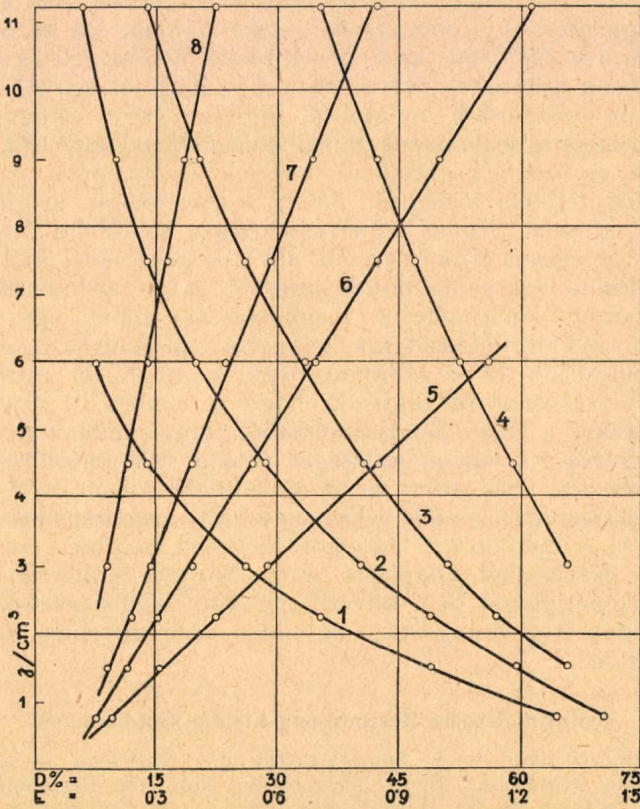
A sorozatos mérési eredmények középértékeit alábbi táblázat mutatja.

Törzsoldat cm^3 50 cm^3 -ben	γ Au 50 cm^3 oldatban	Au γ/cm^3	Rétegvastagság cm	Fényátbocsátás %	Extinkció E	Extinkció koefficiens k	k átszám. $1\gamma/\text{cm}^3$ -re	
1	37,3	0,75	5	64,5	0,19	0,038	0,050	
2	74,6	1,49		49,1	0,31	0,062	0,041	
3	111,9	2,29		35,6	0,45	0,090	0,040	
4	149,2	2,98		26,3	0,58	0,116	0,039	
6	223,8	4,47		14,0	0,85	0,170	0,038	
8	298,4	5,97		7,5	1,12	0,224	0,037	
1	37,3	0,75		3	70,8	0,15	0,050	0,066
2	74,6	1,49			59,5	0,23	0,076	0,051
3	111,9	2,29	49,0		0,30	0,101	0,045	
4	149,2	2,98	40,5		0,39	0,130	0,043	
6	223,8	4,47	28,6		0,54	0,180	0,040	
8	298,4	5,97	20,0		0,69	0,231	0,038	
10	373,0	7,46	14,0		0,85	0,283	0,037	
12	447,6	8,95	10,0		1,00	0,333	0,037	
15	559,5	11,19	5,9		1,23	0,410	0,036	
2	74,4	1,49	2		66,0	0,18	0,090	0,060
3	111,9	2,29			57,0	0,24	0,120	0,053
4	149,2	2,98			51,1	0,29	0,145	0,048
6	223,8	4,47			40,9	0,39	0,195	0,043
8	298,4	5,97			33,6	0,47	0,237	0,039
10	373,0	7,46			26,0	0,58	0,292	0,039
12	447,6	8,95		20,5	0,69	0,345	0,038	
15	559,5	11,19		14,0	0,85	0,425	0,037	
4	149,2	2,98	1	66,0	0,18	0,18	0,060	
6	223,8	4,47		59,0	0,23	0,23	0,051	
8	298,4	5,97		52,5	0,28	0,28	0,046	
10	373,0	7,46		47,0	0,328	0,328	0,043	
12	447,6	8,95		42,5	0,372	0,372	0,041	
15	559,5	11,19		35,5	0,45	0,45	0,040	

A táblázat utolsó két hasábjában feltüntetett számadatokból megállapítható: 1. az extinkciókoefficiensek nem arányosak az oldat töménységével, 2. az extinkciókoefficiens $1\gamma/\text{cm}^3$ -re átszámított értékei nem állandók, hanem a töménység növekedésével csökkennek és a réteg vastagságtól sem függetlenek. Így tehát nem adódik ki olyan

állandó szorzószám, mellyel bármely megállapított extinkciókoefficiensből az oldat aranytartalmát kiszámítani lehetne. Mindazonáltal elvégezhető a koloriméteres arany meghatározás a közölt módon, de kísérlettel megállapított görbékből való kimérés útján.

Ha a táblázatban foglalt adatokat felrajzoljuk a 2. ábrához jutunk. Ezen a különböző töménységű oldatok aranytartalmát mint a fényátbocsátás ($D\%$) függvényét (1—4. görbe), illetőleg mint az



2. ábra.

extinkció (E) függvényét (5—8. vonal) ábrázoltam. Az 1 és 5 sz. vonal 5 cm-es, a 2 és 6 sz. vonal a 3 cm-es, a 3 és 7 sz. vonal a 2 cm-es, a 4 és 8 sz. vonal az 1 cm-es küvétával mért adatokat tünteti fel. A kísérleti adatoknak megfelelő arany-mennyiség a vonalak segítségével leolvasható.

A táblázatban foglalt adatokból kitűnik, hogy a kísérletekhez használt leghígabb oldat arany tartalma 0,75, a legtöményebbé 11,2 γ/cm^3 volt. 50 cm^3 vizsgált oldat esetében tehát a meghatározott arany mennyisége 37,3—559,5 γ között változott. Ezek az értékek azonban nem jelentik azt, hogy ennél több vagy kevesebb aranyat nem lehetne így meghatározni. Ha ugyanis több az arany, az oldatot

jobban kell hígítani, ha pedig kevesebb, kisebb térfogatra kell feltölteni az aranyklorid-oldatot. 10 cm³-es mérőlombik még nagyon jól használható, ilyenkor 7,5—112 γ arany határozható meg koloriméteresen, de 112 γ arany esetében már célszerű 10 cm³-esnél nagyobb mérőlombikot használni. Figyelembe veendő még; hogy az 5 cm³-es küvetta töltéséhez 10 cm³ kevés, így nagyon kevés arany meghatározásához 5 cm-es mikroküvetta-t kell használni.

A Pulfrich-fotométer fényrekesztőjének szerkezetéből következik, hogy a legpontosabb eredményeket akkor kapjuk, ha az oldat fényátbocsátása 10—50 %-os, azaz az extinkció értéke 1,0 és 0,3 között van. Ezeken a határokon túl is lehet még elég jól egyező méréseket végezni, de célszerűbb megfelelő hígítást vagy rétegvastagságot választani, hogy a leolvasások minél pontosabbak legyenek. A mérés pontossága, az említett extinkciós határok között, némi gyakorlattal $\pm 1\%$, tehát teljesen kielégítő. Arany koloriméteres meghatározásánál, a kolloid-oldat azonos színárnyalatának előállítása fontos, ezért az oldatot gondosan, újradesztillált víz alkalmazásával kell készíteni, az aranyklorid-oldat pedig minél kevesebb savat tartalmazzon.

Az arany koloriméteres meghatározása tehát úgy végzendő, hogy az aranyklorid-oldatot kis térfogatra bepárologtatva a felesleges savtól mentesítjük és az aranytartalomnak megfelelő mérőlombikba öblítjük. Vízzel annyira hígítjuk, hogy a lombik $\frac{3}{5}$ részig legyen töltve és akkor a sósav benzidinoldatból annyit adunk hozzá, hogy már csak kevés víz legyen szükséges a jelleg való feltöltéshez. Összerázás és két órás állás után, de az elegyítéstől számított 5 órán belül Pulfrich-fotométerrel (S 50 jelű színszűrő) megállapítjuk az oldat extinkcióját. A mérődobon leolvasott értéknek megfelelő arany mennyiségét a grafikonból állapítjuk meg. Nagyon természetes, hogy a mérőlombik nagyságát és a küvetta-méretet, vagyis méréskor beiktatott folyadék-réteg-vastagságot az oldat aranytartalma szerint kell megválasztani.

Kolorimetrische Bestimmung kleiner Goldmengen.

Goldchlorid wird durch Benzidinhydrochlorid reduziert, es entsteht eine rote kolloidale Goldlösung. Diese Farbreaktion kann zur Bestimmung kleiner Goldmengen benutzt werden. Wird die rote Lösung unter Einhalten der Vorschrift erzeugt, so kann man die Konzentration mit dem Pulfrich-Photometer (Filter S 50) ermitteln. Das Beersche Gesetz ist nicht gültig, somit sind Eichkurven nötig.

Dr. J. Plank.

Gyantasavak dekarboxilezése.

Csürös Zoltán, Dely Gyula és Zech Konstantin-tól.

Érk. 1941. IV. 30.

A tűlevelűek (coniferae) kérgéből önként, vagy megsebzés után kifolyó balszam (terpentin) illó és nem illó részből áll. Az illó rész elpárolgása után szilárd *gyanta* marad vissza, neve Amerikában *skrape*, Franciaországban *galipot* és *barras*, Németországban *Scharrharz*. Ez az önmagától végbemenő beszáradás és a következőként keletkező gyanta nem annyira fontos, mint a mesterséges feldolgozás termékei. A balszamból (terpentin) vízgőzzel, vagy vákuumban való desztillálással kapják a *terpentin-olajat* (balszam terpentin-olaj), (gum spirits, spirits of turpentine). Kevésbé tiszta a *fa-terpentin-olaj* (steam distilled wood turpentine), amit vagy gyantadús fa-részek vízgőz-desztillációjával állítanak elő, vagy a nátronlúgos kivonással kapott, gyantaszappanos keverékből, vagy végül a biszulfitos és szulfátos fa-feltárás során különítenek el. Legkevesbé tiszta a *fa-gyökér-olaj* (Kienöl, destructively distilled wood turpentine). Gyantadús gyökerekből és fahulladékból kapják, száraz desztillálással. Sokszor a megtévesztő fa-terpentin-olaj, vagy faolaj néven kerül forgalomba.

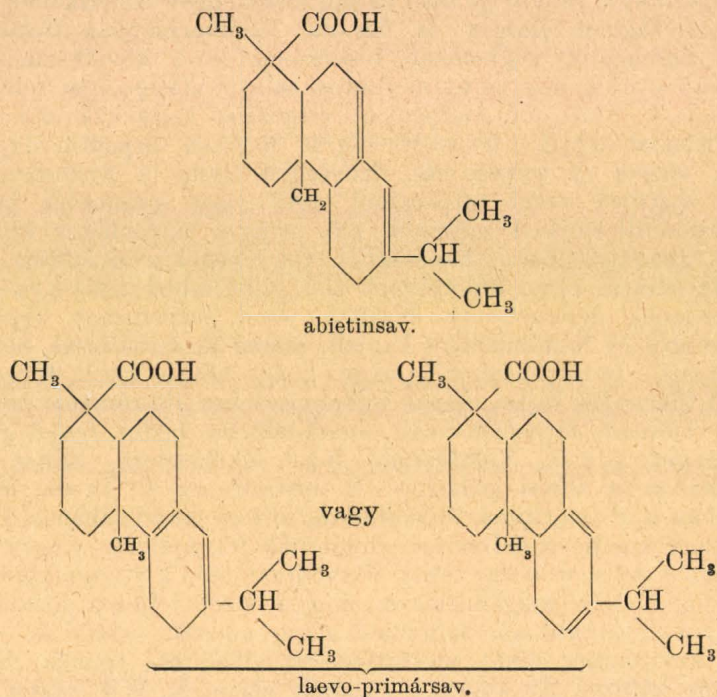
A tűlevelűek balszamjának feldolgozásakor illó részként *terpentin-olajat* (balszam terpentin olaj), maradékként pedig *fenyő gyantát*, (közönséges gyanta, kolofónium) lehet elkülöníteni. Ehhez Észak-Amerikában a *Pinus palustris*, *P. australis* és *P. Taeda*, Franciaországban a *P. maritima*, Németországban és Ausztriában a *P. nigricans* vagy *austriaca* balszamját dolgozzák fel, újabbán vízgőz desztillációval. A terpentin-olaj teljes eltávolítása után a visszamaradt gyantát addig tartják megömlesztve, míg a vizet teljesen kiűzik és a kristályos gyantarészek túlnyomó része amorffá alakul át. Az így kapott kolofónium tehát mesterségesen előállított termék. Színe és minősége változó. Az amerikai gyanták jelzése X, WW (water white), WG (window glass), N, M, L, J, H, G, F, E, D, sötétedő színnel. A franciák jelzése 6 A, 5 A, 4 A, 3 A, 2 A, AB, WW, WG, N, M, K, J, H, E, D, ahol az AB jelzés felel meg az amerikai X-nek, a 6 A—2 A jelzésűek ennél világosabb színűek.

A termelés Amerikában volt a legnagyobb és évi 98,000 tonna terpentin-olaj és 350,000—430,000 t kolofónium volt. Ez a mennyiség a világ terpentin-olaj termelésének 60—61 %-a, a kolofónium termelésnek 70—75 %-a volt. A francia termelés átlagosan 1/5-öd része volt az amerikaiak és évi 23—24,000 t terpentin-olajat és 70—80,000 t kolofóniumot szolgáltatott. A spanyol termelés átlag 4,200 t olaj és 13—14,000 t gyanta volt, a portugál (olaj és gyanta együtt) kb. 10,000 t, az osztrák kb. 4,000 t gyanta, ebből kb. 1,000 t volt a Scharrharz.

A természetes balszam szilárd része sav-természetű izomer vegyületek keveréke. A franciában pimársavak, az amerikaiban szapinsavak vannak. A kolofónium előállításakor, melegítés hatására a pimársav nem változik meg, tehát a francia balszamból készített kolofóniumban és a természetes száradással létrejövő galipotban ugyanaz a sav van, de ez utóbbiban több-kevesebb terpentin-olajjal együtt. A pimár-

savak közül a dextro alacsonyabb, a laevo-pimársav magasabb hőmérsékleten olvad.

Az amerikai balzsamban levő szapinsavak hő hatására átalakulnak abietinsavvá (olvadáspont 200° körül), illetőleg izo-pimársavvá (olvadáspont $150-160^{\circ}$). A kolofóniumban tehát főleg pimársavak (francia), illetőleg abietinsav (amerikai) van. Összetételük azonos, $C_{20}H_{30}O_2$. Szerkezetük az újabb vizsgálatok alapján a következő:



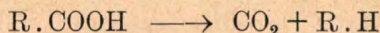
Az abietinsav is l- és d-formában ismeretes. Ezek olvadáspontja és forgatása különböző, kristályalakjuk ellenben azonos. Az izomer laevo-pimársavnak más kristályformája van. 100° -on abietinsavvá alakul át. A primársav levegőn állandó, az abietinsav oxigénre érzékeny. Ezért szigetelésre, ahol az autoxidáció nem kívánatos jelenség, jobb a francia kolofóniumból készült lakk, míg az amerikai gyantával készült olaj-lakkok jobban száradnak, az abietinsav autoxidációs hajlama miatt.

A terpentín-gyűjtés szilárd melléktermékei (skrape, galipot, barras, Scharrharz) és a kolofónium a legnagyobb mennyiségben alkalmazott természetes gyanták. A termelés kb. 30%-át papirosenyvezésre használják. Nagy mennyiségeket dolgoz fel a szappan-, meg a lakk-ipar is. A termelés kb. $\frac{1}{3}$ -ad részét *gyanta-olajra* dolgozzák fel.

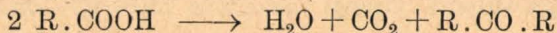
A gyanta-olaj előállítása száraz desztillációval történik. A hő hatására bekövetkező bomlás terméke 3–5% savanyú kémhatású víz, (ecetsav van benne), ugyanannyi gyanta-esszencia (pinolin), 2–5%

gáz, 3–4% gyanta-szurok. A többi gyanta-olaj, amelyben még jelentékeny mennyiségű változatlan gyantasav van. Ezt lúggal oldják ki a gyantaolajból.

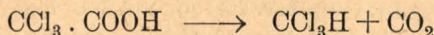
A neutrális gyanta-olaj keletkezése a karboxil-csoport bomlásával jár, tehát *dekarboxilezés*. A folyamat rég óta ismeretes olyan karbónsavokról, melyek szabad savként, vagy különböző sójukként hevítve elbomlanak. Az átalakulás általános menete:



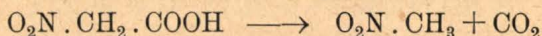
ahol R aromás, vagy alifás gyök lehet. Emellett ismeretes olyan átalakulás is, amelyben keton keletkezik:



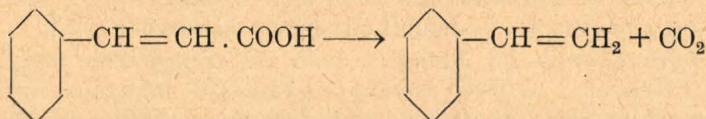
Az átalakulás főleg olyan karbónsavakkal megy könnyen, melyekben a karboxil közelében negatív jellegű csoportok vannak. Az ecetsav származékai közül például a triklórecetsav még bomlás nélkül desztillálható és csak 200° feletti hőmérsékleten bomlik lassan, a trijodecetsav ellenben már enyhe melegítésre bomlik. A sók még könnyebben bomlanak, triklórecetsav anilinnel melegítve kloroformra és széndioxidra esik szét:



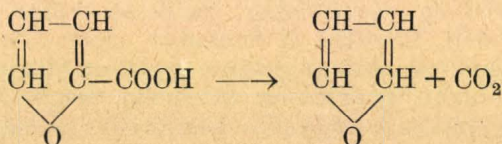
A tribrómecetsav sói könnyen bomlanak, a trijodecetsavéi már olyan könnyen, hogy nem állandóak. α -nitro-karbónsavak nitro-szénhidrogénekké alakulnak át, a nitro-ecetsav például nitro-metánná:¹



A fahéjsav hevítve dekarboxilezéssel sztirollá alakul:²



A furán előállítására is a széndioxid lehasítása a legjobb út, pironyálkasavból (= 2-furán-karbónsav) kiindulva:³



Általában ismeretes és helyettesített ecetsav-származékok előállítására felhasználható átalakulás a malónsav-származékok dekarboxilezése. Olvadáspontjuk fölé hevítve széndioxid veszteséssel monokarbónsavvá alakúlnak át.

¹ Kolbe: Journ. prakt. Chem. (2) 5, 427 (1872); Preibisch: Journ. prakt. Chem. 8, 310 (1874); Steinkopf: Ber. 41, 4458 (1908); 42, 3438 (1909); Auger: Bull. Soc. Chim. (3) 23, 333 (1900).

² T. W. Abbott: és J. R. Johnson: Organic Syntheses, Collective Volume I. 430 (1932).

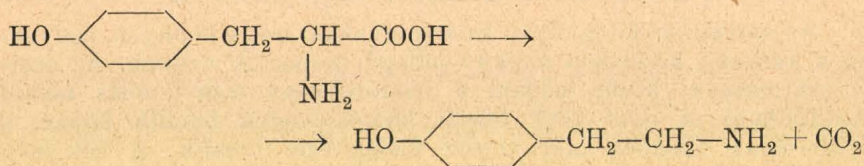
³ W. C. Wilson: Organic Syntheses, Coll. Vol. I. 269 (1932).

A hő hatására bekövetkező dekarboxilezés finom elosztású fémek segítségével alacsonyabb hőmérsékleten is végbe mehet. A redukált nikkal például az ecetsavat már 240^o-on, gyorsabban 320^o-on metánra és széndioxidra bontja. A finom elosztású réz már kevésbé hatásos.⁴

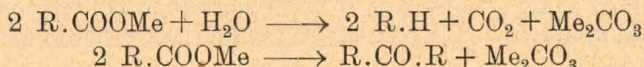
β -ketosavak dekarboxilezését már kis mennyiségű szerves bázis is elősegíti, így például anilin.⁵

Fenol-karbónsavak, az igen állandó m-oxi-benzoésav kivételével, harmadrendű bázisokkal — piridin, kinolin, de főleg dimetil-anilin — forralva széndioxid-vesztéssel a megfelelő fenollá alakulnak át.⁶

A tirozint jó termeléssel p-oxifenil-etilaminná lehet átalakítani, kinolinnal, vagy difenil-aminnal melegítve 210—230^o-on:⁷



Azokban az esetekben, amikor a karboxil-csoport nem bomlik, vagy csak olyan magas hőmérsékleten, amikor maga az alapvegyület is elbomlik, lehet a sav sóit termikusan elbontani. Ebben az esetben rendszeren kétféle átalakulás mehet végbe:



Az első esetben szénhidrogén, a másodikban keton keletkezik. Víz jelenlétében a ketonképződés rendszeren visszaszorítható, ezért általában a karbónsavas sót kalciumhidroxiddal keverve hevítik.

A *gyantasavak* hő hatására való *dekarboxilezése* rég ismert folyamat. Közben a szilárd, savanyú gyantából neutrális olaj keletkezik. Az átalakulást *Daves* már 1832-ben megfigyelte. A nagybani desztillálás fő terméke a különböző gyanta-olaj, amit színe alapján neveznek el világos (nyers) olaj, kék-olaj és zöld-olajnak. A nyers olaj tiszta, kezdetben sárgás-fehér, rendszeren kéken vagy zölden fluoreszkáló folyadék. Tisztítva és finomítva gépolajként és nyomdafestékek készítésére, valamint olaj-kence gyanánt alkalmazzák. Ennél a világos olajnál (nyers gyanta-olaj, közép-olaj) magasabb forrpointú a kék- és zöld-olaj, ezeket kocsikenőcs készítésére szokás felhasználni.

A termékek minősége és mennyisége erős változásokat mutat a kiindulási gyanta minősége és a desztilláció kivitele szerint.

Átlagosan a következő termékek keletkeznek:

⁴ *Mailhe*: Bull. soc. Chim. [4], 5, 616 (1909); Chemiker Zeitung 33, 242, 253 (1909); *P. Sabatier* és *A. Mailhe*: Compt. rend. Acad. Sciences 159, 217; Chem. Zbl. 1914. II. 830.

⁵ *Wohl*: Ber. 40, 2292 (1907); *Willstätter* és *Pfannenstiel*: Annalen 422, 6, 14, (1921).

⁶ *Claisen*: Annalen 418, 76 (1919); *Hemmelmayer*: Monatshefte f. Chem. 34, 388 (1913).

⁷ *Zemplén Géza*: D. R. P. 389, 881 (1924); Chem. Zbl. 1924. II. 888.

Gyanta esszencia (pinolin, könnyű olaj stb.)	} együtt	6—8 %	
Savanyú víz,			
Világos olaj (nyers gy. olaj, középolaj)			50—55 %
Kék-olaj			15—20 %
Zöld-olaj			6—7 %

A desztilláció maradéka szurok, illetőleg kokszt.

Az átalakításra az iparban számos eljárás mód alakult ki. Általában lassú hevítést tartanak előnyösnek. 120° körül kezd megindulni a lepárlás. A hőmérsékletet innen kezdve lassan emelik, kb. 360°-ig, amelyen azután a desztilláció befejeződik.⁸

A desztillációt vagy közvetlen hevítéssel végzik, vagy túlhevített gőzzel fűtenek. Próbálkoztak csökkentett nyomáson való desztillálással is. Ez az utóbbi módszer azonban nem bizonyult előnyösnek, mert alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe a desztilláció, a gyantasavak nem bomlanak el.⁹ Az átmenő olaj ennek következtében nagyobb gyantasav tartalmú. A párlatok színe idővel megváltozik, megsötétül, sőt, az idősebb gyanta maga is sötétebb olajat ad, mint a friss.

Ezekben a gyanta-olajokban mindig van változatlanul átdestillált gyantasav. Mennyisége változó és főleg a desztillálás kivitelétől függ. Minél gyorsabb a desztillálás, annál több gyantasav kerül át az olajba. A nem túl bő irodalmi adatok szerint a gyantaolaj savfoka 50—60, az újra desztillálté 16, a finomítotté 0. Nyers olajokban (világos olaj) 90-es savfokot is találtak.¹⁰ A gyantasavat finomításkor lúggal oldják ki a gyantaolajokból.

A gyanta-olajba változatlanul átkerülő gyantasav mennyiségét már régen csökkenteni igyekeztek. Többen vizsgálták a mézről való desztillálást, így *Frémy* 1 rész gyantára 8 rész meszet alkalmazott.¹¹ A méz megkötötte a savat, amelyik nem tudott átdestillálni az olajjal együtt. Az iparban természetesen kevesebb mésszel is dolgoztak. Tisztább, savmentes olajat kaptak így, de mennyisége jóval kevesebb volt. A gyanta egy nagy része mint kalcium-szappan maradt vissza a desztilláló edényben, ez csak erősebb hevítésre alakulna át olajjává, ez pedig magát a készüléket venné túlerősen igénybe.¹²

Magát a gyantasavas kalciumot újra gyantává alakították át, de ez éppen a kalcium só estén nehézkes művelet. Éppen ezért *Brunner* méz helyett nátronlúgot ajánlott.¹³ Ezzel a desztillációs maradék a kazánban nátrium-só, amit könnyebb savval felszabadítani, vagy pedig mint gyantaszappant is fel lehet használni. *Stiepel*¹⁴ cink-porral desztillált. 10 % éppen elégségesnek bizonyult. Ennél kisebb mennyiséget is kipróbált, még pedig 2 %-ot, de ezzel olyan olajat kapott, amelyben még 10 % abietinsav volt.

Ezekből a próbálkozásokból azt a következtetést vonták le, hogy savmentes olaj előállítására szükséges a gyantasavat teljesen lekötöni.

⁸ *Schweizer*: Destillation der Harze, 91.

⁹ *A. Künkler*: Die Destillation der Harze, 35 (1897).

¹⁰ *A. Künkler*: Die Destillation der Harze, 20 (1897).

¹¹ *Schweizer*: Destillation der Harze, 98.

¹² *L. E. Andés*: Die Harzprodukte, 218.

¹³ *L. E. Andés*: Die Harzprodukte, 208. oldal.

¹⁴ *L. E. Andés*: Die Harzprodukte, 219. oldal.

Így azonban a desztillálás nagyon nehézkes és az átmenő savmentes olaj mennyisége túl kicsi.

A hő hatására bekövetkező dekarboxilezéssel és a folyamat különböző katalizátoraival újabban is sokat foglalkoztak. *Zelinsky*¹⁵ amerikai gyantából aluminium-kloriddal szénhidrogénekből álló nehéz olajat kapott. *Gillet*¹⁶ autoklávban, 300—400^o-on roncsolt kolofóniumot, főleg mész, barit, vagy nehéz fénoxid katalizátorokkal. Szikkatívként felhasználható nehéz olajokat kapott. *Henke*¹⁷ eljárása szerint vas kazánban 3—4 óra hosszat melegítenek kolofóniumot és ezalatt savszáma 0-ra csökken, gázfejlődés közben. 15 rész gyantából, 10 rész 315—370^o forrponyú olajat kapott így. *Egloff* és *Benner*¹⁸ gyantát kb. 10^o/_o-nyi vízzel 370^o feletti hőmérsékleten roncsolva, főleg 480^o-on és 80 atmoszféra feletti nyomáson, terpentín-olajhoz hasonló sajátságú olajat és 8^o/_o kátrányt kaptak. *Binapfl*¹⁹ 1-nél kisebb savfokú szénhidrogént tudott előállítani kolofóniumból, halogénhidrogénsavval aktivált aluminiumhidroszilikáttal 155—300^o-on hevítve.

A dekarboxilezésre különleges jelentőségű *Gal* és *Étard*²⁰ valamint *Kipping*²¹ vizsgálata. Savakból foszfor-pentoxiddal ketonokat tudtak előállítani. *Laughlin* és *Whitmore*²² ezt az átalakítást trimetil ecetsavval kipróbálva nem ketont és széndioxidot, hanem polimer izobutilént és szénmonoxidot kaptak. Benzoesavból — forró xilolban — gáz nem fejlődött foszforpentoxidos melegítésre. Szerintük a reakció esetleg alkalmas lehetne harmadrendű alifás savak felismerésére és más savaktól való megkülönböztetésére.

* * *

Kísérleteink során azt a dekarboxilezést tanulmányoztuk, ami a gyanta desztillálása közben megy végbe és amellyel a gyantasavból neutrális gyanta-olaj keletkezik. Kiindulási anyagunk 174-es savszámú görög gyanta volt. Egy pár kísérletet megismételtünk 154-es savszámú amerikai fenyő-gyantával, illetőleg az ebből előállítható, 172-es savszámú abietinsavval is. Az eredmények lényegben azonosak voltak.

Először közvetlen hevítéssel desztilláltuk le a gyantát. Az átmenő savas vizet figyelmen kívül hagyva az összes olaj mennyiségét és savszámát mértük. 50 g gyantából 80—90^o/_o-nyi sűrű olajat kaptunk, melyben 44—60^o/_o változatlan gyantasav volt még. A dekarboxilezés még akkor is tökéletlen volt, ha desztillálás előtt huzamosabb ideig 160, vagy 200^o-on hevítettük a gyantát. Az sem segített, hogy a gőzöket

¹⁵ *N. D. Zelinsky* és *N. S. Koslow*: Ber. 64. 2130 (1931): Chem. Zbl. 1931. II. 2811.

¹⁶ *A. C. Gillet*: 684, 872. sz. francia szabadalom (1929); Chem. Zbl. 1930. II. 2446.

¹⁷ *Newport Ind. Inc. (C. O. Henke)*: 1,853.353. sz. amerikai szabadalom; Chem. Zbl. 1932. II. 626.

¹⁸ *Universal Oil Products Co. (G. Egloff és P. H. Benner)*: 1,783.230. sz. amerikai szabadalom; Chem. Zbl. 1932. II. 1529.

¹⁹ *I. G. Farbenindustrie A. G. (J. Binapfl)*: 1,952.233. sz. amerikai szabadalom; Chem. Zbl. 1936. I. 1728.

²⁰ *Gal* és *Étard*: Compt. rend. 82, 457 (1876).

²¹ *Kipping*: Journ. chem. Soc. 57, 532. 980 (1890); 63, 452 (1893).

²² *K. C. Laughlin* és *F. C. Whitmore*: Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4462 (1932); Chem. Zbl. 1933. I. 757.

330^o-os rézkígyón vezettük át. Közvetlen hevítéssel csak magas sav-tartalmú, sűrű gyantaolajat lehetett kapni. Ez a feltűnően magas sav-tartalom ismételt lepárlással sem csökkenthető észszerűen. Az olaj kezdeti 40–60 %-os értéke két további lepárlás után is még 20 % felett maradt, viszont az olaj-kitermelés erősen csökkent.

A közvetlen hevítéssel végzett négy lepárlás eredménye a következő volt:

Görög gyanta desztillálása:

Jelzés	Gyanta mennyiség	Olaj-párlat		Az olajban levő változatlan gyanta	Megjegyzés
		g	%		
I.	50 g	39.5	79.0	48.08 %	kb. 30 perces deszt.
II.	50 g	43.7	87.4	57.56 %	deszt. előtt 6 óra 160 ^o -on.
III.	50 g	44.8	89.6	64.52 %	" " 8 " 200 ^o "
IV.	50 g	az előbbieknél sűrűbb olaj			a gőzök 330 ^o -os kígyón átvezetve

A közvetlen desztillálás eredménye tehát mindig sok változatlan gyantát tartalmazó olaj volt. Érdekes jelenség, hogy az előzetesen hevített gyantából kapható olajokban még több volt a változatlan sav, épp úgy abban az olajban, aminek gőzeit hevített rézkígyón vezettük át.

Ezután megvizsgáltuk, keletkezik-e gyanta-olaj a gyantasavas kalciumból. Hevítve 63 % igen híg vizes olaj ment át, savszáma 2.6 volt. A dekarboxilezés tehát végbement, de az átmenő olaj feltűnően különbözött a rendes gyanta-olajoktól, azoknál lényegesen hígabb volt.

Egy következő kísérlet-sorozatban vizsgálat tárgyává tettük, mennyiben befolyásolják a desztillálást különböző kalcium-vegyületek. Porrá oltott, valamint égetett mésszel és kalcium-karbonáttal elkevert gyantát desztilláltunk le és az átmenő olaj változatlan gyanta-tartalmát vizsgáltuk. A változó mennyiségű hozzátétekkel kapott eredmények a következők voltak:

Gyantadesztillálás kalcium-vegyületekről:

Jelzés	50 g gyantára	Párlat		Gyanta %	Megjegyzés
		g	%		
I.	100 % Ca(OH) ₂	9 g víz	18	2.27	híg olaj
		33.7 g olaj	67.4		
II.	20 % Ca(OH) ₂	3.4 g víz	6.8	1.11	erős habzás, sűrűbb olaj
		35.1 g olaj	70.2		
III. a.	10 % Ca(OH) ₂	2.4 g víz	4.8	1.72	habzás, sűrű olaj
		39.2 g olaj	78.4		
III. b.	10 % Ca(OH) ₂	1.6 g víz	3.2	1.02	darabos gyantával
		40.0 g olaj	80.0		
IV.	5 % Ca(OH) ₂	1.3 g víz	2.6	1.59	deszt. végén erős habzás
		40.2 g olaj	80.4		
I.	26 % CaCO ₃	1.5 g víz	3.0	3.63	habzás nincs
		38.2 g olaj	76.4		
II.	13.4 % CaCO ₃	1.4 g víz	2.8	1.03	habzás nincs
		40.6 g olaj	81.2		
III.	10 % CaO	1.7 g víz	3.4	1.17	erős habzás
		39.7 g olaj	79.4		

A forralás így — a keletkező víz elválasztásával — sokkal egyenletesebb és jobb volt. Ennek következtében a forrásban levő olaj hőfoka is magasabb volt és a savszám erőteljesebben csökkent:

1 órai forralás után a savszám	38,0,
2 " " " "	17,7,
4 " " " "	4,04 volt.

Összesen 4 órai forralás után desztillálva az átmenő olaj savszáma 1,8 volt.

A forralást — víz elkülönítéssel — elvégeztük 2%-nyi égetett mésszel is. 1 órai gyenge forralás a savszámot 18-ra, erős forralás ezzel szemben 7-re szállította le. 2 óra alatt a savszám 4-re csökkent, erőteljes forralással. Ha ezt a terméket ledesztilláltuk, az átmenő olaj savszáma 0,7 volt.

Az eljárást frakcionáló összeállításban is el lehet végezni. Ha a hőmérsékletet óvatosan emeljük és elővigyázatosan forralunk, akkor a kb. 1 óráig tartó forralás alatt víz és vele együtt csak igen kevés olaj megy át. Ha ezután, erősebb hevítéssel, áthajtjuk az olajat, ennek savszáma 2 és 6 közt maradt, két különböző mintában.

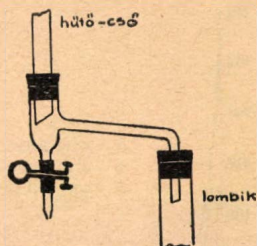
A dekarboxilezés pusztán hő hatására, minden hozzátét nélkül is végbemegy, bár a savszám lassabban esik, mintha a forralást mésszel végezzük. Vízelválasztásos összeállításban, szabad lánggal hevítettünk gyantát. A forrás 300° feletti hőmérsékleten megy. Időközönként kivett minta savszámát meghatározva, a kezdeti 174-es savszám a következőképpen változott:

kezdeti savszám . . .	174,3
1 órai forralás után . .	57,0
2 " " " " . .	42,2
4 " " " " . .	20,2
6 " " " " . .	13,8

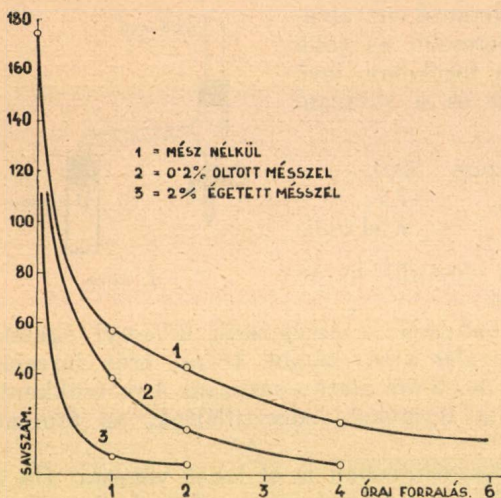
6 órai forralás alatt a kezdeti 174-es savszám kereken 14-re esett le, a dekarboxilezés tehát ez alatt az idő alatt nagymértékben végbement, kizárólag hő hatására. Ezt az olajat ledesztillálva a savszám gyakorlatilag változatlan maradt, 13,6-ot határoztunk meg. Ez magában véve is jelzi, hogy a dekarboxilezés nem desztillálás, hanem csak huza-mosabb hevítés eredménye.

A forralási idő és a savszám közötti összefüggést grafikusán ábrázolva a hozzátét nélkül forralt gyantával kapott értékek mellett feltüntettük azokat is, amiket 0,2% porrá oltott, illetőleg 2% égetett mésszel kaptunk. (2. ábra.)

A kísérletek eredményei alapján nagyobb mennyiségű gyantával végeztünk sorozatos lepárlást. 500 g gyantát 2%-nyi porrá oltott mésszel elkeverve desztilláló feltétes lombikban hevítettük úgy, hogy 1 órai forralás alatt az átmenő vízzel csak lehetőleg kevés olaj jusson át. A forralás után erősebb hevítéssel lehajtottuk az olajat, de a maradékot nem sürittük be teljesen. A kissé lehűlt hígabb maradéokra ezután 500 g friss gyantát adagoltunk és újabb méssz nélkül



1. ábra.



2. ábra.

laskor átmenő olaj savszáma mindig magas a benne maradó változatlan gyantasavtól. Újabb desztillálás nem csökkenti jelentékenyen a savszámot, viszont a sok gyantatartalmú olaj feldolgozása és finomítása nagy veszteségekkel jár. A dekarboxilezés elég jól keresztülvihető huzamosabb hevítéssel, főleg akkor, ha a keletkező víz eltávolításáról gondoskodunk. Sokkal előnyösebben vihető végbe az átalakulás megfelelő katalizátorokkal. Ezeknek hatására rövidebb idő alatt erélyesebb dekarboxilezés megy végbe, mint pusztán hő hatására, jóval hosszabb idő alatt. Egy katalizátor hatásosságát aránylag könnyen el lehetett dönteni. Ha a víz elválasztására alkalmas összeállításban a katalizátorral elkevert gyantát óvatos hevítéssel megömlesztettük, majd lassan forrásba hoztuk és a víz elkülönítésével párhuzamosan mind erélyesebben forraltuk, 1 órai forralás után elég volt a keletkező termékből — lepárlás nélkül — egy savszám meghatározást elvégezni. Ennek eredményét összehasonlítva azzal, amit 2%-nyi mésszel lehetett elérni, meg lehetett bírálni egy egy anyag alkalmas, vagy meg nem felelő voltát. Ezeket a kísérleteket 50 g gyantával végeztük el. Helyenként nemcsak 1, hanem több óráig is forraltunk, hogy a savszám további csökkenését is megállapíthassuk. Néha a forralással kapott terméket le is desztilláltuk, megállapítandó a keletkező olaj mennyiségét, forráspontját és esetleges egyéb sajátosságait.

A mész-vegyületek közül egyformán hatásosnak bizonyult az oxid, a hidroxid, a karbonát, a vízmentes klorid, a formiát és az acetát. Mindenik 10 alá szállította le a savszámot 1 órai forralásra (3.0—7.6). A gyantasavas kalcium már nem bizonyult ilyen hatásosnak, a savszám 1 óra alatt csak 16-ra csökkent. Érdekes jelenség, hogy a bárium megfelelő vegyületei, így a hidroxid és a karbonát, hatásban elmaradnak a kalcium vegyületei mögött.

A kalcium-vegyületek hatásfokát — vagyis, hogy 1 órai forralásra a savszám 10 alá csökken — aránylag kevés vegyület érte el,

forraltuk 1 óra hosszat, majd lehajtottuk az olajat. Az ismételt lepárlásban az átmenő olajok savszáma 1 és 9 között változott, a teljes olaj-mennyiség a kiindulási gyantának 81%-a volt. Ezt az olajat 2%-os mésszrel újra ledesztillálva a forrpont szerint felfogott párlatok savszáma mind 1 alatti volt.

Mindezeknek a kísérleteknek eredményeképpen meg lehetett állapítani a gyanta-olaj keletkezése közben lejátszódó dekarboxilezés kedvező feltételeit. Csak desztillálással végezni a folyamatot nem érdemes, mert az egyszeri desztillá-

vagy közelítette meg. A fém-cink és a cink-oxid 12,8 és 13,4-es savszámmal közel állanak a kalciumos értékekhez, a vízmentes cink-klorid viszont igen jó 3,8-as értéket adott. Jó hatású volt még a kobalt-oxid (5,8), a foszforpentoxid (2,2) és a sziliko-volfrámsav (7,8), valamint a kipróbált vas-vegyületek mind, kivéve a vasszulfátot.

Ezekről az értékekről kisebb-nagyobb mértékben mind elmaradt a kipróbált vegyületeknek egész sora, köztük különböző szerves bázisok és savak. Egyedül a p-toulol-szulfosav bizonyult közülük hatásosnak, 2,9-es savszámot értünk el vele 1 órai forralással, míg közeli rokonai már kevésbé voltak hatásosak.

A különböző anyagokból olyan mennyiségeket alkalmaztunk, amik az alapul vett porrá oltott mész mennyiségével, a gyantára számított 2^o/o-al, a molekulasúlyok arányában megegyeztek. Ezen az arányon természetesen rontott sok helyen az, hogy az anyagok nem oldódtak fel, vagy csak igen kis mennyiségben, a megömlesztett gyantában.

A gyantasavas vasból (ferro- és ferri-rezinát) különböző mennyiségeket próbáltunk ki, ezek hatása, egy bizonyos minimális érték elérésével, nagyjában azonos volt.

A vasporról kapott dekarboxilezést sorozatos desztillálással is kipróbáltuk. Egyszeri vasporról 3 gyanta-részletet desztilláltunk le, előzetes vízelválasztásos 1—1 órai forralás után. A három párlatban kapott gyanta-olaj savszáma mind igen alacsony volt (1,8—2,2). A vaspór tehát éppen úgy katalitikusan hat, mint a sorozatos kísérletben ugyancsak kipróbált kalcium-hidroxid. A kalciumos és vasporos desztillálással kapott gyantaolaj forrpontja és jódszáma megegyezik a kereskedésbeli finomított olajok adataival.

Kísérleti rész.

Savszám meghatározás:

a) *szilárd gyantában*: mért gyanta-mennyiséget szobahőmérsékleten feloldunk 25 cm³ alkoholos 1/2 n. KOH-ban (vagy 50 cm³ n/10-ban) és a feleslegben lévő lúgot fenolftalein indikátorral 1/2 n. sósavval határozzuk meg. Eljárhatunk úgy is, hogy a gyantát 50 cm³ alkoholban oldjuk hidegen és közvetlenül titráljuk alkoholos, vagy vizes n/10 lúggal.

Görög gyanta savszáma:

1,0000 g: 31,06 cm³ n/10 NaOH = 174,3 savszám.

Amerikai gyanta savszáma:

1,0000 g: 27,45 cm³ n/10 NaOH = 154,0 savszám.

Abietinsav savszáma:

1,0000 g: 30,75 cm³ n/10 NaOH = 172,5 savszám.

b) *gyanta-olajban*: a várható gyantasav-tartalom szerint 1—10 g-ot lemérve 50 cm³ alkoholban oldjuk és hidegen titráljuk alkoholos, vagy vizes lúggal, fenolftalein indikátorral.

*Gyantaszav-meghatározás gyantaolajban: Berl—Lunge*²⁴ szerint de változtatással. 10 g gyantaolajat 50 cm³ lombikban 10 cm³ vízzel és 10 cm³ Twitchell-lúggal (10 g KOH + 10 g alkohol + 100 cm³ víz) összerázva választó-tölcsérbe öntjük és a lombikot váltakozva éterrel (2 × 20 és 1 × 10 cm³) és vízzel átöblítjük (3 × 10 cm³) a választó-tölcsérbe. Erős rázás után a vizes oldatot leengedve az éteres részt előbb 10 cm³ vízzel, majd 10 cm³ Twitchell-lúggal, utána 20 cm³ vízzel, megint 10 cm³ Twitchell-lúggal és végül kétszer 10—10 cm³ vízzel rázzuk ki. Az egyesített vizes-lúgos oldatokat kétszer 15 cm³ éterrel rázzuk ki, az esetleges odakerült gyanta-olaj eltávolítására. Ezt a két utolsó éter-oldatot 5 cm³ vízzel rázzuk ki és a többi vizes részhez adjuk. Az egyesített vizes Twitchell lúgos oldatokat kongóra megsavanyítjuk 10 %-os sósavval. A kivált gyantaszavat 30 cm³ éterrel rázzuk ki, elválasztva az étert egy másik választó-tölcsérbe öntjük, melyben már 15 cm³ víz van. Az éteres kirázást még 2 × 20 cm³ éterrel megismételve, az egyesített éteres oldatokat összerázzuk a második választó-tölcsérben levő 15 cm³ vízzel. Elválasztás után még háromszor 10—10 cm³ vízzel rázzuk ki az éteres-oldatot, míg az utolsó mosóvíz lakmuszra savmentes. Az egyesített mosóvizet 2 × 5 cm³ éterrel mossuk, ezt az étert 3 × 2 cm³ vízzel ugyancsak savmentesre mossuk és az előző éter-oldattal egyesítjük. Mért hengerpohárba öntjük az étert és a felszínétől 1,5—2 cm-re levő üvegcsövön át levegő-áramot szívva az étert elgőzöltetjük, így nem kúszik fel az edény falára. A bepárlás végén kb. 40°-on, majd az éter teljes elpárolgása után 100°-on szárítjuk, míg a szemmel látható vízecseppek eltűnnek. Ezután 110°-on tartjuk, állandó súlyig. A mért súlyt 1,07-el szorozva kapjuk a gyantát.

A meghatározás kipróbálására kereskedésszerű gyantaolajat savmentesítettünk. Eredeti gyantatartalma 12 %-os volt. 300 g olajat 300 cm³ éterben oldva 300 cm³ Twitchell lúggal ráztuk ki, majd 300 cm³ vízzel. Ezután felváltva 100 cm³ Twitchell lúggal és 200 cm³ vízzel ráztuk ki háromszor egymás után. Az étert ledesztillálva az olajat csökkentett nyomáson, 100°-on éter- és vízmentesítettük.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: 0,0014 g maradék × 1,07 = 0,015% gyanta.

Ellenőrző kísérlet görög gyantával: 9,00 g fenti módon gyantamentesített olajban oldottunk 0,9996 g gyantát (= 9,996% gyanta). A meghatározást elvégezve a maradék 0,9502 g volt. Ami 1,07-el szorozva 1,0161 g gyantának felel meg, vagyis 10,16%-nak. Ebből levonva a 9 g olajban eredetileg bennmaradt 0,015%-ot, 10,15% gyanta-tartalmat kaptunk az eredetileg bemért 9,996 vagyis kerekén 10% helyett.

Gyanta-desztillálás.

I. 50 g görög-gyantát 100 cm³-es frakcionáló lombikban lassú hevítéssel megömlesztve desztilláltunk. Az átmenő frakciók hőmérsék-

²⁴ *Berl—Lunge:* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 8. kiadás, IV. kötet, 813. o.

letét a desztilláló lombikba szerelt hőmérővel mértük. Gázfejlődés közben megindul a desztilláció, eleinte vizes rész megy át. Amikor már víz nem távozik, cseréltük a szedőt és a vízmentes olajat külön fogtuk fel. 97–210^o-ig átment 3,2 g vizes olaj, 295^o–365^o-ig átment 39,5 g világos-sárga gyanta-olaj, a végén már sötétedett. Kb. 30 perces desztilláció után a lombikban maradt 3,5 g sűrű fekete anyag.

A termelések: előpárlat	50 g gyantából	3,2 g =	6,4 %
olaj	" "	39,5 "	= 79,0 "
maradék	" "	3,5 "	= 7,0 "
Összesen:			92,4 %

A világos színű sűrű olaj levegőn lassan elszíneződött és vastagabb lett.

Gyanta-meghatározás:

4,2896 g olaj: $1,9270 \times 1,07 = 2,0619$ g gyanta = 48,08 %.

II. A desztilláció megismétlése, de előbb 6 órán át 160^o-on tartottuk a gyantát. Desztillálás közben még 335^o-on is ment át víz. Az átment olaj az előzőnél sűrűbb volt. Előpárlatot külön nem fogtunk fel. 50 g gyantából átment víz és sárga olaj együtt 43,7 g = 87,4 %. Maradék 2,7 g = 5,4 %.

A vizes olaj vízmentes részéből *gyanta-meghatározást* végeztünk.

3,5680 g olaj: $1,9196 \times 1,07 = 2,0540$ g gyanta = 57,56 %.

III. A desztillálás előtt 8 órán át 200^o-on melegítettük a gyantát. 295–340^o-ig ment át sárga olaj, 50 g gyantából vizes előpárlattal együtt 44,8 g = 89,6 %. Maradék 2,2 g = 4,4 %. A vízmentes olajat megelemeztük.

Gyanta-meghatározás:

2,1250 g olaj: $1,2811 \times 1,07 = 1,3708$ g gyanta = 64,52 %.

IV. 50 g gyantát ledesztillálva, a gőzöket 330^o-ra felhevített rézkigyón vezettük át. A sötétzöld színű párlat az előbbieknél sűrűbb, mézszerű. Nagyobb sűrűsége folytán több benne a gyanta, mint az előzőkben volt.

Gyantasavas kalcium desztillálása.

50 g görög gyantát 250 cm³ desztillált vízzel leöntve 10–12 cm³ koncentrált nátronlúgban oldjuk. Az oldat fenoltaleinra neutrális. Ha lúgos lenne, egy kevés porrátört gyantát adagolunk még hozzá. A semleges oldatot leszűrve, keverés közben belecsurgatjuk 300 cm³ deszt. vízben oldott 9,5 g vízmentes, vagy 18,7 g kristályos kalciumklorid (= 1 mol. + 10 % felesleg) oldatába. A kiváló pelyhes-turós csapadékot leszívva többször vízzel mossuk és 60^o-on szárítjuk állandó súlyig. Porrá törve színe sárgásfehér, súlya közel 50 g.

20 g gyantasavas kalciumot frakcionáló lombikban közvetlen lánggal hevítettünk. Igen rosszul olvad, a párlat főrésze 270^o-on megy át. Átment 12,6 g (= 63,0 %) vizes olaj, visszamaradt 3,2 g (= 16,0 %) erősen odasült maradék. A víztől elválasztott olaj savszáma: 1,36 g olaj: 0,62 cm³ n/10 lúg = 2,6 savszám.

Gyanta-desztillálás porrá oltott mészről.

I. 50 g porrá tört görög gyantát 50 g (= 100 %) porrá oltott mésszel elkeverve frakcionáló lombikba töltöttük és szabad lánggal hevítve desztilláltuk. Melegítés alatt nem ömlött meg. Erős ködfejlődés közben 9 g (= 18 %) víz és 33,7 g (= 67,4 %) zöldesen fluoreszkáló, kellemetlen szagú, feltűnően híg olaj ment át.

Gyanta tartalma:

10,00 g olaj: $0,2124 \times 1,07 = 2,27\%$ gyanta.

II. Fenti desztillálás 10 g (= 20 %) porrá oltott mészről. Hevítve nem ömlik meg teljesen, erősen habzik. Átment 3,4 g (= 6,8 %) víz és 35,1 g (= 70,2 %) olaj, szaga kellemetlenebb, mint az előzőé, sűrűbb folyású, erősebb zöldes fluoreszkálással.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: $0,1034 \times 1,07 = 1,11\%$ gyanta.

III. a) Fenti, de 5 g (= 10 %) oltott mészről. Hevítve a gyanta megömlik, feloldja a meszet, majd világossárga színű szivacsos tömeggé dermed, ami hevítve megint megömlik, majd erős habzás közben forr.

Átment 2,4 g (= 4,8 %) víz és 39,2 g (= 78,4 %), az előzőknél sűrűbb olaj.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: $0,1610 \times 1,07 = 1,72\%$ gyanta.

III. b) 50 g darabos gyantára 5 g (= 10 %) oltott meszet szórva lassú melegítéssel megömlesztettük és amikor a meszet feloldotta, desztilláltuk.

Átment 1,6 g (= 3,2 %) víz és 40 g (= 80 %) olaj.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: $0,0954 \times 1,07 = 1,02\%$ gyanta.

IV. 50 g darabos gyanta és 2,5 g (= 5 %) oltott mész. A megömlött gyanta újra nem dermed meg. A desztillálás végén erősen habzott.

Átment 1,3 g (= 2,6 %) víz és 40,2 g (= 80,4 %) olaj.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: $0,1488 \times 1,07 = 1,59\%$ gyanta.

Az átdesztillált olajat megvizsgáltuk *kalcium-tartalomra*. A III. a) jelzésű olaj izzítási maradéka:

1,3137 g olaj: 0,0005 g maradék = 0,038 % hamu.

Szulfát hamu ugyanebből az olajból:

0,5956 g olaj: 0,0002 g maradék = 0,0328 % szulfát-hamu.

Gyanta-desztillálás kalciumkarbonátról és — oxidról.

I. 50 g porrá tört gyanta 13 g (= 26 %) kalciumkarbonáttal keverve. Pezsegve oldódik és habzás nélkül desztillál. Átment 1,5 g (= 3 %) víz és 38,2 g (= 76,4 %) olaj.

Gyanta-tartalom:

10,00 g olaj: $0,3395 \times 1,07 = 3,63\%$ gyanta.

3. párlat 37,8 g (= 75,6 ‰), desztillálási idő 25 perc.
4,52 g olaj: 36,16 cm³ n/10 lúg = 44,9 savszám.
4. párlat 33,2 g (= 66,4 ‰), desztillálási idő 35 perc.
5,27 g olaj: 25,13 cm³ n/10 lúg = 28,0 savszám.
5. párlat 34,3 g (= 68,6 ‰), desztillálási idő 40 perc.
3,55 g olaj: 11,97 cm³ n/10 lúg = 18,9 savszám.
6. párlat 34,0 g (= 68,0 ‰), desztillálási idő 30 perc.
3,28 g olaj: 18,99 cm³ n/10 lúg = 32,5 savszám.
7. párlat 34,1 g (= 68,2 ‰), desztillálási idő 30 perc.
3,09 g olaj: 11,56 cm³ n/10 lúg = 21,0 savszám.

Gyanta forralása mésszel.

a) *vizelválasztás nélkül*: 50 g gyantát 0,1 g (= 0,2 ‰) porrá oltott mésszel elkeverve megömlesztettünk, majd — visszacsepegő üvegcsőre szerelt lombikban — forraltuk. A forralás nehéz, a visszacsepegő víz miatt erős pattogással forr és lökdös, erélyesen forralni nem lehet. Különböző forralási idő után kivett olaj-minták savszámát határoztuk meg.

1 órai forralás után:

1,50 g olaj: 15,94 cm³ n/10 lúg = 59,6 savszám.

2 órai forralás után:

1,55 g olaj: 13,21 cm³ n/10 lúg = 47,8 savszám.

2 órai forralás után ledesztilláltuk az olajat, átment 33,4 g (= 66,8 ‰).

2,63 g olaj: 14,65 cm³ n/10 lúg = 31,3 savszám.

b) *vizelválasztással*: A forraláskor keletkező víz elválasztására a p-toluol szulfósav készítésére alkalmas elrendezést használtuk.²⁵ A forralás így sokkal egyenletesebb és jobb.

I. 50 g gyanta, 0,1 g (= 0,2 ‰) porrá oltott mész.

1 órai forralás után:

2,06 g olaj: 13,95 cm³ n/10 lúg = 38,0 savszám.

2 órai forralás után:

1,80 g olaj: 5,68 cm³ n/10 lúg = 17,7 savszám.

4 órai forralás után:

1,58 g olaj: 1,14 cm³ n/10 lúg = 4,04 savszám.

4 órai forralás után ledesztilláltuk a gyanta-olajat. Az átmenő olaj savszáma:

3,60 g olaj: 1,14 cm³ n/10 lúg = 1,78 savszám.

II. 50 g gyanta + 1 g (= 2 ‰) égetett mész. 1 órai gyenge forralás után:

1,94 g olaj: 6,30 cm³ n/10 lúg = 18,2 savszám.

III. Mint II., de erős forralással.

1 órai forralás után:

1,50 g olaj: 1,96 cm³ n/10 lúg = 7,11 savszám.

²⁵ L. Gattermann—H. Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers. 27. Aufl. 1940. 196. oldal.

2 órai forralás után:

1,75 g olaj: $1,34 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 4,3 \text{ savszám.}$

Ledesztillálva:

3,12 g olaj: $0,44 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 0,7 \text{ savszám.}$

IV. Mint II., de frakcionáló lombikban. 1 óra hosszút gyenge forrásban tartottunk, közben 7 g vizes olaj ment át. Az olajos rész savszáma:

1,93 g olaj: $16,31 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 47,4 \text{ savszám.}$

Az 1 órai enyhébb forralás után erősebb melegítéssel áthajtottuk az olajat, átment 27 g (= 54 %).

3,00 g olaj: $3,20 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 6,0 \text{ savszám.}$

V. 50 g gyanta + 1 g (= 2 %) porrá oltott méz. Megömlesztés és a méz feloldódása után, 120° -tól lassan emeltük a hőmérsékletet, kb. 30 perc alatt 360° -ig, ahol erősen forrt. A forralást abba hagyva egy kivett mintát megvizsgáltunk:

1,85 g olaj: $32,66 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 99,04 \text{ savszám.}$

1 órai forralás után:

1,80 g olaj: $3,10 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 9,66 \text{ savszám.}$

Ledesztillálva:

1,63 g olaj: $0,68 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 2,34 \text{ savszám.}$

Gyanta-dekarboxilezés hő hatására.

174-es savszámú görög gyantát visszafolyó hűtőre szerelt lombikban forraltunk vízelválasztással. Időközönként kivett — vízmentes — minta savszámai a következők voltak:

1 órai forralás után:

1,25 g olaj: $12,69 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 56,96 \text{ savszám.}$

2 órai forralás után:

1,00 g olaj: $7,53 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 42,24 \text{ savszám.}$

4 órai forralás után:

1,80 g olaj: $6,49 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 20,22 \text{ savszám.}$

6 órai forralás után:

2,20 g olaj: $5,42 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 13,82 \text{ savszám.}$

A gyantát az összesen 6 órai forralás után ledesztilláltuk.

A párlat savszáma:

2,77 g olaj: $6,71 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 13,59 \text{ savszám.}$

Folytatólagos gyanta-forralás és desztillálás.

1. 500 g gyantát 10 g (= 2 %) porrá oltott mésszel 1 óra hosszút lassú forrásban tartottuk egy üveg-feltétes desztilláló lombikban. Közben átment 130,6 g (= 26 %) vizes olaj. Ennek olajos részében:

0,55 g olaj: $2,25 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 23,0 \text{ savszám.}$

Ezután ledesztilláltunk 214,7 g (= 42,94 %) olajat:

2,37 g olaj: $0,33 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ lóg} = 0,78 \text{ savszám.}$

2. Az egészen be nem párolt, kenőcsszerűen lágy desztillációs maradékhoz új 500 g gyantát adtunk és 1 órai egészen gyenge for-

ralás után desztilláltunk. Előpárlat 22,1 g vizes olaj (= 4,42 %), a főpárlat 383,6 g (= 76,7 %) olaj:

3,20 g olaj: $5,15 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 9,05 savszám.

3. Új 500 g gyantával 383,9 g olaj (= 76,78 %)

1,75 g olaj: $2,61 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 8,37 savszám.

4. Új 500 g gyantával. Előpárlat a 3-assal együtt 54,4 g (= 5,44 %) vizes olaj, főpárlat 375,5 g (= 75,1 %) olaj.

2,25 g olaj: $2,63 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 6,56 savszám.

A 4. részletet tovább desztilláltuk, mint az előzőket és a fenti világosabb olaj után ledesztilláltunk még összesen 89 g (= 17,8 %) sötétebb olajat.

1,82 g olaj: $0,62 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 1,91 savszám.

Összegezés: A 4 desztillálás alatt összesen 2.000 g gyantából 10 g (= 0,5 %) mésszel kaptunk összesen 207 g előpárlatot; ebből 27 g volt a savas víz és 180 g az olaj. Az összes termelés volt tehát (2.000 g gyantából):

	savas víz	27 g	=	1,35 %
olaj	{	előpárlat	180 "	= 9,00 "
		középpárlat	1.358 "	= 67,9 "
		utópárlat	89 "	= 4,4 "
				= 17,8 %

Összesen: 82,70 % és ebből

81,3 % a tiszta, vízmentes olaj.

A 180 g olaj-előpárlatot újra desztillálva 320° felett 97 g olaj ment át. Ezt a közép- és utópárlattal egyesítve összesen 1.544 g (= 77,2 %) olajat kaptunk:

1,77 g olaj: $2,68 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 8,49 savszám.

Ebből az egyesített olaj-mintából 1.454 g-ot 26 g porrá oltott mésszről desztilláltunk le. 220° alatt átment 53,3 g vizes olaj, 320° -ig 51,6 g olaj, 350° -ig 1.156 g olaj és e felett 43,3 g sötétebb olaj.

A 220° alatti párlat olajos részében:

1,10 g olaj: $1,46 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 0,75 savszám.

A 320° alatti párlatban:

1,41 g olaj: $0,15 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 0,60 savszám.

A 350° alatti párlatban:

1,41 g olaj: $0,19 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 0,75 savszám.

A 350° feletti utópárlatban:

3,24 g olaj: $0,26 \text{ cm}^3$ n/10 lúg = 0,45 savszám.

Gyanta-tartalom a 350° alatti párlatból:

10,00 g olaj: $0,0013 \times 1,07 = 0,014$ % gyanta.

Gyanta forralása katalizátorokkal.

A vízelválasztásra alkalmas készülékben 50 g gyantát különböző katalizátorokkal előbb enyhe melegítéssel megömlesztettünk, majd forralni kezdtük. Amint a keletkező víz kiforrt a gyantából, erősebben lehetett forralni. 1 órai erőteljes forralás után a lehűtött anyagból kivett mért minta savszámát határoztuk meg. Esetleg a lombikban lévő anyagot tovább forraltuk.

A kapott eredmények a következők voltak:

50 g gyantára		Savszám		Megjegyzés
anyag	g	1 órai	2 órai	
		forralás után		
CaO	0.77	6.0	2.6	
Ca(OH) ₂	1.00	7.2		
CaCO ₃	1.25	7.6		
CaCl ₂ siccum	1.75	2.8		
Ca-formiát	1.77	3.0		
Ca-acetát	2.62	4.8		
Ca-rezinát	5.0	16.3		
Ba(OH) ₂	2.32	25.0		
BaCO ₃	2.67	16.9	8.0	
SiCO ₃	2.0	16.1		
MgO	0.54	33.3		
MgCO ₃	1.14	36.2		
MgCl ₂ · 6H ₂ O	3.15	27.3		
Zn por	0.9	12.8		
ZnO	1.10	13.4	8.8	
ZnCl ₂ vízmentes	1.83	3.8		desztillálva. Savszáma = 0.85
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	2.18	27.0		
Zn-acetát · 2 H ₂ O	3.0	23.0		
NaOH	1.08	27.0	22.4	
Na ₂ CO ₃	1.42	28.3	24.7	
Na ₂ S	1.08	30.0		
NaCl	1.58	51.0		
Na ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	18.9		
Na-formiát	1.84	29.2		
Na-acetát · 3 H ₂ O	3.68	23.7		
Na-acetát, vízmentes	2.23	28.0		
KOH	1.54	34.5	25.4	
K ₂ CO ₃	1.87	37.8	32.1	
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	2.4	46.6		vörös Cu ₂ O kiválás
Cu-rezinát	8.9	49.5		
CdCO ₃	2.33	26.3		Cd szublimál ki
Cd-acetát · 3 H ₂ O	3.85	28.0		" " "
Cd-rezinát	9.0	28.8		
Hg-rezinát	9.0	53.5		fém Hg szublimál fel
Al por	0.25	40.0		
Al(OH) ₃	1.05	42.7		
AlCl ₃ , vízmentes	1.2	25.4		forralás elején HCl gőzök
Al-acetát	1.0	39.0		
Al-rezinát	7.5	31.6		
Ti por	0.4	29.4		
SnCl ₂	3.04	20.3		
PbO	3.01	19.6	13.0	
PbO ₂	3.23	18.1		
Cr(OH) ₃	0.92	41.0		

50 g gyantára		Savszám		Megjegyzés
anyag	g	1 órai	2 órai	
		forralás után		
Mn ₂ O ₃	2.0	32.1		rosszul oldódik
MnO ₂	1.18	16.5		
Fe por	0.75	3.16		kevés oldódik csak
Fe ₂ O ₃	1.44	6.5		
Fe ₃ O ₄	1.04	3.1		
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	1.0	37.2		
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	2.44	4.5		deszt. savszáma = 0.8
Ferro-rezinát	3.75	3.0		
" "	2.5	15.1	2.6	deszt. savszáma = 0.9
" "	5.0	3.1		
" "	8.9	3.4		
Ferri-rezinát	8.9	7.1		kb. a fele oldódik
CoO	1.02	5.8		
NiO (zöld)	0.1	18.0		csak kevés oldódik
Ni ₂ O ₃ (fekete)	1.0	13.3	4.65	
ThO ₂	1.0	45.5		csak kis része oldódott
Be(OH) ₂	0.57	27.7		
Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	1.0	43.1		rosszul oldódik, szublimál
V ₂ O ₅	0.49	42.5		
WO ₃	1.05	21.3		szublimál
ZrO ₂	0.89	42.5		
(NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	1.54	54.0		rosszul oldódik, szublimál
NH ₄ Cl	1.45	49.4		
P ₂ O ₅	0.6	2.2		As-tükör a hűtőben
As ₂ O ₃	1.78	68.8		
Sb por	1.1	44.0		As-tükör a hűtőben
Se por	1.33	34.1		
S por	0.44	57.4		As-tükör a hűtőben
Szilikovolfrámsav	2.0	7.8		
Derítő föld	1.0	13.3		As-tükör a hűtőben
Anilin	2.52	55.0		
Piridin	2.13	83.0		As-tükör a hűtőben
Difenilamin	2.28	42.0		
Difenilguanidin	3	60		rosszul oldódik, szublimál
β-naftilamin	3.86	52.5		
Karbamid	1.62	61		rosszul oldódik, szublimál
Szalicilsav	3.76	41		
p-toluol-szulfosav	2	2.9		részben nem oldódik
Szulfoszalicilsav	2	17.6		
α-naftalinszulfosav	2	20.8		részben nem oldódik
α-naftalinszulfosavasNa	2	33.7		
Szulfanilsav	2	40.7		" " "

Folytatólagos desztillálás vas-porról.

50 g gyantát 0,75 g vasporral elkeverve vízelváltással forraltunk 1 óra hosszat, majd ledesztilláltuk az olajat. A lehült maradékhoz új 50 g gyantát adva a forralást és desztillálást megismételtük, majd új 50 g gyantával az egész műveletet harmadszor is elvégeztük. A párlatonként kapott savszámok a következők voltak:

1	párlat savszám	= 2,2
2	" "	= 2,04
3	" "	= 1,81

Mindhárom párlat 325—340°-on ment át. A három párlat jódszáma, sűrűsége, valamint a forrpontja is megegyezett azokkal az adatokkal, amiket meszes desztillációval kapott olajokon határoztunk meg, illetőleg amiket a kereskedésbeli gyanta-olajokkal kaptunk.

Dekarboxylierung von Kolofonium-Harzsäuren.

Die Destillation von Kolofonium-Harzsäuren führt zu Harz-Ölen, die beträchtliche Mengen unveränderter Harzsäuren enthalten und deshalb ziemlich hohe Säure-Zahlen (40—60) aufweisen. Die wiederholte Destillation erniedrigt diese S. Z.-en nicht stark, vermindert aber die Ausbeute. Es waren bei der Destillation verschiedene Zusätze (Calciumhydroxyd, Natriumhydroxyd) gebraucht, um neutrale Öle zu erzeugen, diese Zusätze verminderten aber auch sehr stark die Ausbeuten. Neuerdings erhielt *Henke* [Newport Ind. Inc. (C. O. Henke): Am. P. 1,853,353; Chem. Zbl. 1932, II. 626.] neutrales Öl nach 3—4 stündigem Kochen im eisernen Apparat und nachheriger Destillation.

Wir haben die Hitze-Dekarboxylierung mit Wasser-Absonderung ausprobiert und fanden, dass die S. Z.-en mässig sanken. Die anfängliche S. Z. von 174 sank nach 1 stündigem Kochen auf 57, nach 2 Stunden auf 42, nach 4 Stunden auf 20 und nach 6 Stunden auf 13·8. Nachherige Destillation ergab ein Öl mit S. Z. von 13·6, ein Beweis, dass die Destillation allein die S. Z. zu erniedrigen nicht fähig ist.

Die Hitze-Behandlung bei Zusatz von 2% zu Pulver gelöschten Kalk ergab folgende S. Z.-Werte: nach 1 Stunde 7, nach 2 Stunden 4. Abdestilliert erhielten wir ein Öl mit S. Z. 0·7.

Es wurden verschiedene Zusätze ausprobiert in Mengen, welche stöchiometrisch diesen 2% Kalk entsprachen und fanden, dass CaO, CaCO₃, wasserfreies CaCl₂, Ca-formiat und -acetat den gleichen Effekt zeigten, dagegen sank mit Abietinsäure-Calcium die S. Z. nach 1 stündigem Kochen nur auf 16. Die entsprechende Barium-Verbindungen (Oxyd und Carbonat) zeigten nur einen schwachen Effekt.

Den Wirkungs-Effekt der meisten Calcium-Verbindungen, dass die S. Z. nach 1 stündigem Kochen unter 10 sank, zeigten Eisen-Pulver (S. Z. 3·1), Fe₂O₃ (6·5), Fe₃O₄ (3·1), FeCl₃ · 6 H₂O (4·5), Ferro-Abietat (3·4), Ferri-Abietat (7·1), Silicowolframsäure (7·8), P₂O₅ (2·2), CoO (5·8), p-Toluolsulfonsäure (2·9), wasserfreies ZnCl₂ (3·8). Mit Zn-Pulver sinkt die S. Z. auf 12·8, mit ZnO auf 13·4.

Eine Reihe der ausprobierten verschiedenen Verbindungen blieben weit hinter diesen Effekten. Kleine dekarboxylierende Effekte zeigten auch organische Basen (Anilin, Pyridin, Diphenylamin, usw.).

Die Destillation nach 1 stündigem Kochen mit Wasser-Absonderung haben wir ausprobiert, indem wir von 2% Calciumhydroxyd, oder 1·5% Eisen-Pulver mehrere Portionen Kolofonium abdestillierten, ohne die Zusatzstoffe zu erneuern. Diese Destillationen ergaben auch in der 10-ten Charge Öle mit niedriger S. Z. und Eigenschaften (Siedepunkt, J.-Z. usw.) die sich mit Eigenschaften der gereinigten käuflichen Harzöle als identisch erwiesen. Die Wirkung dieser Zusätze ist also eine katalytische.

Z. Csürös, Gy. Dely u. K. Zech.

Az amorf szén égéshője.*

Papp Elemér-től.

Érk. 1941. V. 12.

Hosszú ideig csak kétféle, jól meghatározott szénmódosulatot ismertek: a gyémántot és a grafitot. A többi szénfajtát — többkevesebb jogosultsággal — gyűjtőnéven „amorf“-nak nevezték. Ide sorolták a szerves vegyületek elszénesítésekor, széntartalmú gázok hő, vagy elektromos energia hatására bekövetkező bomlásakor nyert szénféséseket. Az amorfoknak ismert szénfajták fizikai tulajdonságai lényegesen különböztek a gyémánt és grafit jellemzőitől.

Égéshőjük általában lényegesen magasabb volt, mint a másik két szénmódosulaté. Mivel kémiai nehezen lehetett őket tisztán előállítani és fizikai szerkezetük is ismeretlen volt, érthető, hogy az ebbe a csoportba sorolt szénfajták égéshője nagy különbségeket mutatott. Pl.:

Ívlámpaszám	8000	kal/g (Roth Z. f. Elchem. 1915. 1.)
Cukorszén	8057	„ „ (Mixer Am. Journ. of sc. 19. 434)
Acetylén korom	7895	„ „ (Mixer l. c.)

Nyilvánvaló, hogy az úgynevezett „amorf szének“ égéshője, tehát belső energia-tartalma nem egyforma. Ezen érdekes jelenség okára rávilágít az „amorf szének“ röntgen-vizsgálata. Minden eddig amorfoknak ismert szén Debye—Scherer röntgenképe a grafitra jellemző kristály szerkezetet mutatja. Kétségtelen azonban, hogy kristály nagyságban nagy különbségek vannak az egyes minták között, a röntgenogram jellegetes grafitvonalai pedig nem zárják ki azt a lehetőséget sem, hogy grafiton kívül a szénfajta főtömegének alkotórésze mégis amorf, nem reflektáló elemi szén.

A Műegyetem elektrokémiai intézetében sikerült megállapítani hogy van egy szénmódosulat, mely Debye—Scherer módszerre fényképezve, *teljesen amorf*nak bizonyul. Ezt a szénfajtát rendkívül nehézségekkel, oly módon sikerült előállítani, hogy grafitpalcát 2300 C^o-n légüres térben lassan elpárologtattunk.

Az így nyert szublimált szén, röntgen-vizsgálat alapján teljesen amorf és a vizsgálatok szerint csakis ez a szénfajta teljesen amorf, az összes többi szénminta között.

Célunk volt a továbbiakban ezen tiszta, amorf szén égéshőjének megállapítása.

A tiszta szén kalorimetrálására vonatkozó kísérletek 1852-ben kezdődtek *Favre* és *Silbermann* méréseivel.¹ Utánuk *Berthelot* és *Petit*² klasszikus égetéseit kell megemlítenünk, kik már kaloriméter bombában gyűjtötták meg a majdnem 1 g-t kitevő szén-mintáikat. Bár méréseiket nagyon gondosan végezték, mégsem érhatték el a kívánt pontosságot. Egyrészt azért, mert az égetéshez használt adalékuk-

* A dolgozat a Kir. József Műegyetem elektrokémiai tanszékén készült, dr. Szarvasy Imre tanár személyes irányítása mellett.

¹ A. ch. e. Ph. III. 411. 3852.

² „ „ „ „ VI. 81. 1889.

nak, a naftalinnak téves égéshőt tulajdonítottak, másrészt pedig a grafit mintájuk is kétségkívül rosszul definiált módosulat volt.

*Mixter*³ különösen ú. n. amorf szén mintákat vizsgált és — mint említettük — érthetően különböző eredményeket kapott.

Roth és *Wallasch*⁴ főleg a grafit, a gyémánt és a fekete gyémánt kalorimetrikus értékeit határozták meg nagy pontossággal. Az elért hibahatár oly kicsiny volt, hogy kalorimetrikus méréssel sikerült a grafitot két csoportba osztaniok: α grafit (7832 kal/g) a ritkább, és β grafit (7856 kal/g) a gyakoribb előfordulású grafit-féleség.

Ugyancsak kalorimetrikus méréseiből következettek arra, hogy a fekete gyémánt amorf szenet tartalmaz. Gyémántégetéseikhez szerkesztettek egy mikrobombát (Ginsberg—Lassé—Hugershof), mely 1000 kaloriás égetéseknél megfelelő pontosságot biztosított. Ők is használtak égést könnyítő adalékot, mégpedig 11.000 kalóriás paraffin-olajat. Bár mindezen mérések és tapasztalatok értékes támpontot nyújtottak, a rendelkezésünkre álló csekély amorf szénmennyiség arra kényszerített, hogy annak égéshőjét ne a régi módon, keverési kaloriméterrel, hanem a nagyobb pontosságot biztosító jégkaloriméterrel határozzuk meg.

A kalorimetrálás általános ismertetése.

A jégkalorimeter desztillált vízzel buborékmentesen megtöltött üvegcörte, melynek tartalma csupán egy vékony, higannyal megtöltött cső útján közlekedik a külső levegővel. Kísérlet előtt a víz egy része jéggé fagyasztva burkolja az üvegfalat. Az égetés folyamán felszabaduló hőmennyiség a jég egy részét felolvasztja. Az így beálló térfogatcsökkenés miatt a készülék toldalék csövén higanyt szív be, a beszívott higany súlyának mérésével pontosan mérhetjük a kalorimeterbe beadott hőmennyiséget. Mivel 1 g kalóriának 15.5 mg súly felel meg, a módszer alkalmas a tized kalóriák pontos észlelésére.

Az amorf szénből egy-egy égetéshez körülbelül 3 centigrammnyi anyag állt rendelkezésre, így körülbelül 240 g kalóriányi hőfejlődéssel kellett számolnunk. A lemérendő súlykülönbség, amelyet az olvadó jég helyébe felszívódó higany okoz, ezek szerint 3.6—4 g-t tesz ki. Ha tehát a súlymérés csak 3 mg-ig megbízható, akkor az egy ezrelékes pontosság ezen mérésnél már is biztosítva van.

Természetesen a jégkalorimeter összeállításánál még számos körülményre kellett figyelemmel lenni, oly mértékben, hogy az eredeti Bunsen-féle jégkalorimetert szinte teljesen átszerkesztettük ezen mikro-égetés céljaira. Magát a kalorimetert és alkalmazását egy más közlemény kereteiben ismertetjük, itt csak az égető bombáról kell még néhány adatot közölnünk. (Részletes leírását szintén az említett közlemény kereteiben adjuk meg.)

Az égető bomba rozsdamentes acélból készült, kb. 300 g súlyú, 10 cm³ belső térfogatú fémhenger, amelyet 30 atm. nyomású tiszta oxigénnel töltünk meg. Az elégetendő szénminta hengeres cirkon-

³ Am. Journ. of Sc. 19. 440.

⁴ Ber. 46. 896. 1913. Zsch. f. Elchem. 21. 1. 1915. Zsch. f. Elchem. 31. 461. 1925.

tégelyben foglal helyet. A gyújtást két platina-pólus közé fogott, elektromos árammal kiolvasztott 0.1 mm-es platinaszál végzi.

A jékalorimeter ellenőrzése elektromos kalibrálással és ismert hőfejlesztőképességű grafitminták elégetésével történik. A szénminták elégetésénél semmiféle adalékot nem használtunk az égés könnyítésére.

Az égetett szénfajták.

Az amorf szénen kívül tulajdonképen csak kétféle szenet vizsgáltunk: a gyémántot és a tiszta acheson-grafitot. Alapelvünk volt, hogy csak kémiailag és fizikailag jól meghatározott szénfajtánál remélhetünk megbízható égéshő értékeket. A szénminta tehát legalább 99.9% szenet tartalmazzon, hogy hamutartalma ne befolyásolja az égetés vegyi folyamatát. Hidrogénmentes legyen, mert a hidrogén ismeretlen kötésben lévén, esetleg erősen torzítja az elégett szén égéshőjének értékét. Kívánatos ezenkívül a minta lehetőleg teljes vízmentessége.

Azon szénfajták, melyek előzetes tisztításra nem szorulnak (hamutartalmuk 0.05% alatt van), mindig megbízhatóbb eredményeket adnak, mint a tisztított minták.

Metán termikus bontásából származó, bár hamumentes, de csekély hidrogéntartalommal rendelkező szénminta égéshője 7930 kal/g értéket mutatott, tehát a grafit (7850) és tiszta amorf szén (8120) égéshője között volt. Ezen értéknek már csak azért sem tulajdoníthatunk különösebb fontosságot, mert a metánkorom grafit-amorf szén tartalmának arányát nem ismerjük és erre nem is következtethetünk az égéshőből, a már említett hidrogénszennyezés jelenléte miatt. Látszólag azonban ez a metánkoromfajta főleg grafityszerkezetű, csekélyebb amorf szénnel keverve. (Égéshője közelebb van a tiszta grafitéhoz, mint az amorf szénehez.) Ezt a valószínűséget a röntgenvizsgálat is megerősíti. Részletesen foglalkoztunk azonban az acheson-grafittal.

a) *Acheson grafit.* Elemzése szerint hidrogénmentes, hamutartalma nagyon csekély, homogén és 1 g elégetéséből számítva 0.03%-ot tesz ki. Külön tisztítást nem igényel. A grafit szemcsenagysága oly kicsiny, hogy 2500/cm²-es selyemszítán maradék nélkül áthull. Mérés előtt ugyanolyan szárításban részesül, mint a többi szénminták: cirkontégelybe téve, 1 percig levegőn vörös izzásra hevítjük, majd platina-hálóra téve exsiccatorban lehül. Ezután a tégely belekerül egy Pregl-féle mérlegedénykébe, melynek becsiszolt diffúziós-kamrás dugóját levesszük s így szárítjuk vákuum-exsiccatorban körülbelül 5—6 mm Hg nyomásnál, 200 C^o-on, kétszer P₂O₅ fölött szárított argonnal öblítve ki óvatosan az exsiccatort. 1/2 órai szárítás után vákuumban hűtjük le az edényt, majd P₂O₅ felett szárított levegőt bocsátunk be az exsiccatorba, utána a mérlegedényke dugóját feltéve, az edénykét kívülről gyengén nedves flannellel, majd szarvasbőrrel gondosan letöröljük s a mikromérleg házában 15 percig mérlegelés előtt állni hagyjuk. A súly 0.01 mg-ig jól reprodukálható.

b) *Amorf szén.* Előállításának részletes ismertetése más közlemény kereteiben történt. Mint említettük, ez az egyetlen szénfajta, melynek Debye—Scherer röntgenogramma arra mutat, hogy a szén

szerkezete teljesen amorf, szemben a legfinomabb kormokkal, sőt a cukorszénnel, melyek már mutatják a grafit szerkezetét. Mivel a tiszta amorf szén előállítása kissé körülményes, a belőle rendelkezésre álló mennyiség csak körülbelül 0·2 g-t tett ki. Az előállítás lényege az, hogy tiszta, hamumentes grafitpálcát teljes vákuumban (diffúziós Hg szivattyú, cseppfolyós levegős kifagyasztás) 2300 C°-on lassan szublimálunk. Az elpárolgó szén lassan lerakódik az evakuált, vízűtéses köpenyű vörösréz-búra belső felületére. A jelenség hasonló a szénszálás izzólámpák lassú szénparólgásához. A búra faláról összegyűjthető, hártyaszerű finom szénlemez súlya kísérletenként 4—10 mg. A kihasználás valamivel kedvezőbb, ha a szublimációs térbe rendkívül csekély mennyiségű szénsavat juttatunk. Az adott összeállításnál percenként 0·3—0·5 cm³ széndioxidot bocsátottunk túszelepen a háromliteres búrába, amely állandóan nyitva volt, a kifagyasztó edény és a működő szivattyú felé. Nagyobb, 4—5 cm³-es szénsavsebesség már könnyen kormos, tehát grafitszerkezetű szénleválást okozhat.

Az ily módon gyűjtött szén rendkívül könnyű, erősen csillogó lemezekből áll. Achátmozsárban dörzsölve, lassan porítható. A 20—25 kísérletből összegyűjtött mennyiségből átlagmintát véve, az 3·5% hamut tartalmaz. A párolgás folyamán ugyanis minden más anyag előbb szublimál el s így a grafitpálca minimális hamutartalma mind belejut az amorf szénbe. De párolognak azonkívül csekély mértékben a hőszugárzásnak kitett vörösréz áramvezetékek is, a hamu 80%-a CuO, ami fém rézalakban jutott a lecsapódott amorf szénbe. A szén hamumentesítésére legalkalmasabb módszer a klórozás. Tiszta Cl₂ áramban 900 C°-on hevítve, majd száraz argonban 1000 C°-ra hevítve és utána lehűtve a hamutartalmú szenet, olyan terméket kapunk, amelynek hamutartalma desztillált vizes mosás után 0·1% alatt van. Sajnos, azonban ilyen módon kémiaiag megkötődik a klór egy része és az argonban történő kiizzítás azt eltávolítani nem tudja. A hidrogén-árammal történő utótisztítás pedig magában rejti a veszélyt, hogy a hidrogén behelyettesítődik a távozó klóratomok helyére és esetleg még nagyobb hibát okoz a szén kalorimetrikus értékelésénél. Az első módon, klórozással tisztított amorf szén kalorimetrikus adata teljesen megbízhatatlan, az égetésnél a klór ClO₂-dá égett el, részben a bombanedvesség kötötte le és ott AgNO₃-al a Cl-ionok kimutathatók voltak. Miután az értékes szén egy része ezzel a módszerrel veszendőbe ment, másik tisztítási eljáráshoz folyamodtunk. Ez sósavas forralások, majd desztilláltvizes mosások sorozata volt. A szűrést zsugorított üvegből készült szűrőn végezve és minden ötödik digerálás után HF-el lefűstölve a maradékot, egy szénmintához jutottunk, mely kalorimetrikus mérésekre már használható. A desztillált vízzel gondosan kimosott szenet száraz argonáramban 1000 C°-on kiizzítva, a szén égéstermékeiben klór kimutathatása nem sikerült. Hamutartalma 0·29% volt. A szén rendkívül könnyen gyullad, fajsúlya (lebegtetési módszerrel) 1·97, kaloriméterben csaknem teljesen, maradék nélkül elég.

c) *Gyémántpor.* 2500-as selyemszítán átszítálva, az acélmozsárban végzett porítás miatt hamutartalmú. Sósavas mosás nem elegendő, mert visszamarad a vasszilánkok kovasav tartalma. Fluorhidrogénes lefűstölés, majd cc H₂SO₄-es főzés után (a vasból esetleg visszamaradt

szén elroncsolására) hamutartalma 0.14%, mely minőségi vizsgálat szerint főleg platina, a tisztításra használt platinatégelyből.

Az égetés és a mérések.

A megfelelően előkészített és kalibrált mikro-jégkoloriméter a megbízható égetés legfontosabb követelménye. Ha a jégkoloriméter járása egyenletes, hozzáfoghatunk az égető bomba előkészítéséhez. Közben természetesen állandóan ellenőrizzük a koloriméterünket. Ez ugyanis kísérlet nélküli időben is érzékenyen reagál minden csekély hőközlésre és hővesztésre. Előbbi esetben higanyt szív be, utóbbi esetben higanyt szorít ki. Az óránként beszívott vagy kiszorított higánymennyiség helyesen összeállított és jó hőszigeteléssel ellátott koloriméternél állandó értéket mutat. Ilyenkor azt mondjuk, hogy a koloriméter „járása” egyenletes.

Az égető bomba előkészítése nagy gondot igényel. Elsősorban az összes alkatrészeket alaposan megtisztítjuk, majd a kvarc kémcsövet, mely a bomba bélést képezi, valamint a platina kontaktusokat kiizzítjuk. Ezután a kvarc kémcsőbe két csepp desztillált vizet teszünk. Előkészítjük mérlegelésre a szénmintát is. Ezután az anyagot a tulajdonképeni „égetőtérbe”, a cirkontégelybe tesszük. Ez a cirkontégely egy 8 mm átmérőjű, 16 mm magas hengeres edényke, melynek alsó harmadában foglal helyet a szén. Az égetett szénminták ismeretében már elmondtuk a mérlegelés lefolyását. Ezután elhelyezzük a tégelyt az egyik pólus platinagyűrűjében úgy, hogy a gyújtást biztosító platinaszál beleérjen a szénporba. Most óvatosan becsavarjuk a koloriméter bomba fejét, melynek tömitését lágy vörösrézgyűrű végzi. Az oxigéntöltő csövet ráerősítés előtt jól kiöblítjük, majd a bombát lassan 30 atmoszféráig feltöltjük oxigénnel. Lassú gáz kibocsátás és második feltöltés után meggyőződünk a zárás jóságáról (víz alatt nincs buborékképződés).

A kétszeri feltöltés azt eredményezi, hogy a bombában volt 8 cm³ nitrogén mennyisége 0.3 cm³ alá csökken, s így az égetés alatt nem 3%, hanem 0.1% alatti nitrogén tartalmú oxigénben ég el a szénminta. Ha a zárás kifogástalan, következik az áramvezető vörösrézdrótok felszerelése, majd megfelelő előhűtés után elhelyezzük a bombát a koloriméter nagy kémcsövébe. Ekkor sohasem szabad elmulasztani a kémcsőben levő víz szintjének pontos megállapítását. A bomba ugyanis kísérlet alatt először ezen víznek adja át a fejlődött hőmennyiséget. A víz tehát oly magasan borítsa az égető bombát, hogy annak áramvezetéke is jól átadhassa vezetett hőjét a víznek, másrésztől azonban nem lehet a víz szintje magasabb, mint a burkoló jégkörte. Legcélszerűbb, ha kb. 1/2 cm-el marad a jégkörte felső szélé alatt.

Teljes hőkiegyenlítődség szempontjából rendszeren csak másnap kezdjük újra figyelni a koloriméter járását. Ha ez kifogástalan, beállítjuk a kísérletet megindító gyújtás feszültségét. (Az adott összeállításnál 5.8 V.) Az áramkör zárásakor a gyújtó platinaszál kiolvad s az égés megkezdődik. A hőfejlődés miatt beálló olvadás a higanyos edényke erőteljes súlycsökkenését eredményezi. A mérések óránként történnek; a második órában már legfeljebb csak 10 mg higanynak

megfelelő olvadás észlelhető. Az olvadás befejeződése után ismét ellenőrizzük a kaloriméter járását, mely néha — különösen nagyobb mennyiségek égetése esetén — kissé eltér a kísérletelőtti értéktől.

Ha a járás kísérlet előtt pl. $a = +8$ mg (1 óra alatti higanykiszorítás 8 mg) utána pedig $b = +15$ mg, akkor a főperiodus alatti járás korrekciós értéke $K = a + 0.7$ ($b - a$) képlet alapján jó megközelítéssel kiszámítható. A 0.7-es szorzószámot indokolja az a körülmény, hogy az egy órás főperiodus első harmadában a hőközlés majdnem teljesen befejeződik. Az előbbi példánál a korrigált járási érték pl. 13 mg.

Égetés és az utóperiodusok ellenőrző mérései után a bombát kiemeljük a kaloriméterből s ha szobahőfokra melegedett, kibocsájtjuk kb. 300 cm³-t kitevő gáztartalmát egy literes normál-lombikba, nátriumacetátos palladium-oldat fölé.⁵

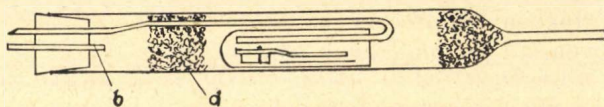
Szénmonoxid jelenléte egy esetben sem volt megállapítható.

Ezután a bombát kinyitva, platina-csipesszel elhelyezzük a cirkon tégelyt a mérlegedénykébe és a legnagyobb gondossággal ugyanúgy készítjük elő a mérlegelésre, mint égetés előtt. A tégelyben kevés szén mindig marad vissza, amorf szén égetésekor azonban a bemért mennyiség 1—2%-át ez nem haladja túl. Acheson grafitnál a maradék valamivel több. Kérdés, hogy elvileg milyen hibát okozhat ez a tökéletlen elégetés? Feltéve, hogy a maradék kalorikus értéke a legnagyobb mértékben különbözik az elégett rész égéshőjétől, úgy ez — szénről lévén szó — megfelelne az acheson grafit és az amorf szén égéshő különbségének 8120 kal/g — 7850 kal/g = 270 kal/g, tehát 3.3%-nak. 30 mg égetése esetén pl. ha elég 29.1 mg és ez amorf szén, fejlődne 235.29 cal. Ha a maradékot ugyanolyan égéshőjűnek vesszük, akkor a számított összes kalória 242.60 tartoznék lenni. Ha azonban a maradék más modifikáció és a maximális különbséget mutatná, akkor 242.36 kal. lenne az égéshő teljes elégés esetén. Tehát az ilyen módon elkövetett hiba maximálisan 1/1000-ot tehet ki, ami a hibahatáron belül van. Más az eset a gyémántnál. A már említett módon tisztított gyémántpor, mely szintén minden adalék nélkül kerül a cirkontégely fenekére, meggyújtható ugyan a platinaszállal, az elégése azonban annyira tökéletlen (egy esetben a bemért mennyiségnek csak 62%-a égett el), hogy a kapott kalória érték nem megbízható. Épen ezért a gyémánt égetésénél kapott égéshő értékeket nem is tárgyaljuk. Érdekes jelenség, melynek természetével a József Műegyetem Elektrokémiai laboratóriuma foglalkozik, hogy az eredetileg gyengén szürkés gyémántpor maradéka a részleges elégés után hófehér lesz.

A cirkontégely súlycsökkenése azonban még nem okvetlenül adja meg a ténylegesen elégett szén mennyiségét. Megtörténhetik ugyanis, hogy a mély tégelyből is kifúvódik egy kevés szénpor. Ez acheson-grafit esetén minimális, a könnyű amorf szénnél azonban 0.1—0.3 mg-ot is kitehet. A kalorimetrálás legfőbb hibaforrásának tartjuk ezt a körülményt. Az első elgondolás ezen hiba kiküszöbölésére az volt, hogy az elégett szénmennyiséget a bombából kibocsátott gáz szén-savtartalmának meghatározása alapján állapítjuk meg, tekintetbe véve

⁵ Traedwell, quant.

a bomba térfogatban maradó és a kibocsátott gázzal homogénnek feltételezett gázelegyet is. Több kísérlet-sorozat alapján azonban nyilvánvaló lett, hogy ez a módszer nem használható, mert a bombában maradt gázelegy mindig magasabb szénsavtartalmú volt, mint a kibocsátott gáz, valószínűleg a felületi adszorpció miatt. Mivel a bomba kiöblítése szénsavmentes gázeleggyel nem volt keresztülvihető, ezért más megoldást kellett keresni. Jól bevált a kifúvódott szénrészecskék mennyiségének meghatározására az oxigénben történő mikro-égetés. Pregl⁶ pontosan kidolgozott égető és abszorpciós berendezésén annyiban történt változtatás, hogy az égetőcső hegyikristályból készült, s a hevítést a cső mentén tolható 900^o-ig fűthető elektromos kemence végezte. Miután a kvarc kémcsövet, melyben a lecsatolt két platina-elektrod is benne volt, a bombából kiemeltük, desztillált vízzel gondosan körülöblítve a jelig töltöttük (1 cm³). Ezután egy csepet kivéve, difenilaminnal vizsgáltuk salétromsavra. A reakció, mint már említettük, csak egy esetben volt pozitív, mikor is egy aliquot részt kapillárisal kiszíva, kolorimetrikusan megállapítottuk a salétromsav mennyiségét. Ha a reakció negatív volt, a kémcső belekerült a vakuum exsiccatorba, hol a víz elpárolgása után 200^o C-on kiszáritottuk. A száraz argonban történő lehűlés befejeztével ráerősítettük az oxigénvezető kvarc-csőre (l. ábrát) s ezt betoltuk az égető-



csőbe. 1 órás levegőáramban történő öblítés után került sor az abszorpciós csövek mérésére — csak a két nátronmeszes cső súlyát kellett megállapítanunk — majd következett az égetés. Az ábrán látható d ezüstgyapotból készült dugó a kvarccsőre volt erősítve erősebb ezüstdróttal. A b másik gázbevezető nyílás azt a célt szolgálta, hogy a netalán a dugóig diffundáló szénsavnyomokat is az abszorpciós csövek felé öblíthessük.

Az égetés időtartama 1 óra, utána 2 órás öblítés következett. A mérlegelés a szénre vonatkozóan — mivel azt szénsav alakjában mérjük — majdnem négyszeres pontosságú. A kvarc kémcső kivétele után — mint már említettük — annak megvizsgálása következett esetleges hamualkotórészekre.

A kalorimetrikus mérések adatait az alábbi táblázatok foglalják össze. Az első rovatban szerepel a cirkontégely súlycsökkenése, mely általában különbözik az 5. rovat értékétől („összes elégett szén“). Az első rovat adatából a 2., 3. és 4. rovatok korrekciós értékeinek figyelembevételével kapjuk meg az összes elégett szénmennyiséget oly módon, hogy az 1—4. tagokat összevonjuk, az 1. és a 3. értéket +, a 2. és 4. értékeket — előjellel.

Az I. táblázat az acheson grafit égéshőjének értékeit adja meg, középértékben 7847 cal/g (Roth szerint 7856 cal/g).

A II. táblázat tünteti fel az amorf szén égéshőjének adatait.

⁶ Pregl: Quantitative organische Mikroanalyse.

I. Acheson-grafit.

Cirkon-tégely súly- csökkenése	Kiporlott szén	Tégelyben maradt platina	Kiporlott hamu	Összes elégett szén	Beszívott higany	Meg- jegyzés	Kalória/g
0·038840	0·000210	—	—	0·038630	4·697	—	7840
0·040464	0·000082	0·000450	—	0·039932	4·853	—	7851
0·035792	0·000080	—	—	0·035712	4·236	—	7843
0·046722	0·000020	0·005548	—	0·041054	4·990	—	7850

II. Amorf szén.

Cirkon-tégely súly- csökkenése	Kiporlott szén	Tégelyben maradt platina	Kiporlott hamu	Összes elégett szén	Beszívott higany	Meg- jegyzés	Kalória/g
0·034020	0·000320	—	0·000060	0·033640	4·226		8115
0·019802	0·000237	0·005813	—	0·025378	3·210	Sentinában 0·004 g HNO ₃	8132
0·025762	0·000300	—	0·000080	0·029382	3·690		8113
0·027240	0·000094	0·002051	0·000040	0·029157	3·678		8145

Amint látható, a jól definiált acheson-grafittal szemben az amorf szénnél majdnem négyszeres a hibahatár. Ha minden égetésnek egyforma értéket tulajdonítunk, akkor a röntgenvizsgálattal teljesen amorfnak bizonyult szén égéshője 8126 ± 16 cal/g. Tehát a β grafit égéshőjénél cca $3\frac{4}{10}\%$ -kal magasabb.

Résumé.

Différentes modifications de charbon ont été examinées par une méthode de combustion micro avec un calorimètre de glace, élaborée récemment. De ces modifications le graphite d'acheson β a une chaleur de combustion de 7847 cal/gr. Par contre, la chaleur de combustion du charbon amorf pur, produit par sublimation du charbon en 2300° dans vacuum, est de 8.126 cal/gr.

E. Papp.

Jelentés a Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1941. évi április hó 29-én és május hó 27-én tartott 317. és 318. üléséről, illetve gyárlátogatásáról.

317. *Széki Tibor* elnök üdvözölte a megjelenteket, bejelentette, hogy a tisztikar megbízatása lejárt és emiatt új tisztikart kell választani. Indítványára a szakosztály jelölő bizottságot küldött ki, melynek tagjai *Schulek Elemér*, *Gärtner Károly* és *Gerecs Árpád* voltak. Indítványozta továbbá, hogy a mai ülésre kitűzött előadás után történjék a választás. Ezután felkérte *Török Tibor* urat „Acélok és alumíniumötvözetek mennyiségi szinképelemzése” című előadásának megtartására. Az előadó a szinképelemzés történeti fejlődését ismertette, majd rátért a jelenleg használatos szinképelemzési módszerekre és ezeknek használatára a cím szerinti ötvözeteknél. Az előadás elhangzása után *Schulek Elemér* előterjesztette a jelölő bizottság javaslatát, melyet a szakosztály elfogadott. Az elnök a szavazatok összeszámlálására a jelölő bizottság tagjait kérte fel, elrendelte a szavazást és ennek tartamára az ülést felfüggesztette. Amikor a bizottság a szavazatok megszámlálásával elkészült, *Széki Tibor* elnök újból megnyitotta az ülést és felkérésére *Schulek Elemér* jelentést tett a választás eredményéről. A következő három évre egyhangúlag elnökké választott *Doby Géza*. Alelnökké választott *Földi Zoltán*, jegyző-szerkesztővé *Plank Jenő*. A szerkesztő-bizottság tagjai lettek *Binder-Kotrba Géza*, *Csürös Zoltán*, *Mauthner Nándor*, *Széki Tibor*, *Varga József* és *Zemplén Géza*. Az eredmény kihirdetése után *Széki Tibor* lelépő elnök megköszönte az eddigi tisztikarnak és a szakosztály tagjainak támogatását elnökségének ideje alatt és szavait azzal az ígérettel zárta, hogy ezután is részt kíván venni a szakosztály életében. Ezzel az ülés véget ért.

318. A májusi ülés helyett szokás szerint gyártelepet látogattunk meg. Választásunk a *Hangya Ipar R.-T.* albertfalvai telepére esett és miután úgy az igazgatóság, mint a katonai parancsnokság engedélyét a látogatásra megszereztük, a kitűzött napon megtekintettük a gyártelepet. A gyár vezetősége nagyon kedvesen fogadta a megjelenteket és szakszerű magyarázattal szolgálva vezette végig a különböző üzemeken a látogató csoportokat. Különös köszönettel tartozunk a Hangya Ipar R.-T. igazgatóságának, hogy az üzemek megtekintetése végett az üzemidőt egy órával meghosszabbította.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltesék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomtatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különnyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szertint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

1104

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1941. AUGUSZTUS—DECEMBER

XLVII. ÉVFOLYAM. 8—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1941

TARTALOM.

	Oldal
<i>Kerékgyártó Jenő</i> : Radioaktív-kinetikus adszorpció-vizsgálatok	121
— Radioaktív-kinetische Untersuchungen über die Austauschprozesse an heteropolaren Kristalloberflächen	148
<i>Csokán Pál és Nyíri Gabriella</i> : Szalicilaldehydtiléndiimin belső komplexek fényelnyeléséről	149
— Lichtabsorption von Salicylaldehydaethylendiimin und einigen Metall-Innerkomplexen	162
<i>Tankó Béla</i> : Adatok az élesztő felhasználásához biokémiai készítmények előállításában	162
— Beiträge zur Anwendung der Hefe in Herstellung biochemischer Präparate	172
<i>Sigmond György</i> : A hidrogéntúlfeszültség hőmérsékleti változása	173
— Die Veränderung der Überspannung mit der Temperatur	192
<i>Koczkás Gyula</i> : Az ozmózisról	192
<i>Csűrös Zoltán, Kenczlerné Fodor Erzsébet és Gresits Iván</i> : Nitrogén meghatározása azo-vegyületekben	195
— Stickstoffbestimmung in Azoverbindungen mit der Kjeldahl-methode	209
<i>Mauthner Nándor</i> : Az o. vanillin és isovanillin katalízises redukciója	209
— Über die katalytische Reduktion des o. Vanillins und des iso-Vanillins	211
— A primverin, az orvosi kankalin (<i>Primula officinalis</i>) főglukosidjának szintézise	212
— Die Synthese des Primverins, des Hauptglukosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (<i>Primula officinalis</i>)	213
Könyvismertetés	214
Jelentés a szakosztály üléseiről	216

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVII. KÖTET.

1941. AUGUSZTUS—DECEMBER

8—12. FÜZET.

Radioaktív-kinetikus adszorpció-vizsgálatok.

III. Az atomkicszerélődési folyamatok vizsgálata sajátiónos rendszerekben.

Kerékyártó Jenő-től.

Érk. 1941. IX. 9.

A szilárd kristályból és iónos oldatból álló heterogén rendszer határfelületén lejátszódó jelenségek természetét csak újabban, a radioaktív indikátorok alkalmazása óta sikerült tisztázni. Régebben tulajdonképpen csak egy kísérleti módszer állott a felületi jelenségekkel foglalkozó kutatók rendelkezésére: a koncentráció-mérés. A kísérletek kivitele a legtöbb esetben úgy történt, hogy bizonyos mennyiségű oldatot ismert tömegű kristállyal ráztak, vagy keverték és meghatározták az oldat koncentrációját a kísérlet előtt, majd a felületi egyensúly beállta után. Az így észlelt koncentráció-csökkenést azután rendszerint mint a kristály felületén történő adszorpciót értelmezték.¹

A radioaktív indikátorok alkalmazása lehetőséget nyújtott újabb módszer kidolgozására a felületi folyamatok vizsgálatában. Ez a módszer abban áll, hogy az adszorptív iónnak valamely radioaktív izotopját (vagy homologját) adjuk az oldathoz és aktivitásuk alapján határozzuk meg az iónok eloszlását az oldat és a kristály közt. Ilyen módon könnyen követhetjük az eloszlásnak időbeli változását is. *I. M. Kolthoff*nak és munkatársainak ilyen irányú vizsgálatai szerint a határfelületen lejátszódó jelenségek túlnyomórészt nem valóságos adszorpcióból, hanem közvetlen atomkicszerélődésből állanak, azaz az oldott anyag a szilárd test megfelelő alkotórészével egyszerűen helyet cserél.²

Újabban azután *Imre L.* vizsgálatai tisztázták ezeknek a felületi folyamatoknak a mechanizmusát.³ Ezekből a kutatásokból kiderült, hogy a felületen lejátszódó jelenségek kétféle elemi folyamatból tevődnek össze. Az egyik folyamatban a felületre érkező részecskék ott megtapadnak, adszorbeálódnak és a kristályt tovább építik. (Langmuir-féle adszorpció; tapadásos adszorpciónak is nevezik. „Anlagerung“.) A másik folyamat abban áll, hogy a felületbe ütköző oldott részek a felületből kilépő megfelelő alkotórész helyére lépnek, kicszerélődnek (Paneth-féle folyamat). Ez a kétféle folyamat egymás mellett egyszerre és egyforma sebességgel játszódik le. A tényleges adszorpció elemi folyamatoknak makroszkóposan észlelhető eredője

¹ I. pl. *H. Freundlich*, Kapillarchemie. 4. kiad. Lipcse, 1930. I. 240.

² *I. M. Kolthoff* és *E. B. Sandell*, J. Amer. Chem. Soc. 55. (1933). 2170; *I. M. Kolthoff* és *W. M. MacNevin*, u. ott. 58. (1936). 499, 725.

³ *L. Imre*, Z. phys. Chem. 177. (1936). 409.

az átkristályosodás. Ez az adszorpciós folyamat következtében jön létre. Az adszorbeált ión helyett a kristály egy más helyéről egy másik iónnak kell oldatba mennie, hogy az oldási egyensúly megmaradjon és így a kristályszemek átrendeződnek, minimális felületi energiának megfelelő alakra törekedve. Az átkristályosodás folytán az eredetileg oldatban volt iónok a kristály mélyebb rétegeibe is bejutnak, mert az újabb adszorbeált részek ráakadnak. Az oldott iónoknak ez a bevándorlása a mélyebb rétegekbe, az ú. n. „pseudo-diffúzió”, rendszerint sokkal lassúbb, mint a tényleges felületi folyamatok.

Ezek szerint a kísérleti eredmények értelmezésénél lényeges különbséget jelent az, hogy az adszorptív ión megegyezik-e valamelyik kristályalkotó iónnal (saját-iónos rendszer), vagy azoktól különbözik (idegen iónos rendszer). Az első esetben a kicserélődés semmi változást sem okoz az adszorptív ión eloszlásában és csak a tényleges adszorpció okozza az oldat koncentráció-csökkenését. Ilyen esetben tehát koncentráció-méréssel meghatározható az adszorpció mértéke. Idegen iónos rendszerekben már bonyolultabb a helyzet. Itt nemcsak az adszorpció, hanem a kicserélődés is csökkenti az adszorptív koncentrációját, úgyhogy ebben az esetben csak az indikátoros módszerrel lehet elválasztani a két folyamatot. Ebben a dolgozatban csak önadszorpciós rendszerekkel fogunk foglalkozni.

A két határfelületi folyamatot el kell választanunk egymástól. Az elválasztás azért is fontos, mert az egyikben is, a másikban is a felületnek más-más alapvető tulajdonságai jutnak kifejezésre. Az adszorpció fontos szerepet játszik a kolloid-oldatok egyes jelenségeinél, így az elektrokinetikus potenciál keletkezésénél és az elektroforézis jelenségénél. Az adszorpció játszik szerepet gyakran a katalízisnél is. *Cremer* és *Flügge* szerint a katalitikusan aktív helyek megegyeznek az adszorbeáló helyekkel.⁴ Az adszorpció jelenségét *Langmuir* le tudta írni azzal a feltevéssel, hogy adszorpció a felületnek nem minden helyén történhet, hanem csak egy kis törtrészen, az ú. n. aktív helyeken.⁵

A másik elemi folyamat, a kicserélődés, egy fontos gyakorlati kérdésnek, a kristályfelület meghatározásának a megoldásához vezetett. Már az első kutatók a felületmeghatározás szempontjából kezdték vizsgálni a kicserélődést. A *Paneth*-féle felületmérési módszer is lényegében ilyen kicserélődési folyamatokon alapszik.⁶ *Paneth* úgy járt el, hogy a kristály telített oldatához az egyik atomjának egy radioaktív izotopját adta és amikor az eloszlásban beállt az egyensúly, meghatározta az oldat és a kristály aktivitását. Az aktivitás eloszlása az oldat és a kristály közt egyenlő az oldatban levő iónok számának és a kristály felületében levő iónok számának az arányával, azaz

$$\frac{\text{izotop}_{\text{adsz.}}}{\text{izotop}_{\text{old.}}} = \frac{\text{elem}_{\text{adsz.}}}{\text{elem}_{\text{old.}}}$$

⁴ *E. Cremer* és *S. Flügge*, *Z. phys. Chem. (B)* **41**. (1938). 453.

⁵ *I. Langmuir*, *J. Amer. Chem. Soc.* **38**. (1916). 2221; **40**. (1918). 1361.

⁶ *F. Paneth*, *Z. Elchem.* **28**. (1922). 113; *F. Paneth* és *W. Vorwerk*, *Z. phys. Chem.* **101**. (1922). 445.

Az oldatban levő ión-mennyiséget megadja a kristály oldékonysága és így a felületben levő iónok száma kiszámítható. Ez az ismert Paneth-féle eloszlási szabály, amely az ő radioaktív felületmérési módszerének alapjául szolgál.

Ez a dolgozat a határfelületi jelenségeknek az említett második csoportjával, a kicserélődési jelenségekkel foglalkozik, szem előtt tartva a felület-meghatározás kérdését is. A probléma ugyanis a Paneth-féle munkálatokkal nem nyert végleges megoldást, mert több körülményt figyelmen kívül hagytak, vagy nem tudtak eddig megmagyarázni. Különösen három fontos jelenség vár tisztázásra. Az első a kristály által felvett radioaktív ión mennyiségének lassú, de folytonos növekedése hosszabb ideig tartó keverésnél. Paneth ezt úgy magyarázta, hogy a kristályszemek eredetileg összetapadnak, csomókat alkotnak és keverés közben csak lassan esnek szét részeikre. Az újabb vizsgálatok szerint azonban az átkristályosodás folytán létrejövő „pszeudo-diffúzió“ okozza ezt a növekedést, tehát ez már nem számítható a határfelületi folyamatokhoz. A másik pont annak a tisztázása, nem változik-e a kicserélhető felület az adszorptív koncentrációjával? Nem gondoltak erre sem eddig, pedig a kérdés felvetése indokolt, hiszen a kísérletek szerint az adszorpciós és a kicserélődési folyamatok bizonyos párhuzamosságot mutatnak és arra már van adatunk, hogy az aktív helyek száma a koncentrációnak függvénye.⁷ Harmadszor meg kell vizsgálnunk azt a lehetőséget, hogy a felületnek nem minden helyén történik kicserélődés, amint arra már Paneth is rámutatott, azaz a kicserélődés sem adja meg a teljes felületet.⁸

Tárgyalásunkat a fenti szempontoknak megfelelően három részre osztjuk. Először a pszeudo-diffúzió és a tényleges felületi folyamatok elválasztását tárgyaljuk, hogy a Paneth-féle eloszlási szabályt alkalmazhassuk a felület meghatározására. Ezeket a vizsgálatokat végtelen kis adszorptív-koncentráció (csak indikátor) esetében végezzük. A második részben egy újabb módszert ismertetünk a felület meghatározására: az ú. n. „pszeudo-izoterma“ módszerét. A pszeudo-izoterma a kicserélődés mértéke és a adszorptív koncentrációja közt állapít meg összefüggést és így közvetlenül alkalmat nyújt a felület és a koncentráció közti összefüggés vizsgálatára is. A harmadik pont a felület abszolút nagyságának a kérdése. Ennek a megoldásához a kicserélődéshez szükséges aktiválási energiát kell ismernünk.

Elmélet.

A felületi folyamatok elválasztása a pszeudo-diffúziótól.

Ha a kristályfelületet a Paneth-féle egyenlet alapján akarjuk meghatározni, akkor először is tisztáznunk kell azt, hogy a radioaktív indikátornak milyen eloszlása felel meg az oldat és a kristály felületi rétege közti egyensúlynak. Vagyis el kell választanunk a tisz-

⁷ A. Lottermoser és A. Rothe, Z. phys. Chem. 62. (1908). 364; L. Imre, Trans. Farad. Soc. 33. (1937). 571.

⁸ F. Paneth, Radio-Elements as Indicators. London, 1928. 66.

tán felületi folyamatokat a mélyebb rétegekbe történő bevándorlástól. Az így megállapított eloszlás egyenlő az oldott iónok és a kristály felületében levő iónok arányával, tehát ezt kell Paneth eloszlási egyenletébe helyettesítenünk. A Paneth-szabály ilyenformán a következő alakban írható:

$$k = \frac{x_0}{y_0} = \frac{X}{C \cdot v} \dots \dots \dots 1.$$

Itt x_0 -al jelöltük a felületi egyensúlynak megfelelő indikátor-mennyiséget a kristályban, y_0 -al az oldatban. A kettő hányadosát, k -t, eloszlási hányadosnak nevezzük. X jelenti a kristály felületében levő iónok számát; C az adszorptív-iónok koncentrációját az oldatban és v az oldat térfogatát. Először arra az esetre szorítkozunk, amikor az oldat a kristálynak telített oldata. Akkor C egyenlő a kristály oldékonyságával.

A fent említett két folyamat elválasztása különböző sebességük alapján lehetséges. Ha a kristály által felvett adszorptív mennyiségének időbeli változását vizsgáljuk, rendszerint azt találjuk, hogy a bevándorlás két különböző sebességű részből áll. Kezdetben nagy sebességű folyamatot észlelünk, majd hosszabb időn át tartó lassú, de folytonos bevándorlást. Ez a tapasztalat úgy értelmezhető, hogy a két fázis között lejátszódó jelenség két monomolekuláris reakció összetevéséből jön létre: az egyik a nagysebességű felületi reakció, a másik a kisebb sebességgel történő bevándorlás a második, harmadik, stb. kristályrétegbe.³ Ebből kiindulva az elméleti megfontolások arra vezettek, hogy a kristályba jutó indikátor mennyisége (x), mint az idő függvénye, két exponenciális függvény összetevésével írható le:

$$x = -A_1 e^{-a_1 t} - A_2 e^{-a_2 t} + A_3 \dots \dots \dots 2.$$

(a_1, a_2, A_1, A_2, A_3 állandók.) A nagyobbik kitevő (a_1) jelenti a felületi folyamat sebességét, a kisebbik (a_2) a pseudo-diffúzió sebességét.

Némely esetben — ha a kristály felülete elég nagy — ez az egyenlet leegyszerűsödik. Nagy felület esetében ugyanis a folyamat első része olyan gyorsan lezajlik, hogy kísérletileg nem is észlelhető, mert már a legrövidebb ideig tartó kísérleteknél is egyensúlyba jutott. Ilyenkor csak a pseudo-diffúzió észlelhető és ezt az

$$x = -A_2 e^{-a_2 t} + A_3$$

egyenlettel lehet leírni. Ebben az esetben könnyen meghatározhatjuk a felületi egyensúlynak megfelelő eloszlást az idő-görbéből, grafikus úton. A bevándorlásnak a $t=0$ időhöz tartozó értéke $x_0 = -A_2 + A_3$. Ez azt az eloszlást jelenti, amikor még nem jutott a mélyebb rétegekbe az indikátor, vagyis éppen a felületi egyensúlynak megfelelő értéket. Így tehát egyszerűen a kísérletileg talált exponenciális görbét grafikusan $t=0$ időre extrapoláljuk és így kapjuk x_0 -t. Ebből az eloszlási hányados: $k = \frac{x_0}{1-x_0}$.⁹ Könnyebben és pontosabban végezhet-

⁹ Az alkalmazott indikátor mennyisége olyan kicsiny, hogy semmiben sem változtatja meg a kísérleti körülményeket és ezért abszolút mennyisége közömbös számunkra. Így x -et és y -t csak relatív egységben fejezzük ki, azaz az egész alkalmazott mennyiséget vesszük egységnyinek: $x + y = 1$.

jük a szerkesztést akkor, ha az oldatban maradt mennyiséget számítjuk és ennek a logaritmusát tüntetjük fel a rajzban. Az indikátor oldatban maradt része:

$$y = 1 - x = A_2 e^{-a_2 t} + y_\infty \dots \dots \dots 3.$$

($y_\infty = 1 - A_3$ jelenti y egyensúlyi értékét, amelyhez nagyon hosszú idő után tart.) A fenti összefüggésből

$$\log(y - y_\infty) = -a_2 \log e \cdot t + \log A_2 \dots \dots \dots 4.$$

Ha tehát felrajzoljuk $\log(y - y_\infty)$ -t, mint t függvényét, egyenest kapunk és ennek a 0-időre extrapolált értéke $\log(y_0 - y_\infty)$. Ebből kiszámítható y_0 , valamint $k = \frac{1 - y_0}{y_0}$.

Kisebb felületek esetében, amikor a felületi folyamatok is még mérhető sebességgel zajlanak le, szintén meghatározható az eloszlási hányados értéke a következő megfontolás alapján, az idő-görbe grafikus analízisével. A második exponenciális tag itt is csak a mélyebb rétegekbe történő bevándorlást jelenti. A felületi folyamatoktól átmenetileg eltekintünk és csak azt nézzük, hogyan növekedik x értéke csak az átkristályosodás következtében. Azaz a 2. egyenletből az első tagot elhagyjuk. Akkor a $t=0$ időben kapott eloszlás: $x_0 = -A_2 + A_3$ jelenti, éppúgy, mint az előbbi esetben, az eloszlást akkor, amikor a mélyebb rétegekbe még nem jutott ion. Ez adja meg tehát a keresett egyensúlyi eloszlást. Célszerűbb itt is az oldatban maradt mennyiségből kiindulni:

$$y - y_\infty = A_1 e^{-a_1 t} + A_2 e^{-a_2 t}.$$

Mint hogy a_1 értéke rendszerint sokkal nagyobb a_2 -nél, azért az első tag elég nagy t értékeknél elhanyagolható lesz a másik mellett. Ha $\log(y - y_\infty)$ -t, mint t függvényét ábrázoljuk, akkor ezek szerint hosszabb időknél egyenest kapunk és ez szintén a 4. egyenlettel írható le. Az egyenesből ugyanúgy kapjuk meg az eloszlási hányadost, mint előbb.

A $\log(y - y_\infty)$ -görbe egyenes részéből ezenkívül az a_2 és A_2 állandókat is megkaphatjuk. A 4. egyenlet szerint ugyanis az egyenes iránytangense $-a_2 \cdot \log e$ és abszolút tagja A_2 . Ha megkaptuk a_2 -t és A_2 -t, kiszámítjuk a kisebb t értékeknél $\log(y - y_\infty - A_2 e^{-a_2 t})$ -t. Ezt t függvényeként ábrázolva, ismét egyenest kapunk, mert a fenti egyenletből

$$\log(y - y_\infty - A_2 e^{-a_2 t}) = -a_1 \log e \cdot t + \log A_1.$$

Ebből az egyenesből azután hasonló módon, mint előbb, megkapjuk a_1 és A_1 értékét is.

Ezek szerint minden esetben el tudjuk választani a felületi folyamatokat a pseudo-diffúziótól és meg tudjuk határozni a felületi egyensúlynak megfelelő eloszlást. Még azt kell eldöntönnünk, hogy az észlelt idő-görbe első, nagysebességű része tényleg a felületi folyamatot jelenti-e. Előfordul ugyanis az is, hogy a Paneth-folyamat nem észlelhető, de az átkristályosodás két különböző sebességű részből áll. Ennek a kérdésnek az eldöntésére néhány megfontolást később a taglalásban fogunk megemlíteni.

A pszeudo-izoterma.

A kicserélhető felület függése a koncentrációtól.

Amidőn a kicserélődési folyamat és az oldat koncentrációja közti összefüggést vizsgáljuk, abból a tapasztalatból indulunk ki, hogy a kicserélődés és az adszorpció közt bizonyos párhuzamosság mutatkozik. Ez a hasonlóság már abban is megnyilvánul, hogy a kristály felületén a két folyamat egymás mellett egyforma sebességgel játszódik le; azonban az adszorpció a felületnek nem minden helyén következik be, csak az $ú, n$ aktív helyeken. Az adszorpció (elég kis adszorptív-koncentrációk esetében) a Langmuir—Hückel-féle izoterma-egyenletet követi; ez célszerűen a következő alakban írható:¹⁰

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{z}c + \frac{1}{z} \frac{1}{\delta v} e^{E/RT}. \quad \dots \dots \dots 5.$$

Itt c az adszorptív koncentrációját jelenti; a az adszorbeált mennyiséget. z az aktív helyek száma; δv az adszorbeált ión fázistérfogata és E az adszorpciós energia. Önadszorpciós rendszerekben $\frac{1}{\delta v} e^{E/RT} = C_0$ megegyezik a kristály oldékonyságával.

Az adszorpció-izoterma-hoz egészen hasonló egyenlettel lehet kifejezni a kicserélődés mértékét, mint a koncentráció függvényét. Ehhez a következő egyszerű megfontolással juthatunk. A felületi folyamatokban a kristály felületére jutó adszorptív-ión mennyisége legyen x és az oldatban maradt mennyisége y ; az oldat egyensúlyi koncentrációja akkor $c = \frac{y}{v}$. Minthogy az adszorpció csak a z számú aktív helyen jön létre, míg a kicserélődés Paneth szerint az egész felületen, azaz X számú helyen, azért az adszorbeált mennyiség (a) olyan arányban van a felületre jutó összes iónmennyiséggel, mint az aktív helyek száma az egész felülettel, azaz $a : x = z : X$. Innen

$$a = \frac{z}{X} \cdot x.$$

Az adszorbeált mennyiségnek ezt az értékét az 5. egyenletbe helyettesítjük és a baloldalon c helyett $\frac{y}{v}$ -t írunk. Azután végig szorozva az egyenletet $\frac{z}{X}$ -el, ezt kapjuk:

$$\frac{1}{v} \frac{y}{x} = \frac{1}{X}c + \frac{1}{X} \frac{1}{\delta v} e^{E/RT}. \quad \dots \dots \dots 6.$$

Tehát a kicserélődésre éppen olyan alakú izoterma-egyenletet kapunk, mint az adszorpcióra. y/x itt a kicserélődési egyensúlynak megfelelő eloszlást jelenti, vagyis az előző részben megállapított eloszlási hányados reciprokját.

¹⁰ L. Imre, Koll. Z. 87. (1939). 15.

A fenti levezetésben az a hallgatólagos feltevés rejlik, hogy a kicserélődésnél a fázistérfogat és a reakcióhő egyenlő az adszorbeált ión fázistérfogatával, ill. adszorpciós energiájával. Könnyen beláthatjuk, hogy ez a feltétel teljesül, ha meggondoljuk, hogy az adszorbeált ión fázistérfogata és energiája egyenlő a kristály belsejében levő bármely ión megfelelő értékével. Természetszerűleg meggyeznek ezzel a kicserélt iónra vonatkozó megfelelő adatok is, mert hiszen a kicserélődés folytán ugyanolyan helyzetet foglal el az adszorptív-ión, mint bármely más kristályalkotó ión. Az eddigi kísérletek is igazolják a fenti megfontolások helyességét.¹¹

A fent kapott izotermában nemcsak az adszorpció, hanem az egész felületi folyamat kifejezésre jut és ennek megfelelően az aktív helyek száma helyett az egész felület (az aktív és kicserélhető helyek számának az összege) szerepel benne. A 6. egyenletet ezért a „pszeudo-adszorpció izotermájának“, vagy röviden „pszeudo-izotermának“ nevezzük. Ennek az összefüggésnek főképp az ad nagy jelentőséget, hogy egyrészt újabb módszert szolgáltat a felület meghatározására, másrészt módot nyújt a fázistérfogat és az adszorpciós energia radioaktív úton való meghatározására.

A pszeudo-izoterma egyenlete szerint az eloszlás, mint a koncentráció függvénye, egyenessel ábrázolható és ennek az egyenesnek az iránya adja meg a felületet, éppúgy, mint az adszorpció-izotermánál az aktív helyek számát. A kísérletek azt mutatták, hogy az izoterma nem mindig egyenes, ami azt jelenti, hogy az aktív helyek száma nem állandó. Éspedig azt tapasztalták, hogy az egészen kis koncentrációknál kezdetben nő az aktív helyek száma a koncentrációval, majd állandó lesz.¹² A kicserélődés és az adszorpció menete közti hasonlóság kézenfekvővé teszi azt a gondolatot, hogy a pszeudo-izoterma is hasonló eltérést fog mutatni az egyenestől. Az alábbi megfontolások elméleti szempontból alátámasztják ezt a feltevést. A felület változását számítani a koncentrációból ma még nem tudjuk, de bizonyos kvalitatív összefüggésekre következtethetünk.

Az aktív helyek számának növekedése, a szokásos nézetek szerint, úgy volna magyarázható, hogy a felületen különböző aktív helyek vannak és kezdetben csak az erősen aktív helyeken történik adszorpció. Csak ha ezek megtelnek, nagyobb koncentrációknál érvényesülnek a kisebb energiájú helyek is. Így látszólag nő az aktív helyek száma. Az intézetünkben szerzett tapasztalatok szerint azonban csak egyféle aktív helyet lehet felvenni. Még kevésbé indokolt a különböző mértékben kicserélhető helyek feltevése. Az észlelt rendellenes viselkedés magyarázatát inkább abban kereshetjük, hogy a pozitív és a negatív adszorptív ión sok esetben különböző mértékben adszorbeálódik („Aufladungsadsorption“)¹³ és ennek következtében a kristályfelület töltést kap. A felületi töltés után a folyadékban egy ellenkező töltésű, még hidratált állapotban levő réteget vonz

¹¹ L. Imre, Koll. Z. 91. (1940). 36.

¹² L. Imre, Z. phys. Chem. (A). 164. (1933), 359; Trans. Farad. Soc. 1. c.

¹³ 1. pl. L. Michaelis és P. Rona, Biochem. Z. 97. (1919). 63.

magához és így a felületen kettős réteg alakul ki. Ez a kettős réteg akadályozza az oldott ionokat a felületre jutásban és ezáltal az aktív és a kicserélhető felületet csökkenti. Főképp a kolloid-kutatók vizsgálták ezt a kettős réteget, mert fontos szerepe van a kolloid-oldatok stabilitásában és az elektroforézis jelenségénél. A kettős réteg potenciálja az ú. n. elektrokinetikus, vagy ζ -potenciál. Vizsgálták a kolloid-kutatók ennek a ζ -potenciálnak a koncentrációval való változását és azt találták, hogy a koncentráció növelésével zérushoz tart.¹⁴ Ez meg-egyezik a felületi folyamatok vizsgálatánál szerzett tapasztalatokkal és érthetővé teszi azt, hogy egy bizonyos koncentrációtól kezdve, amikor a kettősréteg megszűnik, ismét egyenes izotermát kapunk.

Annak a magyarázatát, hogy a kétféle ion különböző mértékben adszorbeálódik, valószínűleg a különböző hidratációs energiájukban kell keresnünk. A kristálynövekedési elméletek alapján következtethetünk is a kation és az anion relatív aktívhely-számára. *Kossel* és *Stranski* kristálynövekedési elmélete szerint ugyanis a kristály felületén az adszorpció túlnyomó részben az ú. n. „megismételhető helyeken” történik, mert az ilyen adszorpció energetikailag a legvalószínűbb.¹⁵ Egy ionnak az oldatból történő adszorpciójánál felszabaduló energia, az adszorpciós energia, egyenlő a negatív oldáshő

felével (kétiónos kristály esetében): $E = -\frac{L}{2}$.¹⁶ Ez az energia nagy-

részben az ion dehidratálására fordítódik és csak egy kis része válik szabaddá, mint reakcióhő. A megismételhető helyen történő adszorpciónál az ion dehidratálására fordított munka éppen az ion teljes hidratációs energiájával egyenlő.¹⁷ Az adszorpció lefolyását tehát úgy is elgondolhatjuk — két lépésben —, hogy az iont először vákuumba visszük, azaz dehidratáljuk és azután az iongázból adszorbeáltatjuk a kristályra. A folyamat első részéhez szükséges munka az ion hidratációs energiája: H ; a második részben a fél rácsenergiával egyenlő hő szabadul fel: $\frac{U}{2}$. Ha mindkét úton ugyanahhoz a kristályalakhoz jutunk, akkor az energia-változás a két folyamatnál egyenlő, azaz

$$\frac{U}{2} - H = -\frac{L}{2}.$$

Az ú. n. szimmetrikus esetben, amidőn a két ion hidratációs energiája egyenlő, ez az összefüggés mind a két ionra érvényes. Ha azonban különböző a két ion hidratációs energiája, akkor az iongázból történő kristálynövekedés reakcióhője is különböző az anionra és a kationra.¹⁸ Ezekkel a megfontolásokkal *Imre L.* meghatározta a kétféle ion relatív aktívhely-számát és azt kapta, hogy az anion és a kation aktívhely-számának a viszonya:

¹⁴ *A. von Buzágh*, Kolloidik. Lipcse, 1936. 221; *W. Pauli* és *E. Valkó*, Elektrochemie der Kolloide. Bécs, 1929. 343.

¹⁵ *W. Kossel*, Leipziger Vorträge 1928. 1.; *I. N. Stranski*, Z. phys. Chem. 136. (1928). 259.

¹⁶ *L. Imre*, Z. phys. Chem. (A). 164. (1933). 354.

¹⁷ *A. E. van Arkel* és *J. H. de Boer*, Chemische Bindung, stb. Lipcse, 1931. 249.

¹⁸ *E. Lange* és *P. W. Crane*, Z. phys. Chem. (A). 141. (1929). 225.

$$\frac{z_a}{z_k} = \frac{-\frac{L}{2} + q}{-\frac{L}{2}} : \frac{\frac{U}{2}}{\frac{U}{2} + q},$$

ha a kation hidratációs energiája a nagyobb.¹⁶ q jelenti azt a különbséget, amennyivel több munkát kell végezniök a rácsérőknek a kation, illetve kevesebbet az anion dehidratálására. Így értelmezhetjük a két ión különböző mértékű adszorpcióját a különböző hidratációs energiájuk alapján.

A felület abszolút nagyságának meghatározása.

A harmadik felmerült kérdés az volt, hogy a felületnek minden helyén létrejön-e kicserélődés? Az eddigi, meglehetősen kevés kísérleti adat alapján még nem lehetett teljesen tisztázni ezt a kérdést. *Paneth* is már rámutatott arra, hogy némely esetben, főképp a természetes kristályoknál a felületi folyamatok egyáltalában nem, vagy csak sokkal kisebb mértékben játszódnak le, mint azt a mikroszkóppal mért felület alapján várni lehetne. Más tapasztalatok is arra mutatnak, hogy a felületnek nem minden helyén történik kicserélődés. Pontosabban ez azt jelenti, hogy az oldatból a felületre ütköző iónok nem mind fognak kicserélődni, hanem csak azok, amelyek egy bizonyos minimális energiával rendelkeznek. A kicserélődéshez tehát egy bizonyos aktiválási energia szükséges. Ha ez az aktiválási energia ε , akkor a kicserélődés valószínűsége Arrhenius szerint: $e^{-\varepsilon/RT}$, azaz a tényleges ütközések számát ezzel a valószínűségi értékkel kell megszoroznunk, hogy a kicserélődések számát megkapjuk:

$$\text{kicserélődések sz.} = \text{ütközések sz.} \times e^{-\varepsilon/RT}.$$

Ha már most a felületben levő kicserélhető molekulák számát, mint eddig, X -el jelöljük és a felületben levő összes molekulák számát \mathcal{E} -vel, akkor ugyanezt az összefüggést felírhatjuk:

$$X = \mathcal{E} \cdot e^{-\varepsilon/RT} \dots \dots \dots 7.$$

A kicserélhető felület tehát annál jobban megközelíti a tényleges felületet, minél kisebb az aktiválási energia. A fenti összefüggés szerint a kicserélhető felület a hőmérsékletnek is függvénye. Ezen az alapon az aktiválási energiát kísérletileg meghatározhatjuk, ha megmérjük a kicserélődés mértékét különböző hőmérsékleten. A felületet az eloszlási hányadosból a *Paneth*-féle eloszlási szabállyal számítjuk. A 7. egyenlet szerint a kicserélhető felület logaritmsa $\frac{1}{T}$ -nek lineáris függvénye:

$$\log X = -\frac{\varepsilon}{R} \log e \cdot \frac{1}{T} + \log \mathcal{E} \dots \dots \dots 8.$$

Az aktiválási energiát így egyszerűen grafikus úton megkaphatjuk és ennek ismeretével az abszolút felületet kiszámíthatjuk.

Az aktiválási energiát csak akkor lehet kísérletileg elég pontosan meghatározni, ha nem nagyon kicsiny az oldási energiához viszo-

nyitva. Az eloszlási hányados ugyanis szintén változik a hőmérséklettel az oldékonyságnak megfelelő mértékben és csak elég nagy aktiválási energia esetében fog ettől a változástól észrevehető mértékben eltérni. A legtöbb esetben pedig kicsiny ez az energia, különösen a gyorsan lecsapott, mesterséges kristályoknál. Ez érthető is, mert a gyors kristályosítással, mesterségesen előállított csapadék felületén sok a befejezetlen, növekedésben levő rácssík és így a felületnek minden helyén lejátszódhatnak a felületi folyamatok. Csak a jól fejlődött természetes, vagy sokáig érlelt, öregbített kristályoknál várható az aktiválási energiának nagyobb értéke, amint az Paneth fent említett tapasztalataiból is következik.

Kísérleti rész.

A fent tárgyalt problémákat ebben a dolgozatban az ú. n. „ön-adszorpciós” rendszerekben vizsgáljuk, amikor az adszorptív-ión meg-egyeznek az egyik kristályalkotó iónnal. Az ilyen sajátiónos rendszerekben u. i. a tényleges adszorpciót magában is meg tudjuk határozni koncentrációmérés alapján és így a kétféle határfelületi folyamatot elválaszthatjuk egymástól. Az adszorbeáló kristályok kiválasztásánál a következőkre kell tekintettel lennünk. Először is olyan kristályokat kell keresnünk, amelyeknek az egyik atomja valamelyik radioaktív atommal izotop. A kristálynak továbbá nagy adszorbeáló képességűnek kell lennie és lehetőleg kevésé oldhatónak, hogy az adszorpciómérésnél az adszorptív koncentrációja mellett ne legyen túlsúlyban a kristály telítési koncentrációja. Ezeknek a feltételeknek megfelelnek a kis oldékonyságú ólomsók, mert az ólomnak radioaktív mérésekre nagyon alkalmas izotopja van: a ThB ($T = 10.6$ óra felezési idővel).

Az alábbi kísérleteimben két ólomsót használtam adszorbensül: ólom-szulfátot és ólomkromátot. A kísérletek menete a következő volt. Először az adszorbeáló kristályokat kellett előállítanom. Minthogy elég nagy adszorbeáló képesség eléréséhez aprószemcsés, nagy specifikus felületű kristályokra van szükségünk, az intézetünkben alkalmazott adszorbensek nem kereskedésbeli ólomsók voltak, hanem mi magunk készítettük azokat. Megmértem az így kapott kristályok felületét mikroszkóppal és az oldékonyságukat az alkalmazott közegekben, kolorimetriás módszerrel. A Pb²⁺-ión adszorpciójának meghatározásához szükséges koncentrációmérést szintén a fényelektromos koloriméterrel végeztem. A kísérletek főrészt azonban a kicserélődés meghatározására szolgáló radioaktív indikátoros mérések tették.

Az adszorbeáló kristályok előállítása.

Az adszorbens kristályok előállításánál a nagy specifikus felület mellett főképp arra kell figyelemmel lennünk, hogy nagyon tiszták, lehetőleg minden idegen ióntól mentesek legyenek. A tapasztalatok szerint a kapható pro anal. ólomnitrát sem volt egészen megfelelő kiindulási anyag, azért újabban pro anal. Merck-f. ezüstmentes fém-ólmóból előállított ólomnitrátot használtunk. A fémólmot tömény salétromsavban feloldottuk, majd a kapott ólomnitrátot vízből több-

szőr átkristályosítottuk.¹⁹ Az így kapott ólomnitrátból és pro anal. kénsavból, ill. káliumkromátból csaptam le az abszorbeáló kristályokat. Kb. 0.1 mólos, pontosan egyforma töménységű oldatokat készítettem és azokat folytonos keverés közben öntöttem össze. Azután a keletkezett csapadékot dekantálva, naponta forró vízzel mostam, kb. 6—8 héten át. Utána leszűrtem és vákuum-exsiccátorban, csökkentett nyomás alatt, gyengén melegített, száraz levegőt szívattam át fölötte, amíg megszáradt. A megszárított kristályt exsiccátorban, CaCl_2 fölött tartottam.

Különösen az adszorpció-mérésekhez kell gondosan kimosott kristályokat használnunk. Tapasztalataink szerint ugyanis, ha hosszabb ideig eltartott kristályokat vízzel keverünk, az oldat túl nagy Pb^{2+} -koncentrációt mutat. Nagyon valószínűnek látszik az, hogy a lecsapásnál a kristályban $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -zárványok keletkeznek és ezek valahogyan lassan a felszínre jutnak és csak gondos mosással tisztítható meg a kristály felszíne.

Felületmérés mikroszkóppal.

A kristály specifikus felületét, azaz 1 g kristálynak a felületét kiszámíthatjuk, ha ismerjük az egyes kristályszemcsék átlagos felületét és tömegét. Elég nagy nagyítású mikroszkóppal az egyes kristályszemek méretei megmérhetők. A PbSO_4 -szemek 344-szeres nagyítás mellett megközelítőleg téglalap alakú lapoknak látszóttak. A PbCrO_4 -kristályok sokkal kisebbek, de 900-szoros nagyítás mellett szépen fejlett, jól mérhető pálcika-alakú kristályokat mutattak.

A kristályszemeknek két egymásra merőleges méretét mértem és felületüket, valamint térfogatukat négyzetes oszlopként számítottam, azzal a feltevéssel, hogy a rövidebbik élhossz (a) a négyzetlap éle, míg a hosszabbik élhossz (b) az oldalél. Kiszámítottam minden egyes kristályszemcsének a négyzetlapját és az oldallapját és ezek középértékét vettem. Az így kapott átlagos négyzetlap-területből (a^2) és téglalap-területből ($a \cdot b$) egy kristályszemcske átlagos felülete: $f = 2a^2 + 4ab$ és átlagos tömege: $m = ab \cdot \sqrt{a^2} \cdot \sigma$, ha σ jelenti a kristály fajsúlyát. Egy gramm kristálynak a felülete tehát:

$$F = f : m = (2a^2 + 4ab) : ab \cdot \sqrt{a^2} \cdot \sigma.$$

Ebből kiszámíthatjuk még az 1 g kristály felületében levő molekulák számát: X -et. Gondoljuk a kristályt alkotó minden molekulát egy kockával körülvéve, úgy hogy ezek a kockák az egész teret kitöltsék. Ennek a kockának az egyik lapja, az u . n. elemi felület: $\Delta f = (M : L \cdot \sigma)^{2/3}$, ahol M a kristály molekulásúlya, L a Loschmidt-szám. Az elemi felület jelenti a kristály felületében levő minden molekulára átlagban jutó felületrészt. Az F felületben levő molekulák számát tehát úgy kapjuk meg (gmólokban), hogy a felületet elosztjuk az elemi felülettel és a Loschmidt-számmal, azaz

$$X = F : (\Delta f \cdot L).$$

$F/X = L \cdot \Delta f$ csak M -től és σ -tól függ, de a kristály specifikus felületétől független.

¹⁹ Az előállítás részleteire nézve l. *Mohar G.*, Dissz. Budapest, 1940. 18.

A felület kiszámításához szükségünk van a kristály molekulasúlyára és fajsúlyára és a Loschmidt-számra.

$$\begin{aligned} \text{PbSO}_4\text{-re: } M &= 303\cdot28, \quad \sigma = 6\cdot23 \text{ g/cm}^3; \\ \text{PbCrO}_4\text{-re: } M &= 323\cdot2, \quad \sigma = 6\cdot123 \text{ g/cm}^3; \\ L &= 6\cdot06\cdot10^{23}. \end{aligned}$$

A mikroszkópos mérések eredményét az alábbi táblázat tünteti fel:

I. táblázat.

A kristályok specifikus felülete.

Kristály	A kristályszemek átlagos			1 g kristály felülete: F (cm ² /g)	A felületi molekulák száma: X (gmól/g)
	alaplapp területe: a ² (μ ²)	oldallapp területe: ab (μ ²)	felülete: f (μ ²)		
PbSO ₄	41·24	78·08	394·8	1·26 · 10 ³	1·12 · 10 ⁻⁶
PbCrO ₄	1·159	3·354	15·73	7·12 · 10 ³	5·98 · 10 ⁻⁶

Koncentráció-mérések.

Az adszorbeáló kristály oldékonyságának, valamint a tényleges adszorpciónak a meghatározása koncentráció-mérés alapján történik. Az itt szereplő rendkívül kis koncentrációk meghatározására azonban a szokásos analitikai eljárások nem alkalmazhatók. Más módszereket kellett tehát keresnünk. Nagyon kis ólom-koncentrációk mérésére jól bevált a Lange—Róth-féle fényelemes koloriméter.

A koloriméteres koncentráció-mérés elve a következő. Egy stabilis áramforrásra kapcsolt izzólámpa fénye két szimmetrikusan elhelyezett, egyforma színszűrőn és küvettán át egy-egy fényelemre esik. Az egyik küvettába desztillált vizet teszünk, a másikban pedig a mérendő oldatból az ólmot fölös Na₂S-el lecsapjuk. Így barnás színű szuszpenziót kapunk, amelynek a fényelnyelő képessége az oldat töménységével együtt nő. A fényelemek áramát kompenzációs kapcsolásban egy érzékeny galvanométerbe vezetjük. Ez tehát a cellákra eső fényerősségek különbségének megfelelő mértékben fog kitérni. A galvanométer skálája úgy van beosztva, hogy %-ban mutatja az oldat fényabszorpcióját. Mérés előtt úgy kell beállítanunk a kolorimétert az égő elforgatásával, hogy mindkét küvettába vizet téve, ne mutasson kitérést. Azután a mérendő oldat oldalán levő cellát teljesen elfödve, az ellenállásokat úgy állítjuk be, hogy a galvanométer éppen 100% kitérést mutasson. A Lambert—Beer-féle abszorpció-törvényből következik, hogy ha egy bizonyos *c* ólom-koncentrációnál észlelt kitérés *a*, akkor log(100-*a*) arányos *c*-vel. Ezen az alapon ismert koncentrációjú oldatokkal kalibrációs görbét vehetünk fel és az ismeretlen oldat töménységét a logaritmikus egyenesről közvetlenül leolvashatjuk.²⁰

²⁰ A koloriméter kapcsolási vázlatát és a mérés részleteit l. *Toperczer J.*, Dissz. Budapest, 1936. 17; *Mohar G.*, l. c.; *Goll Gy.*, M. Ch. F. 44. (1938). 94.

Ezzel a módszerrel határoztam meg két esetben az alkalmazott közegekben az adszorbens kristály oldékonyságát. A kalibrálást ismert töménységű $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -oldattal végeztem. Az oldékonysági mérések eredménye a következő:

II. táblázat.

A kristályok oldékonysága.

Kristály	Közeg	Oldékonyság (gmól/l)	Hőmérséklet (C°)
PbSO_4	víz	$1.36 \cdot 10^{-4}$	20
PbCrO_4	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m HNO}_3$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	20

Meghatároztam az ólomkromát kristály esetében a Pb^{++} -ion adszorpció-izotermáját. Az ehhez szükséges koncentrációmérésre szintén a fent ismertetett koloriméteres módszert alkalmaztam. Az adszorpciós kísérletek kivitele a következőképp történt. A kísérleti oldat az adszorptív ionnak különböző koncentrációjú oldata, az adszorbens kristállyal telítve. Az ólomkromát oldékonysága olyan kicsiny az itt szereplő adszorptív koncentrációkhoz viszonyítva, hogy ebben az esetben a telítéstől eltekinthetünk. A kristály lemért mennyiségéhez hozzáadtam 60 cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot és termosztátban kb. 30 percig kevertem. Ez alatt beállt az adszorpciós egyensúly. Azután leszűrtem az oldatot és megmértem a Pb^{++} koncentrációját. A koncentráció csökkenéséből, az oldat térfogatát ismerve, kiszámíthatjuk az adszor-

III. táblázat.

Pb^{++} adszorpciója PbCrO_4 -on.

Adszorbens: 6 g PbCrO_4 ; adszorptív: 0.06 l $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldat, vizes közegben. Hőmérséklet: 20.0 C°.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ koncentrációja		adszorbeált mennyiség: $a = v \cdot (c_0 - c)$ (gmól)	rel. adszorbeált menny.: c/a (l ⁻¹)
adsz. előtt: c_0 (gmól/l)	adsz. után: c (gmól/l)		
$0.72 \cdot 10^{-5}$	$0.125 \cdot 10^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-7}$	3.50
1.2	0.22	5.88	3.74
1.6	0.38	7.32	5.19
2.0	0.58	8.52	6.81
2.5	0.79	10.26	7.70
3.5	1.31	13.14	9.97
5.0	2.46	15.24	16.14
8.0	4.95	18.3	27.05

$z = 1.452 \cdot 10^{-7}$ gmól/g; $C_0 = 1.65 \cdot 10^{-6}$ gmól/l (kis konc.-nál)

$z = 3.540 \cdot 10^{-7}$ „ $C_0 = 8.5 \cdot 10^{-6}$ „ (nagyobb konc.-nál).

beált mennyiséget (a). Az oldat egyensúlyi koncentrációját (c) osztjuk az adszorbeált mennyiséggel és ezt a hányadost felrajzoljuk, mint c függvényét. A Langmuir—Hückel-féle egyenlet szerint lineáris összefüggés van köztük és ennek az állandói megadják az aktívhelyszámot, ill. az oldékonytságot.

A III. táblázat tartalmazza az adszorpció-izotermára vonatkozó adatokat.

Radioaktív mérések.

A kicserélődés meghatározására csak egy módszert ismerünk: a radioaktív indikátoros kísérleteket. Lényegében azon alapszik ez a módszer, hogy az oldathoz hozzáadjuk az adszorptív iónnak egy radioaktív izotopját. Azután egy bizonyos ideig tartó keverés után a két fázist elválasztjuk egymástól és megmérjük mindegyiknek az aktivitását. Így pontosan meg tudjuk állapítani minden időpontban az eredetileg az oldatban volt iónoknak az eloszlását a két fázis közt.

A radioaktív indikátor előállítását és a kísérletek menetét már többször leírták,²¹ azért a következőkben csak röviden ismertetem a radioaktív kísérletek kivitelét. Először is a radioaktív indikátort kell előállítanom. Az ólom-ión indikálására legalkalmasabb izotopja a 10·6 órás felezési idejű ThB. Ennek előállítására egy zárt fémhengerbe RaTh-készítményt helyezünk. A keletkező ThEm terébe negatív töltésű Pt-lemezt teszünk és ezen felgyülemlik a ThB. A platinalemezről töményebb salétromsavval leoldjuk a ThB-t; a salétromsav bepárolgatása után 1—2 csepp híg, de mindig egyforma töménységű HNO₃-al és a telített adszorptív oldattal 5—6 cm³-re oldjuk. Azért kell az indikátort egy kissé megsavanyítanunk, hogy megakadályozzuk a radiokolloid keletkezését.

A tulajdonképpeni kísérleteknek, a felületi folyamatok vizsgálatának a menete a következő. A lemért mennyiségű kristályhoz adok 49 cm³ adszorptív oldatot. Ezt a kísérlet kezdete előtt kb. 30 percig keverem, hogy az összetapadt kristályrészecskék szétessenek és az egész felületük megnedvesedjék, továbbá, hogy a termosztát hőmérsékletét felvegyék. Azután hozzáadok az oldathoz 1 cm³ ThB(NO₃)₂-oldatot és ettől az időponttól számítva, meghatározott ideig keverem. Utána gyorsan leszűröm membránszűrőn és mind a két fázist quantitativé összegyűjtöm.

Az aktivitás mérésével a leszűrés után 7 óráig kell várunk, amíg a ThB bomlástermékeivel egyensúlyba jut. A kristály és az oldat aktivitását γ -sugárzásuk alapján, γ -elektroszkóppal mértem. Minthogy mérés közben is bomlik a ThB, azért a kristályt kétszer mértem, közvetlenül az oldat előtt és után és a két ejtési idő középértékét vettem. Figyelembe kell még vennünk azt is, hogy a kristály erősen abszorbeálja a γ -sugarakat, minthogy nehéz fém sója és az abszorpció változik a kristálymennyiséggel is. Az ebből adódó hibát úgy küszöböltem ki, hogy a kísérletnél használt kristálymennyiséghez és oldathoz 1—1 cm³ indikátort adtam és az így kapott tényezővel az eredményeket korrigáltam.

²¹ Imre L., l. c. (3), további irodalmi utalások u. itt; Mohar G., l. c.

A kapott γ -sugár-intenzitásokból azután kiszámíthatjuk, hogy az eredetileg az oldatban volt iónmennyiségnek hányadrésze jutott egy bizonyos t idő alatt a kristályba és hányadrésze maradt az oldatban. Mindig csak relatív egységben fejezzük ki az indikátor eloszlását, az összes indikátor-mennyiség törtrészeiben. Így a különböző ideig tartó kísérletekből meghatároztam a bevándorlás idő-görbéjét. Ebből kiszámítható a kicserélődés mértéke, valamint a Paneth-szabály alapján a kicserélhető felület, az elméleti részben ismertetett módon. Egy ilyen bevándorlási görbét ad a IV. táblázat. A felület meghatározására a többi esetben a pszeudo-izotermák (V—VII. táblázat) 0-koncentrációjú görbéit használtam. A számításokat a következő fejezetben tárgyalom.

IV. táblázat.

Pb: bevándorlása PbSO_4 -be, alkoholos közegben.

Adszorbens: 0.75 g PbSO_4 ; adszorptív: 0.05 l, PbSO_4 -el telített 22.7% alkoholos oldat. Hőmérséklet: 20.0 C°.

Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége	
	a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)
0.009	0.4396	0.5604	0.082	0.5468	0.4532
0.12	4610	5390	15	5601	4399
0.2	4953	5047	3	5786	4214
0.21	4793	5207	6	5941	4059
0.28	5032	4968	1.0	6044	3956
0.3	5063	4937	2.0	6263	3737
0.5	5070	4930			

Annak a kérdésnek a vizsgálatára, hogy függ-e a kicserélhető felület az oldat koncentrációjától, a pszeudo-izoterma módszerét alkalmaztuk. Ehhez meg kell határoznunk különböző adszorptív-koncentrációknál az eloszlási hányadost. Azaz a különböző töménységű oldatokban meghatározom a bevándorlás idő-görbéjét. Ezekből levezetem az eloszlási hányadost és kiszámítom $\frac{1}{v} \cdot \frac{y_0}{x_0} \cdot t$. Az oldat egyen-

súlyi koncentrációját is kiszámíthatom a kezdeti koncentrációból (c_0). y_0 ugyanis azt jelenti, hogy az iónok eredeti mennyiségének hányadrésze maradt az oldatban, tehát $c = c_0 \cdot y_0$. Az így kapott pszeudo-izoterma állandói a 6. egyenlet szerint megadják X -et és C_0 -t.

A PbSO_4 -on kétféle közegben vizsgáltam a pszeudoadszorpciót: vízben ($3 \cdot 10^{-4}$ m salétromsavval savanyítva) és 22.7%-os alkoholos oldatban; a PbCrO_4 -on pedig $1 \cdot 10^{-4}$ mól salétromsavas oldatban. Az eredmények a következők. (V—VII. táblázat).

V. táblázat.

Pb⁺⁺ kicserélődése PbSO₄-on; vizes közegben.Adsorbens: 5 g PbSO₄; adszorptív: 0·05 l, 3·10⁻⁴ m HNO₃-as Pb(NO₃)₂ oldat.

Hőmérséklet: 20·0 C°.

Pb ⁺⁺ kezdeti koncentrációja: c ₀ (gmól/l)	Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		0 időre extrapolált mennyiség		Pb ⁺⁺ egyensúlyi koncentrációja: c (gmól/l)	Eloszlás: 1/√·y ₀ /x ₀ (1-1)
		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)	a kristályban: x ₀ (rel. egys.)	az oldatban: y ₀ (rel. egys.)		
0	0·025	0·4886	0·5114	0·472	0·528	0	22·37
	05	5402	4598				
	1	5614	4386				
	3	6784	3216				
	6	7862	2138				
1·10 ⁻⁴	025	4138	5862	0·392	0·608	0·608·10 ⁻⁴	31·02
	05	4357	5643				
	1	4804	5196				
	3	5828	4172				
	6	6867	3133				
2·5·10 ⁻⁴	025	3104	6896	0·298	0·702	1·755·10 ⁻⁴	47·11
	05	3284	6716				
	1	3991	6009				
	3	4760	5240				
	6	5776	4224				
4·10 ⁻⁴	025	2302	7698	0·218	0·782	3·128·10 ⁻⁴	71·74
	05	2623	7377				
	1	2864	7136				
	3	3718	6282				
	6	5111	4889				
6·10 ⁻⁴	025	1817	8183	0·169	0·831	4·986·10 ⁻⁴	98·34
	05	1930	8070				
	1	2241	7759				
	3	3022	6978				
	62	3830	6170				
8·10 ⁻⁴	025	1377	8623	0·130	0·870	6·96·10 ⁻⁴	133·85
	1	1797	8203				
	6	2915	7085				
10·10 ⁻⁴	025	1180	8820	0·113	0·887	8·87·10 ⁻⁴	156·99
	05	1349	8651				
	1	1493	8507				
	3	1970	8030				
	6	2545	7455				

$$X = 1·297 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}; \quad C_0 = 1·41 \cdot 10^{-4} \text{ gmól/l.}$$

VI. táblázat.

Pb²⁺ kicserélődése PbSO₄-on; alkoholos közegben.Adszorbens: 1·5 g PbSO₄; adszorptív: 0·05 l, 22·7⁰/0-os alkoholos Pb(NO₃)₂ oldat.
Hőmérséklet: 20·0 C⁰.

Pb ²⁺ kezdeti koncentrációja: c ₀ (gmól/l)	Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		0 időre extrapolált mennyiség		Pb ²⁺ egyensúlyi koncentrációja: c (gmól/l)	Eloszlás: 1/v · y ₀ /x ₀ (1-1)
		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)	a kristályban: x ₀ (rel. egys.)	az oldatban: y ₀ (rel. egys.)		
0	0·011	0·5799	0·4201			0	15·91
	02	6080	3920				
	025	6383	3617				
	05	6785	3215				
	1	7043	2957	0·557	0·443		
	2	7207	2793				
	4	7343	2657				
	6	7518	2482				
	1·0	7567	2433				
2·0	7727	2273					
2 · 10 ⁻⁵	0·01	4390	5610			1·114 · 10 ⁻⁵	25·15
	023	4907	5093				
	03	4755	5245	0·443	0·557		
	05	5216	4784				
	08	5270	4730				
5 · 10 ⁻⁵	01	3027	6973			3·510 · 10 ⁻⁵	47·11
	03	3329	6671	0·298	0·702		
	05	3444	6556				
	08	3527	6473				
8 · 10 ⁻⁵	01	2150	7850			6·224 · 10 ⁻⁵	70·09
	025	2396	7604				
	05	2497	7503	0·222	0·778		
	08	2543	7457				
	15	2660	7340				
	3	2944	7056				
12 · 10 ⁻⁵	012	1721	8279			10·03 · 10 ⁻⁵	101·95
	02	1755	8245				
	03	1707	8293	0·164	0·836		
	05	1784	8216				
	08	1889	8111				
16 · 10 ⁻⁵	01	1294	8706			13·98 · 10 ⁻⁵	138·7
	05	1394	8606	0·126	0·874		
	08	1485	8515				

$$X = 0·758 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}; \quad C_0 = 1·72 \cdot 10^{-5} \text{ gmól/l.}$$

VII. táblázat.

Pb⁺⁺ kicserélődése PbCrO₄-on.Adsorbens: 0.2 g PbCrO₄; adszorptív: 0.05 l 1.10⁻⁴ m HNO₃-as Pb(NO₃)₂ oldat.
Hőmérséklet: 20.0 C°.

Pb ⁺⁺ kezdeti koncentrációja: c ₀ (gmól/l)	Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		0 időre extrapolált mennyiség		Pb ⁺⁺ egyensúlyi koncentrációja: c (gmól/l)	Eloszlás: 1/v · y ₀ /x ₀ (l ⁻¹)
		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)	a kristályban: x ₀ (rel. egys.)	az oldatban: y ₀ (rel. egys.)		
0	0.02	0.5614	0.4386	0.629	0.371	0	11.80
	0.05	5952	4048				
	1	6213	3787				
	2	6631	3369				
	4	6960	3040				
	7	7291	2709				
	1.0	7395	2605				
	1.5	7656	2344				
	3.0	7829	2171				
0.5 · 10 ⁻⁵	0.02	4287	5713	0.512	0.488	0.244 · 10 ⁻⁵	19.06
	0.05	4835	5165				
	1	5123	4877				
	2	5570	4430				
	3	5825	4175				
	5	6145	3855				
	8	6412	3588				
	1.5	6830	3170				
0.8 · 10 ⁻⁵	0.05	4171	5829	0.462	0.538	0.430 · 10 ⁻⁵	23.29
	1	4549	5451				
	2	5072	4928				
	4	5452	4548				
	1.0	6035	3965				
1.2 · 10 ⁻⁵	0.05	3649	6351	0.400	0.600	0.720 · 10 ⁻⁵	30.0
	1	4042	5958				
	17	4248	5752				
	4	4865	5135				
	6	5214	4786				
	1.0	5630	4370				
	1.5	5805	4195				
1.8 · 10 ⁻⁵	0.05	3025	6975	0.335	0.665	1.197 · 10 ⁻⁵	39.70
	1	3371	6629				
	2	3851	6149				
	4	4259	5741				
	1.0	4898	5102				

Pb ²⁺ kezdeti koncentrációja: c_0 (gmól/l)	Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		0 időre extrapolált mennyiség		Pb ²⁺ egyensúlyi koncentrációja: c (gmól/l)	Eloszlás: $1/v \cdot y_0/x_0$ (1^{-1})
		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)	a kristályban: x_0 (rel. egys.)	az oldatban: y_0 (rel. egys.)		
$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.1	0.2832	0.7168				
	2	3197	6803				
	4	3587	6413	0.276	0.724	$1.810 \cdot 10^{-5}$	52.46
	7	4081	5919				
	1.0	4238	5762				
$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.1	2295	7705				
	2	2682	7318				
	4	3048	6952	0.225	0.775	$2.713 \cdot 10^{-5}$	68.89
	7	3397	6603				
	1.0	3581	6419				
$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.1	1822	8178				
	2	2137	7863				
	4	2490	7510	0.174	0.826	$4.130 \cdot 10^{-5}$	94.94
	7	2767	7233				
	1.0	2966	7034				

$X = 1.658 \cdot 10^{-6}$ gmól/g; $C_0 = 3.84 \cdot 10^{-6}$ gmól/l (kis konc.-nál)
 $X = 2.567 \cdot 10^{-6}$ „ „ $C_0 = 8.40 \cdot 10^{-6}$ „ (nagyobb konc.-nál)

VIII. táblázat.

Pb²⁺ bevándorlása PbSO₄ felületébe.

Adszorbens: 0.1 g PbSO₄; adszorptív: 0.05 l 22.7% alkoholos, $1 \cdot 10^{-4}$ m kénsavas oldat. Két hőmérsékleten.

T = 273.2 K⁰.

T = 303.2 K⁰.

Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége		Idő: t (óra)	Indikátor mennyisége	
	a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)		a kristályban: x (rel. egys.)	az oldatban: y (rel. egys.)
0.005	0.2627	0.7373	0.004	0.2268	0.7732
01	2761	7239	005	2367	7633
015	3614	6386	01	2570	7430
02	3957	6043	012	2739	7261
025	3397	6603	017	3056	6944
035	4105	5895	03	3108	6892
05	4985	5015	05	3518	6482
075	5198	4802	075	3600	6400
08	5354	4646	1	3718	6282
1	5491	4509	15	3824	6176
15	5879	4121	3	4185	5815
2	5909	4091	5	4369	5631
3	6313	3687	8	4314	5686
5	6292	3708			
8	6639	3361			

$x_0 : y_0 = 1.273.$

$x_0 : y_0 = 0.484.$

Még egy problémánk volt: az aktiválási energiának a kérdése. Az aktiválási energia meghatározásához különböző hőmérsékleteken kell az eloszlási hányadost ismernünk. Meghatároztam két különböző hőmérsékleten (0°-on és 30 C°-on), 22.7% alkoholtartalmú 1.10^{-4} mól kénsavas oldatban az eloszlási hányadost. Ezekhez járul még harmadik értéknek a 20 C°-on 22.7%-os alkoholban kapott felület (VI. táblázat). A két bevándorlási görbére vonatkozó adatokat a VIII. táblázat tartalmazza.

Taglalás.

A fentebb közölt kísérleti eredményekből vonható következtetéseket fogjuk most tárgyalni, hogy az eredmények alapján megvizsgáljuk elméleti megfontolásaink helyességét.

Az első feladatunk az volt, hogy a mélyebb rétegekbe történő bevándorlást a többi felületi folyamattól elválasszuk. Ez az eloszlás időbeli változásának a vizsgálata alapján lehetséges. A kapott időgörbék azt mutatták, hogy a bevándorlás többnyire két különböző sebességű folyamatból tevődik össze. Az egyes folyamatok sebességét a görbéből grafikus úton számíthatjuk, amint azt az elméleti részben tárgyaltuk. Ha már mostan az oldat és a kristály felületi rétege közti eloszlást akarjuk megállapítani, akkor először is tisztáznunk kell azt, hogy az észlelt részfolyamatok közül melyik jelenti a felületi folyamatokat, azaz a Paneth-féle kicserélődést és az adszorpciót és melyik az átkristályosodás következtében létrejövő bevándorlást. Erre nézve kísérleti adataimmal kapcsolatban fogok néhány kritériumot tárgyalni.

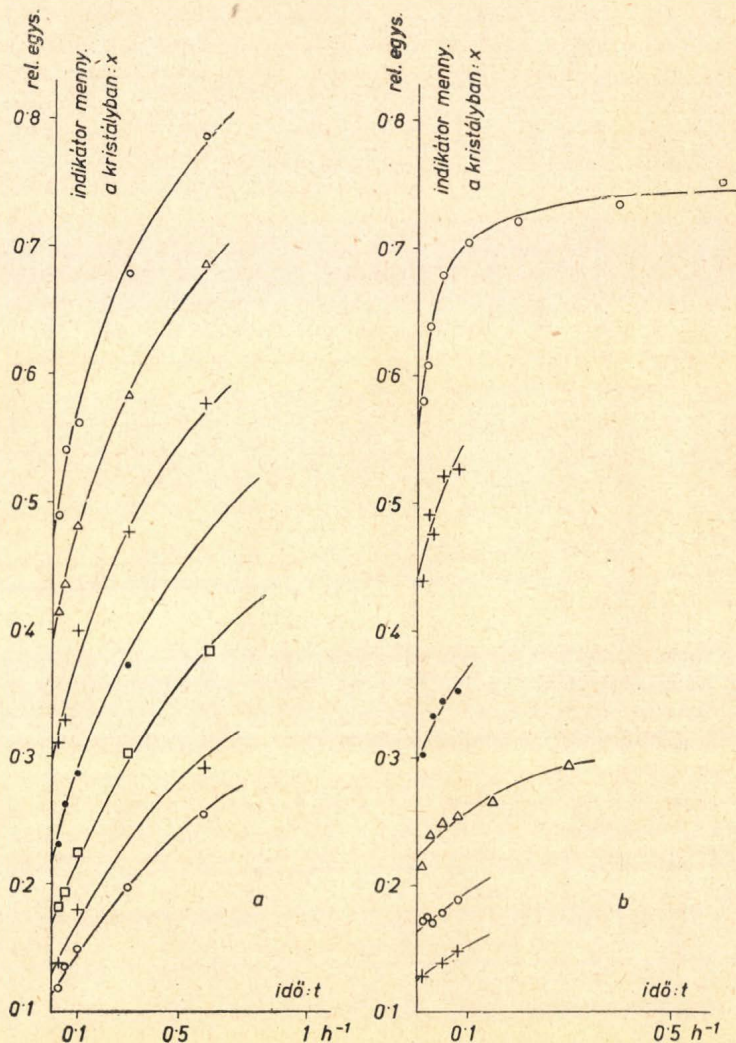
A Paneth-folyamat sebességére előre következtethetünk a rendszer fizikai állandóiból, ugyanis:

$$a_1 \approx w_1 + w_{-1} = F \frac{D}{\delta} \frac{1}{v} + C \frac{F D}{X \delta}$$

(F a kristály felülete; X a felületben levő molekulák száma; D az oldott anyag diffúzió-állandója; δ a Nernst-féle adhéziós réteg vastagsága; v az oldat térfogata; C az adszorptív ión koncentrációja.) Ha ennek a sebességi állandónak az értéke nagy (kb. 100 h^{-1} -nél nagyobb), akkor rendszerint már nem észlelhető a felületi folyamat és az eloszlásnak észlelt változása csak az átkristályosodásnak következménye.²² Így pl. a $\text{Pb}^{2+} - \text{PbSO}_4$ rendszerben, vizes közegben a sebességi állandóra a következő értéket kaptam. A számításhoz szükségem van még $\frac{D}{\delta}$ értékére. PbSO_4 -re vízben, 20 C°-on $\frac{D}{\delta} = 4.76 \text{ cm/óra.}^3$

Ezek szerint 5 g kristállyal és $v = 50 \text{ cm}^3$ adszorptív oldattal $a_1 \approx w_1 + w_{-1} > 1000 \text{ óra}^{-1}$. Ez olyan nagy sebesség, amely már biztosan nem észlelhető. A kapott időgörbe egy exponenciális taggal leírható volt, úgyhogy itt az eloszlási hányadost grafikus extrapolálással könnyen és biztosan meg lehetett határozni. (1 a. ábra).

²² L. Imre, Trans. Farad. Soc. 35. (1939). 751.



1. ábra. Pb^{2+} -ión bevándorlása $PbSO_4$ felületébe, különböző töménységű $Pb(NO_3)_2$ oldatokból. a) vizes közegben, b) alkoholos közegben.

A 22.7%-os alkoholban, $PbSO_4$ -en végzett kísérleteknél szintén nem észlelhető a felületi folyamat. 22.7%-os alkoholban, 0 C⁰-on $\delta/D = 0.395$ óra/cm.¹⁰ 10 C⁰-onként 1/1.5 temperatúra-koefficiens véve²³, $D/\delta = 5.68$ cm/óra, 20 C⁰-on. Az ólomszulfát oldékonysága ilyen alkohol-koncentrációjú oldatban, 20 C⁰-on²⁴: $C_0 = 1.27 \cdot 10^{-8}$ gmól/cm³. Tehát 1.5 g kristállyal és 50 cm³ oldattal: $a_1 \sim 300$ óra⁻¹.

²³ E. Brunner, Z. phys. Chem. 47. (1904). 56.

²⁴ Az ólomszulfát oldékonyságára alkoholos közegben a koloriméterrel kapott érték nem bizonyult eléggé megbízhatónak, azért a radioaktív-indikátoros módszerrel kapott értéket használtam; l. Mohar G., l. c. 22. 1.

Ez tehát szintén nem észlelhető. Itt azonban a bevándorlási görbe két részből állt (1 b. ábra) és azért még egy kritériumot alkalmaztam annak az eldöntésére, hogy a nagyobb sebességű folyamat hogyan értelmezendő.

A Paneth-folyamat megkülönböztethető az átkristályosodástól azon az alapon is, hogy megvizsgáljuk sebességüknek a felület változtatásával való változását. A kicserélődés sebessége ugyanis megközelítőleg egyenlő $w_1 + w_{-1}$ -el és az első tag a felülettel arányos, míg a második amannál rendszerint kisebb. Ezért a_1 a felület változtatásával erősen változik. A másik sebességi állandó (a_2) pedig alig változik a felülettel. Abban az esetben, ha a felületi folyamat nem észlelhető, a bevándorlást így írhatjuk le:

$$x = -A_2 e^{-a_2 t} - A_3 e^{-a_3 t} + A_4.$$

a_2 és a_3 a görbéből grafikus úton meghatározható, amint az elméletben láttuk. Az alkoholos közegben kapott bevándorlási görbékből (IV. és VI. táblázat) a sebességi állandókra a következő értékeket kaptam:

$$\begin{array}{ll} 0.75 \text{ g kristály: } a_2 = 35.62 \text{ h}^{-1}; a_3 = 1.086 \text{ h}^{-1} \\ 1.5 \text{ g } \quad \quad \quad a_2 = 33.32 \text{ h}^{-1}; a_3 = 1.394 \text{ h}^{-1}. \end{array}$$

Ezek a sebességi állandók szintén azt bizonyítják, hogy mind a két része a folyamatnak a pseudo-diffúzióból adódott.

A harmadik esetben a Pb^{++} bevándorlását vizsgáltam PbCrO_4 felületére. Az ólomkromát diffúzió-állandóját az ólomszulfátéból számítottam a Nernst-féle egyenlet alapján:

$$D = \frac{u \cdot v}{u+v} \cdot \nu F \cdot RT.$$

(u , v ionmozgékonyságok, ν az ionok vegyértéke, F Faraday-féle szám, R gázállandó, T hőmérséklet). PbSO_4 -re $D = 0.526 \text{ cm}^2/\text{nap}$; ²⁵ és ebből PbCrO_4 -re $D = 0.538 \text{ cm}^2/\text{nap}$, továbbá $D/\delta = 4.87 \text{ cm}/\text{óra}$. Így $a_1 \approx 160 \text{ h}^{-1}$, 0.2 g kristályra számítva. Itt is két különböző sebességű részből állt a görbe; az első rész sebessége nem volt pontosan meghatározható, mert növekvő idővel kissé csökkent ez a sebesség. Többször észleltek már ilyen jelenséget az intézetünkben hasonló vizsgálatoknál, de még nem sikerült az okát pontosan megállapítani. Talán az okozza ezt a jelenséget, hogy az összetapadt kristályszemek közt levő szűk résekbe, kapillárisokba csak lassabban tudnak az oldott ionok bediffundálni. Ezzel magyarázhatjuk azt is, hogy bár a_1 -re a számításból elég nagy értéket kaptunk, mégis jelentkezik a Paneth-folyamat.

Annak ellenőrzésére, hogy az eloszlási hányadost tényleg a görbe második részének extrapolálása adja, itt a következő kritériumot alkalmaztam. A pseudo-diffúzió sebességéből (a_2) és az eloszlási hányadosból kiszámítható a felület aktív törtrésze: ²⁶

²⁵ L. Imre, Koll Z. 1. c. (10); az ionmozgékonyági adatokat Landolt-Börnstein, Tab. 5. ki. Ergbd. III./3-ból vettem.

²⁶ L. Imre, Trans. Farad. Soc. 1. c. (7).

$$\frac{z}{X} = \frac{1}{C} \frac{\delta}{D} \frac{X}{F} \frac{1+k}{1+2k} a_2.$$

Az így kapott értéket az adszorpció-izotermából kapott aktívhelyszámmal hasonlítottam össze. A bevándorlási sebesség a grafikus analízisből $a_2 = 1.251 \text{ h}^{-1}$ -nek adódott és így $z/X = 0.0524$. Ez ugyan jóval nagyobb, mint az izotermából kapott érték ($z/X = 0.0243$), de figyelembe kell vennünk azt, hogy a mikroszkóppal kapott felület kb. kétszer nagyobb, mint a kicserélhető felület (a pszeudo-izotermából $X = 2.567 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}$, l. VII. táblázat). A kicserélhető felülettel osztva az aktívhelyszámot, $z/X = 0.0566$ -ot kapunk, ami megegyezik a fent kapott értékkel.

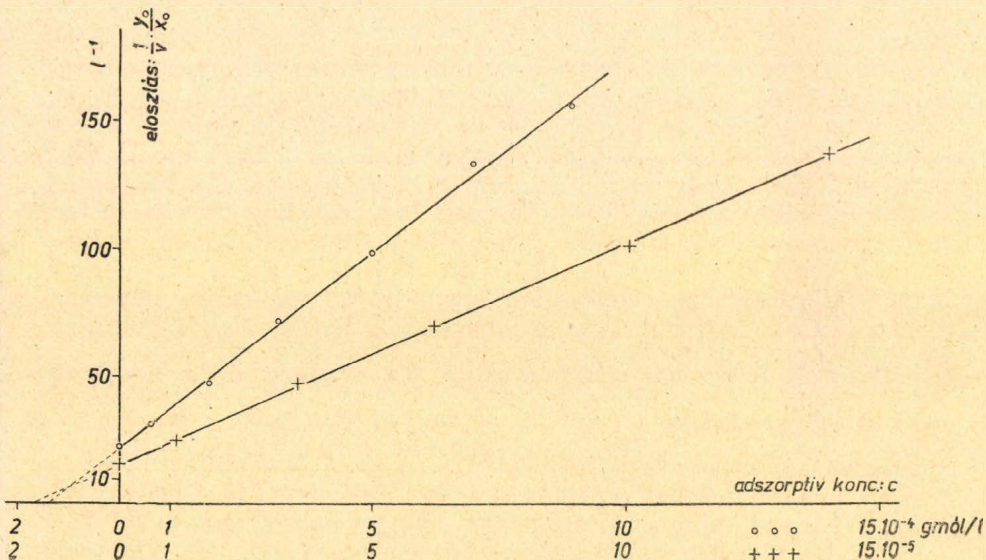
A fentebbi szempontok szerint meghatározott eloszlási hányados a kristály felületi rétege és az oldat közti egyensúlynak megfelelő eloszlást adja, tehát ezt az értéket kell a Paneth-féle eloszlási szabályba helyettesítenünk, ha a felületet akarjuk számítani. A fent tárgyalt három esetben a felület számára a Paneth-szabály alapján a következő értékeket kaptam:

PbSO_4 felülete, $3 \cdot 10^{-4} \text{ m HNO}_3$ -ban
 $k = 0.894$ (5 g); $C = 1.36 \cdot 10^{-4} \text{ gmól/l}$, $X = 1.216 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}$.

PbSO_4 felülete, 22.7%-os alkoholban
 $k = 1.26$ (1.5 g); $C = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ gmól/l}$, $X = 0.532 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}$.

PbCrO_4 felülete, $1 \cdot 10^{-4} \text{ m HNO}_3$ -ban
 $k = 1.695$ (0.2 g); $C = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/l}$, $X = 1.272 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g}$.

A kicserélhető felületet megkaphatjuk a pszeudo-izoterma segítségével is. Meghatároztam ilyen módon az ólom-szulfát felületét két-féle közegben: vízben és 22.7%-os alkohol-oldatban. (l. 2. ábra.) Az



2. ábra. Pb^{++} -ión kicserélődése PbSO_4 felületén, vízben (o o o o) és alkoholos (+ + + +) oldatban.

egyenes irányítványozójából kiszámíthatjuk a felületet és abszolút tagjából C_0 értékét. A két pszeudo-izotermából a következő értékeket kaptam:

$$\begin{array}{l} \text{vízben:} \quad X = 1.297 \cdot 10^{-6} \text{ gmól/g} \quad C_0 = 1.41 \cdot 10^{-4} \text{ gmól/l} \\ \text{alkoholban:} \quad X = 0.758 \cdot 10^{-6} \quad \text{,,} \quad C_0 = 1.72 \cdot 10^{-5} \quad \text{,,} \end{array}$$

Ezek a felületek megegyeznek a Paneth-féle eloszlási szabállyal fentebb kapott értékekkel. Feltűnő az ez eredmény, hogy az alkoholos közegben jóval kisebb felületet kaptunk, mint ha vizes oldatban mérjük. Ennek a valószínű magyarázatáról később lesz szó. A C_0 számára kapott adatok elég jól egyeznek az ólom-szulfát analitikus módszerekkel mért oldékonyságával: $C_0 = 1.36 \cdot 10^{-4}$ gmól/l (vízben); ill. $1.27 \cdot 10^{-5}$ gmól/l (alkoholban). A kapott eredmények igazolják azt, hogy az eloszlásnak a koncentrációval való változása a 6. egyenlettel leírható és a pszeudo-izoterma alkalmazható a felület meghatározására.

Az ólomkromát esetében már nem ilyen egyszerűek a viszonyok. Ott ugyanis azt tapasztaltuk, hogy növekvő koncentrációval kezdetben, kis koncentrációknál nem lineárisan nő az eloszlás, hanem annál gyengébben. Egy bizonyos koncentrációtól kezdve aztán lineáris lesz a menete. Így két felület-értéket és két C_0 -értéket kapunk ebben az esetben a pszeudo-izotermából: az egyiket az izoterma lineáris része adja, a másikat pedig, a végtelen kis adszorptív koncentrációnak megfelelő értéket, a 0-koncentrációjú pontban a görbéhez húzott érintőből kapjuk. A pszeudo-izotermának ez az elhajlása azt jelenti, hogy kezdetben kisebb a kicserélhető felület, majd növekvő koncentrációval nő, amíg elér egy állandó, maximális értéket.

Ugyanígy változik az adszorbeált Pb^{2+} -mennyiség a koncentrációval: kis koncentrációknál gyengébben nő, mint a lineáris menetnek megfelelő, majd kb. ugyanattól a koncentrációtól, mint a pszeudo-adszorpciónál, lineáris lesz. (3. ábra). A két izoterma alakja geometriai értelemben hasonló, azaz minden koncentrációhoz tartozó adszorpció- és eloszlás-értéket egy állandó tényezővel át lehet számítani egymásba. Így pl. — a kicserélődést viszonyítva az adszorpcióhoz — az ordináták hányadosára $c = 1.10^{-5}$ gmól/l-nél: 4.08-ot és $c = 5.10^{-5}$ gmól/l-nél: 4.12-ot kapunk. Geometriailag ez az arányosság azt jelenti, hogy a két izoterma az abszcissza-tengelyen metszi egymást (ha a koncentrációkat egyforma egységben mérjük fel). Más szóval, a két izoterma ugyanazt a C_0 értéket adja, minthogy a koncentráció-tengelyből lemetszett távolság éppen $-C_0$ -al egyenlő. Így megkaphatjuk az átszámítási tényező jelentését is. A pszeudo-izoterma ordinátája ugyanis: $\frac{1}{X}(c + C_0)$ és az adszorpció-izotermáé: $\frac{1}{z}(c + C_0)$, a hányadosuk tehát z/X . Ha az adszorpcióból kapott aktív felületet (III. táblázat) átszámítjuk 6 g-ra és a pszeudo-adszorpcióból kapott kicserélhető felületet (VII. táblázat) 0.2 g-ra, a hányadosukra 4.137-et kapunk, jó egyezésben a fenti adatokkal.

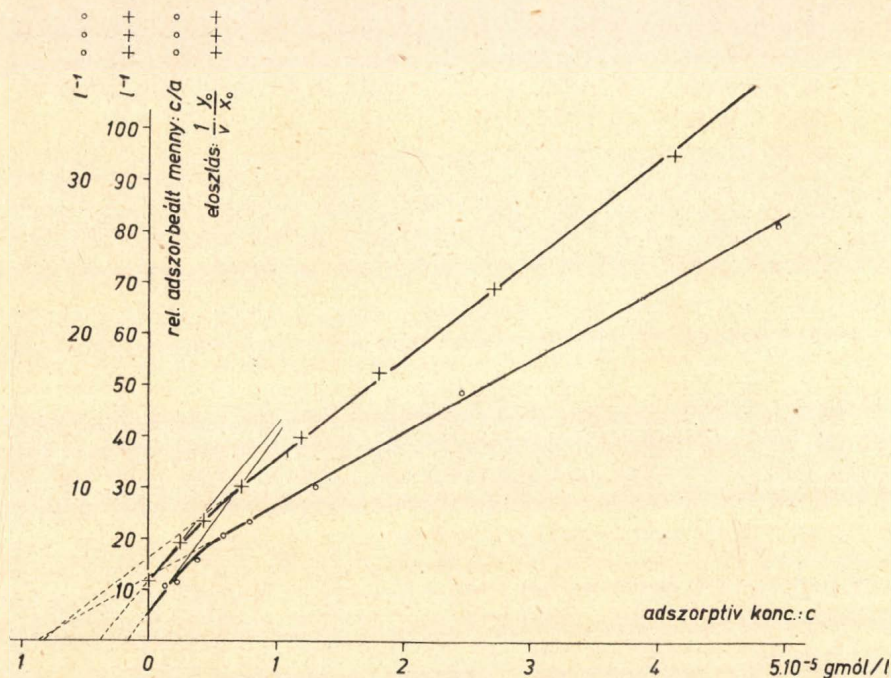
A kis koncentrációknál kapott eredmények már nem mutatnak ilyen jó egyezést. Az adszorpció-izotermából a Pb^{2+} -ion aktív helyszáma:

$$z = 1.452 \cdot 10^{-7} \text{ gmól/g.}$$

Ezt a számértéket a kicserélhető felülettel osztva, megkapjuk a felület aktív törtrészét:

$$z/X = 0.0566.$$

Ez az adat közelítőleg megegyezik a bevándorlási sebességből fent kapott értékkel. — A pszeudo-izotermából a kicserélhető felület 0-koncentrációjánál: $X = 1.658 \cdot 10^{-6}$ gmól/g, míg a Paneth-féle eloszlási szabállyal fentebb kapott felület: $X = 1.272 \cdot 10^{-6}$ gmól/g.



3. ábra. Pb^{2+} -ión adszorpciója (o o o o) és kicserélődése (+ + + +) $PbCrO_4$ felületén.

A végtelen kis koncentrációjánál kapott C_0 értéknek a kristály oldékonyságával kell megegyeznie. A pszeudo-izotermából $C_0 = 3.84 \cdot 10^{-6}$ gmól/l. Nagyságrendben megegyezik ezzel az $1 \cdot 10^{-4}$ m HNO_3 -ban koloriméterrel mért oldékonyság: $C_0 = 3.0 \cdot 10^{-6}$ gmól/l. Az adszorpció-izotermából az oldékonyság számára a következő értéket kaptam: $C_0 = 1.65 \cdot 10^{-6}$ gmól/l. Ez az érték sokkal nagyobb, mint az irodalomban található oldékonyság (vízben; *Hevesy* és *Róna* szerint: $2 \cdot 10^{-7}$ gmól/l. *Landolt—Börnstein*, Tab.). Ugy látszik, hogy az adszorpció kísérletek hibái még túl nagyok ahhoz, hogy különösen éppen a legkisebb koncentrációknál pontos értékeket kapjunk és a görbe érintőjét pontosan meghúzhassuk.

Mindenesetre megállapíthatjuk azt, hogy az izoterma elhajlása, amelyet ólomkromátnál és még más kristályoknál is észleltek, nem külső körülmények, vagy kísérleti hibák következménye, hanem

a kristály természetével összefüggő jelenség. Ezt bizonyítja az, hogy az adszorpció és a kicserélődés mértéke párhuzamosan változik a koncentráció változtatásával. Különös jelentősége van ennek az összefüggésnek az idegen ionok adszorpciójának a meghatározásánál. Idegen iónos rendszerben ugyanis nem tudjuk közvetlenül mérni az adszorpciót és az adszorbeált ión fázistérfogata és adszorpciós energiája nem a kristály oldékonyságát adja. Ilyen esetben nem is tudjuk más módon meghatározni a fázistérfogat és az e -hatvány szorzatát, csak a radioaktív indikátoros módszerrel. Másrészt az átszámítási tényezőt, z/X -et is meghatározhatjuk radioaktív mérésekkel, az átkristályosodás sebességéből. Így tehát ez a módszer lehetőséget nyújt a tényleges adszorpciónak radioaktív úton való meghatározására idegen ionok esetében is.

Arra nézve, hogy mi okozza a kicserélhető felület változását a koncentrációval, az eddigi kísérletek nem nyújtanak felvilágosítást. Elméleti megfontolások alapján valószínűnek látszik az, hogy a kétféle ión különböző hidratációs energiájában rejlik az elhajlás oka. A kérdés végleges eldöntéséhez az eddigi kísérleti anyag nem elégséges.

A harmadik felvetett kérdésünkre, a felület abszolút nagyságának a meghatározására, szintén nem tudunk még végérvényes választ adni. A radioaktív módszerrel kapott kicserélhető felületet összehasonlítva a mikroszkópos mérés eredményével, azt látjuk, hogy nem mindig az egész felület kicserélhető. Az ólomszulfátnál, vizes közegben a kicserélhető felület még valamivel nagyobb is, mint a mikroszkóppal kapott érték. Ez az eltérés azzal magyarázható, hogy a mikroszkópos mérésnél a kristályszemek többé-kevésbé szabálytalan alakja helyett egy közelítő, egyszerűsített alakot vettünk és így valószínűleg valamivel kisebb felületet kapunk a ténylegesnél. Így ebben az esetben azt mondhatjuk, hogy az egész felület kicserélhető. De az alkoholos közegben már jóval kisebb kicserélhető felületet kapunk. Hasonlóképpen az ólomkromát esetében a radioaktív úton kapott felület kb. fele a ténylegesnek.

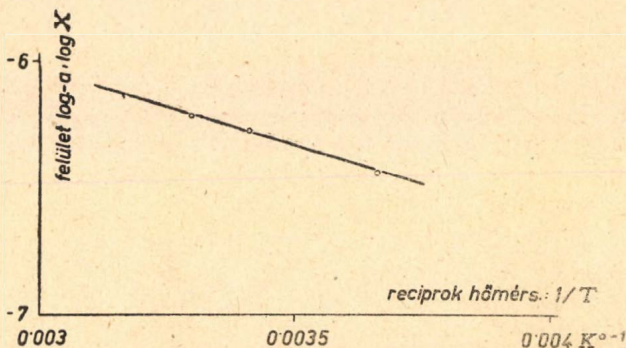
Ezeknek az eltéréseknek az értelmezésére a legvalószínűbb feltevés az, hogy a felületbe ütköző oldott ionok közül csak az jut be a felületbe, amelyiknek egy bizonyos minimális energiája van, azaz a kicserélődéshez aktiválási energia szükséges. Ezt az aktiválási energiát kísérletileg meghatározhatjuk a kicserélhető felületnek a hőmérséklettel való változásából, a 8. egyenlet alapján. A kísérletek kivitele azonban meglehetősen bizonytalan, mert az aktiválási energia az ilyen mesterségesen előállított, nagyfelületű kristályoknál rendszerint kicsi és csak nagyon pontos kísérletekből kapunk elég jól meghatározott értékeket. Előzetes kísérletekből a következő eredményeket kaptam a $PbSO_4$ felületére 22·7%-os alkoholban és $1 \cdot 10^{-4}$ mól kénsavban.

$$T = 273 \cdot 2 \text{ K}^0\text{-on: } k = 1 \cdot 273, \quad X = 3 \cdot 63 \cdot 10^{-7} \text{ gmól/g;}$$

$$T = 303 \cdot 2 \text{ K}^0\text{-on: } k = 0 \cdot 484, \quad X = 6 \cdot 05 \cdot 10^{-7} \text{ gmól/g.}$$

Ezekhez hozzávéve a 22·7%-os alkoholban $T = 293 \cdot 2 \text{ K}^0$ -on kapott felületet; $X = 5 \cdot 32 \cdot 10^{-7} \text{ gmól/g}$ -ot, a fenti összefüggés alapján

az aktiválási energia $\varepsilon = 2760$ cal-nak adódik (4. ábra). Ezzel számítva a tényleges felületet, $\Sigma = 1.206 \cdot 10^{-6}$ gmól/g-ot kapunk. Ezeket az adatokat azonban még nem tekinthetjük végleges eredményeknek; az aktiválási energia problémájának az eldöntéséhez még további kísérletek szükségesek.



4. ábra. A kicserélhető felület változása a hőmérséklettel.

Összefoglalás.

A szilárd testből és oldatból álló heterogén rendszer határfelületén lefolyó jelenségek két elemi folyamatból tevődnek össze: az adszorpcióból (ill. deszorpcióból) és a közvetlen atom-kicserélődésből. Ezek egyszerre és egyforma sebességgel játszódnak le. Az oldott ionok bevándorlása a kristályba a nagysebességű felületi folyamaton kívül rendszerint még egy lassúbb folyamatot is mutat, amely a szilárd test átkristályosodása következtében jön létre.

A kicserélődési folyamatok vizsgálata különösen a kristályporok felületének a meghatározása szempontjából nagyjelentőségű. Az ismeretes Paneth-féle felületmeghatározási módszer ugyanis az oldott ionoknak az oldat és a kristályfelület közti eloszlásán alapszik és ez az eloszlás túlnyomó részben kicserélődésből jön létre. Azonkívül más módon is meghatározhatjuk a kristály felületét a kicserélődésből. Ezekkel a vizsgálatokkal kapcsolatban három kérdés merült fel és tárgyalásunk is ennek megfelelően három részre oszlott.

1. A tisztán határfelületi folyamatokat elválasztottam az átkristályosodás következtében létrejövő pszeudo-diffúziótól különböző sebességük alapján. Így megkaptam az adszorptív egyensúlyi eloszlását a kristály felületi rétege és az oldat közt és ebből a Paneth-féle eloszlási szabállyal a kicserélhető felületet. Az elválasztással kapcsolatban néhány kritériumot ismertettem annak eldöntésére, hogy a különböző sebességű részfolyamatok a határfelületi folyamatot jelentik-e, vagy az átkristályosodást.

2. Az eloszlási hányados, mint az adszorptív koncentrációjának a függvénye, ugyanolyan összefüggést ad a kicserélődésre, mint az adszorpcióra a Langmuir—Hückel-féle izoterma. Ebből az úgynevezett pszeudo-izotermából ugyanúgy kapjuk a kicserélhető felületet (X), mint az adszorpció-izotermából az aktív helyek számát (z). A kétféle

izoterma közti hasonlóság lehetővé teszi a tényleges adszorpció kiszámítását a kicserélődésből, ha az átszámítási tényezőt, z/X -et ismerjük. A pszeudo-izoterma segítségével rámutattunk továbbá arra, hogy némely esetben a kicserélhető felület az adszorptív koncentrációjával változik. Ennek a változásnak az okát még nem sikerült teljesen tisztázni; valószínű, hogy a két ion különböző mértékű adszorpciója következtében a felületen keletkező kettősréteg okozza.

3. A harmadik kérdés az volt, hogy a kicserélhető felület meg-
egyezik-e a kristály tényleges felületével. Az eddigi kísérletekből úgy látszik, hogy abban az esetben, ha a kicserélődés aktiválási energiája elég nagy, a kicserélődés nem adja meg az egész felületet. Az aktiválási energia pontos meghatározása az eddigi kísérleti adatok alapján még nem volt lehetséges.

*

Kísérleteimet a budapesti Tudományegyetemi Radiologiai Intézetben végeztem. Ezen a helyen is köszönetet mondok dr. Imre Lajos egyetemi ny. rk. tanár úrnak, az Intézet volt vezetőjének, hogy kísérleteim elvégzését lehetővé tette és hasznos tanácsaival és útmutatásával állandóan támogatót. Köszönettel tartozom dr. Sztrókey Kálmán egyetemi magántanár úrnak, az Ásványtani Intézet adjunktusának, mert a kristályfelületek méréséhez egy mikroszkópot rendelkezésemre bocsátott és a méréseknél segítségemre volt.

Radioaktiv-kinetische Untersuchungen über die Austauschprozesse an heteropolaren Kristalloberflächen.

Die Oberflächenvorgänge im Zweiphasensystem Kristall-Lösung spielen sich, wie es in neuerer Zeit mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode festgestellt wurde, in zwei Elementarprozessen ab. Die gelösten Ionen werden entweder an der Oberfläche unmittelbar angelagert, adsorbiert, oder aber sie werden mit den entsprechenden Oberflächenbestandteilen ausgetauscht. Die erstere, die wahre Adsorption ist u. a. verantwortlich für die Aufladung der Oberfläche, während der Ionenaustausch bei der Bestimmung der absoluten Oberflächengrösse ausgewertet werden kann. Um die Austauschprozesse für die Oberflächenbestimmung auswerten zu können, haben wir die Vorgänge von drei Gesichtspunkten aus zu prüfen. Erstens müssen die erwähnten, nebeneinander verlaufenden Oberflächenerscheinungen voneinander getrennt werden; dies ist möglich auf Grund der Analyse des zeitlichen Verlaufs der gesamten Oberflächenprozesse, mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode. Zweitens muss der Einfluss der Ionenkonzentration auf die Grösse der austauschfähigen Oberfläche festgestellt werden; hierzu bietet das folgende Verfahren eine Möglichkeit. Die ausgetauschte Ionenmenge drückt man in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung mit einer ganz ähnlichen Gleichung aus, wie die adsorbierte Menge in der Langmuir-Hückel'schen Isotherme. Aus dieser sog. Pseudo-Isotherme erhält man die Zahl der austauschbaren Stellen ebenso, wie aus der Adsorptionsisotherme die Zahl der adsorptionsfähigen Stellen. Diese Pseudo-Isotherme führte zur Erkennung, dass die austauschbare Oberfläche sich in manchen Systemen mit der Konzentration der Lösung ändert. Der Grund hierfür konnte in der verschiedenen Hydratation der kristallbildenden Ionen vermutet werden. Die dritte Frage war, ob die Summe der Elementarflächen der austauschbaren Oberflächenmoleküle mit der ganzen Oberfläche übereinstimmt, oder nicht. Die bisherigen Erfahrungen lehren, dass in manchen Fällen, nämlich wenn der Austausch eine merkliche Aktivierungsenergie erfordert, nicht die ganze Oberfläche ausgetauscht wird. Eine endgültige Klärung dieser Frage war aber auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials noch nicht möglich.

J. Kerékgyártó.

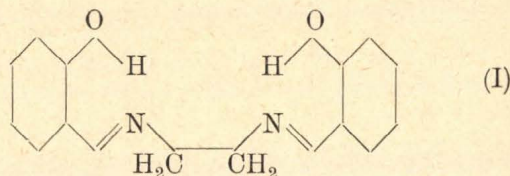
Szalicilaldehidetiléndiimin belső komplexek fényelnyeléséről.

Közlemény a szegedi Horthy Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetéből. Igazgató: *dr. Kiss Árpád* egy. ny. r. tanár.

Csokán Pál és Nyiri Gabriellától.

Érk. 1941. VI. 16.

Tsuchida és *Tsumaki*,¹ valamint *Kiss* és *Bácskai*² ultraibolya színekép alapján megállapították, hogy a szalicilaldehidetiléndiimin (I) nitrogén atomja és az orto-helyzetű hidroxilsoport között hidrogén-híd alakul ki. Úgy találták, hogy a hidrogén-híd és a koordinatív-kötés között bizonyos hasonlóság van. A híd-képződés energetikai viszonyait azonban nem vizsgálták.



Pfeiffer és munkatársai³ preparatív módszerrel a szalicilaldehidetiléndiiminnek különböző fémekkel alkotott ú. n. belső-komplexeinek kötéseerősségét vizsgálták.

Ezen összefüggések közelebbi megismerése céljából *Kiss* professzor tanácsára néhány szalicilaldehidetiléndiimin-komplex elnyelési színeképét behatóan megvizsgáltuk, a már többször közölt módon.⁵

Kísérleti eredmények.

Alapszíneképeként a következő vegyületek vizes oldatainak elnyelési görbéjét mértük ki, illetve vettük át az irodalomból: NaClO_4 ,⁶ CaSO_4 ,⁷ ZnSO_4 ,⁸ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$,⁹ és $(\text{UO}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

A NaClO_4 és ZnSO_4 -nak, illetve a CaSO_4 -nak ultraibolyában észrevehető fényelnyelése nincs, illetve teljesen elhanyagolható.

A $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ színeképében 250 $\text{m}\mu$ -nál egy meredek felszálló ág, a láthatóban 700 $\text{m}\mu$ körül egy széles maximum van.

A $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ elnyelési görbéjében 400 $\text{m}\mu$ -nál egy éles, 650—700 $\text{m}\mu$ között pedig egy több maximumból összeolvadt sáv van.

A $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ rendkívül magas ultraibolya sávja 245 $\text{m}\mu$ -tól a vörös fele meredeken leszáll. 0,00 $\log \epsilon$ -érték alatt 550 $\text{m}\mu$ -nál egy igen lapos sáv található.

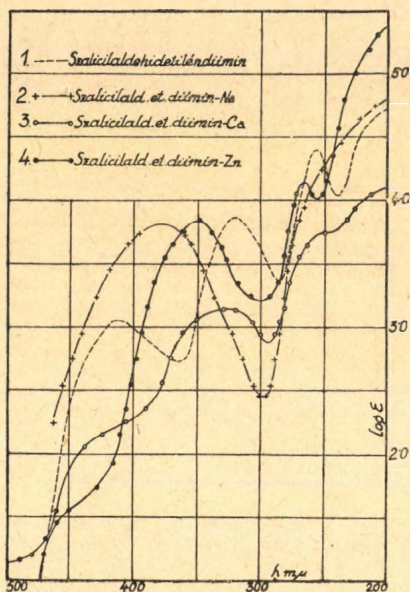
Az $(\text{UO}_2)(\text{ClO}_4)_2$ elnyelési színeképe számos részint éles, részint elmosódó sávból áll, amelyek 466, 412, 308, 258, 232 $\text{m}\mu$ -nál fekszenek. Ezekon kívül az irodalomban 490, 474, 458, 446, 407, 397, 387 $\text{m}\mu$ -nál további sávokat találunk felsorolva.¹⁰ Az uranilion elnyelési

sávjai rendkívül érzékenyek, különböző anionok hatására különböző irányban és mértékben tolódnak el. E jelenség vizsgálatával egy későbbi dolgozatban óhajtunk foglalkozni.

A vonatkozási görbéket az ábrákon könnyebb összehasonlítás céljából 1 log-egységgel felfelé eltoltuk.

A szalicilaldehidetiléndiimin elnyelési maximumai 420, 320 és 256 $m\mu$ -nál fekszenek.¹¹ Az első sáv log-értéke jóval alacsonyabb mint a másik kettőé (1—3. ábra, 1. görbe).

A szalicilaldehidetiléndiimin 0,1 n NaOH oldatban mért színeképében 378 $m\mu$ -nál egy igen széles, magas sáv, 300 $m\mu$ körül pedig mély minimum van. 300—200 $m\mu$ között erősen hajlott felszálló ág található (1. ábra, 2. görbe).



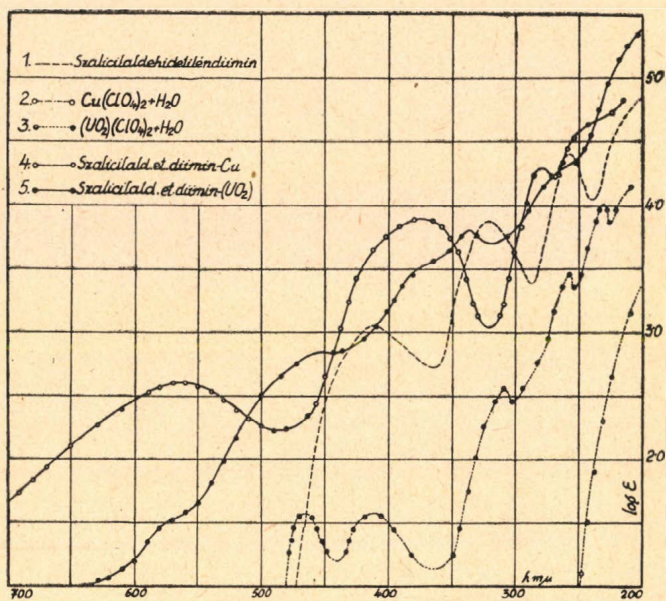
1. ábra.

egy beolvadó sáv, 525 $m\mu$ -nál egy fordulóponthoz van. Ultraibolyában 392 és 288 $m\mu$ -nál egy-egy éles sáv, 325 és 258 $m\mu$ -nál pedig egy-egy inflexió figyelhető meg (3. ábra, 4. görbe).

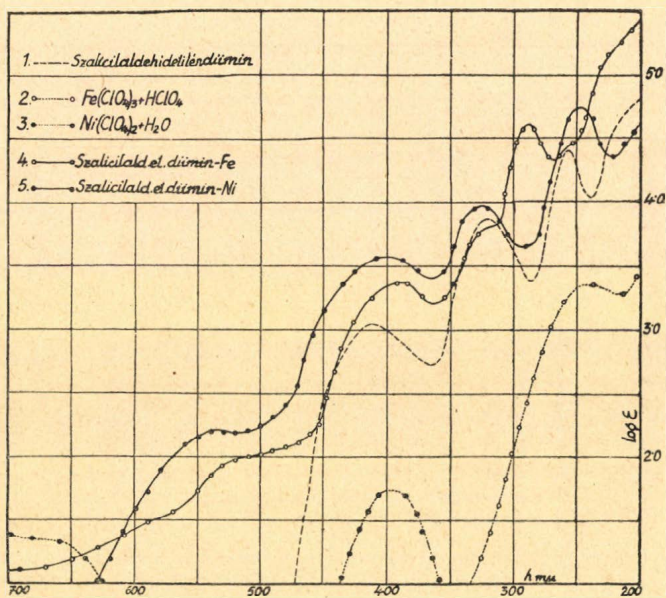
A szalicilaldehidetiléndiimin-nikkel elnyelési sávja a látható területen 536 $m\mu$ -nál fekszik. Az ultraibolya sávok 400, 327, 248 $m\mu$ -nál az alapszínképéhez képest kissé a vörös és magasabb log ε-érték felé tolódtak el (3. ábra, 5. görbe).

A szalicilaldehidetiléndiimin-uranil színeképében számos elmosódó sáv található. Láthatóan 700—600 $m\mu$ között lapos minimum van. A görbe lefutása az alapszínképétől merőben eltér (2. ábra 5. görbe).

A kísérleti eredményeket a 1—3. sz. ábrákon és az I. sz. táblázatban tüntettük fel.



2. ábra.



3. ábra.

I. sz. táblázat.

A n y a g	M a x i m u m o k						
	a	b	1	c	2	d	3
szalicilaldehidetiléndiimin			420 3,06		320 3,87		256 4,40
szalicilaldehidetiléndiimin-Na				378 3,82			
szalicilaldehidetiléndiimin-Ca			430 2,13		330 3,14		254 3,65
szalicilaldehidetiléndiimin-Cu	565 2,61			370 3,90		277 4,30	244 2,64
szalicilaldehidetiléndiimin-Zn			444 1,60		350 3,84		267 4,15
szalicilaldehidetiléndiimin-Fe	590 1,48	525 1,96		392 3,36	325 3,78	288 4,58	258 4,43
szalicilaldehidetiléndiimin-Ni			536 2,21	400 3,59	327 3,98		248 4,73
szalicilaldehidetiléndiimin-UO ₂	585 1,50	492 2,59	453 2,85	374 3,52		286 3,80	267 4,26

A felső számok a λ_{\max} értéket jelentik $m\mu$ -ban megadva, az alsó számok a $\log\epsilon$ -értéket adják meg.

Az 1, 2, 3 az alapvegyület sávjainak megfelelő maximumok.

II. sz. táblázat.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
Na ⁺ (13)	2	2	6	1					
Na ⁺	2	2	6	—					
Ca ₂ ⁺ (13)	2	2	6	2	6	—	2		
Ca ₂ ⁺	2	2	6	2	6	—	—		
Cu ₂ ⁺ (11)	2	2	6	2	6	10	1		
Cu ₂ ⁺	2	2	6	2	6	9	—		
Zn ₂ ⁺ (13)	2	2	6	2	6	10	2		
Zn ₂ ⁺	2	2	6	2	6	10	—		
Fe ₃ ⁺ (9)	2	2	6	2	6	6			
Fe ₃ ⁺	2	2	6	2	6	3			
Ni ₂ ⁺ (14)	2	2	6	2	6	8	2		
Ni ₂ ⁺	2	2	6	2	6	8	—		
UO ₂ (13)	Az elektronok eloszlását megadni mai ismeretünk alapján lehetetlen.								

Komplex vegyületekben az egyes ionok koordinációs számuk és a komplex típusa szerint a 3d, 4s, 4p és 4d pályákon különböző számú elektront kötnek meg.

A fényelnyelés mechanizmusa.

A komplex vegyületek fényelnyelésében a központi ion, a koordinative kötött csoportok külső elektronfelhője, valamint a koordinative kötő elektronok vesznek részt.¹² Minthogy az alapvegyület a vizsgált komplexeknél minden esetben ugyanaz, a koordinative kötött csoportok fényelnyelésében is mindig ugyanazon elektronok szerepelnek. A koordinative kötő elektronok is minden esetben a nitrogéntől, illetve az oxigéntől származnak, tehát ezek fényelnyelésében sem várható az egyes komplexeknél lényeges különbség.

Ha a központi ionoknak nincs számbajöhető saját elnyelésük, akkor a kapott elnyelési görbéknek egymáshoz hasonlítaniuk kellene. Ha a központi magnak a fényelnyelése el nem hanyagolható, az ennek megfelelő sávok az előbb említettekhez hozzájárulnak.

A fémionok elnyelési szinképét a legkülső elektronok száma és azok eloszlása szabja meg. A vizsgált fémionok valószínű elektroneloszlását a II. sz. táblázatban adtuk meg. A fémionok fényelnyelési mechanizmusának részletes ismertetése helyett a megfelelő irodalomra utalunk.^{9,10,11,12,13,14} A II. sz. táblázat adataira alább még visszatérünk.

A koordinative kötött szerves kromofórok fényelnyelésében a kvantummechanika mai felfogása szerint a Schumann ibolyában a szimmetrikus töltéseloszlású s-elektronok, az ultraibolyában és a látható területen az asszimmetrikus töltéseloszlású p-elektronok vesznek részt. A kettős kötéseket egy pár s- és egy pár p-elektron hozza létre ($\sigma\pi$ -kötés). Konjugált kettős kötésű rendszerekben a fényelnyelés szempontjából a p-elektronok egységes rendszert képeznek. Ennek dacára a kromofórok bizonyos mértékig megtartják jellemző elnyelési sávjaikat.¹⁵ Ha több gyököt építünk össze akkor a kromofór kisebb rezgésszámú sugárral is gerjeszthető, minthogy a kettős kötések lazító hatást gyakorolnak a szomszédos kötésekre is, ennek megfelelően az elnyelési sávok a nagyobb hullámhossz felé tolódnak el.

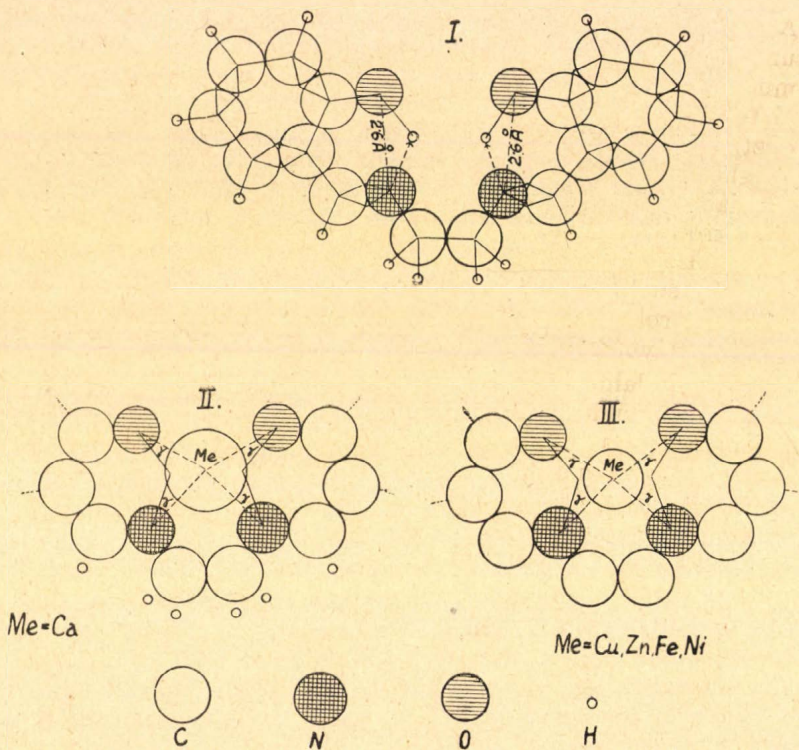
A szalicilaldehidetiléndiimin szinképét a benzolmag zavart elektronátmenetei hozzák létre.¹¹ A 420 $m\mu$ -nál lévő sáv megjelenésében a nitrogén és az orto-állású OH-csoport között kialakuló hidrogénhíd van szerepe.^{1,2,11} A belső komplexek elnyelési szinképében a benzol sávok mellett az 1. sávot a koordinative kötő elektronok hozzák létre. A mellékmaximumok (a, b, c, d) a fémionok saját elektronjai zavartalan, vagy zavart átmeneteinek felelnek meg.

Összefüggés a fényelnyelés és a szerkezet között.

A) *Modellkísérletek.* Több kromofór csoportból felépített molekulában a kromofórok csak az esetben tartják meg saját elnyelési sávjaikat, ha a legkülső elektrongyűrűjük töltéseloszlása változatlan marad, vagyis a molekula a kromofórok deformálódása nélkül épül fel. Ilyenkor a molekula színe a kromofórok színeiből tevődik össze. Ha azonban a molekulában a szomszédos alkotórészek kölcsönhatása következtében az egyes külső elektrongyűrűk deformálódnak, úgy a kromofórok elnyelési görbéinek az alakja is megváltozik, esetleg merőben új színek keletkeznek.

A molekula deformációjára felvilágosítást nyújthat a komplex molekula térbeli modellje. E célból megszerkesztettük a vizsgált komplexek térbeli modelljét s azokat levetítettük a papír síkjára.

A szénvegyületek térkémiája szerint a szénatom négy vegyértéke — ha a szénatomot egy szabályos tetraéder kristálytani közép-pontjába helyezzük el — a tetraéder négy csúcsa felé irányul. A vegyértékirányok egymással $109^{\circ} 28'$ szöget zárnak be.¹⁶ A szög nagysága az egyes alkotórészek vonzó, vagy taszító hatása következtében megváltozhat. Ez által a molekulában bizonyos feszültség lép



4. ábra.

fel, amivel az energiatartalom megnövekedése jár.¹⁷ A vegyérték irányát a szerves vegyületekben az ú. n. elektrodinamikusan kötő elektronok legnagyobb töltéssűrűségének az iránya szabja meg.¹⁸

A háromvegyértékű nitrogén vegyértékirányai egy tompaszögű piramis éleinek irányában futnak.¹⁹ A koordinatív négyes kötésű nitrogén (ammoniumtípus) ugyanolyan tetraédes szimmetriájú mint a szén.²⁰

Az oxigén vegyértékirányai által bezárt szög $90-110^{\circ}$ közt változhat.¹⁸

A vegyértékszögek, atomsugarak és atomtávolságok ismeretében a komplexmolekula modellje könnyen megszerkeszthető. Az atom-

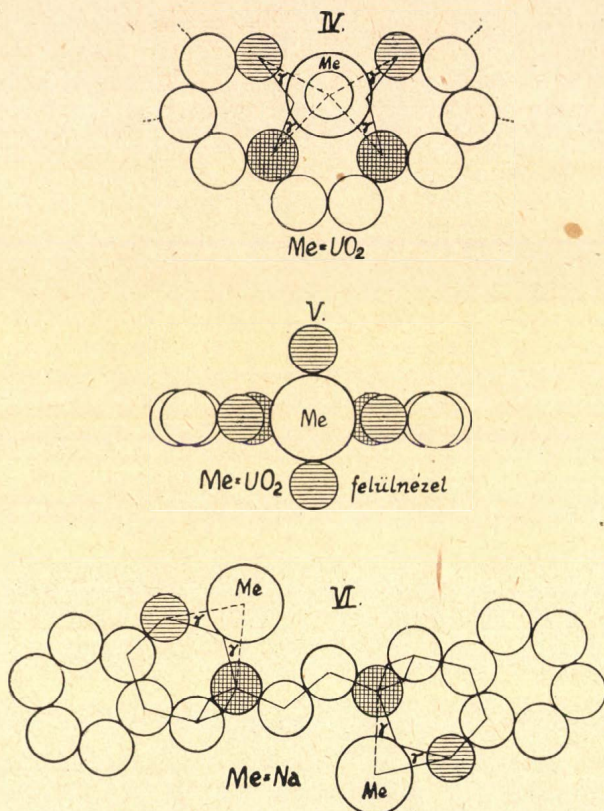
III. sz. táblázat.

Atom (Ion)	Atomsugár (Ionsugár) Å-egységben	Koord. szám	S z e r z ő
C	$0,72 \pm 0,03$		H. M. Smallwood ²¹ , L. Pauling ²²
N	$0,72 \pm 0,01$		V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
O	$0,60 \pm 0,03$		V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
O ²⁻	$1,57 \pm 0,03$		V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
H ¹⁺	0,00		W. Biltz ²⁴ , L. Pauling ²²
H	$0,30 \pm 0,02$		L. Pauling ²²
H ¹⁻	0,55		W. Biltz ²⁴
Na ¹⁺	$0,98 \pm 0,03$	6—8	V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
Ca ²⁺	$1,02 \pm 0,04$	7—8—9	V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
Cu ²⁺	$0,82 \pm 0,01$	4—6	V. M. Goldschmidt ²³
Zn ²⁺	$0,80 \pm 0,04$	6—8	V. M. Goldschmidt ²³ , L. Pauling ²²
Fe ³⁺	$0,65 \pm 0,04$	6	G. Wasastjerna ²⁶
Ni ²⁺	$0,75 \pm 0,04$	4—6	G. Wasastjerna ²⁶
U ⁴⁺	1,08	8	V. M. Goldschmidt ²³

IV. sz. táblázat.

K ö t é s	Atomtávolság Å-egységben	S z e r z ő
... C ... C ... (benzol)	$1,39 \pm 0,03$	R. Wierl ²⁷
=C—C—	$1,52 \pm 0,08$	R. Wierl ²⁸
—C=C—	$1,30 \pm 0,03$	S. B. Hendricks ²⁹
—C—N=	$1,47 \pm 0,03$	L. V. Brockway ³⁰
—C—C—	$1,54 \pm 0,05$	R. Wierl ²⁸
=C—O—	$1,40 \pm 0,02$	S. B. Hendricks ²⁹
—C—H	$0,90 \pm 0,16$	L. Pauling ²⁵
—O—H	$0,96 \pm 0,02$	L. Pauling ²⁵

sugarakat és atomtávolságokat a különböző vegyülettípusoknál többen röntgen-szinkép alapján, Pauling hullámmechanikai számítások útján határozták meg. A minket érdeklő atomsugarak és -távolságok Å egységben megadott értékeit, valamint az egyes fémionok koordinációs számait a III. és IV. sz. táblázatokban állítottuk össze.



5. ábra.

A modellszerkesztésnél az atomokat és az ionokat merev golyóknak tételeztük fel. Az atomok érintik egymást, a fémionok azonban miután nem töltik ki teljesen a nitrogén és oxigén atomok közti teret, nincsenek érintkezésben ezekkel. Ha a nitrogén és oxigén atomokat a fémionhoz érintkezésig közelítjük, akkor a molekulaváz — valószínű az etilén-kötés mentén — eltorzul. Ezt a torzulást a szerkesztésnél egyszerűsítés kedvéért nem vettük figyelembe.

Rövidítés céljából a Cu-, Zn-, Ni-, Fe-komplexek molekula modelljeit nem rajzoltuk meg külön-külön, miután az atomsugaruk közel egyező. A Na-komplex molekulájának térbeli megszerkesztése csak úgy sikerül, ha az etilén-tengely mentén az egyik molekularészt elfordítjuk. Az elfordulás szöge ismeretlen, valószínű, hogy a nátriumionok kölcsönös taszító hatása folytán 180°.

Az egyes fémió nok üresen maradt koordinációs helyeire oldószermolekulák, a vaskomplexnél egy oldószer molekula és egy anion lépnek. A molekula-modelleket a 4—5. ábrákon tüntettük fel.

B) *Molekulapolarizáció.* Pfeiffer elméleti megfontolásai, valamint a modellkísérleteink szerint a szalicilaldehidetiléndiimin molekula egyes alkotórészei síkban rendeződtek el.

A belső komplexeknél a fémi on elektromos erőtere a síkelrendeződésű molekula töltéeloszlását megváltoztatja, ennek következtében megváltozik a molekula fényelnyelése is. Ennek a közelebbi megvilágítására tekintsük át a következő fejtegetést.

A molekula bizonyos elektromos töltéssel bír, melynek eloszlását a külső és a belső térerősség szabja meg. A belső térerősséget (E) az

$$E = E_M + \frac{4\pi}{3} P \dots \dots \dots 1.$$

képlettel fejezhetjük ki, ahol az E_M a közeg térerőssége, P a molekula polarizációja.³² A P-értékét a Lorentz—Lorenz-féle egyenlettel adhatjuk meg:

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\varrho} = R \dots \dots \dots 2.$$

ahol a D a dielektromos állandót, n a törésmutatót, M a molekulasúlyt, ϱ a sűrűséget és R a molekula-refrakciót jelenti. A Maxwell-féle összefüggés alapján $n^2 = D$.

A molekulapolarizációban szerepet játszik egy irányító hatás (forgatónyomaték), amely a molekulát a homogén elektromos tér irányára merőleges helyzetbe igyekszik hozni, továbbá a közeg (oldószer) külső térerősségének deformációs hatása. Az előbbi hatás csak akkor érvényesülhet, ha a molekulának állandó dipolnyomatéka (μ) van. A második hatás a molekulában az ú. n. indukált dipolnyomatékot (p) idézi elő.

A molekula töltés eloszlása az egyes atomok, vagy atomcsoportok elhelyezkedésétől, tehát a molekula szerkezetétől függ. A szalicilaldehidetiléndiimin molekulapolarizációját a molrefrakciók összegezési elmélete alapján hozzávetőlegesen kiszámíthatjuk. A számítások eredménye $P = 91,848$. Miután a refrakció függ a sugár rezgésszámától s miután a refrakciók összegezési elmélete bizonyon áttekinthetetlen zavaró körülmények miatt nem érvényes szigorúan, a számítás útján nyert értéket alább csak minőleges összehasonlításra alkalmaztuk.

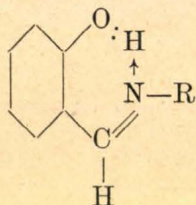
A fenti megfontolásainknál — hogy a viszonyokat feleslegesen ne bonyolítsuk — az oldószerként használt etanol erőterének irányító és indukciós hatását nem vettük figyelembe. Ha az összefüggéseket szigorúbban vizsgáljuk, akkor a számításainkban bizonyos javításokat kell tennünk, miután a dipolus tulajdonságú oldószermolekula a komplexmolekulával asszociálhat, ha ennek térbeli akadályja nincs. Az asszociációs hatások elhanyagolásából származó hiba minden esetben ugyanaz, minthogy oldószerként mindig etanolt használtunk.

C) *Gyűrűzáródás hidrogén-híd által.* Gyűrűzáródáshoz szükséges, hogy az alkotórészek térbelileg kedvező helyzetben legyenek

s bizonyos reakcióképességgel bírjanak. Energetikailag az 5–6 tagú gyűrűk kialakulása megy végbe a legkönnyebben, minthogy ezeknél a legkisebb a belső feszültség. Ez a megállapítás a fémtartalmú gyűrűs vegyületekre is érvényes^{19, 33}.

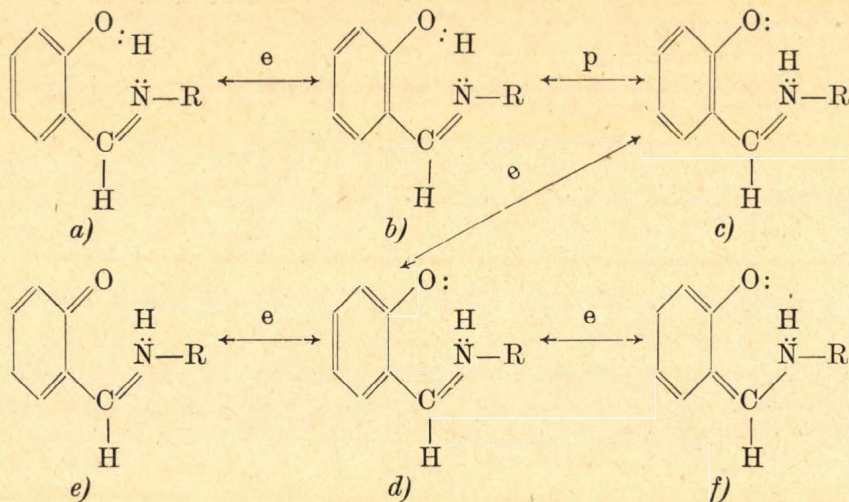
Hendricks és munkatársai szerint²⁹ molekulán-belüli hidrogénhíd csak akkor jön létre, ha a nitrogén és a hidroxil-csoport oxigénje közti távolság 2,6–2,8 Å-egység. A 4. sz. ábra I. sz. modell szerint a szalicilaldehydtiléndiimin molekulánál ez a feltétel a valóságnak megfelel.

Gyűrűzáródáskor a nitrogén mint elektronadó szabad elektronjait átadja az OH-csoport hidrogénjének (II).



(II)

Azt a Pauli-féle elvvel való látszólagos ellentmondást, amely szerint teljes gyűrűzáródáskor a hidrogénnek két koordinációs helye van s körülötte két ugyanazon négy kvantumszámmal jellemzett elektron kering, a hullámmechanika azzal a magyarázattal szünteti meg, hogy a hidrogén elektron kötése két módosulat között rezonál, azaz a hidrogén váltakozva hol az oxigénhez, hol pedig nitrogénhez tartozik.¹⁸ Az egész molekula mezomer átalakuláson mehet keresztül:



(e = elektroméria, p = protoméria)

A kötések oscillálása gyorsabban megy végbe mint a hidrogén rezonanciája az oxigén és a nitrogén atomok között.³⁵ A fényelnyeléskor felvett fényenergia új mezomer határalakokat hozhat létre, illetve régiéket tüntethet el.³⁴ A fényelnyelés következtében előálló energiadúsabb mezomer állapotból alacsonyabb energiájú állapotba való visszaalakuláskor a felvett energia remittálódik és szétszóródik. Az energiaállapotok kvantumos változásai hozzájárulnak a színkép egyes sávjait. Elektromer átalakulással molekulán belüli ionid-állapot alakulhat ki,³⁵ ezt az átmenetet az elnyelési görbe emelkedése és a vörös felé való eltolódása kíséri.³⁶

D) *Gyűrűzárás belső-komplex képzése által.* A fém-belső-komplexek esetében az orto-oxi-csoport hidrogénjének helyére lép a fővegyértékkel megkötött fémion. A fővegyértékkel való kötésen kívül koordinatív kötés is létrejön a fémion és a nitrogén között.

Fentebb már hangsúlyoztuk, hogy a fényelnyelésben a kromofórok p-elektronjain kívül a nitrogén koordinatív köté elektronjai, úgyszintén a kation külső elektronfelhői is részt vesznek. Miután az előbbi kettő minden vegyületünkénél ugyanaz, azt várhatnánk, hogy az egyes elnyelési görbéket az alapvegyület szinképétől és egymástól csak a kationok saját elnyelési sávjai különböztetik meg. A valóságban azonban az elnyelési görbék egymástól való eltérése sokkal nagyobb fokú mint amennyit egyszerűen a kationok saját elnyelésével megmagyarázhatnánk. Ezen jelenség okát a következők szerint világíthatjuk meg.

A meghatározott térerősségű kation a komplex molekulapolarizációjára bizonyos hatást gyakorol. A hatás mértéke nemcsak a kötés módjától és távolságától és az ion töltésétől függ, hanem annak méretétől is.¹⁹ A potenciál (E) egy térerő adott pontjában nemcsak a töltéstől (Q), hanem gömbalaku ion esetében annak a sugarától (r) is függ:

$$E = Q/r. \dots \dots \dots 3.$$

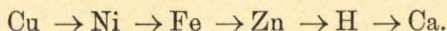
Így egyenlő töltésű, de különböző sugarú ionok hatóereje különböző. Ha a 3. egyenletbe az egyes kationoknak megfelelő r értékeket behelyettesítjük azt tapasztaljuk, hogy a sugárnak 0,1 Å-egységgel való megváltozását a molekulapolarizációjának körülbelül 5–7%-os változása kíséri. A szalicilaldehidetiléndiiminnél a molekulapolarizáció változása (ΔP) a fentebb nyert $P = 91,848$ értékből kiszámítva: $\Delta P = +5,0$. Ulich szerint a szerves fémkomplexek molekulapolarizációja az erősen asszimmetrikus töltésseloszlás következtében általában igen nagy.³⁸

Ha a fémionok az oxigén és a nitrogén atomokat érintkezésig magukhoz vonzzák, akkor ezek vegyértékszögei eltorzulnak (szög-torzulás = γ), esetleg az egész molekula váza az etilénkötés mentén összehajlik.³⁹ Feltehetjük, hogy a nátriumkomplexeknél a nátrium koordinációs kötése rendkívül laza, vagyis a nátriumion a molekuláról ledisszociálhat, ennek következtében a szalicilaldehidetiléndiimin anionná válik (nem valódi komplex). A két molekula fél azonban így is elfordul egymástól, ezáltal igen nagy mértékben megváltozik a molekulapolarizáció nagysága is. Miután a pozitív ionok a legkevésbé hajlamosak a deformációra,¹⁸ ezért inkább a koordinatív kötött gyökök vegyértékirányai és töltéssúlypontjai változnak meg. A töltéssúlypont 0,01 Å-egységnyi eltolódása az illető csoport dipolnyomatékát 10%-kal változtatja meg.¹⁸

A kation erőtere által előidézett ilyen nagyfokú molekulapolarizáció eltorzíttja a kromofór fényelnyelő elektronjainak a pályáit, ennek következtében bizonyos elektronugrások könnyebben, vagy éppen nehezebben, esetleg egyáltalában nem mehetnek végbe, így egyes fényelnyelési sávok nagy mértékben megváltozhatnak, esetleg eltűnhetnek.

Mint a II. sz. táblázatban látható, a fémionok elektroneloszlása eltérő. A fényelnyelésben a 3s, 3d és 4s pályák elektronjai, valamint az ugyanezen, továbbá a 4p és 4d pályákra lépő koordinatív kötő elektronok vesznek részt. Ez utóbbiaknak az említett pályákon való elhelyezkedése összefügg a kötési erősségével, illetve a komplex típusával.^{12,14} Nagyobb kötési erősségű komplexnél mélyebben fekvő pályákra lépnek az elektronok, mint a lazább kötési erősnél, így gerjesztésük, illetve elnyelési sávjaik egymástól eltérnek. Az elektronátmeneti lehetőségek, úgyszintén az erőter változásnak ezekre gyakorolt hatásai tehát különbözőek. Ilyenformán a deformációs hatások ezidőszereint még áttekinthetetlen volta miatt lehetetlen pontosan felderíteni, hogy az egyes elnyelési sávokat mely elektronok energia-változásai hozzák létre.

A koordinációs kötés erőssége az egyes komplexeknél az előbb vázolt okok miatt különböző. Pfeiffer úgy találta, hogy az egyes fémkomplexek állandósága a következő sorozat szerint csökken:

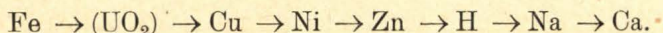


Legállandóbb tehát a rézkomplex, legkevésbé a kalciumkomplex. Az uranil- és a nátriumkomplexeket Pfeiffer nem vizsgálta.

Mint hogy az elnyelési sávok intenzitása a fényelnyelő elektronok átmeneti véloszinűségétől, ez pedig a kötés típusától függ, várható, hogy a sávok, illetve az egész színkép intenzitásváltozása is felvilágosítást nyújt a komplex állandóságára. Az intenzitásváltozást legcélszerűbben az elnyelési színképfelülettel lehet megadni. Az elnyelési felületet (F) közelítően

$$F = \varepsilon_{\max} \cdot h / \lambda_{\max} \dots \dots \dots 4.$$

képlettel adhatjuk meg, ahol h a rezgésszámban kifejezett sávfél-szélességet jelenti.^{40,41} A felületet úgy is megkaphatjuk, hogy az $\varepsilon - \nu$ koordináta rendszerbe, egyenletes papirosra felrajzolt görberészt kivágjuk és lemérjük (grafikus integrálás). Itt a felületváltozást a papír tömegének az előbbivel arányos változása adja meg. A számításoknál természetesen figyelembe kell venni a kationok saját elnyelési sávjait is. Ilyen irányú számításaink a Pfeifferétől némileg eltérő sorozatot eredményeztek:



Ezen eltérés azzal magyarázható, hogy a vas- és az uranilionok saját fényelnyelése jelentékenyebben megnövekedett a komplexben mint a többi ioné s így elnyelési felületük is nagyobb azokénál.

Összefoglalás.

Felvettük a szalicilaldehidetiléndiimin és ennek néhány fémmel alkotott belső komplexének elnyelési színképét.

A kapott színképekben a látható és az ultrabolya határán megjelenő sáv a hidrogén-híd, illetőleg a koordinációs kötés sávja. A második és a harmadik sáv módosult benzolsávnak tekinthető, ezek a

koordinative megkötött gyökökre jellemzőek. A további sávokat a fémionok saját fényelnyelése hozza létre.

A molekulapolarizáció változása és ezzel kapcsolatban a vegyértékszögek erős torzulása a fényelnyelő elektronok bizonyos átmeneteit nagy mértékben zavarja, illetve lehetetlenné teszi, ennek következtében az elnyelési görbe lefutásában különböző mértékű, ugrás-szerű változást idéz elő.

* * *

Ezen a helyen is hálás szívvel köszönetet mondunk *dr. Kiss Árpád* egyetemii ny. r. tanár úrnak, aki ezen érdekes kérdés kidolgozását ránk bízta, állandó segítségével és intézete eszközeinek rendelkezésünkre bocsátásával munkánkat támogatta.

Irodalom.

- ¹ R. Tsuchida és T. Tsumaki: Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938) 527.
- ² Kiss Á. és Bácskai G.: Sajtó alatt.
- ³ P. Pfeiffer és társai: J. prakt. Chem. 129 (1931) 167; 149 (1937) 217.
- ⁴ F. Weigert: Optische Meth. der Chem. Ak. Verl. Ges. Leipzig, 1927.
- ⁵ Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1934) 124; 5 (1936) 153; Z. phys. Chem. (A) 180 (1937) 117.
- ⁶ H. Ley: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287; Z. phys. Chem. (B) 6 (1929) 240.
- ⁷ N. Hulburt: Tables annuelles internat. de Const. et Num. Paris 9 (1929) 744.
- ⁸ S. Kato: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 12 (1930) 234.
- ⁹ Ábrahám J.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 6 (1938) 272.
- ¹⁰ H. C. Jones és W. W. Strong: Am. Chem. Journ. 43 (1912) 37; 45 (1912) 137 és V. R. v. Kurelec: Am. Chem. Journ. 180 (1927) 65.
- ¹¹ Bácskai G.: Magy. Chem. Foly. 46 (1940) 125.
- ¹² Kiss Á. és Czeglédy D.: Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407.
- ¹³ K. Jellinek: Lehrbuch der phys. Chem. Enke Verl. Stuttgart, 1935 V. Bd. 440.
- ¹⁴ Kiss Á. és Csokán P.: Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 355.
- ¹⁵ G. Kortüm és B. Pinckh: Z. phys. Chem. (B) 48 (1940) 32.
- ¹⁶ W. Hüchel: Theor. Grundlagen der org. Chem. Ak. Verl. Leipzig, 1932.
- ¹⁷ W. Hüchel: Spannungstheorie, Ak. Verl. Leipzig, 1933.
- ¹⁸ Gróh Gy., Náray-Szabó I. és Schay G.: Fiz. Kém. Egyet. Nyomda, Budapest, 1940. II. k.
- ¹⁹ S. Goldschmidt: Stereochemie, Eucken—Wolf: Hand- u. Jahrb. der. Chem. Ak. Verl. Ges. Leipzig 1930, IV. Bd.
- ²⁰ H. Mark: Z. Kryst. 6 (1924) 532 és J. de Smedt: Bull. Acad. Belg. (5) 11 (1925) 655.
- ²¹ H. M. Smallwood és K. F. Herzfeld: J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 1919.
- ²² L. Pauling: The Nature of the Chem. Bond, New York, 1939.
- ²³ V. M. Goldschmidt: Kristallogr. und Stereochem. anorg. Verb. in Freudenberg: Stereochem. Leipzig und Wien, Deuticke Verl. 1933, S. 17—32.
- ²⁴ W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe, Voss Verl. Leipzig, 1934.
- ²⁵ L. Pauling: J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 765.
- ²⁶ J. A. Wasastjerna: Soc. Sci. Fenn. Phys. Math. 38 (1923) 1.
- ²⁷ R. Wierl: Ann. Physik 8 (1931) 521.
- ²⁸ R. Wierl: Ann. Physik 13 (1932) 453.
- ²⁹ S. B. Hendricks és társai: J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 1994.
- ³⁰ L. V. Brockway: Pr. Nat. Acad. Washington 19 (1933) 368.
- ³¹ Kiss Á., Ábrahám J. és Hegedűs I.: Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 98.
- ³² O. Fuchs és K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, Eucken—Wolf: Hand- und Jahrb. der Chem. Phys. Ak. Verl. Ges. Leipzig, 1935, VI. Bd.
- ³³ A. Tsugajeff: J. prakt. Chem. 75 (1907) 153; 76 (1907) 88.
- ³⁴ B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie, Enke Verl. Stuttgart, 1938.
- ³⁵ G. Kortüm: Z. Elektrochem. 42 (1941) 55.
- ³⁶ E. Hertel: Z. Elektrochem. 42 (1941) 28.
- ³⁷ N. V. Sidgwick: Electronic theory of valency, London, 1929, Oxford Univ. Press.

- ³⁸ H. Ulich: Z. phys. Chem. Bodensteinfestband (1931) 423; Z. Elektrochem. 37 (1931) 559.
³⁹ H. Kaufman: Z. Elektrochem. 25 (1919) 343.
⁴⁰ H. Fromherz és W. Menschick: Z. phys. Chem. (B) 3 (1929) 1.
⁴¹ Kiss A.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 6 (1937) 101.

Lichtabsorption von Salicylaldehydaethylendiimin und einigen Metall-Innerkomplexen.

Es wurde die Lichtabsorption von Salicylaldehydaethylendiimin und einigen Metall-Innerkomplexen ausgemessen. Das in den einzelnen Extinktionskurven an der Grenze des Sichtbaren und des Ultravioletten erscheinende Band entspricht der Lichtabsorption einer zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der orthoständigen OH-Gruppe zustandekommenden Wasserstoff-Brücke, bzw. der koordinativen Bindung zwischen dem Metallion und Stickstoff. Das zweite und dritte Band wird durch die Elektronenübergänge des gestörten p-Elektronensystems des Benzols verursacht. Die übrigen Banden hängen mit der Eigenabsorption der Metallionen zusammen.

Da die Bedingung des Zustandekommens der theoretisch zu erwartenden Absorptionskurven in Wirklichkeit nicht erfüllt ist, scheint es uns zweckmässig, dass wir durch Kennenlernen der strukturellen Verhältnisse der Komplexe den Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution erklären. Deswegen haben wir die räumliche Anordnung der Komplexe mit Modellversuchen rekonstruiert.

Die starke Deformation der Extinktionskurven der verschiedenen Komplexe wurde durch die Aenderung der Molekularpolarisation erklärt. Die durch die Molekularpolarisation hervorgerufene Entartung der Valenzwinkel, bzw. die Verschiebung des Ladungschwerpunktes stört, eventuell vernichtet vollkommen gewisse Übergänge der lichtabsorbierenden Elektronen, infolgedessen verändert sich der Verlauf der Extinktionskurven im grossen Masse.

Die von Pfeiffer aufgestellte Stabilitätsreihe der Cu-, Ni-, Fe-, Zn-, H-, Ca-Komplexe wurde mit Hilfe der Kurvenanalyse zu reproduzieren und bestätigen versucht. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

P. Csokán u. G. Nyiri.

Adatok az élesztő felhasználásához biokémiai készítmények előállításában.*

Tankó Béla-tól.

(Közlemény a debreceni egyetem orvosi vegytani intézetéből.
 Igazgató: Dr. Bodnár János egyet. ny. r. tanár.)

Érk.: 1941. IX. 14.

Az intézetünkben a szénhidrátanyagcsere enzimológiájának területén folyó vizsgálatokban szükségünk van olyan készítményekre is, amelyek vagy nem szerezhetők be a kereskedelembe, vagy pedig több okból célszerűbb azokat laboratóriumban előállítani. Ilyen készítmény pl. a *hexózdifoszfát*, *hexózmonofoszfát* és a *foszfoglicerinsav*, továbbá a *kozimáz* (adeninpiridin-nukleotid). Mindezek előállításában az élesztő a legfontosabb kiindulási anyag. Minthogy e munkák a hasonló munkakörben dolgozó vegyészek körén túl is érdeklődést kelthetnek s minthogy a külföldi laboratóriumokban szokásos eljárásoknak nemcsak pusztán az itthoni élesztőkre való alkalmazásáról, hanem egyszerűsítéséről, gazdaságosabbá tételéről van szó, *Bodnár*

* A *Herceg Esterházy*-ösztöndíj támogatásával készült dolgozat.

professzor úr ösztönzésére ebben a dolgozatban ismertetem az intézetünkben használatos eljárási módokat. A különböző szerzők által eddig követett eljárások, valamint az elméleti ismeretek behatóbb tárgyalására itt nem térek ki, hanem utalok az idézendő eredeti közleményeken kívül a legújabb kézikönyvre,¹ valamint 1937-ben megjelent monográfiámra.²

I. Hexózdifoszfát.

Enzimes előállítása³ (kémiai szintézise még nem ismeretes) azon alapszik, hogy bizonyos élesztőkészítmények a hozzájuk adott cukrot és szervesetlen foszfátot eszterifikálják s megfelelő körülmények között — legalkalmasabb erre a célra a szárított sörélesztő — ez a termék kevés hexózmonofoszfát mellett mint hexózdifoszfát halmozódik fel. Régebben rendszerint a forró vízben rosszul, hidegben jobban oldódó semleges (alaktalan) Ca-, vagy Ba-sóját állították elő. A kristályosan nyerhető brucin-, vagy benzidinsó alakjában való tisztítása körülményes és nagyobb méretekben költséges lévén, Ca-, vagy Ba-sójának a hidegen telített oldat felmelegítésekor való kicsapásával tisztították.

Semleges Ca-sója „Candiolin“ néven van forgalomban (*I. G. Farbenindustrie*). Eltekintve attól, hogy a tisztított Candiolint intézetünk még 1934-ben sem kapta ingyen, célszerűbb a *tiszta* hexózdifoszfátot magában a laboratóriumban előállítani, amint erről annak idején a dahlemi biokémiai s a londoni *Lister*-intézetben alkalmam volt meggyőződni. Nemcsak azért, mert a hexózdifoszfát fermentatív előállítása — oktatási szempontból is — a legjobb iskola a szénhidrát-biokémiába való bevezetésre, hanem azért is, mert a beszerezhető „Candiolin, gereinigt“ nem teljesen tiszta. Jellemző adatait (*Hagedorn* és *Serven* szerint, valamint hipojodittal mért redukálóképesség, $[a]_D$) a *szerves kötésben levő P-tartalomra* vonatkoztatva és semleges Ba-sóra számítva, a készítmény tisztasága a *Robison* által megállapított követelményeknek megfelel ugyan (összhangban a n HCl-ban 100^o-on mért hidrolízissebességgel), azonban az általunk vizsgált preparátum jelentős mennyiségben szervesetlen foszfátot is tartalmaz, amely az összes P-tartalomnak 8.5 %-át teszi ki. Számos kísérletben fontos, hogy a hexózdifoszfátot szervesetlen foszfáttól mentesen alkalmazzuk: a szervesetlen foszfátnak az eltávolítása azonban összefügg azzal a kérdéssel is, hogy előnyös-e a Ca só alkalmazása?

Az enzimológiai vizsgálatokban nem közvetlenül a Candiolint használják, hanem a belőle Na-, vagy K-oxaláttal előállított alkálisót, amely vízben nagyon jól oldódik. A Ca leválasztása azonban csak akkor teljes, ha az oxalátot egy kevésbé feleslegben vesszük, már pedig az oxalátionnak a fluoridhoz hasonlóan különleges gátlóhatása van a foszfoglicerinsavnak foszopiroszólóssavvá való enzimes átalakulására. Az sem megoldás, ha az oxalát teljes leválasztására a Candiolint vesszük feleslegben, mert akkor meg a Ca-ion zavar — már kis töménységben is — bizonyos enzimes folyamatokat.

Sokkal előnyösebb a hexózdifoszfát Ba-sójának használata: az alkálisó szulfáttal előállítható s a Ba-ion — amely a Ca-hoz hasonlóan szintén gátolna enzimes folyamatokat — teljesen leválasztható

kevés szulfátfelesleggel, amely utóbbi viszont ilyen töménységben egyáltalában nem zavar. Ezek alapján a Candiolint legcélszerűbb átalakítani Ba-sóvá, sőt nem is semleges, hanem egyenesen savanyú Ba-sóvá, amely *Robison* szerint a legalkalmasabb a tisztításra is, mert vízben jól oldódik, de vizes oldatából alkohollal kicsapható s ismételt átcsapás útján nagyobb mennyiségű szervesetlen foszfáttól is elválasztható (egyéb előnyét l. később). Ha azonban a Candiolint át akarjuk alakítani savanyú Ba-sóvá s ezzel kapcsolatban mentesíteni a szervesetlen foszfáttól, számolnunk kell azzal, hogy nem sokkal több költség, idő és fáradság árán a hexózdifoszfát egész enzimes szintézisét is elvégezhetjük a laboratóriumban, feltéve, hogy rendelkezésre áll megfelelő élesztő.*

*Botnak*⁴ intézetünkben végzett összehasonlító vizsgálataiból kiűnt, hogy a várakozásnak megfelelően a forgalomban levő kétféle (*Gschwindt Rt.*, *Mezőgazdasági és Kémiai Ipartelepek Rt.*) hazai pékélesztő friss állapotban nem, a laboratóriumban való kiszáritás után azonban már többé-kevésbé foszforifikált. A *Mezőgazdasági és Kémiai Ipartelepek Rt.*-től külön miniszteri engedéllyel mintául kapott ú. n. „gyógyszárszárazlesztő“ valamint „száritott sütőélesztő“ nem foszforifikált s ugyanez volt megállapítható a *Kőbányai Polgári Serfőző és Szent István Tápszerművek Rt.* által rendelkezésünkre bocsátott szárazlesztőről is. Ez utóbbi gyár, valamint a *Dreher—Haggenmacher Rt.* által kísérleti céljainkra küldött alsóerjedésű sörélesztők azonban a várakozásnak megfelelően már friss állapotban is foszforifikáltak, laboratóriumunkban való kiszáritás után pedig annyira fokozható volt ez a képességük, hogy a hexózdifoszfát enzimes előállítására ugyanolyan alkalmasnak kínálkoztak, mint a legjobb külföldi (pl. a berlini *Patzenhofer*, a londoni *mild ale top yeast*) sörélesztőkből nyerhető szárazkészítmények. Az észrevehető különbség csupán az, hogy CO₂-termelésük szervesetlen foszfát hozzáadására nem fokozódik annyira s viszont nem csökken le oly mértékben a szervesetlen foszfát eszterifikálódása (az ú. n. foszfátperiódus) után, mint ez pl. a *Robison* laboratóriumában bevált szárazlesztő esetében megtörténik. Ennek azonban csak annyi a jelentősége, hogy egy-egy készítmény használhatóságának ellenőrzésére nem a CO₂-termelésnek a foszfáttal való befolyásolhatóságát (a foszfátérzékenységet) kell vizsgálnunk, hanem magának a szervesetlen foszfátnak az eltűnését, eszterifikálódását kell egy előzetes próbában mérnünk, ami egyébként is sokkal megbízhatóbb.

A friss sörélesztőből szőrszítán való elapritással (átpaszírozással) s papíron széttergetve 32—34°-os jól szellőzött termosztátban 20—24 órásszáritással nyert készítményen kívül (amely azonban még jól zárt üvegben jég szekrényben eltartva is sokat vesz aktivitásából pár nap alatt) közönséges szőlőcukor vagy krumplicukor és kristályos

* Ezen a helyen is köszönetet mondunk elsősorban is a *Dreher—Haggenmacher Első Magyar Részvényserfőzde Rt.*, valamint a *Gschwindt-féle szesz-, élesztő-, likőr- és rumgyár Rt.* vezetőségének, amiért szíves előzékenységgel nagyobb mennyiségű élesztőt rendszeresen küldtek. Úgyszintén köszönettel tartozunk a *Kőbányai Polgári Serfőző és Szent István Tápszerművek Rt.*, továbbá a *Mezőgazdasági és Kémiai Ipartelepek Rt.* vezetőségének is, hogy kérésünkre készséggel bocsátottak rendelkezésünkre élesztőmintákat.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a kiindulási anyagok. Az utóbbi kétségtelenül a legrágább, mert csak a *pro anal.* gyártmányokban lehet minden körülmények között megbízni. A „rein“ vagy „reinst“ készítményekkel gyakran nem is indul meg az erjedés: *Harden*⁵ mutatott rá, hogy ez a foszfátban szennyezésként jelenlévő *fluorid* gátló hatására vezetendő vissza. Többszöri átkristályosítással az olcsóbb foszfátok is alkalmassá tehetők az enzimes szintézisre. A foszfátból minden 20 g-ot 100 cm³ ösztérfogatra oldunk vízzel s minden 100 cm³ ilyen oldathoz 20 g krumplicukrot adunk, amelynek saját térfogata okozta felhígulást is beleszámítva, végeredményben mólos glükózoldatban 0·5 mólos foszfátoldatot kapunk. Ezzel a *Lister*-intézetben annyira bevált foszfát+glükóz-oldattal a hexózdifoszfát egyszerűbb és olcsóbb előállítására a következőképen történik.

50 g szárazélesztőt 30 g cukorral és 200 cm³ vízzel elkeverve 25^o-on gyakori rázás közben 20 percig állni hagyunk. Ezen előerjedés után adagoljuk a foszfát+cukor-oldatot 60 cm³-es részletekben: a második részletet is 20, a továbbiakat pedig 20, 25, 25, 30, 35 perc múlva adjuk és további 35 perc múlva még 80 cm³-es részlettel összesen 500 cm³-re egészítjük ki a hozzáadott foszfát+cukor-oldat mennyiségét. Friss élesztő, amely a hűvös téli hónapokban a szállítás alatt nem sokat gyengül, maximálisan ennyi foszfátot képes kb. 90–93 %-ban eszterifikálni, ha a legutolsó részlet hozzáadása után még 1 óráig hagyjuk állni (ezzel együtt kb. 4 1/2 óra telt el a beállítástól kezdve). Az enzimhatás megszüntetésére és a fehérjementesítésre az előzőleg jéggel kívülről és belülről — kb. 250 g jeget adunk bele — lehűtött (hogy minél kevesebb legyen a triózfoszfát) szuszpenzió p_H-ját kb. 45 cm³ jégbehűtött tömény sósavval (fajs. 1.18) 1.5-re állítjuk be (habzás ellen oktilalkohol!) s az alaposan összerázott elegyet legalább 12 órán át jégszekrényben tartjuk el.* A fehérjecsapadékot leszívatóskor 2×50 cm³ vízzel mossuk, a fehérjementes szűrletben 60 g kristályos BaCl₂-ot oldunk fel s forrón telítet bárium-hidroxidoldattal alapos keverés mellett a p_H-t 8-ra állítjuk be. 1/10 térfogat alkohol hozzáadásával a hexózdifoszfát semleges Ba-sójának kicsapódását teljessé téve, a csapadékot szívatóskor leszűrjük jó kemény réteggé (egyszerre keveset öntünk a Buchner-tölcsérre, a repedéseket elsimítással tömitjük, különösen ügyelünk erre a következőkben). A szűrletbe a fehérjementes oldatban foglalt szerves foszfátnak csak 5–7 %-a megy át mint „hexózmonofoszfát-részlet“, ennek feldolgozása azonban nem érdemes (l. később). A csapadékot minden kiszáritás nélkül azonnal átalakítjuk a savanyú Ba-sóvá kb. 350 cm³ ösztérfogatra oldva vízzel és sósavval p_H=3.5-ig (e műveleteket ne siessük el, mert a semleges só lassan oldódik fel). A nem oldódó résztől szűrővel elválasztott oldatot vékony sugárban folytonos kaválás mellett négyszeres térfogat alkoholba csurgatjuk s a csapadékot 1 órán belül még néhányszor felkavarva, félnapig is hagyhatjuk ülepedni. A csapadékot (jó kemény réteggé) megszűrve, kiszáritás nélkül oldjuk vízzel és sósavval 250 cm³ térfogatra p_H=3.5-ig; ha kell,

* A triklórecetsavval (4 %-os végső töménységben) való gyors fehérjementesítést költséges volta miatt csak kisebb próbákban alkalmazzuk.

szűrünk s az oldatot alkoholba csurgatjuk (l. fent). Ezt a savanyú Ba-só alakjában való átsapást még kétszer megismételjük 170, ill. 150 cm³ ösztérfogatra való oldással s a p_H-nak 3.5-re való beállításával. A legutolsó csapadékot a szűrőn alkohollal jól kimossuk s vákuumban konc. kénsav felett kiszáritjuk. A hozam kb. 30 g savanyú Ba-só, amely a fehérjementes szűrlet szerves foszfátjának mintegy 60 %-át képviseli.

A termék sósav nélkül is jól oldható vízben, légszár az állapotban kb. 11 % P-t és 30 % Ba-ot tartalmaz. Na-sóvá a megfelelő mennyiségű Na₂SO₄-oldat hatására levált BaSO₄ negyedórai állás után való lecentrifugálásával s az oldat p_H-jának lúggal a megfelelő értékre való beállításával alakítjuk át. Tisztaságának vizsgálatára ⁶ Na-sójának oldatában *Hagedorn—Jensen* szerint, valamint a hipojoditos módszerint meghatározzuk a redukálóképességet s roncsolás után a P-t; a redukálóképességet glükóz %-ban kifejezve a semleges Ba-sóra számítjuk, ami t. i. 10 % P-t tartalmaz. Minthogy termékünk nem pontosan a szigorúan vett savanyú Ba-só (több Ba-ot, kevesebb P-t tartalmaz), tisztaságának ellenőrzésére egy próbáját átalakítjuk semleges sóvá. Kb. 0.5 g-ot 70 cm³ térfogatra oldunk, hideg báriumhidroxiddal p_H = 8-ra állítjuk be, a szabályos Ba-sót (amely ilyen hígításban vízben oldódik) egyenlő térfogat alkohollal csapjuk ki, egy nap üledés után (hogy a csapadék tömörebb és szűrhetőbb legyen) a tisztáját leszívjuk s a csapadékot megszűrve, alkohollal mosva exszikkátorban szárítjuk. A 105—110°-on 1 1/2 óráig csökkentett nyomáson szárított (*Pregl*-féle mikroszáritó, regeneráló blokkban) anyagra vonatkoztatva a roncsolás után mért P-tartalomnak a számított 10.16 értékkel 1—2 % hibahatáron belül egyeznie kell. A *Hagedorn—Jensen* értéknek 11—12 % között, a hipojoditosnak 15 % alatt kell lennie. Rendkívül fontos a nHCl-as közegben 100°-on lefolytatott hidrolízis menete a készítmény tisztaságának szempontjából (a közvetlenül meghatározható anorg. P az összes P-nek kisebb mint 1%-al): a tiszta difoszfátból 5, 10, 60, ill. 180 perc alatt a szerves P-nok 23.3, 36.8, 68.8, ill. 90.2 % hidrolizálódik le szerves formában. Az [α]_D értéke a semleges Ba-sóra számítva (a savanyú Ba-só oldatában, a Ba leválasztása nélkül határozható meg) ne legyen nagyobb, mint + 3°.

A savanyú Ba-só alakjában való tisztításakor kapott egyesített alkoholos szűrleteket forrón telített báriumhidroxiddal közömbösítve jelentős mennyiségű difoszfát csapható ki, azonban szerves foszfáttal, hexózmonofoszfátokkal stb. erősen szennyezve: bizonyos esetekben, többször megismételt tisztítási művelettel (savanyú Ba-só alakjában) érdemes lehet ezt a difoszfátot is — ha a szerves foszfáttól nem is teljesen mentesen — visszanyerni.

II. Fruktóz-6-foszfát.

Az előbbieken vázolt kísérleti körülmények között (száraz-élesztő, alacsony hőfok, a foszfátnak és cukornak az eszterifikálás sebességéhez igazodó adagolása) túlnyomólag difoszfát keletkezik: a monofoszfátok mennyisége olyan kevés, hogy a megfelelő részlet feldolgozásra sem érdemes. Még ha a monofoszfátok keletkezésére leg-

kedvezőbb körülményeket is választjuk (macerációs lé, nagyobb hőfok stb.), az erjedéskor keletkező „hexózmanofoszfát“ egy bonyolult komplexum, amelyből egy-egy jól meghatározott alkotóját, így még a 60—70%-át kitevő glükóz-6-foszfátot is, csak hosszas műveletek után lehet tisztán termelni.³ Kivétel a mannóz-6-foszfát, amelyet *Patwardhan*⁷ a nyers termékből — ha mannózból indult ki s bizonyos körülmények között túlnyomólag mannózfoszfát keletkezését érte el — semleges Ba-só alakjában közvetlenül ki tudott kristályosítani. Ha nem szándékoznak valamely alkotót külön termelni, akkor még a monofoszfátok keverékének elfogadható tisztaságban való előállítása is bonyolult; egyszerűbb módon való eljárás pedig meglepetésekhez vezethet (pl. *Warburgék*⁸ „kristályos“ *Robison* eszterének glicerofoszfáttartalma⁹) Ujabban *Kiessling*¹⁰ dolgozott ki szép enzimés módszert a glükóz-1-foszfátnak kristályos alakban, valamint ebből kiindulva a hexóz-6-foszfátok keverékének tisztább formában való előállítására. Ha azonban az a célunk, hogy lehetőleg *gyorsan és egyszerű műveletekkel egy teljesen tiszta, jól meghatározott és enzimológiai vizsgálatokban alapul használható* (a szintetikus uton nyerhető monofoszfátok vagy éppen ennek a követelménynek nem felelnek meg, vagy pedig előállításuk hosszadalmas) hexózmanofoszfáthoz jussunk, úgy a fruktóz-6-foszfátnak a difoszfátból savas hidrolízissel való előállítása kínálkozik legjobb megoldásnak. *Ezért előny, ha teljesen tiszta difoszfáttal rendelkezünk:* hidrolízise s a monofoszfát elkülönítés könnyen elvégezhető, de rendkívül fontos figyelembe venni *Tankó* és *Robisonnak*¹¹ azt az észlelését, hogy hosszabb főzés közben az elsődlegesen keletkező fruktóz-6-foszfát egy más sajátosságú eszterré alakul át. Legszembetűnőbb sajátága az új eszternek a balraforgatás, amit ezenkívül még csupán a *Tankó* és *Robison* által enzimés szintézissel nyert 1-foszfó-frukto-piranoz mutat az eddig ismeretes eszterek közül. Intézetünkben folyamatban vannak *Bottal* együtt végzett kísérleteink az új eszternek tiszta állapotban való kinyerésére, valamint szerkezetének felderítésére, de az máris megállapítható, hogy ez a termék — valószínűleg a foszfátcsoport vándorlásával keletkezett fruktopiranoz-származék — enzimológiai vizsgálatokban alapul nem alkalmas.

Ezek alapján a difoszfátot csak rövid ideig tartó hidrolízisnek szabad alávetni, hogy tiszta fruktóz-6-foszfáthoz jussunk. 10 g savanyú Ba-sót (gömblobmikban) 20 cm³ vízben oldunk, hozzáadunk 22 cm³ 4n HCl-oldatot és 7 percig forró vízbe merítve tartjuk. Ezután az oldatot 100 cm³ vízzel hígítjuk, lehűtjük, forrón telített báriumhidroxiddal p_H = 8-ra visszük, a csapadékról leszűrt oldatot kétszeres térfogat alkoholba öntjük s az itt keletkező csapadékot ülepedés után szűrjük, alkohollal mossuk és exszikátorban szárítjuk. Ezt a nyers monofoszfátot (3 g) 10-szeres mennyiségű vízben szuszpendáljuk, az oldhatlan részről leszűrt tisztáját alkohollal elegyítjük, a csapadékot szűrjük és szárítjuk. A tisztítást ilyen módon a változatlan difoszfát eltávolítására még kétszer megismételjük, de a legutolsó oldatot nem elegyítjük azonnal 2 térfogat alkohollal, hanem 1 : 3 arányban vízzel hígított alkoholt adunk előbb hozzá (lassan és folytonos keverés közben) olyan mennyiségben, hogy az alkohol töménysége

végeredményben kb. 10 térf. % legyen. Ezzel a fracionálással a difoszfát teljesen eltávolítható: a megszárt oldatból a monofoszfát alkohollal tisztán csapható ki.

A termék tisztaságának ellenőrzésére a következő adatok szolgálnak. P-tartalom roncsolás után (a hibahatárokon belül) 7.84 %, *Hagedorn—Jensen* érték 35 %, hipojoditos érték 1.6 % alatt, $[a]_D =$ kb. +2° legyen a vízmentes (szárítást l. a difoszfáttal kapcsolatban) semleges Ba-sóra számítva. 30, 60, ill. 180 perc alatt n HCl-ben 100°-on 24.4, 45.3, ill. 83.6 %-a hidrolizálódjék a P-nek.

A monofoszfát előállításakor visszamaradt változatlan difoszfát az adszorbeált monofoszfáttól alkohollal $p_H = 3.5$ mellett átcsapva tisztítható. Újabb rövid ideig tartó hidrolízissel ismét nyerhető belőle fruktóz-6-foszfát, a szervesetlen foszfát nem zavar, csak a hozamot csökkenti adszorpció miatt.

III. 3-foszfoglicerinsav.

Enzimes előállítását *Nilsson*,¹² *Meyerhof* és *Kiessling*,¹³ *Emden* és munkatársai,¹⁴ továbbá *Neuberg* és munkatársai¹⁵ írták le. Szintetikusan *Kiessling*¹⁶ állította elő s *Kiessling* és *Schuster*¹⁷ állapította meg, hogy a természetes foszfoglicerinsav a d-sorozatba tartozik. Megfelelő élesztő birtokában a természetes d-3-foszfoglicerinsav előállítása enzimesen kétségtelenül egyszerűbb, mint szintetikus úton. Leginkább *Neuberg*ék egyszerűsítették az eljárást, azonban egyik eddig leírt módszer követése sem járt laboratóriumunkban azzal az eredménnyel, amit egy még egyszerűbb, s a rendelkezésünkre álló élesztő sajátosságaihoz alkalmazott eljárással elérhettünk.

Ugyanazzal a szárazélesztővel és foszfát+glükóz-oldattal, amelyet a difoszfát előállításához használunk, a foszfoglicerinsav enzimes szintézisének első szakaszában előbb megfelelő mennyiségű difoszfátot hagyunk keletkezni. A második szakaszban NaF, valamint újabb foszfát+glükóz-oldat hozzáadására keletkezik a foszfoglicerinsav s mellette mint redukciós termék glicerofoszfát. Igen fontos a mennyiségi- és időviszonyok helyes megválasztása. Ha a NaF-ot foszfát+glükóz nélkül adjuk a rendszerhez, csak az addig keletkezett difoszfát egymagában nem alakul át annyira, mint amikor a NaF-dal együtt eszterifikálatlan foszfátot és glükózt is adunk. Így nemcsak a foszfoglicerinsavvá való átalakulás teljesebb, hanem az összes eszterifikált P mennyisége is nagy mennyiségben növelhető. Mindez azonban csak akkor van így, ha a fluoridos szakasz megkezdésekor az élesztő még aktivitása teljében van, de már lehetőleg sok difoszfát képződött. A legkedvezőbb hozamot biztosító eljárást több hasonló közül a következő példában ismertetem.

50 g szárazélesztőt 30 krumplicukorral és 200 cm³ vízzel 25°-on 20 percig erjedni hagyunk, majd 20 perces időközökben 4 × 60 cm³ foszfát+glükóz-oldatot adunk a szuszpenzióhoz. A 4. részlet hozzáadása után 25 perccel egyszerre hozzáadunk még 200 cm³ oldatot, amelyben előzőleg 0.9 g NaF-ot oldottunk. A jól felrázott szuszpenziót kb. 14 óra hosszat szobahőn állni hagyjuk, majd jégben lehűtjük (hogy a 3-foszfoglicerinsav \rightleftharpoons 2-foszfoglicerinsav egyensúly minél

inkább balra legyen eltolódva) s a fehérjék kicsapására kb. 40 cm³ jéghideg tömény sósavval hozzuk össze (l. a difoszfát esetében). A csapadék leszívatása és mosása után kapott szűrletben az összes P = 7.9 g, szervesetlen P = 1 g, tehát a szervesen kötött P = 6.9 g, amelyből n HCl-as közegben 100^o-on 3 óra alatt csak 0.6 g, azaz 8.9^o/_o hidrolizál. Nehezen bomló észterek (több-kevesebb szintén nehezen bomló glükóz-6-foszfát mellett túlnyomó részben glicerofoszfát és foszfoglicerát) alakjában tehát 6.3 g P van, ennek a foszfoglicerinsav ill. glicerofoszfát megközelítőleg fele-fele.

A szűrletbe annyi Mg-iont (feleslegben véve itt 2 g MgO, elegendő sósavban feloldva) viszünk, amennyi a mért szervesetlen P, valamint a bevitt fluorid leválasztására szükséges, majd az oldatot tömény NH₄OH-dal meglúgosítjuk. A csapadékról kb. 1/2 órai állás után leszűrt oldat p_H-ját sósavval 8-ra állítjuk be, 85 g kristályos BaCl₂-ot oldunk fel benne (1 atom szerves P-re 1 atom Ba-ot s még 50^o/_o felesleget számítva) s a foszfoglicerinsav semleges Ba-sójának lehetőleg teljes leválasztására az elegyhez (kb. 900 cm³) 1/4 térfogat alkoholt adunk. Több órai jégszekrényben való ülepedés után szűrünk (a szűrletet a foszfoglicerinsav később nyert anyalúgjaival való egyesítés után *Meyerhof* és *Kießling*¹³ szerint glicerofoszfátra dolgozhatjuk fel) s a csapadékot kiszáritás nélkül kb. 250 cm³ vízben szétosztatva tömény sósavval p_H = 1.8-ig (timolkék már vöröses) oldjuk. Kevés nem oldódó részt lecentrifugálva az oldat savanyúságát 4n NaOH-dal erős rázás közben p_H = 3.5-ig tompítjuk (kongó még kék, timolkék már, bromfenolkék pedig még sárga). A kristályosodás már a tompítás közben megindul s 1/2 óra múlva már szobahőn is vastag réteggé ülepedtek le a csillogó, mikroszkóp alatt téglalapalakú lemezeknek látszó kristályok. A hozam 1 napi jégszekrényben való állás után 24 g (exszikkátorban tömény kénsav felett szárítva) savanyú Ba-só, amelynek P-tartalma a C₃H₅O₇PBa.3H₂O-ra számított 9.02 helyett 8.7^o/_o. Az anyalúghoz 1/3 térfogat alkoholt adva 1 napi 0^o-on való állás után további 4 g kevésbé tisztá (8.1^o/_o P) termék nyerhető. A két frakciót egyesítve 10-szeres mennyiségű vízből a fenti módon leírt savanyítás-sal, majd tompítással a 1/4 térfogat alkohol hozzáadásával egyszeri átkristályosítás után 25.5 g tiszta terméket kapunk. P tartalma 9.0^o/_o, fajlagos forgatóképessége pedig semleges Na-sóvá átalakítva s egyenlő térfogat 25^o/_o-os ammóniummolibdáttal hígítva [α]_D = -748^o (α = -6.80, l = 2.2 dm, c = 4.13 szabad savnak megfelelő Na-só 1 cm³-ben), míg *Meyerhof* és *Schulz*¹³ szerint az [α]_D = -745^o.

IV. Kozimáz.

Erre a fontos preparátumra intézetünkben több folyamatban levő vizsgálatban állandóan szükségünk van. Legcélszerűbbnek látszott a legújabb, *Ohlmeyer*¹⁹ által több más szerző tapasztalatai alapján sörélesztőre kidolgozott eljárás szerint előállítani. Az eljárást lényegében módosítások nélkül követjük s ezért annak részleteit illetőleg utalok az eredeti közleményre. Az előállítás költségei különösen addig nagyok (nagymennyiségű élesztő feldolgozásához főleg sok alkohol, valamint AgNO₃ és Pb-acetát kell), amíg el nem jutunk az a) foko-

zatban az első kb. 25 % kozimázt tartalmazó nyerstermékhez. A további tisztítási műveletek a b) fokozatban, amely voltaképpen az a) megismétlése, továbbá a kuprosón át való tisztítás a c) fokozatban már aránylag nem annyira költségesek. Az eljárás gazdaságosabbá tétele ezért épen az a) fokozaton át kíséreltem meg azzal, hogy sörélesztő helyett pékélesztőből indultam ki. Összehasonlító adatok az élesztőfajták kozimáztartalmáról az irodalomban nem közöltettek, csak *Green* és *Brosteaux*²⁰ jegyzik meg, hogy a pékélesztő különösen gazdag kozimázban. Az, hogy a kétféle élesztő közül melyik az olcsóbb, a mi esetünkben nem játszott szerepet, minthogy a *Gschwindt*-gyár előzékenysége folytán nagyobb mennyiségű pékélesztő is díjmentesen állott rendelkezésünkre.

Nagyobbméretű centrifuga hiányában az élesztőt az a) fokozatban csak 2 kg-os részletekben dolgozzuk fel s ügyelünk bizonyos, *Ohlmeyer* által nem említett vagy nem hangsúlyozott körülményekre. A téli hónapokban (vidéki laboratórium számára még normális közlekedési viszonyok mellett is fontos körülmény) érkezése után azonnal feldolgozzuk a 2 kg-os részletekben szállított élesztőt. A kézzel előre szétaprított anyagnak 85⁰-os vízbe való belekeverésével az elfolyósítást már 15 perc alatt elvégezzük s a jégben gyorsan kb. 40⁰-re lehűtött elegyhez az Pb-acetátot és a jéghideg alkoholt hozzáadva többszöri alapos felrázás után fél óra múlva már centrifugálni kezdünk. A későbbi műveletek során az alkohollal kicsapott Ag-vegyületeket fénytől elzárva jégszekrényben fél napig ülepítjük s így az oldat leszívása után a jól leülepedett csapadék centrifugálása gyorsan elvégezhető: a foszforwolframsavas csapadék feloldásához 60 cm³ 50 %-os aceton, a kicsapáshoz tehát 120 cm³ aceton elegendő.

2 kg *Gschwindt*-féle élesztőből (a *Mezőgazdasági és Kémiai Ipartelepek* gyártmányából is kb. ilyen hozam érhető el) átlagban 1.4 g a) tisztaságú terméket nyerünk: 10 kg összesített 7 g hozamát tovább tisztítva a b) fokozatban 3.3 g termék, ebből pedig a c) fokozatban 1.25 g tiszta kozimáz nyerhető. Ezeket az adatokat 50 kg élesztőre számítva 35, 16.5 és 6.25 g hozam adódik a három fokozatban, míg *Ohlmeyer* adatai 40, 14 és 4 g. Az adatok összehasonlításából kitűnik, hogy pékélesztőből kiindulva kevesebb, de értékesebb a) termékhez jutunk, úgy hogy a tisztább és legtisztább anyagnak már az abszolút mennyisége is jóval több. Kereken 50 %-kal több kozimáz nyerhető tehát az alkalmazott pékélesztőből, mint az *Ohlmeyer* által használt *Löwenbräu* sörélesztőből. Hogy az utóbbinál viszont — ilyen szempontból — a hazai sörélesztők sem jobbak, abból látszik, hogy a kétféle sörélesztő 2 kg-jából átlag 2.2 g a), ebből azonban már csak 0.6 g b) termék nyerhető: még az utóbbi is sárgás, holott pékélesztő esetében már az a) is fehér.

A kozimázkészítmény tisztaságát *Warburg* és *Christian*²¹ szerint az oldatban előállított dihidrokozimáz adszorpciókoefficiensének 340 $\mu\mu$ -nál való mérésével ellenőrizzük. 1 cm³ 5.83.15⁻⁵ g kiszáritott anyagnak megfelelő kozimázt tartalmazó oldattal 2 cm-es küvettát használva a határ 15 % szektorállásnál van, tehát a *Warburg*ék által használt $\beta = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I}$ képlet alapján (ahol I a term. log.,

c pedig g kozimáz/cm³) $\beta \left[\frac{\text{cm}^2}{g} \right] = 16.3 \cdot 10^3$, míg Warburgék értéke $16.6 \cdot 10^3$. A töménységet nem a *lemért* kozimázra, hanem a dihidrokozimáznak $K_3[Fe(CN)_6]$ -dal manometrikusan mért *valódi* mennyiségére számítva Haas²² szerint a β értéke $20.5 \cdot 10^3$ lenne.

V. Meghatározási módszerek.

A szervesetlen (valamint H_2SO_4 + perhidrollal való roncsolás vagy sósavas hidrolízis után a szerves) foszfátot a *Martland és Robison*²³ által módosított *Briggs*-féle módszerrel határozzuk meg. Az eredetileg koloriméteres eljárás a *Lange—Roth*-féle fényelektromos fotométerre is előnyösen alkalmazható. 45 perccel a beállítás (a vizsgálandó oldat 15 cm^3 -re $1—1 \text{ cm}^3$ 10% -os krist. pro anal. $(NH_4)_2MO_4$ -, 10% -os krist. pro anal. Na_2SO_3 - és 30 térf. $\%$ -os H_2SO_4 -oldattal együtt feltöltve) után 0.5 cm -es küvettában olvassuk le narancsvörös szűrővel az $A\%$, ill. extinkció értékeket. Ha 15 cm^3 -re a KH_2PO_4 -törzsoldatból 0.15 , 0.10 ill. 0.04 mg P-t veszünk, az E/mg P hányados 3.00 , 3.07 ill. 3.13 , ilyen mérési határok között tehát nem a leolvasott extinkciónak ugyanazon faktorral való átszámításából, hanem kísérlettel megállapított és milliméterpapíron rajzban ábrázolt adatok alapján kapjuk a *pontos* P-értéket. A szerves foszfátnak a HCl-as közegben való hidrolízisét, a vizsgálandó Ba-mentes oldatot (ha kell, előzetes közömbösítés után) $\frac{1}{3}$ térfogat $4n$ HCl-val elegyítve, beforasztott ampullákban, forró vízfürdőben végezzük; az észterek töménysége kb. m/100 legyen.

A reduktióképességnek *Hagedorn és Jensen*²⁴ szerinti meghatározásához a vizsgálandó Ba-mentes oldatot 12 cm^3 -re töltjük fel és a $K_3[Fe(CN)_6] + Na_2CO_3$ oldat hozzáadása után *Robison* szerint 0.5 cm^3 $0.5 n$ NaOH-ot adunk hozzá a főzés előtt, a mért glükóz mennyiség kb. 0.08 mg legyen. A reduktióképesség hipojoditos meghatározása *Macleod és Robison*²⁵ szerint történik. A polariméteres méréseket *Schmidt és Haensch*-készülékben *Osrám* Na-lámpával végezzük.

A kozimáz elnyelési szinképét *Zeiss Qu 24* spektográfival vizsgáljuk; a berendezés részei ezenkívül 11.000 voltos transzformátorral táplált Wo-szikraköz, kondenzorlencse, *Hüfner*-kondenzor, elektromos gramofonmotorral hajtott *Gude*-féle kettős forgószektor, továbbá *Scheibe*-küvettakészlet. A szikraköz és szektor helyes működését (sztroboszkóp-effektus?) ismert módon K_2CrO_4 -oldattal ellenőrizzük.

A kozimáz hidrálását manométer helyett célszerűbb egyszerűen egy 10 cm^3 -es vastagfalú kémcsőben végezni, amelybe kétfuratú gumidugó illik be- és elvezetőcsővel. A kémcsőbe Pt-csónakban beleszúrtatjuk a mikromérlegesen *lemért* 2 mg körüli kozimázt és feloldjuk 3 cm^3 1% -os $NaHCO_3$ -oldatban. Miközben a bevezetőcsővön át (a dugó félre van fordítva, a kémcső nyitott) az oldaton keresztül O_2 -mentes N_2 -gázt buborékoltatunk, kihúzott végű pipettával 0.2 cm^3 megfelelő töménységű $Na_2S_2O_4$ -oldatot mérünk az oldatba, gyorsan beleszorítjuk a dugót a kémcsőbe (az elvezető cső gumicsővön át vízzel telt kémcsőbe vezet) és a N_2 -áramlást megszüntetjük. Az ellenőrzőoldatot ugyanúgy, de kozimáz nélkül készítjük s a O_2 -nek pontosan

egyforma sebességű áramoltatása előtt az előírt $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ -oldattal a kozimáz- és az ellenőrzőoldatot egyaránt 9-szeresére hígítjuk. Warburgék 10-szeresre hígítanak és 1 cm-es küvétát használnak, minthogy az ő kísérleti berendezésük $\frac{I_0}{I} = 2$ esetén ad pontos értéket. Mi azonban a hígított oldattal 2 cm-es küvétákban vesszük fel a felvételeket, hogy a 340 $\mu\mu$ -os sáv magassága kb. 10—15 % szektorállásra essék.

Egy kozimázkészítmény időnként feltétlenül ellenőrzendő spektrográffal, mert szilárd állapotban sem oly állandó, mint azt régebben, a sokkal kevésbé tiszta termékek korában gondolták. Még vízmentes szilikagellel és szilárd KOH-dal együtt légtelített üvegben, jégsekélyben fénytől elzárva is 10 %-kal csökkenhet a β értéke 2 hónap alatt. A c) tisztítással — természetesen veszteség árán — újra tiszta termék nyerhető. Épen ezért nem is célszerű egyszerre sok c) tisztaságú kozimázt előállítani.

Irodalom.

- ¹ F. F. Nord és R. Weidenhagen: Handbuch der Enzymologie (1940) Leipzig.
- ² Tankó B.: A biológiai cukor bomlások kémiaja (1937), Debrecen.
- ³ O. Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse, 2. 546 (1932), Wien; A. Harden és R. Robison: Alcoholic fermentation (1932), London.
- ⁴ Bot Gy.: Enzimológiai vizsgálatok, egyetemi pályamunka (1940), Debrecen (kéziratban).
- ⁵ A. Harden: Nature, 134, 101 (1934).
- ⁶ Tankó B.: Biochem. Journ. 30, 692 (1936).
- ⁷ V. N. Patwardhan: Biochem. Journ. 28, 1854 (1934).
- ⁸ O. Warburg és W. Christian: Biochem. Ztschr. 254, 433 (1932).
- ⁹ C. V. Smythe: J. of Biol. Chem. 118, 619 (1937).
- ¹⁰ W. Kiessling: Biochem. Ztschr. 298, 421 (1938).
- ¹¹ Tankó B. és R. Robison: Biochem. Journ. 29, 961 (1935).
- ¹² R. Nilsson: Ark. f. Kemi. Mineral. och Geologi 10 A, Nr. 7 (1930).
- ¹³ O. Meyerhof és W. Kiessling: Biochem. Ztschr. 267, 313 (1933).
- ¹⁴ G. Embden, H. J. Deuticke és S. Kraft: Ztschr. f. physiol. Chem. 230, 12 (1934).
- ¹⁵ A. Vercellone és C. Neuberg: Biochem. Ztschr. 280, 161 (1935).
- ¹⁶ W. Kiessling: Ber. 68, 243 (1935).
- ¹⁷ W. Kiessling és Ph. Schuster: Ber. 71, 123 (1938).
- ¹⁸ O. Meyerhof és W. Schulz: Biochem. Ztschr. 297, 60 (1938).
- ¹⁹ P. Ohlmeyer: Biochem. Ztschr. 297, 66 (1938).
- ²⁰ D. E. Green és J. Brosteaux: Biochem. Journ. 30, 1489 (1936).
- ²¹ O. Warburg és W. Christian: Biochem. Ztschr. 287, 291 (1936).
- ²² E. Haas: Biochem. Ztschr. 291, 79 (1937).
- ²³ M. Martland és R. Robison: Biochem. Journ. 20, 847 (1926).
- ²⁴ Hagedorn és Jensen: Biochem. Ztschr. 135, 461 (1923).
- ²⁵ M. Macleod és R. Robison: Biochem. Journ. 23, 517 (1929).

Beiträge zur Anwendung der Hefe in Herstellung biochemischer Präparate.

Es wurden die im medizinisch chemischen Institut Debrecen ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung einiger Phosphorsäureester, wie *Fruktosediphosphat*, *Fruktose-6-phosphat* und *3-Phosphoglycerinsäure* mitgeteilt. Es handelt sich teils um die Anpassung der üblichen Prinzipien an die in Ungarn erhältlichen

Hefen, teils aber um Änderungen des in ausländischen Laboratorien gebräuchlichen Arbeitsganges. Dadurch liessen sich die Methoden einfacher und wirtschaftlicher gestalten. Um die Kosten der Herstellung reiner *Cozymase* herabzusetzen, wurde statt Brauereihefe aus Bäckerhefe ausgegangen. *B. Tankó.*

A hidrogéntúlfeszültség hőmérsékleti változása.

'Sigmund György-től.

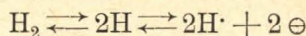
Érk. 1941. X. 25.

A megfordítható hidrogénelektrod egyensúlyi potenciálját a *Nernst*-képlet adja meg, mely szerint:

$$e_H = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_H}{C_H} \right)^2$$

ahol P_H a H-atomok oldási tenziója, C_H a H⁺-ionok koncentrációja abban az oldatban, melybe az elektrod merül, R a gázállandó, T az abszolút hőmérséklet és $F = 96494$ coulomb.

Figyelembe véve azt, hogy az áramot a



folyamat szolgáltatja

$$P_H = k \cdot P_{H_2}^{1/2} \quad \text{tehát} \quad e_H = e_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{C_H^2}$$

Megállapodás szerint e_0 -t nullának tekintjük, ekkor tizes alapu logaritmusokra áttérve:

$$e_H = -0,0001 \cdot T \cdot \log \frac{P_{H_2}}{C_H^2}$$

Ha azonban a hidrogénelektrodot katódnak kapcsolva elektrolyzálunk egy oldatot, akkor azt tapasztaljuk, hogy a megfordítható hidrogénpotenciál elérésekor még nem fejlődik rajta hidrogén, hanem csak negatívabb potenciálnál indul meg a leválás. Ennek a tényleges leválási potenciálnak és a megfelelő egyensúlyi potenciálnak a különbségét túlfeszültségnek nevezzük.

Az ú. n. koncentrációs polarizációt, melynek értéke sokkal kisebb, mint a túlfeszültségé, a méréseknél össze szokták foglalni a túlfeszültséggel.

*Tafel*¹ szerint a túlfeszültség egyenesen arányos az áramsűrűség logaritmusával:

$$\eta = a + b \cdot \log I/q$$

ahol a és b állandók, I az áramerősség, q a katódfelület.

A túlfeszültség magyarázata mindig abból a feltevésből indul ki, hogy *Nernst* elméletének megfelelően a H-atomkoncentráció az elektrod felületén megnövekedik. Hogy ez megtörténhessék, ahhoz a hidrogénleválás valamely részletfolyamatának késleltetése szükséges.

*Tafel*¹ szerint a H-atomoknak molekulákká való egyesülése a késleltetett folyamat; *Erdey-Grúz* és *Volmer*² szerint viszont a H⁺-ión kisülése (dehidratálása). Elméletük alapján kiszámítható a *Tafel*-egyenlet b állandójának értéke: $b = \frac{RT}{aF}$. Eredeti feltevésük szerint $a = 1/2$, ekkor b értéke 20 C⁰-on 0,116 V volna. Későbbi felfogásuk szerint a 1-től 0-ig változhat, tehát b 0,058-tól tetszőlegesen nagy értékig nőhet. *Gurney*³ kvantummechanikai alapon magyarázza a túlfeszültséget és ugyancsak *Tafel*-egyenlethez jut.

A Pt és más platinafémek a többi fémetől eltérő viselkedést mutatnak, amennyiben a kísérlet elején pozitív katódpotenciálok is mutatkoznak és csak hosszabb idő után kapunk negatívabb potenciálokot és ettől kezdve lesz csak érvényes a *Tafel*-egyenlet is és reprodukálhatók az értékek.^{4,5}

Ennek magyarázatát *Butler*⁶ adta meg, aki rámutatott arra, hogy adszorbeált hidrogén jóval kevésbé negatív potenciálnál is leválasztható, mint a megfordítható hidrogénpotenciál. Az adszorbeált hidrogén deszorbeálható és az ilyen hidrogénfejlődés sebességét a deszorpció sebessége szabja meg. A molekuláris hidrogénnek az elektrolitban való korlátolt diffúziósebessége folytán csekély túlfeszültség keletkezik, mely nem engedelmeskedik *Tafel* egyenletének. Hosszas elektrolízisnél a Pt mind több hidrogént adszorbeál és evel arányosan nő a túlfeszültség is.⁷ Amikor a Pt telítődik hidrogénnel, a további leválás már teljesen a kisülési mechanizmus szerint megy végbe és érvényes lesz az *Erdey-Grúz* és *Volmer* ill. *Gurney*-féle felfogás. A nem aktív fémek sokkal hamarabb telítődnek.

Ezeknek az elméleteknek kísérleti igazolására legalkalmasabbnak a túlfeszültség hőmérsékleti változásának a tanulmányozását találtam, mert magának a túlfeszültségnek és a *Tafel*-egyenlet állandóinak függniök kell a hőmérséklettől. Az a állandónak azért mert ez az adszorpcióval van szoros összefüggésben, a b állandónak pedig *Erdey-Grúz* és *Volmer* elmélete értelmében. Ilyen természetű méréseket eddig még csak *Bowden* végzett Hg katódon,¹⁵ ki azonban csak 3 különböző hőmérsékleten mért b értéket közöl.

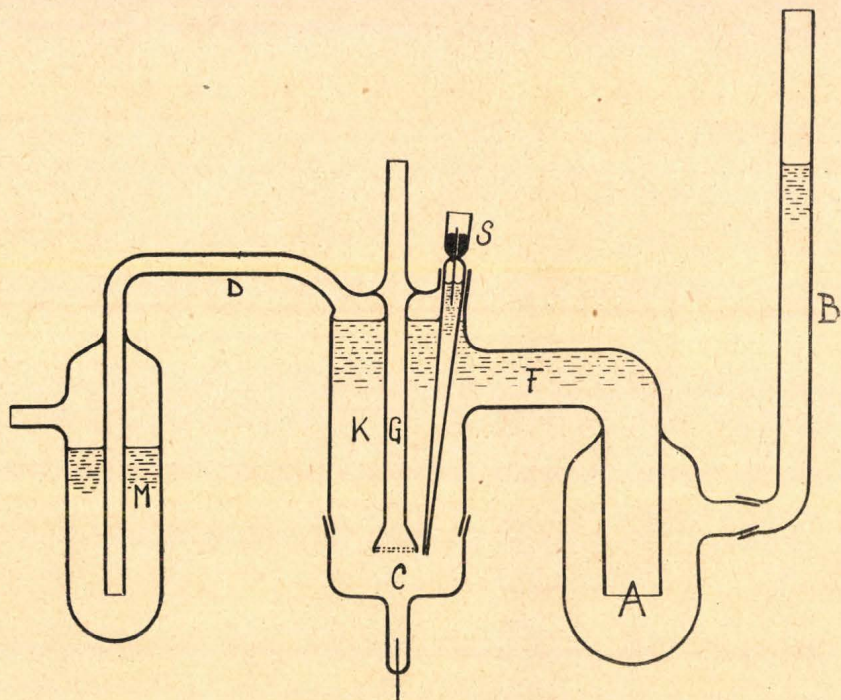
Kísérleti rész.

Kísérleteimhez higany, platina, rhodium és palládium katódokat használtam. A higany különösen alkalmas a túlfeszültség mérésére, mert felülete tökéletesen sima és igen tiszta állapotban állítható elő anódikus kezelés útján (mint azt *Brummer* és *Náray-Szabó* kimutatták).⁸ A platina, rhodium és palládium elektródok pedig külön erre a célra készültek igen tiszta fémekből, melyekben még spektroszkópiai úton sem lehetett a legcsekélyebb szennyezést sem kimutatni.

Készülékem teljes egészében jénai üvegből készült, csapok kizárásával, a különböző részeket csiszolatokkal lehetett egymáshoz illeszteni. A készüléket minden kísérlet előtt a szokott módon alaposan kimostam krómkénsavval, azután kiöblítve 100 C⁰-on gondosan megszáritottam.

A készülék (1. ábra) főbb részei a K katódtér és az A anódtér,

melyeket az F cső köt össze. A katódtérnek lényeges alkotórésze a csiszolattal illeszkedő C alsórész, melynek belső átmérője pontosan 36 mm, tehát a bele öntött higanynak felszíne 10 cm^2 volt; ugyan- ebbe kerültek bele az ugyancsak 10 cm^2 felületű Pt, Rh és Pd elektródok is, melyek korong alakúak voltak és középpontjukból ugyanabból a fémből készült drót nyúlt lefele. A katódtérbe mélyen belenyúlik az üvegszűrőlapos C gázbevezető cső, melyen keresztül a kísérletek tartama alatt izzó rézkályhán, konc. NaOH oldaton és konc. kénsavon át tisztított hidrogént vezettem be egy bombából.



1. ábra. A készülék rajza.

A D cső, mely után az M gázmosót kötöttem, a hidrogén elvezetésére szolgált. Ugyancsak a katódtérbe nyúlt bele a felső végén becsiszolt S segédelektrod, melynek hosszúságát úgy választottam meg, hogy az alsó vége közvetlenül a katód felszínénél legyen. A segédelektrodba ugyanazt az oldatot vezettem be, mint amelyik a készülékbe került; a felső végébe forrasztott platinázott platinadróton kevés hidrogént fejlesztettem, majd az alsó végét szűrőpapír darabkával bedugtam. (A Pt drótot minden kísérlet előtt újra platináztam.)

A kísérlet előtt a katódot a C részbe helyeztem. Amikor higanyt használtam katódnak, a kb. 105 gr súlyú higanyt a C-be öntöttem; ilyenkor az áram bevezetésére a C alsó részén beforsztott Pt drót szolgált, melynek másik végéhez egy rézdrótot forrasztottam. Pt, Rh és Pd katódok esetén a C beforsztott alsó végét levágtam, az előbb

leírt alakú elektródot belehelyeztem, aztán a katódtól lefele eső részbe olvadt paraffint öntöttem, mely a katód alsó oldalát és a készülék alsó részét a katód feletti folyadéktól tökéletesen elzárta. Ha nem így járunk el, a katód alsó oldalán is fejlődik hidrogén és nehéz megállapítani a katód „valódi” felszínét. A katód alul kinyúló végéhez, mint előbb, egy rézdrótot forrasztottam.

Ezután a készüléket összeállítottam és az A anódtérhez csiszolattal csatlakozó B csövön keresztül beöntöttem a folyadékot, mely többször desztillált vezetőképességi vízzel és Merck pro analysi savakkal készült kétszer normál kénsav vagy sósav volt. Minden kísérletsorozathoz új elektrolitot használtam. Ezután a készüléken lévő összes csiszolatokat kívülről beparaffinoztam és a készüléket termosztát vizébe merítettem, oly mélyen, hogy a víz a segédelektrodát is 1—2 cm magasságban ellepte. (A beállított hőfok pontossága ± 0.01 C° volt.) A C-ből és az S-ből jövő drótokat (az utóbbi az S felső részébe töltött higanyba merült) gumicsővel szigeteltem el úgy, hogy víz nem férhetett hozzájuk.

Végül a D csőre kapcsoltam az M mosót és a B-be bevezettem az anódot, mely sósavas kísérleteknél ezüst, kénsavas kísérleteknél Pt drót volt (minthogy a sósavas kísérleteknél az ezüst dróra rakódó AgCl-réteg az áramerősséget nagy mértékben befolyásolta, a tulajdonképeni mérés alatt azt is Pt dróttal cseréltem fel).

Ezután a G csövön keresztül megindítottam a hidrogén bevezetését és 1—2 óra múlva, amikor már feltehető volt, hogy az elektrolit telítette és az oxigént elűzte, bekapcsoltam az áramot. Először csak 0,05 MA-t vezettem át órákig az elektroliton, mert az ilyen kis áramsűrűséggel ($5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²) való polarizálás a kísérletek reprodukálhatóságának elengedhetetlen feltétele.⁹

A polarizálás ideje alatt Diesselhorst-féle kompenzátorral többször mértem a potenciálkülönbséget a katód és a segédelektrod között (tehát a túlfeszültséget) és csak miután ez állandónak bizonyult, akkor tértem át nagyobb áramsűrűségekre és megismételtem a mérést, így haladva a legnagyobb áramsűrűségig; aztán csökkentettem az áramsűrűséget és lefelé is megmértem a megfelelő túlfeszültségeket. Az áramerősség mérése egy E. I. C. Mod. 330 műszer szolgált (pontossága ± 0.1 %).

Mérések Hg katódon.

A Hg katódon végzett méréseknél a Hg felszíne a készülék méreteinek megfelelően, mindig 10 cm² volt. Oldatul 2 n sósavat használtam.

Az első két kísérletsorozatot 20 C°-on végeztem. Ezeknek tájékozódás volt a céljuk. A két sorozat két legutolsó kísérletének eredményei a következők voltak: $a = -0,602$, $-0,505$ V, $b = -0,100$, $-0,123$. Ezek az eredmények jól beilleszthetők más szerzők méréseinek eredményei közé.⁴

A mérések felső határát, több más szerzővel megegyezésben⁴ $500 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²-nek választottam, mert nagyobb áramsűrűséggel végzett mérések eredményei nem felelnek meg a Tafel-egyenletnek.

I. táblázat.

Mért és számított túlfeszültségek (η) higanykatódon, mV-okban, 2n HCl oldatban (az előjel mindig negatív).

I/q 10 ⁻⁶ Amp/cm ²		III. kísérletsorozat																	
		1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.		8.		9.	
		t: 20 ⁰		t: 20 ⁰		t: 30 ⁰		t: 30 ⁰		t: 40 ⁰		t: 50 ⁰		t: 50 ⁰		t: 60 ⁰		t: 70 ⁰	
		η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
		mV																	
5	497	509	494	509	403	414	402	408	376	378	350	342	363	357	341	341	306	334	
10	536	538	539	541	445	449	443	445	419	418	389	386	404	401	390	387	383	385	
20	573	568	578	571	486	484	481	482	459	458	429	430	446	445	433	432	437	436	
50	613	606	620	615	531	530	531	532	510	511	482	488	503	504	491	493	505	504	
100	636	636	647	647	—	—	569	569	550	552	531	532	547	549	537	539	554	554	
200	664	665	676	678	599	600	608	606	592	592	577	576	592	593	583	584	601	605	
500	697	704	718	721	647	647	656	656	646	645	636	634	653	653	648	645	672	672	
1e	—	701	—	718	—	654	—	657	—	652	—	638	—	653	—	655	—	682	
200	652	651	671	667	601	601	604	604	599	597	585	584	596	596	594	594	620	620	
100	616	614	628	629	562	562	565	564	557	556	545	543	554	552	549	549	576	573	
50	575	576	590	590	523	522	525	524	517	514	500	502	511	509	506	503	530	526	
20	525	526	536	539	470	470	472	471	462	459	450	448	453	451	443	443	461	464	
10	489	489	498	501	430	430	430	431	418	418	399	407	407	408	398	398	402	417	
5	455	452	465	463	387	390	390	391	373	377	357	366	364	365	347	353	331	370	
Pol. óra 0,05 MA	17		1,5		3		0,5		19		2,5		1		1,5		18		
a fel	-0,440 V		-0,435 V		-0,333 V		-0,321 V		-0,284 V		-0,240 V		-0,253 V		-0,235 V		-0,216 V		
b fel	-0,098 "		-0,106 "		-0,116 "		-0,124 "		-0,134 "		-0,146 "		-0,148 "		-0,152 "		-0,169 "		
a le	-0,365 "		-0,373 "		-0,298 "		-0,298 "		-0,280 "		-0,240 "		-0,253 "		-0,247 "		-0,261 "		
b le	-0,125 "		-0,128 "		-0,132 "		-0,133 "		-0,138 "		-0,136 "		-0,144 "		-0,151 "		-0,156 "		

Tapasztaltam azt az ismert jelenséget, hogy ha kellő polarizálás után végzünk kísérletet, előbb fel, aztán lefele haladva az áramerősséggel, a lefele mért a értékek kisebbek, a b értékek nagyobbak, mint felfelé, tehát a túlfeszültség görbéje meredekebb.⁸ Ezt talán úgy lehetne magyarázni, hogy kisebb áramsűrűségnél az adszorpció sebessége gyorsan csökken, míg a deszorpció sebessége lassabban. Ezt bizonyítaná az a jelenség is, hogy ha lefele menet egy adott áramsűrűségnél hosszú ideig megmaradunk, a túlfeszültség lassan a felfele mért értékre emelkedik.

A harmadik kísérletsorozatban a 20 C⁰-on végzett két kísérlet után 10⁰-onkint emeltem a hőmérsékletet és újra elvégeztem a kísérleteket. A 30 és 50 C⁰-on végzett méréseket megismételtem, mert valószínűnek látszott, hogy az első kísérletek alkalmával a telítettség nem volt tökéletes. Ezeket a kísérleteket, valamint a túlfeszültségnek a közölt a és b állandókkal a Tafel-egyenletből számított értékeit az I. táblázatban közlöm.

II. táblázat.

Mért és számított túlfeszültségek (η) higanykatódon, 2 n HCl oldatban (az előjel mindig negatív).

IV. kísérletsorozat						
I/q 10 ⁻⁶ Amp/cm ²	1.		2.		3.	
	t: 0 ⁰		t: 20 ⁰		t: 30 ⁰	
	η_m .	η_{sz} .	η_m .	η_{sz} .	η_m .	η_{sz} .
mV						
5	727	731	664	676	583	616
10	769	768	715	715	644	659
20	806	805	757	754	700	702
50	854	855	807	806	762	760
100	891	892	845	845	805	803
200	928	929	883	884	845	846
500	979	979	935	936	900	904
le	—	979	—	935	—	904
200	932	932	886	886	844	843
100	896	896	849	849	804	798
50	860	860	812	812	760	752
20	812	813	764	763	692	692
10	773	777	724	726	637	647
5	730	741	674	689	581	602
Polarizálás (óra)	7		16		2	
0,05 MA-rel.						
afel	-0,644 V		-0,585 V		-0,515 V	
bfel	-0,124 „		-0,130 „		-0,144 „	
ale	-0,658 „		-0,603 „		-0,496 „	
ble	-0,119 „		-0,123 „		-0,151 „	

III. táblázat.

Mért és számított túlfeszültségek (η) higanykatódon, 2n HCl oldatban (az előjel mindig negatív).

I/q 10 ⁻⁶ Amp/cm ²	V. kísérletsorozat															
	1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.		8.	
	t: 0°		t: 20°		t: 30°		t: 40°		t: 50°		t: 60°		t: 70°		t: 80°	
	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
	mV															
5	688	692	577	596	561	561	526	525	490	489	470	468	446	444	443	436
10	723	721	627	634	601	601	566	566	534	532	514	514	496	491	489	484
20	755	750	673	672	644	641	608	608	574	575	558	559	536	538	533	532
50	787	789	726	722	697	695	663	663	627	632	616	620	596	600	591	596
100	816	818	761	760	736	735	705	705	672	677	664	666	641	645	638	644
200	847	847	795	797	775	775	747	747	716	718	713	712	693	694	693	692
500	900	885	848	848	830	829	803	803	776	775	777	772	757	756	756	756
1e	—	898	—	858	—	830	—	803	—	776	—	782	—	758	—	751
200	842	846	797	798	773	771	748	746	722	718	725	721	693	696	686	689
100	804	808	756	754	729	727	704	703	676	674	677	676	645	649	640	643
50	773	770	709	709	682	683	658	660	629	630	628	630	599	602	593	597
20	718	718	650	649	624	624	599	601	571	572	568	570	540	540	534	535
10	663	680	605	605	580	580	558	560	530	529	527	525	494	493	490	489
5	629	642	561	560	538	536	517	517	486	486	476	480	451	446	444	443
Polarizálás (óra)	27		18		4		3		16		5		2		3	
0,05 MA-rel																
afel	-0,624 V		-0,508 V		-0,467 V		-0,427 V		-0,389 V		-0,362 V		-0,335 V		-0,324 V	
bfel	-0,097 "		-0,126 "		-0,134 "		-0,139 "		-0,143 "		-0,152 "		-0,156 "		-0,160 "	
ale	-0,552 "		-0,456 "		-0,433 "		-0,417 "		-0,384 "		-0,374 "		-0,337 "		-0,335 "	
ble	-0,128 "		-0,149 "		-0,147 "		-0,143 "		-0,145 "		-0,151 "		-0,156 "		-0,154 "	

A negyedik kísérletsorozatban, melyet a II. táblázatban közlök, egy adott hőfokon többször is megismételtem a mérést, mindaddig, amíg két kísérletben ugyanazt az a és b értéket nem kaptam. A II. táblázatba csak ezeket a teljesen megismételt kísérleteket vettem fel.

A IV. kísérletsorozat 40 C°-nál abbamaradt, mert a normál elektródba a katód felületéről gáz jutott és megszakította a mérő áramkört. Ezt eltávolítani a készülék szétszedése nélkül nem sikerült.

Megjegyzendő még, hogy az V. kísérletsorozatnak a végén az áram megszakítása után a higanypotenciálját +0,235 V-nak találtam.

A fent közölt kísérletek alapján mondhatjuk tehát, hogy a túlfeszültség abszolút értéke csökken a hőmérséklet emelkedésével. Ez magától értetődőleg csak egy megadott áramsűrűségnél (pl. $5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²-nél) mért túlfeszültségre vonatkozik. Az Erdey-Grúz-féle elmélet alapján ezt avval magyarázhatnók, hogy a hőmérséklet emelésével erősödik a protonok hőmozgása és így a kisülés (dehidratáció) hamarabb következik be.

IV. táblázat.

Mért és számított a értékek (abszolút érték) 0—80 C°, mV-okban.

t	III. kísérletsorozat.		V. kísérletsorozat	
	amért	aszámított	amért	aszámított
0 C°	—	—	624	622
20 „	435	358	508	511
30 „	321	319	467	467
40 „	284	287	427	428
50 „	253	259	389	395
60 „	235	235	362	366
70 „	216	214	335	339
80 „	—	—	324	316
A :	9.120		26.610	
m :	716,1		506,6	

Azonban a hőmérséklet emelésekor is megmarad a *Tafel*-egyenlet érvényessége. Ha a táblázatokban közölt adatokat összehasonlítjuk a számított értékekkel, azt találjuk, hogy a legkisebb áramsűrűségnél mért túlfeszültségeket kivéve, a hiba mindig kisebb, mint 5 mV, tehát az egyezés, a kísérleti hibákat figyelembe véve, igen jó.

Ha a *Tafel*-egyenlet két állandóját külön-külön vesszük figyelembe, azt tapasztaljuk, hogy higany katód esetében az a csökken, a b pedig nő a hőmérséklet emelésével.

A III. és V. kísérletsorozatnál igen érdekes törvényszerűséget figyelhetünk meg az a állandót illetőleg. (A IV. kísérletsorozat 3 adata nem elég ilyen törvényszerűség megállapítására.) Ugyanis mind-

két kísérletsorozatnál az a állandó abszolút értékének hőmérsékleti változása kifejezhető a következő egyenlettel:

$$a = \frac{A}{T} e^{m/T}$$

ahol T az abszolút hőmérséklet, A és m pedig állandók.

A III. kísérletsorozat 20 C⁰-on talált a értékét kivéve, igen jó egyezést találunk a mért és a fenti képlet alapján számított a értékek között. Az egyenletben szereplő A és m állandók értéke a két kísérletsorozatnál azonban más és más, tehát egy bizonyos A és m pár mindig csak egy adott kísérletsorozatra ad jó értéket.

A fenti képlet alapján számított és a kísérletileg talált a értékeket a IV. táblázatban találjuk. Láthatjuk, hogy a fentebb említett egyetlen esetet kivéve, az egyezés igen jó, amennyiben az eltérések a kísérleti hibákon belül vannak.

Említettük, hogy az a állandó szorosan összefügg az adszorbeált hidrogénmennyiséggel. Ezt bizonyítaná fenti képletünk is, mely könnyen kapcsolatba hozható a *Langmuir*-féle izotermával. A *Langmuir*-féle izoterma szerint

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{p}{p + b'}$$

ahol a jelenti az adszorbeált mennyiséget, p a gáz nyomását, a_{∞} az adszorbeált mennyiség határértékét, b' pedig kifejezhető a következő képlettel:

$$b' = \frac{RT}{b} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

ahol b állandó, Q az adszorbeált molekuláknak az adszorbens erőterében lévő mólonkénti potenciális energiája, R a gázállandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Ha p kicsi, b' mellett elhanyagolható és ekkor a *Langmuir* izoterma a következőképpen alakul:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{pb}{RT} \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

és ez formálisan tökéletesen azonos a *Tafel*-egyenlet a állandójára fentebb talált tapasztalati képlettel, ami azt jelenti, hogy a *Tafel*-egyenlet a állandója egyenesen arányos az adszorbeált gázmennyiséggel.

Ami a b állandót illeti, ennek *Erdey-Grúz* és *Volmer* eredeti feltevése szerint egyenlőnek kellene lennie $\frac{2RT}{F}$ -fel, későbbi fel fogásuk RT/aF -fel. A kísérletileg talált b értékek alacsonyabb hőmérsékleten meglehetősen megközelítik az így számított b értékeket, magasabb hőmérsékleteken azonban az eltérések nagyobbak lesznek. A b értékek változása a hőmérséklettel azért megközelítőleg lineáris, a változást jól megközelíthetjük egy

$$b = k + r \cdot T$$

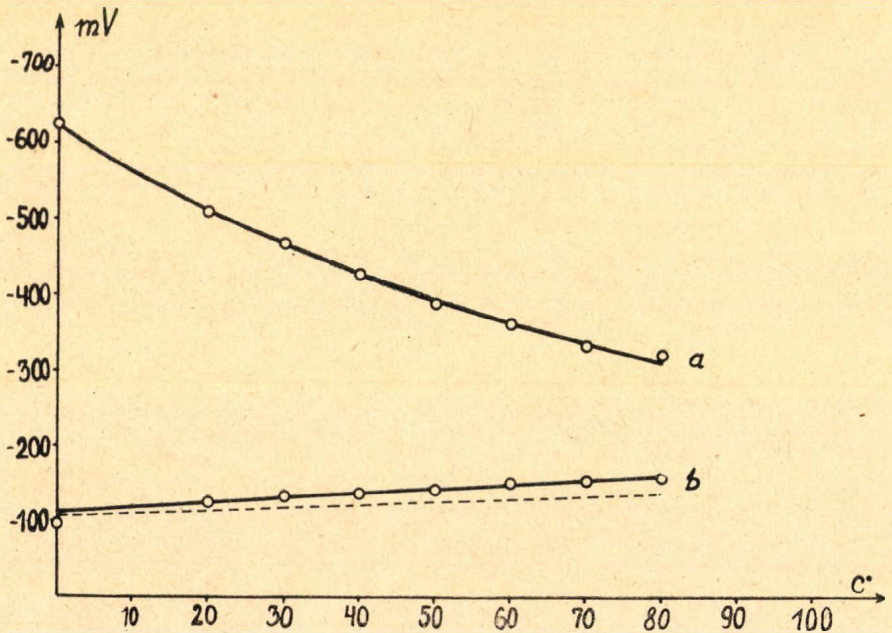
alaku egyenlettel, ahol k és r állandók, T pedig az abszolút hőmérséklet. A k és r állandók értéke itt is más és más a két kísérletsorozatnál.

Az alábbi táblázatban egymás mellett közöljük a mért, továbbá a fenti képletek alapján számított és végül az *Erdey-Grúz—Volmer* eredeti elmélete alapján számított b értékeket.

V. táblázat.

Mért és számított b értékek (abszolút érték) 0—80 C°, mV-okban.

t	III. kísérletsorozat			V. kísérletsorozat		
	bmért	bsz.	belm.	bmért	bsz.	belm.
0 C°	—	—	—	097	114	108
20 „	106	110	116	126	126	116
30 „	124	121	120	134	132	120
40 „	134	133	124	138	138	124
50 „	148	145	128	143	144	128
60 „	152	157	132	152	150	132
70 „	169	168	136	156	156	136
80 „	—	—	—	160	162	140
k :	-230			-49,9		
r :	1,16			0,6		



2. ábra. Az a és b állandók hőmérsékleti változása Hg katódon. V. kísérletsorozat. \circ mért, — számított, - - - Erdey-Grúz és Volmer elmélete alapján számított értékek.

Mérések Pt katódon.

Spektroszkópiailag tiszta Pt katódon a méréseket a bevezetésben említett módon végeztem 2 n kénsavoldattal.

Az első kísérletsorozatnál, melyet 0 C⁰-on végeztem, tájékozódás végett, megállapítottam, hogy a Pt csak igen lassan telítődik hidrogénnel, ezt a telítődést hosszas polarizáción kívül a kísérletek gyakori megismétlésével is elősegíthetjük.

A kísérlet megkezdésekor a Pt $5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² áramsűrűség mellett igen kis túlfeszültséget mutatott: -0,090 V-t, mely eleinte gyorsan (az első 10 percben -0,101 V-ra), később lassan emelkedett. A kísérletet 8-szor egymásután megismételve, 30 óra alatt, a túlfeszültség és a *b* állandó abszolút értéke is fokozatosan növekedett, míg végre a két utolsó kísérlet tökéletesen megegyezett, tehát itt is, mint a higanynál, ha a telítettséget megközelítjük, jól reprodukálható értékeket kapunk. A különböző kísérletsorozatokban kapott *a* és különösen *b* értékek sokkal jobban megközelítik egymást, mint a higanynál, a szennyezéseknek tehát nincs akkora hatásuk. A Tafel-egyenlet segítségével számított túlfeszültség értékek még sokkal jobban megegyeznek a mért értékekkel, mint a higanynál; a mérések felső határát, itt is $500 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² áramsűrűségnél találtam.

Az első kísérletsorozatból csak az első és a két utolsó (8. és 9.) kísérlet adatait közlöm.

	η I/q = $5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm ² -nél	<i>a</i> _{fel}	<i>b</i> _{fel}	<i>a</i> _{le}	<i>b</i> _{le}
1. kísérlet	-0,101 V	-0,054 V	-0,067 V	-0,046 V	-0,069 V
8. és 9. kísérlet	-0,168 V	-0,094 V	-0,105 V	-0,052 V	-0,114 V

Az első kísérletsorozat végén a Pt elektródot hidrogén lángban kiizzítottam és hidrogénben lehűtöttem, ezután gyorsan a készülékbe helyeztem és oldatot öntöttem rá. Ennek az eljárásnak az volt a célja, hogy a Pt lehetőleg csak hidrogént adszorbeáljon.

Az újabb kísérletnél az elektrolízist a legkisebb áramsűrűségnél megkezdve a Pt rövid ideig pozitív potenciált mutatott (adszorbeált oxigén, +0,050 V), mely aztán egy percen belül negatívvá vált. Állandó áramsűrűség ($5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²) mellett a Pt potenciálja a következőképpen változott az idővel:

1'	2'	3'	6'	7'	11'
+0,050 - -0,010	-0,100	-0,117	-0,123	-0,126	-0,131 V

16 óra alatt végül -0,204 V-ra nőtt a túlfeszültség, mikor is további változást nem tapasztaltam és elkezdtem a kísérleteket. Az első kísérlet még nem felelt meg tökéletesen Tafel egyenletének, míg a többiekénél az egyezés igen jónak mondható.

Ennek a kísérletsorozatnak, valamint a következő két kísérletsorozatnak az eredményeit a VI. táblázatban foglaltam össze. Tekin-

tettel a kísérletek igen nagy számára, egy adott hőmérsékleten végzett 5–6 kísérlet közül csak a legutolsót közlöm, amely tökéletesen reprodukálható volt, melynél tehát a telítettség jónak mondható; ezekből a kísérletekből is csak a legkisebb áramsűrűségnél ($5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²) mért túlfeszültség értékeket és az *a* és *b* állandók értékeit vettem bele a táblázatba.

Mint a higanynál, itt is a logaritmikus görbék felfele mindig kevésbé meredek, mint lefele. Lefele menet az *a* értékek kisebbek, a *b* értékek nagyobbak. Különben az így kapott értékek nem felelnek meg jól Tafel egyenletének, míg felfele menet az egyezés kitűnő.

A Pt katódon mért túlfeszültség értékek abszolút értéke sokkal kisebb, mint higanyon. Higanyon 2 n sósav oldatban, mint láttuk, 500–600 mV körüli értékeket kapunk, 2 n kénsav oldatban Náray-Szabó 1000 mV körüli értékeket kapott,⁹ míg Pt-n az értékek 150–200 mV körül mozognak.

Az áram bekapcsolásakor a túlfeszültség értéke rendszeren igen alacsony, a Pt potenciálja sokszor pozitív is, a legelső kísérlet eredményei még nem felelnek meg Tafel egyenletének; több kísérlet után a Pt lassan telítődik hidrogénnel, ezután az eredmények már jól megfelelnek Tafel egyenletének, ami azt jelenti, hogy a hidrogénleválás már a kisülési mechanizmus szerint megy végbe.

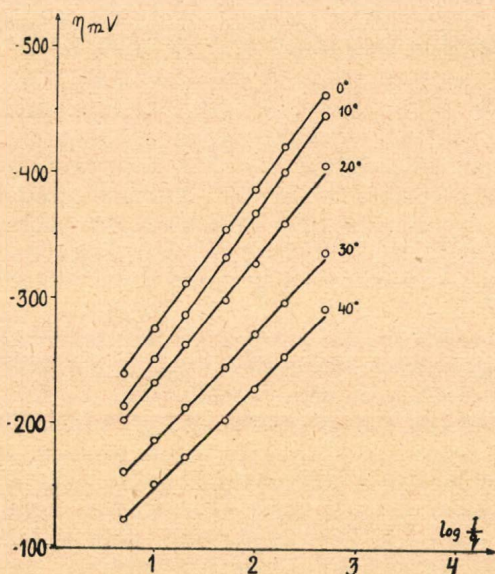
VI. táblázat.

Az $5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² áramsűrűségnél mért túlfeszültségnek, valamint a Tafel egyenlet *a* és *b* állandóinak hőmérsékleti változása Pt katódon, 2 n kénsav oldatban, mV-okban (az előjel mindig negatív).

	t C°	η $I/q = 5 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm ² -nél	afel	bfel	ale	ble
II.	0°	203	127	109	100	116
	10°	168	84	113	59	121
	20°	163	94	100	63	109
III.	0°	239	166	110	103	131
	10°	213	138	114	83	131
	20°	202	133	99	85	114
	30°	161	99	86	55	100
	40°	123	67	81	31	92
IV.	0°	157	80	110	86	113
	10°	127	49	114	41	115
	20°	122	47	103	41	104
	30°	107	41	93	30	96
	40°	101	44	78	30	82

A hőmérséklet emelésével itt is, mint a higanynál, csökken a túlfeszültség, jól látható ez, ha a VI. táblázatban közölt értékeket nézzük.

Ami a Tafel-egyenlet két állandójának a hőmérsékleti változását illeti, az a állandó a Pt-nál is csökken a hőmérséklet emelkedésével, itt azonban nem sikerült olyan összefüggést találni, mint a higanynál. Ennek főleg az az oka, hogy a különböző hőfokokon mért a állandók között a különbségek igen csekélyek, sokszor nem nagyobbak, mint a mérés hibái. (II. kísérletsorozat 10°, IV. kísérletsorozat 30°.) De azért itt is nyilvánvaló az a állandó és az adszorbeált hidrogénmennyiség összefüggése. De hogy a Pt-n, mely több hidrogént tud adszorbeálni, miért kisebb az a abszolút értéke, mint a Hg-nál, ezt egyelőre nem tudjuk kielégítően megmagyarázni.



3. ábra. A túlfeszültség hőmérsékleti változása Pt katódon. III. kísérletsorozat. o mért, — számított értékek.

Egészen különös viselkedést mutat a hőmérséklet emelésével szemben a b állandó. Ugyanis 0—10 C°-ig a b állandó értéke itt is emelkedik, mint a higanynál, sőt az ennél a két hőfoknál mért b értékek kitűnően egyeznek az *Erdey-Grúz* és *Volmer* eredeti elmélete alapján számított értékekkel.

	$b_{\text{mért}}$	$b_{\text{elméleti}}$
0 C°	—0,109 — —0,110 V	—0,108 V
10 C°	—0,113 — —0,114 V	—0,112 V

Tovább emelve a hőmérsékletet, b értéke hirtelen erősen csökken és 20 C°-on az elméletileg számított —0,116 V helyett már csak —0,101 V-ot találunk, 30 és 40 C°-on pedig még kisebb értékeket vesz fel.

Tekintve, hogy a különböző kísérletek b állandói igen jól egyeznek egymással, itt nem lehet szó kísérleti hibáról, annál is inkább, mert Pt-n *Náray-Szabó* is $-0,099$ V-nak találta a b értéket 20°C -on,⁴ *Müller* és *Konopicky* pedig $-0,100$ V-nak.¹¹ Itt olyan jelenséggel állunk szemben, melyet egyelőre nem tudunk megmagyarázni.

Mérések Rh katódon.

Spektroszkópiailag tiszta Rh katódon 2 n kénsav oldatban végeztem a méréseket.

Az áram bekapcsolásakor a Rh erősen pozitív potenciált mutatott, $+0,770$ V-t, mely előbb gyorsan, majd mind lassabban csökkent. Ezután több kísérletet végeztem, melyek folytán a Rh potenciálja végül negatívvá vált. 0°C -on 8 kísérlet után, 136 órával az áram bekapcsolása után végül már csak igen kis változásokat észleltem az egyes kísérletek között, anélkül azonban, hogy a kapott értékek Tafel egyenletének megfeleltek volna. A kísérletet ezután 10 , 20 , 30 és 40°C -on is elvégeztem a fentiek szerint, mindaddig, míg egy adott hőfokon egymáshoz igen közelálló értékeket nem kaptam (különbség $2-3$ mV), de telítettséget nem sikerült elérni, mert az értékek továbbra sem feleltek meg Tafel egyenletének, a logaritmikus görbék felülről konkávak. A túlfeszültség itt is csökken a hőmérséklet emelésével, sőt, ha a nagyobb áramsűrűségnél mért értékeket vesszük figyelembe, láthatjuk, hogy ez a csökkenés elég egyenletes. Itt a és b értékekről nem beszélhetünk, de ha egy megközelítő b értéket számítanánk, az is csökkenne a hőmérséklet emelésével. Viszont feltűnő, hogy Rh-nál a le és felfele mért túlfeszültség-értékek között annyira kicsinyek a különbségek, hogy nem érdemes a táblázatban külön közölni a lefele mért értékeket is; a különbség mindig kevesebb, mint 5 mV. A VII. táblázatban csak a felfele mért értékeket találjuk és az egy adott hőfokon többször megismételt kísérletekből csak a legutolsót.

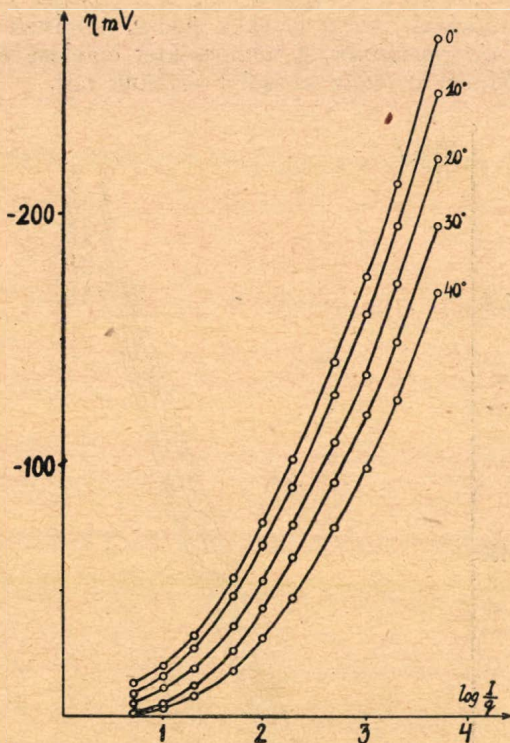
VII. táblázat.

Rh katódon mért túlfeszültségek mV-okban, 2 n kénsav oldatban (az előjel mindig negatív).

$I/q \cdot 10^{-6}$ Amp/cm ²	0°	10°	20°	30°	40°
	mV				
5	13	9	5	1	1
10	20	16	11	5	3
20	32	27	19	12	8
50	55	48	36	26	18
100	77	68	54	43	31
200	102	91	76	63	47
500	141	128	109	93	75
1000	175	160	136	120	99
2000	212	195	172	149	126
5000	270	248	222	195	169

A kísérletsorozat befejezése után az áramot megszakítottam; a Rh potenciálját ekkor +318 mV-nak találtam.

A fentiekből láthatjuk, hogy a Rh-nál nem sikerül olyan méretű telítettséget elérni, mint a Pt-nál, aminek valószínűleg a nagy deszorpciósebesség az oka. Itt is világosan látható azonban az adszorbeált hidrogénmennyiség és a túlfeszültség összefüggése.



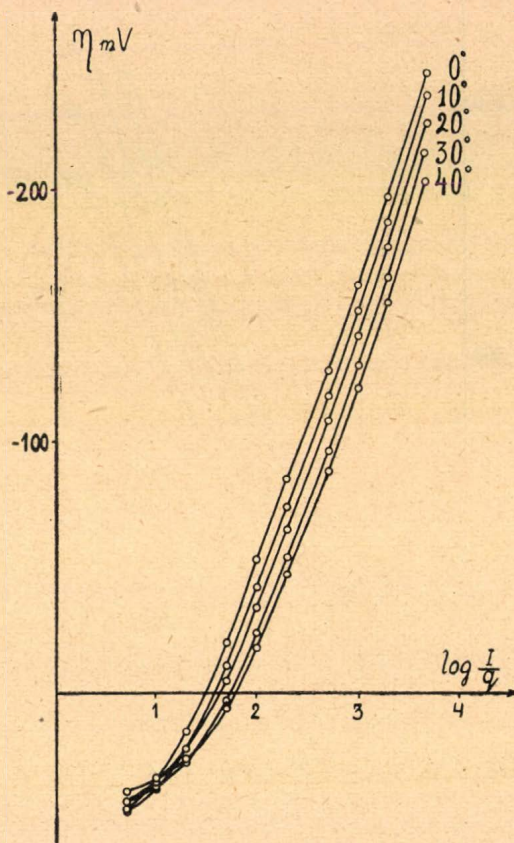
4. ábra. A túlfeszültség hőmérsékleti változása Rh katódon.

Mérések Pd katódon.

Spektroszkópiailag tiszta Pd katóddal három kísérletsorozatot végeztem, mert az első kísérletek eredménye nem volt egyértelmű. Mint látni fogjuk, ennek az volt az oka, hogy a Pd kisebb áramsűrűségeknél hosszú polarizáció után és a kísérlet többszöri megismétlése után is pozitív potenciált, úgynevezett „Unterspannung“-ot mutat.^{12, 16} Ez a pozitív potenciál azonban nagyon ingadozó és nagymértékben függ attól, hogy a kísérleteket milyen időközökben végezzük egymás után és hogy azok mennyi ideig tartanak. Ha erre kellő mértékben nem ügyelünk, mint itt az első kísérletsorozatnál történt, akkor a különböző hőfokokon végzett kísérletek görbéi egymást metszik és látszólag semmi szabályosságot nem mutatnak. Ha azonban gondosan ügyelünk arra, hogy a különböző hőfokokon végzett kísérletek között kb. ugyanannyi idő teljék el és az egyes kísérletek

is ugyanannyi ideig tartanak, akkor, a legkisebb áramsűrűségeknel mért értékeket kivéve igen kevésbé felfele görbülő, az egyenest jól megközelítő görbéket kapunk, melyek csak a legkisebb áramsűrűségeknel metszik egymást.

Ezekből a görbékbl megállapíthatjuk azt, hogy a Pd túlfeszültsége csökken a hőmérséklet emelkedésével (ill. pontosabban pozitív irányban tolódik el), úgyszintén a b értékek is csökkennek a hőmérséklet emelésével. Az a értékek pedig, amelyek az előbbiekkal ellentétben *mindig pozitívak*, a hőmérséklet emelésével szintén pozitív irányba tolódnak el (azaz abszolút értékük nő).



5. ábra. A túlfeszültség hőmérsékleti változása Pd katódon.
III. kísérletsorozat.

Igen érdekes az a megfigyelés, hogy a Pd-nál a le- és felmenő áramsűrűségeknel mért túlfeszültségek között nincs lényeges különbség; az ugyanannál az áramsűrűségnél lefele, ill. felfele mért túlfeszültségek legfeljebb 1 mV-tal különböznek egymástól.

A fentebb említett okok következtében az első kísérletsorozatnál a feszültség értékek nagyon változók, a görbék metszik egymást és

csak azt a szabályszerűséget tapasztaljuk, hogy a b értékek csökkennek a hőmérséklet emelésével. Már a 2. kísérletsorozatnál a különböző hőmérsékleten mért görbék sokkal inkább szétválnak, a 3. kísérletsorozatnál pedig $20 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²-től kezdve egymástól megfelelő távolságban, egész kevéssé széttartva haladnak.

A Pd-nál is, mint a Rh-nál, az elektród feszültsége a bekapcsoláskor pozitív, itt azonban később sem válik negatívvá, csak előbb gyorsan, később lassabban csökken. Valódi (negatív) túlfeszültségről csak $50 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²-től felfele beszélhetünk. Ugyancsak *innen kezdve* lesznek a görbék egyenesebbek, úgy hogy egészen a legfelső mérési határig ($5000 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²) a *Tafel*-egyenlet segítségével elég jól megközelíthetők, a hiba mindig kisebb, mint 5 mV.

Megemlítendő még, hogy a 3. kísérletsorozat befejezése után a Pd potenciálját újra mértem és +43 mV-nak, míg a kísérlet kezdetén +67 mV volt.

A VIII. táblázatban bemutatjuk a 3. kísérletsorozat többszörösen megismételt kísérleteit. Megjegyzendő, hogy a megismételt kísérletek egymástól igen kevéssé tértek el. Ugyancsak bemutatjuk a táblázatban az említett határok ($50 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² és $5000 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²) között mért értékekből számított a és b állandókat.

Igen jól egyeznek a VIII. táblázatban közölt mérések *Knobel*, *Caplan* és *Eiseman*¹⁷ adataival, kik $227 \cdot 10^{-6}$ ill. $2270 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² áramsűrűségnél 25 C⁰ hőmérsékleten a túlfeszültséget -55 ill. -182 mV-nak mérték, míg a VIII. táblázat alapján erre az áramsűrűsége ill. hőmérsékletre interpolált értékek -65 ill. -178 mV.

VIII. táblázat.

Mért és számított túlfeszültségek Pd katódon, 2n H₂SO₄ oldatban.
Előzetes polarizálás 26 óra.

I/q 10 ⁻⁶ Amp/cm ²	0 ⁰		10 ⁰		20 ⁰		30 ⁰		40 ⁰	
	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.	η m.	η sz.
5	+ 46	—	+ 47	—	+ 43	—	+ 43	—	+ 39	—
10	+ 34	—	+ 38	—	+ 35	—	+ 37	—	+ 34	—
20	+ 15	—	+ 22	—	+ 22	—	+ 27	—	+ 26	—
50	- 20	-17	- 11	-8	- 5	-1	+ 3	+ 7	+ 6	+14
100	- 53	51	- 42	42	- 34	34	- 24	-25	- 18	-17
200	- 85	85	- 74	76	- 65	66	- 54	57	- 47	49
500	-128	130	-118	120	-108	111	- 96	101	- 88	91
1000	-162	164	-152	154	-142	142	-130	133	-121	122
2000	-197	198	-187	186	-177	176	-165	165	-155	154
5000	-246	243	-237	232	-226	221	-214	209	-203	196
a:	+175		+182		+186		+191		+196	
b:	-113		-112		-110		-108		-105	

Mint a táblázatból látható, a mért és számított értékek között az egyezés kielégítő.

Ami az a értékeket illeti, ezek elég szabályosan, 10 C^0 -nyi hőmérsékletemelés után kb. 5 mV -tal tolódnak el pozitív irányba; a b értékek a hőmérséklet 10 C^0 -nyi emelésénél pozitív irányba tolódnak el kb. 2 mV -tal.

A Pd-nál is látható tehát az adszorpció és az a állandó összefüggése; a b állandó itt azonban csökken a hőmérséklet emelésével (l. Rh). A telítettséget megelőző állapotok meglehetősen instabilmek; nagyobb áramsűrűségnél úgy látszik, hogy elérhető a telítettség és akkor érvényes lesz a Tafel-egyenlet, sőt érvényessége megmarad olyan magas áramsűrűségeknel is, melyeknél már sem a Hg, sem a Pt esetében nem érvényes.

A spektroszkópiailag tiszta Pt, Rh és Pd-on végzett mérések azt mutatják tehát, hogy a Pt csoportjába tartozó fémeken fellépő túlfeszültséget másképp kell magyaráznunk, mint a többi fémeknél. Az előbbieknél ugyanis az elektrolízis folyamán adszorbeált hidrogén válik le, mely beleépülhet a rácsba, minthogy ezeknek a fémeknek a kívülről számított második elektronhéjban a d-celláik nem teljesek.¹³ Az adszorpció különböző energiájának megfelelően a túlfeszültség értékei is különbözők, egy adott fémen azonban a túlfeszültség mindig nő az adszorbeált hidrogénmennyiség növekedésével. Bizonyos esetekben mint a Pt-nál és (nagyobb áramsűrűségek esetén) a Pd-nál is, sikerül telítettséget elérni és ekkor a további hidrogénleválás már a kisülési mechanizmus szerint történik.

A pozitív potenciálok jelentkezését, melyek különösen az elektrolízis kezdetén lépnek fel, de néha nagyobb áramsűrűségeknel is megmaradnak (Pd), úgy magyarázhatnók, hogy a fémek felületén vékony oxidrétegek keletkeznek.

Összefoglalás.

1. Teljes jénai üvegből készült berendezéssel mértem a hidrogén túlfeszültségét 10 cm^2 felületű igen tiszta higany-, ill. spektroszkópiailag tiszta Pt-, Rh- és Pd-katódokon, oxigénmentes tiszta sósav ill. kénsav oldatokban, különböző hőmérsékleteken.

2. A túlfeszültség abszolút értéke az összes kísérletekben csökkent a hőmérséklet emelésével.

3. Higany katódon sósav oldatban hosszabb kezdeti elektrolízis után a túlfeszültség menete megfelel Tafel egyenletének. A Tafel-egyenlet érvényessége $0-80\text{ C}^0$ -ig minden hőmérsékleten megmarad. A Tafel-egyenlet a állandója, mely az adszorbeált hidrogénmennyiséggel függ össze, szintén csökken a hőmérséklet emelésével, az

$a = \frac{A}{T} e^{m/T}$ képletnek megfelelően. Ez a képlet formailag megfelel a Langmuir-féle izotermának. A b állandó nő a hőmérséklet emelésével, a növekedés lineáris és az *Erdey-Grúz* és *Volmer* eredeti elmélete alapján számított $\frac{2RT}{F}$ értéktől kevéssé tér el. A túlfeszültség nagysága -400 és -600 mV között váltakozik.

4. Pt katódon kénsavoldatban az első kísérletek nem felelnek meg Tafel egyenletének, ekkor még adszorbeált hidrogén válik le és

épül bele a rácsba. Miután a katód telítődik, a további leválás már a kisülési mechanizmus szerint megy végbe és ettől kezdve érvényes Tafel egyenlete $0-40\text{ C}^0$ -ig minden hőmérsékleten. Az a állandó csökken a hőmérséklet emelésével, a b állandó $0-10\text{ C}^0$ -ig nő, ettől kezdve csökken a hőmérséklet emelésével. A kísérlet kezdetén pozitív potenciálok is mutatkoznak. A túlfeszültség nagysága -100 és -200 mV között változik.

5. Rh katódon kénsavoldatban, $0-40\text{ C}^0$ -ig a logaritmikus görbék felülről konkávak, ami azt jelenti, hogy a deszorpció sebessége igen nagy és nem lehet telítettséget elérni. A megközelítőleg számított b értékek csökkennek a hőmérséklet emelésével, ami szintén azt mutatja, hogy a leválás nem a kisülési mechanizmus szerint történik. A kísérlet kezdetén itt is pozitív potenciálok mutatkoznak. A túlfeszültség nagysága $0-300$ mV között változik.

6. Pd katódon kénsavoldatban a kísérletek elején, sőt kisebb áramsűrűségeknel is pozitív potenciálok mutatkoznak, a Tafel-egyenlet nem érvényes. Nagyobb áramsűrűségnél a túlfeszültség negatív lesz, Tafel egyenlete innen kezdve a legnagyobb áramsűrűségekig jól érvényesül. A $0-40\text{ C}^0$ -ig végzett kísérleteknél az a állandók végig pozitívak, 10 C^0 -nyi hőmérséklet emelésnél kb. 5 mV -tal tolnak el pozitív irányban, azaz „negatív értékük” csökken. A b értékek negatívak és 10 C^0 -nyi hőmérsékletemeléskor kb. 2 mV -tal csökken abszolút értékük.

* * *

Dolgozatomat a M. Kir. József Nádor Műegyetem Kémiai-Fizikai Intézetében készítettem. Ezuton fejezem ki őszinte és hálás köszönetemet dr. Náray-Szabó István egyetemi tanár úrnak, aki támogatásával lehetővé tette a dolgozat elkészítését. Ugyancsak köszönetet mondok dr. Sasvári Kálmán adjunktus úrnak a rajzok elkészítésében való segítségéért, valamint a Rockefeller-alapnak anyagi segítségéért.

Irodalom.

- ¹ Tafel: Z. phys. Chem. **50**. (1905) 641.
- ² Erdey-Grúz és Volmer: Z. phys. Chem. A. **150**. (1930) 203.
- ³ Gurney: Proc. Roy. Soc. A. **134**. (1931) 137.
- ⁴ Náray-Szabó: Z. phys. Chem. A. **181**. (1938) 367.
- ⁵ Náray-Szabó: Z. phys. Chem. A. **178**. (1937) 355.
- ⁶ Butler: Proc. Roy. Soc. A. **157**. (1936) 423.
- ⁷ Masing és Laue: Z. phys. Chem. **178**. (1936) 1.
- ⁸ Brummer és Náray-Szabó: Z. f. Elektrochemie. **31**. (1924) 95.
- ⁹ Náray-Szabó: Naturwissenschaften. **25**. (1937) 12.
Math. Termtud. Ért. **55**. (1937) 672.
- ¹⁰ Kandler, Knorr és Schweitzer: Z. phys. Chem. A. **180**. (1937) 281.
- ¹¹ Müller és Konopicky: Z. f. Elektrochemie. **34**. (1928) 848.
- ¹² Coehn és Dannenberg: Z. phys. Chem. **38**. (1901) 609.
- ¹³ Náray-Szabó: Korrosion u. Metallschutz. **16**. (1940) 40.
Magyar Kémiai Folyóirat. **46**. (1940) 40.
- ¹⁴ Gurney és Fowler: Proc. Roy. Soc. A. **136**. (1932) 378, 391.
- ¹⁵ Bowden: Proc. Roy. Soc. A. **164**. (1929) 107.
- ¹⁶ Tutundžić: Z. f. Elektrochemie. **41**. (1935) 602.
- ¹⁷ Knobel, Caplan, Eiseman: Trans. Amer. Electrochem. Soc. **43** (1923) 66.

Die Veränderung der Überspannung mit der Temperatur.

Die Wasserstoffüberspannung wurde an Kathoden aus reinstem Quecksilber, ferner aus spektroskopisch reinem Pt, Rh und Pd gemessen. Als Elektrolyte wurden reinste 2 n HCl bzw. H₂SO₄ Lösungen benützt.

Der Absolutwert der Überspannung sank in jedem Versuch mit der Erhöhung der Temperatur. An Quecksilber ist die Tafelsche Gleichung von 0–80° gültig; die Konstante *a* sinkt mit der Temperatur nach der Gleichung: $a = A/T \cdot e^{m/T}$, welche formal der Langmuir-schen Adsorptionsisotherme entspricht. Die Konstante *b* wächst mit der Temperatur in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Theorie von Erdey-Grúz u. Volmer.

An der Platinkathode ist die Tafelsche Gleichung nur nach der Sättigung mit Wasserstoff gültig. Die Konstante *a* sinkt auch hier mit der Temperatur, *b* wächst von 0–10°, bei höheren Temperaturen sinkt sie.

An Rh-Kathode ist die Tafelsche Gleichung nicht gültig, die logarithmischen Kurven sind von oben konkav. Die Überspannung entsteht nicht durch Hemmung der Entladung. Dasselbe fand ich bei Palladium.

Die ausführlichen Versuchsergebnisse siehe in den Tabellen im ungarischen Text.

G. v. 'Sigmund.

Az ozmózisról.*

Koczás Gyulától.

Érk. 1941. V. 19.

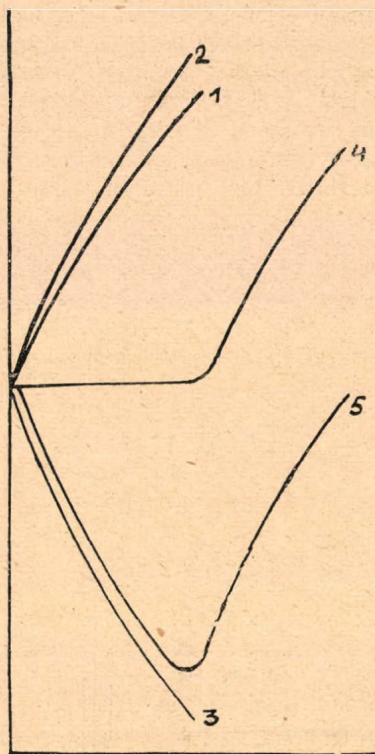
Bizonyára sokan vannak, akik tanulták az ozmózist, azután nem értették; később abba az igen kellemetlen helyzetbe kerültek, hogy nekik kellett az ozmózist előadniok, és még mindig nem értették. Mikor néhány esztendeje dr. Ernst Jenő egyetemi tanár úrral részletesen kezdtünk foglalkozni az ozmózissal, nem értettük, hogy a víz azért vándorol az ozmóméterbe, mert az oldott molekulák a szemi-permeabilis falba ütköznek. Ezen elmélet szerint ugyanis az oldott molekulák hőmozgásuk révén nekiütődnek a szemi-permeabilis falnak, onnan visszapatannak, maguk előtt hajtanak vízmolekulákat, aminek szívó hatás lesz az eredménye. Ezért mennek a vízmolekulák a külső edényből az ozmóméterbe. Ez a magyarázat, mint említettem, bennünket nem elégitett ki. Hosszas kísérletezés és elméleti megfontolások után mi a víznek az ozmóméterbe való bediffundálását a következőképpen magyarázzuk. A vízben oldott anyag molekuláisan oszlik el: minden egyes oldott molekulát körülvesz tehát egy sereg vízmolekula. Az oldott molekula és a vízmolekulák között fellépő vonzás következtében a vízmolekulák mozgékonyasága, szabadsága csökken; mivel pedig ezeket a víz gőztenziójával mérjük, mondhatjuk, hogy csökken a víz gőztenziója. Tehát az oldat vízgőztenziója kisebb, mint a tiszta vízé. Az általános természettörvényeknek megfelelően pedig természetes, hogy a víz a nagyobb potenciálú helyről megy az alacsonyabb potenciálú helyre. Első olvasásra azt hinné az ember, hogy ez a magyarázat az eddigi kinetikai elmélettől csak fogalmazásban tér el; de nem így van!

Induljunk ki abból, hogy megmérjük egy oldat ozmózisos áramlását tiszta vízzel szemben 5 C°-on. Ha az eredményeinket egy

* A Természettudományi Társulat Egyetemes Szakosztályának 1941. febr. 18-i ülésén megtartott előadás.

koordinata rendszerben ábrázoljuk, melynek abszcisszájára az időt, az ordinatára pedig az oldathoz ozmózi-sosan beáramló víz mennyiségét vis-zsük, akkor azt találjuk, hogy az oz-mózis az 1. ábra 1. görbéjének meg-felelően megy.

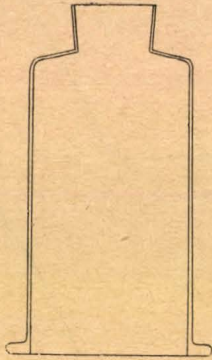
Nézzük már most, hogy milyen eredményt várhatunk, ha változtatjuk a hőmérsékletet. Ekkor kitűnik, mint alább látni fogjuk, hogy az ozmózi-snak előbb említett két értelmezése nemcsak, hogy nem azonos, hanem egyenesen kizárja egymást. Mert gondoljuk csak el, hogy mi történik, ha az oldat hőmérsékletét 5 C° helyett 25 C° -nak választjuk, míg a tiszta víz hőmérséklete marad 5 C° . Az oldott molekulák mozgása kiadósabb lesz, tehát a kinetikai elmélet szerint azt kell várnunk, hogy több víz fog be-diffundálni az ozmóméterbe. Eppen fordítva, ha a különböző gőzteni-őt tekintjük döntő tényezőnek. Mert igaz, hogy a 30% NaCl-oldat gőzteni-ója 25% -kal kevesebb, mint az ugyan-olyan hőmérsékletű tiszta víz gőz-teni-ója; de pl. a 25 C° -ú tiszta víz gőz-teni-ója 24 mm ; tehát a 30% NaCl-



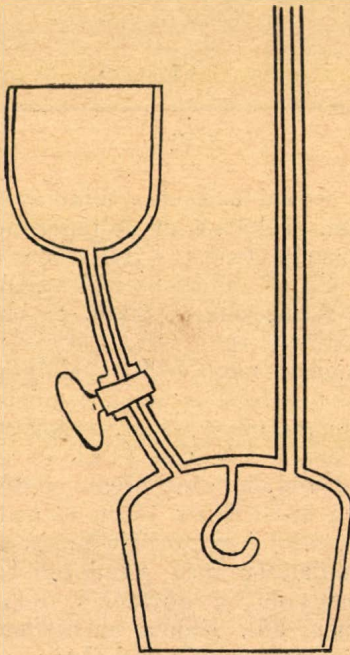
1. ábra.

oldaté 18 mm lesz, de ez még mindig sokkal nagyobb, mint az 5 C° -u tiszta víz gőzteni-ója, amely 6 mm . Tehát a mi felfogásunk értelmében nem diffundálhat be víz az ozmóméterbe. Kísérletben a dolog a következőképpen alakul. Ha a 25 C° hőmérsékletű ozmómétert 5 C° -u közegbe tesszük, akkor ez természetesen lehűl, ha ezt a folyamatot megmérjük és azt egy koordinata rendszerben ábrázoljuk, a folyamatot az 1. ábra 3-as görbéjének megfelelően találjuk. A kísérletben két jelenség tevődik össze: a lehűlés és az ozmózis. Ha az oldott molekulák kinetikája a helyes magyarázat, akkor az ozmóméter kapillárisában a meniszkusz mozgása a lehűlés (3-as) és az ozmózis (2-es) görbéjéből kell, hogy összetevődjék, azaz olyan eredőt kell várnunk, melynél eleinte változatlan a meniszkusz állása és azután érvényesül az ozmózis, mint azt az 1. ábra 4-es görbéje mutatja. De ha a mi felfogásunk helyes, akkor mindaddig nem vándorol be ozmózi-sosan víz, míg az ozmóméterben nagyobb a gőzteni-ó, mint a külső vízben, vagyis amíg az oldat le nem hűl. Ebben az esetben *eleinte* csak a lehűlési görbe érvényesül és csak azután indulhat meg az ozmózis. Tehát egy olyan görbét várunk, melynek első szára meg-egyeznek a lehűlési görbével, majd visszafordul és emelkedik a meg-induló ozmózi-snak megfelelően. (Lásd az 1. ábra 5-ös görbéjét.) A kísérletek nekünk adtak igazat. Az ozmózi-sos kísérlet lefolyása

minden kísérletünknel, melyeket a NaCl-oldaton kívül NaNO_3 , CaCl_2 és glicerin-oldatokon is végeztünk egyértelműleg azt mutatta, hogy a görbe eleinte teljesen azonos a tiszta hűlési görbe lefutásával, tehát ezalatt az idő alatt ozmózis vízbediffundálás nem volt (hiszen akkor más lenne a görbe menete); amikor pedig az ozmózis megindult, akkor az oldat gőztenziója a tiszta víz gőztenziója alá süllyedt. Pl. NaCl-oldat esetében akkor indult meg az ozmózis, mikor az oldat



2. ábra.



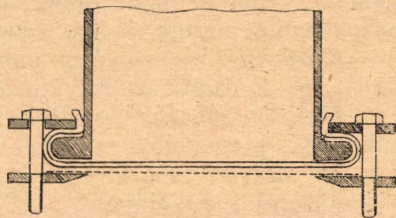
3. ábra.

hőmérséklete 9°C . a vízé 5°C volt. 9°C -on a tiszta víz gőztenziója 8,6 mm, tehát a 30%-os NaCl-oldaté 25%-kal kevesebb, azaz 6,45 mm; az 5°C -ú tiszta vízé 6,5 mm. Ezen és más sok itt nem ismertető kísérlet alapján azt hiszem nyugodtan állíthatjuk, hogy az ozmózis vízvándorlás létrehozója a gőztenziókülönbség; a nagyobb gőztenziójú helyről víz vándorol a szemipermeábilis falon keresztül az alacsonyabb gőztenziójú helyre.¹

Legyen szabad végül megemlítenem és leírnom egy kísérleti berendezést, mely igen alkalmas arra, hogy az ozmózist kísérletileg bemutassuk. Egy felül és alul nyitott üvegharangba (2. ábra) felül egy csiszolt „üveg dugó” illik, alul pedig erős peremmel van ellátva. Az „üveg dugó” (3. ábra) egyrészt egy kb. 50 cm magas, 2 mm belső átmérőjű, mm-osztályzattal ellátott csőből áll, másrészt egy kb. 10 cm magas, felül kiszélesedő és a közepén csappal ellátott üvegcsőből áll. Hogy az ozmóméret kísérleti mérésekre is tudjuk használni, tehetünk a dugó belsejébe egy üveg-akasztót, melyre a hőmérőt függeszthetjük. Kössük be az üvegharang alsó végét egy előzetesen kb. 10°C -on tartott, 0,9%-os NaCl-oldatban több órán át ázott disznó- vagy marhahólyaggal jó szorosán. Hogy az üvegharang esetleges mozgásával a szemipermeábilis hólyag el ne mozoghasson és így az ozmómétersőben szintváltozást elő ne idézhessen, tegyünk a hólyag külső felére egy dróthálót, s ez alá egy fémgűrűt. Az üvegharangra felülről is teszünk egy

Lásd¹ erre vonatkozólag *E. Ernst und J. Koczka*s: Über die Osmose. Zeitschrift für Physik 109. 625, 1938, cikkét.

fémgyűrűt, melyet az üvegharang pereme tart. A két fémgyűrűt csavarokkal egymáshoz szorítjuk, így elérjük, hogy a szemipermeábilis hártya mozdulatlanul áll (lásd a 4. ábrát). Tegyük most rá az üvegharangra az „üveg dugót“, melynek csappal ellátott csövén át légbuboréktól mentesen megtölthetjük ozmóméterünket 30 %-os NaCl-oldattal. Az ozmómétercsőben jelöljük meg



4. ábra.

a folyadékszintet és várjunk 1—2 percig, hogy a nívó nem süllyed-e. Ha süllyed, akkor a két rézgyűrű csavarjainak szorosabbra fogásával segítünk. Ha nem süllyed, akkor az ozmómétert Bunsen-állványba fogva, bemejtjük a desztillált vízzel telt edénybe úgy, hogy a desztillált víz a felső rézgyűrűt is ellepje. A víz beáramlása az ozmóméterbe rögtön észlelhető az ozmómétercső folyadékszintjének emelkedésén. Olyan gyors a víz bediffundálása, hogy ha pl. a kiindulásnál 100 mm-nél volt a meniszkusz, 1 perc múlva 110 mm-nél, megint 1 perc múlva 119 mm-nél lesz és így tovább.

Nitrogénmeghatározás azo-vegyületekben.

Csűrös Zoltán, Kenczlerné Fodor Erzsébet és Gresits Iván-tól.

Érk. 1941. XI. 11.

Szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározása kétféle módon történhet: Kjeldahl-módszerrel, vagy égetéssel (*Dumas* szerint). A Kjeldahl-módszer azonban egyes esetekben nem ad kielégítő eredményt, így azo-, nitrozo- és nitro-vegyületek esetében a nitrogéntartalom kisebbnek adódik a számított értéknél. Ezen úgy segítettek, hogy a fent említett vegyületeket roncsolás előtt, vagy alatt, valamilyen módon redukálták. Ebből az alapelvből kiindulva többféleképpen módosították az eredeti Kjeldahl eljárást:

*Jodlbauer*¹ a következő eljárást dolgozta ki: 0,2—0,5 g anyaghoz 20 cm³ konc. kénsavat és 2,5 cm³ fenolkénsavat (50 g fenolt konc. kénsavval 100 cm³-re töltünk fel), 2—3 g Zn-porot és 5 csepp kloroplatinsavat (1 cm³-ben 0,04 g Pt) adunk és kivilágosodásig roncsoljuk. Ez a módszer megfelelő értékeket ad, hátránya azonban, hogy a roncsolás rendkívül hosszú ideig tart.

*Milbauer*² Zn és sósav, vagy lúgos sztannokloriddal való előzetes redukciót ajánl.

*Eckert*³ szerint célravezető, ha nitro- és nitrozovegyületek ese-

¹ *Treadwell*: Lehrb. d. analyt. Chem. 11. kiad. 1939. II. kötet 56. old.; Chem. Ztrbl. 1886, 443.

² Ztschr. analyt. Chem. 42. 725 (1903).

³ *H. Meyer*: Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verb. 6. kiad. 1938. 162. old.; Monatschr. Chem. 34, 1694 (1913).

tében 0,2—0,4 g beméréshez 0,4 g kénvirágot, 15—20 cm³ 30—40 %-os oleumot adunk és így roncsoljuk.

*Kürschner*⁴ a szokásos mennyiségű reakciókeverékhez 7 g vasat tett és így a roncsolás folyamán redukciós közeget teremtett.

*Elek és Sobotka*⁵ a mikro-nitrogén meghatározásnál 8—10 mg glükózt ad a reakciókeverékhez és ezzel redukál.

*H. Meyer*⁶ szerint jó eredmények érhetők el jóddihidrogénnel való előzetes redukcióval.

*Flamand és Prager*⁷ azo-, azoxi- és hidrazo-vegyületek Kjeldahl meghatározása előtt a bemérést 10 cm³ alkoholban oldják, cinkporral és tömény sósavval végzik a redukciót, majd kénsavval tárják fel rézszulfát és káliumszulfát adagolásával.

*W. I. Kusnetzow*⁸ azo-vegyületek Kjeldahl meghatározását a következőképpen módosította: a beméréshez 2—3-szoros mennyiségű Cu vagy Cu₂O port adagol, mely tömény kénsav hatására előidézi a redukciót.

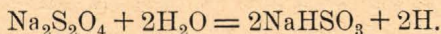
*A. Brunner*⁹ preparatív szempontból foglalkozik az azofestékek hidroszulfittal és egyéb redukáló anyagokkal való redukálásával és a redukciós termékek azonosításával.

*Šimek G. Břetislav*¹⁰ azo-, nitrozo- és nitro-vegyületek Kjeldahl-ozása előtt hidroszulfitos redukciót használ. Az azo-vegyületek közül 2-naftol-azobenzolt redukált hidroszulfittal és utána meghatározta a nitrogént Kjeldahl-módszerrel. A kapott eredmények azonban kb. 1 % kal kisebbek a számított értéknél. Ezt azzal okolja meg, hogy a felhasznált anyagok nem voltak tiszták és a vakpróbák eredménye alapján a szennyezések okozta javítás 1,6 cm³ n/10 kénsav volt. Ilyen nagy javítás azonban a meghatározás pontosságát meglehetősen bizonytalanná teszi.

*Schulek E. és Rózsa P.*¹¹ prontosil rubr. és prontosil solub. nevű azovegyületek nitrogéntartalmát úgy határozták meg, hogy a festékeket 10 %-os kénsavban oldották és Zn-porral, illetőleg hidroszulfittal redukálták, a továbbiakban pedig az eredeti Kjeldahl-módszert alkalmazták.

Brunner és Šimek G. Břetislav közleményei alapján valószínűnek látszott, hogy azovegyületeknek alkalmas körülmények között hidroszulfittal, illetve rongalittal való redukálása után, a Kjeldahl-ozás jó nitrogén eredményeket fog szolgáltatni.

A hidroszulfit *H. Franzen* és *P. Stieldorf*¹² szerint a következő egyenlet szerint fejt ki redukáló hatást:



⁴ Ztschr. analyt. Chem. 68, 209 (1926).

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 501 (1926).

⁶ *H. Meyer*: Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verb. 6. kiad. 1938. 163. old.

⁷ *Flamand és Prager*: Ber. 38, 559 (1905).

⁸ *W. I. Kusnetzow*: Zbl. 1941, II. 1656. old.

⁹ Analyse d. Azofarbstoffe diss. 1929.

¹⁰ *Šimek G. Břetislav*: Chemické Listy 25, 322 (1931); Chem. Ztrbl. 1932, I. 1273.

¹¹ *E. Schulek és P. Rózsa*: Ztschr. f. analyt. Chem. Bd. 122, 104 (1941).

¹² *H. Franzen és P. Stieldorf*: Journ. f. pr. Chemie 76, 407 (1907).

A fenti reakció vizes, vagy gyengén lúgos közegben megy végbe. Savanyú közegben sárga színeződés mellett a szabad sav, majd ennek azonnali bomlásával kén és kéndioxid keletkezik. A rongalit (formaldehid szulfoxilsavas nátrium) összetétele: $\text{NaHSO}_2\text{CHO}_2$.

Először olyan azovegyületre alkalmaztuk a hidroszulfitos redukciót, mely vízben és lúgban oldódik és jól tisztítható. Ilyennek bizonyult a methyloorange szabad szulfo-savja. Akár vizes, akár lúgos közegben végeztük a redukciót, a rákövetkező Kjeldahlzás közel számított N %-ot adott. Változtattuk a lúg töménységét, a redukció hőfokát és azt találtuk, hogy még tömény lúgot használva és rövid ideig szabad lángon forralva is meg lehet kapni a számítotthoz közel eső nitrogéntartalmat. Hosszabb ideig szabad lángon forralva azonban a lúgos közegből az aminok vízgőzzel elillannak. Ennek megfelelően ilyen esetben a kapott N % a kelleténél kisebbnek adódott.

A Kjeldahl meghatározásoknál először HgSO_4 katalizátort használtunk a roncsoláshoz, azonban *H. Meyer*¹³ idézett munkájában megemlíti, hogy újabban többen¹⁴ szelént és szelénessavat ajánlanak katalizátorul. A legtöbb kísérletnél mi is szelént használtunk HgSO_4 helyett és azt találtuk, hogy a roncsolás idejét lényegesen megrövidíti.

Ezután szabad kongósavval próbáltuk ki a hidroszulfitos redukciót, szintén gyengén lúgos közegben. A rákövetkező Kjeldahl meghatározással megkaptuk a kívánt nitrogéntartalmat. Mindkét esetben a redukció lefolyását erős színtelenedés kísérte, a reakció végén az oldatok gyenge sárga színeződést mutattak. A redukciót hidroszulfit helyett valamilyen rongalit készítménnyel, pl. Rongalit C-vel végezve szintén jó eredményeket lehet kapni. Egyedüli különbség, hogy a redukció hosszabb ideig (kb. 1/2 óra) tart. Az eredményeket mikroégetéssel is ellenőriztük és azt tapasztaltuk, hogy közvetlen égetéssel az eredmények jóval alatta maradtak a számított értéknek. Csak kétszeres végigégetés után lehetett megkapni a helyes nitrogén %-ot.¹⁵

Továbbá kipróbáltuk a hidroszulfitos redukciót olyan azo-vegyületekkel is, melyek vízben és lúgban nem oldódnak, így azobenzollal és p-amino-azobenzollal. Előbb vizes alkoholos közegben redukáltunk, de akárhogy változtattuk a redukciós körülményeket, a kapott N %-ok mindig 1–2 %-kal a számított alatt maradtak. Ezzel szemben acetos-vizes közegben, kb. 1 órai forralással végezve a redukciót, vagy pedig redukció után kb. 1 óráig hűlni hagyva, a Kjeldahl meghatározás közel számított nitrogéntartalmat adott. Ha azonban redukció után rögtön lehűtöttük a reakciókeveréket és így végeztük a Kjeldahl meghatározást, a nitrogéntartalom valamivel kisebbnek adódott.

A redukció hig savas közegben is végbemegy, ezt úgy igazoltuk, hogy a p-amino-azobenzolt vízfürdön 10 %-os sósavban oldottuk és lassú hűtés közben redukáltuk hidroszulfittal. A Kjeldahl meghatározás így is jó nitrogéntartalmat adott.

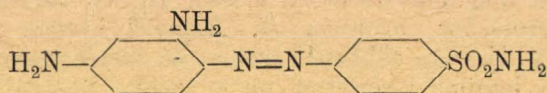
¹³ *H. Meyer*: Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verb. 6. kiad. 1938. 162. old.

¹⁴ *Lauro*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. 3, 401 (1931). — *Tennant, Harrel, Stull*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. 4, 410 (1932) stb.

¹⁵ *F. Pregl és H. Roth*: Die quantitative org. Mikroanalyse 4. kiad. 1935. 104. old.

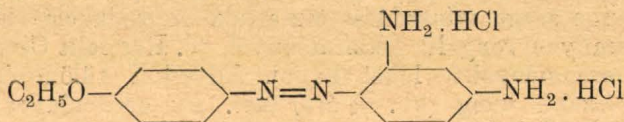
A módszer gyakorlati alkalmazhatóságát még ismeretlen szerkezetű, de azo-csoportot tartalmazó festékekkel és azo-csoportot tartalmazó gyógyszerkészítményekkel is igazoltuk. Két maratható festéket, a Siriusgelb B- és Siriuslichtblau B-t hidroszulfittal redukálva és utána Kjeldahlozva, a kapott eredmények megegyeztek a mikro-Dumas égetéssel kapott eredményekkel. Az előzetes redukció nélkül végzett Kjeldahl meghatározás, pedig alacsonyabb értéket adott. Két nem maratható festék, a Siriuslichtblau FFRL és Siriuslichttürkisblau GL esetében az eredeti, valamint az előzetes redukció után végzett Kjeldahl meghatározások egymással megegyező eredményeket adtak, melyek azonosak voltak a mikro-Dumas égetéssel meghatározott nitrogén-%-kal. Az elemzésre felhasznált azo-csoport tartalmú két gyógyszer a prontosil rubrum és az urocarmin volt.

A prontosil rubrum elnevezésű gyógyszerkészítmény szerkezete:



Acetonos-vizes közegben, vagy híg kénsavas közegben, vízfürdő hőmérsékletén hidroszulfittal redukálva és utána Kjeldahlozva a számított értéknel valamivel kisebb nitrogéntartalmat kaptunk.

Az urocarmin nevű gyógyszerkészítmény szerkezete:



Híg sósavas közegben, vagy acetonos-vizes közegben, vízfürdőn hidroszulfittal redukálva a Kjeldahl meghatározás elég jó nitrogéntartalmat adott.

Megállapítható tehát, hogy a vízben és lúgban oldható azo-vegyületeket (methyorange és kongo) különböző körülmények között hidroszulfittal redukálva, a Kjeldahl meghatározás pontos nitrogén százalékot ad. Vízben és lúgban nem oldható azo-vegyületeket (azo-benzol és p-amino-azobenzol) 1:1 arányú víz és aceton keverékében oldva és hidroszulfittal redukálva (a redukció valamivel tovább tart), a Kjeldahl meghatározás szintén megfelelő nitrogéntartalmat adott. Érdemes megemlíteni, hogy a fenti vegyületeket abs. alkohol, vagy metilalkohol és víz elegyében oldva és így redukálva a Kjeldahl módszerrel meghatározott nitrogéntartalom teljesen ingadozó értéket adott, hol nagyobb, hol kisebbet a számított értéknel.

Híg savban oldódó azo-vegyületeket (p-amino-azobenzol) híg savas közegben redukálva szintén meg lehet kapni a közel számított nitrogéntartalmat.

Ismeretlen szerkezetű, azo-csoportot tartalmazó és maratható Sirius-festékek Kjeldahl meghatározás előtt hidroszulfittal redukálva a mikroégetéssel megegyező nitrogéntartalmat adtak. Azo-csoportot tartalmazó gyógyszerek nitrogéntartalma is meghatározható Kjeldahlozás előtti hidroszulfitos redukcióval (prontosil rubrum, urocarmin).

Általában a redukció, egyes esetektől eltekintve, néhány perc alatt végbemegy, magában a Kjeldahl-lombikban végezhető és nem hosszabbítja meg a roncsolás idejét.

A különböző azo-vegyületekkel végzett meghatározásokat a túloldali táblázatba foglaltuk össze.

Tehát az azo-vegyületek nitrogéntartalmát Kjeldahlzás előtti hidroszulfitos redukcióval a következőképen lehet meghatározni:

1. ha az azo-vegyület vízben oldódik, akkor vizes oldatban végezzük a redukciót vízfürdőn.

2. ha az azo-vegyület lúgban oldódik, akkor a vegyületre számított 1—10 mol lúgban oldjuk a bemért anyagot és vízfürdőn, vagy rövid ideig szabad lángon melegítve redukáljuk.

3. ha az azo-vegyület híg savban oldódik, akkor (1—10 cm³) 10%-os sósavban, vagy kénsavban oldjuk fel a bemért anyagot vízfürdőn és lassú hűtés mellett redukáljuk (Schulek módszer).

4. végül ha az azo-vegyület sem vízben, sem lúgban, sem savban nem oldódik, akkor a bemért anyagot 1:1, vagy 1:2 arányú víz és aceton keverékében oldjuk fel vízfürdőn melegítve és így redukáljuk hidroszulfittal, majd 1 óráig melegen tartjuk.

Redukció után minden esetben megfelelő mennyiségű konc. kénsav hozzáadása után kis lángon elpárologtatjuk az oldószert, majd a meghatározást a közönséges Kjeldahl módszer szerint folytatjuk.

Kísérleti rész.

A redukciókat hydralbit nevű hidroszulfit és rongalit C nevű rongalit készítményekkel végeztük.

Kísérletek methylorange szabad szulfosavval.

Methylorange szabad szulfosav tisztítása: a methylorange szabad szulfosavat *L. Gattermann*¹⁶ szerint készítettük. A tisztítást a következőképen végeztük: a szabad savat szódában oldottuk és leszűrtük. A szüredéket sósavval megsavanyítottuk, mire kivált a szabad sav. Leszívattuk, vízzel savmentesre mostuk és 100^o-on szárítottuk.

Hamu:

bemérés 1,0000 g: hamu 0,0010 g = 0,1 %

1. Nitrogénmeghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel. A bemért anyagra 20 cm³ tömény kénsavat öntve 5—6 g kristályos K₂SO₄-ot adtunk hozzá és katalizátorul egész kevés, kb. gombostűfejnyi HgSO₄-ot. Roncsolás után lehűtve kb. 200 cm³ vízzel felhígítottuk, néhány szem cinkdarát adtunk hozzá, majd lúgosítás után az ammóniát n/10 kénsavba desztilláltuk át. A kénsavfogyasztást n/10 nátronlúggal mértük vissza methylvörös indikátor mellett.

I. 0,0986 g: 7,99 cm³ n/10 kénsav = 11,33 % N₂

II. 0,1009 g: 8,28 cm³ n/10 „ = 11,49 % N₂

A p-dimetilamido azobenzol szulfosavra

(C₁₄H₁₅N₃SO₃ = 305,07) számított érték: = 13,77 % N₂

¹⁶ Die Praxis des organischen Chemikers (26. kiad. 1939. 299. old.).

Sorszám	V e g y ü l e t	Redukciós közeg	Redukció hőfoka	Redukálószer gr-ban	Redukció ideje	Roncslás ideje	Katalizátor	Talált N %	Mikro-égetés N %	Számított N %
1.	Methylorange (szabad szulfo-sav)	redukció nélkül	—	—	—	4 ó	higanyszulfát	11:33 11:49	13:71 13:52	13:77
2.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0:22	1—2perc	3 "	"	13:97 13:87		"
3.	"	víz + 1 mol NaOH	"	" 0:21 0:23	"	2:5 "	szelén	13:53 13:66		"
4.	"	víz + 2 mol NaOH	"	" 0:22 0:19	"	2 "	"	13:75 13:93		"
5.	"	víz + 5 mol NaOH	"	" 0:30 0:27	"	2:5 "	"	13:84 13:66		"
6.	"	víz + cc. NaOH	"	" 0:50 0:50	"	2:5 "	"	13:61 13:73		"
7.	"	víz + 1 mol NaOH	60 C°	" 0:15 0:15	"	3 "	"	13:63 13:69		"
8.	"	víz + 1 mol NaOH	szab. lángon	" 0:20 0:20	1 perc	2:5 "	"	13:61 13:63		"
9.	"	víz + 1 mol NaOH	szab. lángon	" 0:20 0:20	1—1:5 ó	2 "	"	9:58 11:65		"
10.	"	víz + 2 mol NaOH	vízfürdő	rongalit C 0:45 0:50	30 perc	2:5 "	"	13:75 13:72		"
11.	"	víz + 2 mol NaOH	"	pikolit C 0:70 0:70	"	3 "	"	13:84 13:72		"
12.	Kongo (sav)	redukció nélkül	—	—	—	3 "	"	10:41 10:47	12:55 12:67	12:87
13.	"	víz + 1 mol NaOH	vízfürdő	hidroszulfít 0:3	1—2perc	2:5 "	"	13:16 12:73		"
14.	Azobenzol	redukció nélkül	—	—	—	3 "	"	13:75 13:26	15:48 15:44	15:38
15.	"	víz + alkohol	vízfürdő	hidroszulfít 0:4 0:3	10 perc	2:5 "	"	14:38 14:33		"
16.	"	víz + alkohol + 10 %-os HCl	"	" 0:4 0:4	"	2:5 "	"	14:30 15:78		"
17.	"	víz + aceton	"	" 0:4 0:4	1 óra	3 "	"	15:34 15:40		"

20.	"	víz + alkohol	vízfürdő	hidroszulfít 0·3 0·3	1—2perc	2 "	"	20·08 19·62		"
21.	"	víz + cc. ecetsav	"	" 0·4 0·4	10 perc	2·5 "	"	20·30 20·11		"
22.	"	víz + aceton	"	" 0·25 0·25	1—2perc	2·5 "	"	20·97 21·10		"
23.	"	víz + 1 cm ³ 10 0/0-os HCl	"	" 0·5	5 perc	1 "	"	21·15		"
24.	"	víz + 10 cm ³ 10 0/0-os HCl	"	" 0·5	"	1 "	"	20·98		"
25.	Siriusgelb GG (maratható)	redukció nélkül	—	—	—	2·5 "	"	7·66 8·17	8·67 8·60	—
26.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0·25 0·25	1—2perc	2 "	"	8·61 8·76		—
27.	Siriusblau B (maratható)	redukció nélkül	—	—	—	2·5 "	"	1·41 1·42	1·92 1·82	—
28.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0·25 0·25	1—2perc	1·5 "	"	1·91 2·00		—
29.	Siriuslichtblau FFRL (nem mar.)	redukció nélkül	—	—	—	2·5 "	"	2·03 1·88	1·98 1·90	—
30.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0·2 0·25	1—2perc	2 "	"	1·98 1·95		—
31.	Siriuslichttürkischblau GL (nem maratható)	redukció nélkül	—	—	—	2·5 "	"	5·20 5·08	4·82 4·79	—
32.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0·25	1—2perc	2·5 "	"	5·12 5·17		—
33.	Prontosil rubrum	redukció nélkül	—	—	—	2 "	"	21·46 21·21	23·38 23·18	24·04
34.	"	10 0/0-os H ₂ SO ₄	vízfürdő	hidroszulfít 0·40	1—2perc	1·5 "	"	22·8 22·9		"
35.	"	víz + aceton	vízfürdő	" 0·25	"	2·5 "	"	22·6 22·5		"
36.	Urocarmin	redukció nélkül	—	—	—	2 "	"	15·90 15·96	18·21 18·08	17·03
37.	"	víz	vízfürdő	hidroszulfít 0·40	1—2perc	2 "	"	17·82 18·27		"
38.	"	víz + aceton	"	" 0·40	"	2·5 "	"	17·94 18·10		"

2. Előzetes redukció hydralbittal *semleges* közegben, vízfürdőn.

A bemért festéket 40 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve. Lemért készítmény-csőből addig szórtunk hozzá hydralbitot (0,22 g), míg a festék elszintelenedett. Csap alatt lehűtöttük és 20 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá. Kis lánggal melegítve elűztük a vizet, 6 g kristályos K₂SO₄-ot és egy kevés HgSO₄-ot adtunk hozzá. A továbbiakban úgy jártunk el mint az eredeti Kjeldahl meghatározásnál. A redukció tartama 2–3 perc, a roncsolásé kb. 4 óra.

I. 0,1002 g : 9,92 cm³ n/10 kénsav = 13,97 % N₂

II. 0,0955 g : 9,86 cm³ n/10 „ = 13,87 % N₂

3. Előzetes redukció hydralbittal vízfürdőn, a bemérésre számított 1 mol lúggal.

A bemért anyagot 3,4 cm³ n/10 nátronlúgban oldottuk, majd 5 cm³ vizet adtunk hozzá. A további eljárás ugyanaz, mint az előbbi kísérletben, de HgSO₄ helyett *szelént* használtunk katalizátorul. Így a roncsolás ideje kb. 2,5 óra volt. Mivel szelén katalizátorral a roncsolás gyorsabb, mint higanyszulfáttal, a további meghatározásokban mindig ezt alkalmaztuk katalizátorként.

I. 0,1020 g : 9,86 cm³ n/10 kénsav = 13,53 % N₂

II. 0,1000 g : 9,76 cm³ n/10 „ = 13,66 % N₂

A redukcióhoz I. 0,21 g hydralbitot használtunk.

II. 0,23 „ „ „

4. Ugyanaz mint az előző, de a bemért anyag 2 mol lúgban oldva.

I. 0,0982 g : 9,65 cm³ n/10 kénsav = 13,75 % N₂

II. 0,1002 g : 9,97 cm³ n/10 „ = 13,93 % N₂

Az oldáshoz, ill. a redukcióhoz elhasználtunk:

I. 6,8 cm³ n/10 NaOH-ot és 0,22 g hydralbitot

II. 6,8 cm³ n/10 NaOH-ot és 0,19 g hydralbitot.

5. Ugyanaz mint 3., de a bemért anyag 5 mol lúgban oldva.

I. 0,0998 g : 9,87 cm³ n/10 kénsav = 13,84 % N₂

II. 0,1000 g : 9,76 cm³ n/10 „ = 13,66 % N₂

Az oldáshoz, ill. a redukcióhoz felhasználtunk:

I. 24 cm³ n/10 NaOH-ot és 0,30 g hydralbitot

II. 24 cm³ n/10 NaOH-ot és 0,27 g hydralbitot.

6. A bemért anyagot 5 cm³ *konc. NaOH-ban* és 25 cm³ vízben oldottuk vízfürdőn. Egyébként ugyanúgy jártunk el, mint a 3-as számú kísérletnél.

I. 0,1004 g : 9,76 cm³ n/10 kénsav = 13,61 % N₂

II. 0,1000 g : 9,81 cm³ n/10 „ = 13,73 % N₂

A redukcióhoz 0,5 g hydralbitot használtunk, mindkét esetben.

7. Ugyanaz mint 3., de a redukciót 60°-os vízfürdőben végeztük. A redukció lassúbb volt, kb. 8–10 perc alatt ment végbe.

I. 0,0996 g : 9,71 cm³ n/10 kénsav = 13,63 % N₂

II. 0,0998 g : 9,76 cm³ n/10 „ = 13,69 % N₂

A redukcióhoz mindkét esetben 0,15 g hydralbitot használtunk.

8. Ugyanaz mint 3., de a redukció szabad lángon forralva történik. Redukciós idő 1 perc.

$$\text{I. } 0,1004 \text{ g: } 9,76 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 13,61 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1002 \text{ g: } 9,76 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 13,63 \% \text{ N}_2$$

A redukcióhoz mindkét esetben 0,2 g hydralbitot használtunk.

9. Ugyanaz mint 8., de redukció után szabad lángon 1—1,5 óra hosszat forralva.

$$\text{I. } 0,0988 \text{ g: } 6,77 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 9,58 \% \text{ N}_2 \text{ (1,5 órai forralás)}$$

$$\text{II. } 0,1004 \text{ g: } 8,36 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 11,65 \% \text{ N}_2 \text{ (1 órai forralás)}$$

A hosszas forralás redukció után káros, mert az aminok lúgos közegben vízgőzzel illók.

10. Előzetes redukció *Rongalit C*-vel.

A bemért anyagot 2 mol lúgban oldva 0,45 g Rongalit C-vel redukáltuk. Redukciós idő 15—30 perc.

$$\text{I. } 0,1003 \text{ g: } 9,85 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 13,75 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1000 \text{ g: } 9,80 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 13,72 \% \text{ N}_2$$

11. Nitrogén meghatározás *Jodlbauer* szerint.

A roncsoláshoz 20 cm³ tömény kénsavat, 2,5 cm³ phenolkénsavat, 2 g cinkport és kevés HgSO₄-ot használtunk. A roncsolási idő kb. 16 óra volt (kloroplatinsav katalizátor nélkül).

$$\text{I. } 0,1018 \text{ g: } 9,83 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 13,51 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1008 \text{ g: } 9,77 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 13,57 \% \text{ N}_2$$

12. A Kjeldahl meghatározások eredményeit *mikro-égetéssel* (mikro-Dumas) is ellenőriztük. Tapasztaltuk, hogy a methylorange nehezen égő anyag, ezért alkalmaztuk a *Pregl—Roth*¹⁷ ajánlotta égetési módszert, mely szerint a nehezen égő anyagoknál az első égetés után a csövet hűlni hagyjuk 5 percre, majd a kritikus részeket gyengén végigkopogtatjuk és újból végig égetjük. Csak ezen a módon sikerült methylorange-ból a számított értéknek megfelelő N₂ %-ot elérni.

$$\text{I. } 2,313 \text{ mg } 0,278 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 22,5}^\circ\text{-on } 749,5 \text{ m/m} = 13,71 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 2,678 \text{ mg } 0,318 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 22}^\circ\text{-on } 748,5 \text{ m/m} = 13,54 \% \text{ N}_2$$

$$\text{Számított érték: } = 13,77 \% \text{ N}_2$$

Kísérletek kongovörös szabad savval.

Kongovörös készítése: a kísérletekhez használt kongovörös szabad savat *L. Gattermann*¹⁸ szerint készítettük. A kapott kongovörös szabad savat vízben szuszpendálva MgO-t adtunk hozzá és másnapig állni hagytuk. A kivált magnéziumsót leszivattuk, vízzel alaposan kimostuk, majd forró szódaoldattal nátriumsóvá alakítva, vízben oldottuk, az oldatot leszűrtük. A szüredéket sósavval meg-

¹⁷ *F. Pregl és H. Roth:* Die quantitative org. Mikroanalyse 4. kiad. 1935. 104. old.

¹⁸ Loc. cit. 301. old.

savanyítva kivált a szabad sav. Leszívattuk és savmentesre mostuk, majd 80°-on szárítottuk.

Hamu:

bemérés: 0,2000 g hamu: 0,0000 g

1. Nitrogénmeghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel. Roncsolási idő 4 óra.

I. 0,1000 g: 7,44 cm³ n/10 kénsav = 10,41 % N₂

II. 0,1000 g: 7,48 cm³ n/10 " = 10,47 % N₂

Számított érték (C₃₂H₂₄N₆S₂O₆ = 652,41) = 12,87 % N₂

2. Előzetes redukció hydralbittal, vízfürdőn. A bemért anyagot 1 mol (3,6 cm³ n/10 NaOH) lúgban oldottuk.

I. 0,1066 g: 10,02 cm³ n/10 kénsav = 13,16 % N₂

II. 0,0976 g: 8,88 cm³ n/10 " = 12,73 % N₂

A redukcióra fogyott: I. 0,3 g hydralbit

II. 0,3 g hydralbit.

3. Mikroégetés Dumas szerint, kétszeres égetéssel (ugyanúgy, mint a methylorange-nál).

I. 2,305 mg: 0,254 cm³ N₂ 23°-on 752,7 m/m = 12,55 % N₂

II. 2,538 mg: 0,283 cm³ N₂ 24°-on 750,5 m/m = 12,67 % N₂

Kísérletek azobenzollal.

A technikai készítményt alkoholból átkristályosítottuk. Op.: 68°. Irodalmi op.: 68°.¹⁹

1. Nitrogénmeghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel. Roncsolási idő 4 óra.

I. 0,0112 g: 9,94 cm³ n/10 kénsav = 13,75 % N₂

II. 0,0986 g: 9,34 cm³ n/10 " = 13,26 % N₂

Számított érték: (C₁₂H₁₀N₂ = 182,1) = 15,38 % N₂

2. Nitrogénmeghatározás előzetes hydralbitos redukció után, *vizes-alkoholos* közegben.

Miután az azobenzol vízben nem oldódik, a bemért anyagot 20 cm³ abs. alkoholban és 15 cm³ vízben oldottuk Kjeldahl lombikban, melyet vízfürdőre állítottunk és visszacsépező hűtőt szereltünk rá. Forrón 0,3 g hydralbitot szórtunk bele, mikoris az azobenzol elszintelenedett. Lehűlés után kissé visszasárgult, ekkor 20 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá, majd kis lángon elpárologtattuk az alkoholt, a bepárlás végén a reakciós elegy erősen habzott. A habzás megszűnte után a meghatározást a közönséges Kjeldahl eljárás szerint folytattuk; a katalizátor ebben az esetben is szelén volt. A roncsolási idő kb. 4 óra volt.

I. 0,1010 g: 10,38 cm³ n/10 kénsav = 14,38 % N₂

II. 0,1040 g: 10,65 cm³ n/10 " = 14,33 % N₂

Számított érték: = 15,38 % N₂

A redukcióhoz elhasználtunk I. 0,4 g hydralbitot

II. 0,3 g hydralbitot.

¹⁹ Gattermann: 189. old.

3. Nitrogénmeghatározás *vizes-alkoholos savanyú oldatban* való redukcióval.

A bemért anyagot 20 cm³ abs. alkoholban oldottuk, 13 cm³ vizet és 2 cm³ 10 %-os sósavat adtunk hozzá. Visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban melegítve 0,4 g hydralbittal redukáltuk. Lehűlés után 20 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá, majd az alkoholt elforraltuk. A meghatározást a továbbiakban Kjeldahl módszer szerint végeztük. Roncsolási idő 4 óra.

$$\text{I. } 0,0962 \text{ g: } 9,83 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 14,30 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1064 \text{ g: } 12,0 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „ } = 15,78 \% \text{ N}_2$$

Ezt a kísérletet többször megismételtük, a párhuzamos értékek mindig erősen ingadoztak.

4. Ugyanaz, mint a 2. számú kísérlet, de a reakcióelegyet redukció után azonnal *csap alatt lehűtöttük*, hidegen savanyítottuk 15 cm³ tömény sósavval, majd hidegen fél órán át állni hagytuk és ezután adtuk hozzá a 20 cm³ tömény kénsavat. Az alkohol elűzése után Kjeldahl módszerrel folytattuk a meghatározást. Roncsolási idő 4 óra.

$$\text{I. } 0,1010 \text{ g: } 11,03 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 15,29 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1001 \text{ g: } 11,61 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „ } = 16,26 \% \text{ N}_2$$

$$\text{III. } 0,0998 \text{ g: } 11,08 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „ } = 15,54 \% \text{ N}_2$$

$$\text{Számított érték: } = 15,38 \% \text{ N}_2$$

5. Nitrogénmeghatározás *előzetes redukcióval, acetonos-vizes közegben.*

A bemért anyagot 15 cm³ acetonban és 15 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve 0,4 g hydralbittal redukáltuk, ekkor teljesen elszíntelenedett. Kb. egy órán át állni hagytuk, majd Kjeldahloztuk.

$$\text{I. } 0,1006 \text{ g: } 11,00 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 15,34 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1006 \text{ g: } 11,09 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „ } = 15,40 \% \text{ N}_2$$

A II. számú kísérletnél a reakcióelegyet redukció után egy óráig forraltuk vízfürdőn, visszacssepegő hűtőre szerelve.

6. Nitrogénmeghatározás *előzetes redukcióval acetonos-vizes közegben állás nélkül.*

Ugyanúgy jártunk el mint az 5. számú kísérletnél, de a reakciókeveréket redukció után azonnal csap alatt lehűtöttük.

$$\text{I. } 0,1027 \text{ g: } 10,86 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 14,80 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 0,1020 \text{ g: } 10,74 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „ } = 14,91 \% \text{ N}_2$$

7. Mikro-égetés Dumas szerint.

$$\text{I. } 3,493 \text{ mg: } 0,470 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 23}^\circ\text{-on } 757,4 \text{ m/m} = 15,48 \% \text{ N}_2$$

$$\text{II. } 2,692 \text{ mg: } 0,366 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 24}^\circ\text{-on } 751,0 \text{ m/m} = 15,44 \% \text{ N}_2$$

Kísérletek *p*-amino-azobenzollal.

p-Amino-azobenzol *készítése*: a kísérletekhez használt *p*-amino-azobenzolt *L. Gattermann*²⁰ szerint készítettük. A kész terméket víz és alkohol keverékéből átkristályosítottuk. Op.: 124°. Irodalmi op. Gattermann szerint: 124°.

²⁰ Loc. cit. 302. old.

1. Nitrogénmághatórozás eredeti Kjeldahl módszerrel.

I. $0,0998 \text{ g} : 7,28 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 10,19 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,1000 \text{ g} : 9,17 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 12,83 \text{ ‰ N}_2$

Számított érték: $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 = 195,11) = 21,30 \text{ ‰ N}_2$

2. Előzetes redukció hydralbittal *vizes-alkoholos* oldatban.

A bemért anyagot 15 cm^3 abs. alkoholban és 15 cm^3 vízben oldottuk, majd vízfürdőn, visszacsepegő hűtő alkalmazásával, $0,3 \text{ g}$ hydralbittal redukáltuk. A redukció után az oldat kivilágosodik. Csap alatt lehűtöttük, majd 20 cm^3 tömény kénsav hozzáadása után az alkoholt elűztük. Az eljárást Kjeldahl módszere szerint folytattuk. Ronsolási idő 2 óra .

I. $0,1001 \text{ g} : 14,34 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 20,08 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,0994 \text{ g} : 13,94 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 19,62 \text{ ‰ N}_2$

Számított érték: $= 21,30 \text{ ‰ N}_2$

3. Előzetes redukció *ecetsavas* közegben.

A bemérést 10 cm^3 99 ‰ -os ecetsavban és 20 cm^3 víz elegyében oldottuk, vízfürdőn melegítve és $0,4 \text{ g}$ hydralbittal redukáltuk. Lehűlés után 20 cm^3 tömény kénsavat adtunk hozzá, majd a víz és ecetsav elűzése után a meghatározást Kjeldahl módszer szerint folytattuk.

I. $0,1004 \text{ g} : 14,54 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 20,30 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,1018 \text{ g} : 14,62 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 20,11 \text{ ‰ N}_2$

4. Előzetes redukció hydralbittal *acetonos-vizes* közegben.

A bemért anyagot 15 cm^3 aceton és 15 cm^3 vízben oldottuk, egyébként ugyanúgy jártunk el, mint az előző kísérletnél.

I. $0,0998 \text{ g} : 14,98 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 20,97 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,0940 \text{ g} : 14,16 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 21,10 \text{ ‰ N}_2$

5. Előzetes redukció 10 ‰ -os *sósavas* közegben. A bemért anyagot 30 cm^3 víz és 1 cm^3 10 ‰ -os sósavban oldottuk fel, vízfürdőn melegítve és $0,5 \text{ g}$ hydralbittal redukáltuk. A II. számú kísérletnél a bemért anyagot 30 cm^3 víz és 10 cm^3 10 ‰ -os sósavban oldottuk.

I. $0,0946 \text{ g} : 14,30 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 21,15 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,0988 \text{ g} : 14,81 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 20,98 \text{ ‰ N}_2$

6. *Mikro-égetés* Dumas szerint.

I. $3,337 \text{ mg} : 0,620 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 21}^\circ\text{-on } 748,5 \text{ m/m} = 21,25 \text{ ‰ N}_2$

II. $2,651 \text{ mg} : 0,499 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ 20}^\circ\text{-on } 744,0 \text{ m/m} = 21,46 \text{ ‰ N}_2$

Számított érték: $= 21,30 \text{ ‰ N}_2$

Kísérletek Sirius festékekkel.

*Siriusgelb GG (maratható festék):*1. Nitrogén meghatározás *eredeti* Kjeldahl módszerrel.

I. $0,4990 \text{ g} : 27,36 \text{ cm}^3 \text{ n/10 kénsav} = 7,66 \text{ ‰ N}_2$

II. $0,4996 \text{ g} : 29,18 \text{ cm}^3 \text{ n/10 } \text{ „} = 8,17 \text{ ‰ N}_2$

2. Nitrogén meghatározás előzetes *hydralbitos redukció* után.
(l. methyloorange 2. sz. kísérlet.)

I. 0,5006 g : 30,76 cm³ n/10 kénsav = 8,61 % N₂

II. 0,5000 g : 31,3 cm³ n/10 „ = 8,76 % N₂

3. Nitrogén-meghatározás *mikro-Dumas* égetéssel.

I. 5,279 mg : 0,404 cm³ N₂ 21°-on 741,7 m/m = 8,67 % N₂

II. 5,431 mg : 0,412 cm³ N₂ 21°-on 742,0 m/m = 8,60 % N₂

Siriusblau B (maratható festék):

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,2001 g : 2,02 cm³ n/10 kénsav = 1,41 % N₂

II. 0,4952 g : 5,03 cm³ n/10 „ = 1,42 % N₂

2. Nitrogén-meghatározás előzetes *hydralbitos redukció* után.
(l. methyloorange 2. sz. kísérlet.)

I. 0,2001 g : 2,73 cm³ n/10 kénsav = 1,91 % N₂

II. 0,1996 g : 2,86 cm³ n/10 „ = 2,00 % N₂

3. Nitrogén-meghatározás, *mikro-Dumas* égetéssel.

I. 5,891 mg : 0,099 cm³ N₂ 21,5°-on 749 m/m = 1,92 % N₂

II. 5,772 mg : 0,092 cm³ N₂ 21°-on 749,5 m/m = 1,82 % N₂

Siriuslichtblau FFRL (nem maratható festék):

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1998 g : 2,90 cm³ n/10 kénsav = 2,03 % N₂

II. 0,1996 g : 2,68 cm³ n/10 „ = 1,88 % N₂

2. Nitrogén-meghatározás előzetes *hydralbitos redukció* után.

I. 0,2020 g : 2,87 cm³ n/10 kénsav = 1,98 % N₂

II. 0,2008 g : 2,81 cm³ n/10 „ = 1,95 % N₂

3. Nitrogén-meghatározás *mikro-Dumas* égetéssel.

I. 5,696 mg : 0,100 cm³ N₂ 21,5°-on 742,5 m/m = 1,98 % N₂

II. 5,457 mg : 0,090 cm³ N₂ 22,5°-on 756,5 m/m = 1,90 % N₂

Siriuslichttürkisblau GL (nem maratható festék):

1. Nitrogén-meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1990 g : 7,39 cm³ n/10 kénsav = 5,20 % N₂

II. 0,1984 g : 7,20 cm³ n/10 „ = 5,08 % N₂

2. Nitrogén-meghatározás előzetes *hydralbitos redukció* után.

I. 0,2006 g : 7,34 cm³ n/10 kénsav = 5,12 % N₂

II. 0,2020 g : 7,45 cm³ n/10 „ = 5,17 % N₂

3. Nitrogén-meghatározás *mikro-Dumas* égetéssel.

I. 5,606 mg : 0,237 cm³ N₂ 22°-on 749,5 m/m = 4,82 % N₂

II. 5,831 mg : 0,245 cm³ N₂ 23°-on 752,0 m/m = 4,79 % N₂

Kísérletek prontosil rubrummal.

1. Nitrogénmeghatározás eredeti Kjeldahl módszerrel.

I. 0,0973 g: 14,92 cm³ n/10 kénsav = 21,46 % N₂

II. 0,0998 g: 15,12 cm³ n/10 „ = 21,21 % N₂

Számított érték: (C₁₂H₁₃O₂N₅S = 291,2) = 24,04 % N₂

2. Nitrogénmeghatározás előzetes hydralbitos redukcióval *híg kénsavas* közegben.

A bemért anyagot 30 cm³ 10%-os kénsavban oldottuk vízfürdőn melegítve és lassú hűtés mellett 0,4 g hydralbittal redukáltuk. A továbbiakban úgy jártunk el, mint az előző meghatározásoknál.

I. 0,0976 g: 15,92 cm³ n/10 kénsav = 22,80 % N₂

II. 0,0983 g: 16,14 cm³ n/10 „ = 22,92 % N₂

3. Nitrogénmeghatározás előzetes hydralbitos redukcióval *acetonos-vizes* közegben.

A bemért anyagot 10 cm³ aceton és 20 cm³ víz elegyében oldottuk vízfürdőn melegítve és 0,25 g hydralbittal redukáltuk.

I. 0,0954 g: 15,48 cm³ n/10 kénsav = 22,60 % N₂

II. 0,0994 g: 16,03 cm³ n/10 „ = 22,50 % N₂

4. Nitrogénmeghatározás *mikro-Dumas égetéssel*.

I. 2,324 mg: 0,489 cm³ N₂ 22⁰-on 747 m/m = 23,38 % N₂

II. 1,535 mg: 0,319 cm³ N₂ 22,5⁰-on 748 m/m = 23,18 % N₂

Kísérletek urocarminnal.

1. Nitrogénmeghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,0986 g: 11,20 cm³ n/10 kénsav = 15,90 % N₂

II. 0,0963 g: 10,98 cm³ n/10 „ = 15,96 % N₂

Számított érték: (C₁₄H₁₈ON₄Cl₂ = 329,08) = 17,03 % N₂

2. Nitrogénmeghatározás előzetes hydralbitos redukcióval *vizes oldatban*.

A bemért anyagot 40 cm³ vízben oldottuk vízfürdőn melegítve, majd lassú hűtés közben 0,4 g hydralbittal redukáltuk. A meghatározást az előbbieknél leírt módon folytattuk.

I. 0,0956 g: 12,18 cm³ n/10 kénsav = 17,82 % N₂

II. 0,1016 g: 13,26 cm³ n/10 „ = 18,27 % N₂

3. Nitrogénmeghatározás előzetes hydralbitos redukcióval *acetonos-vizes* közegben.

I. 0,1008 g: 12,92 cm³ n/10 kénsav = 17,94 % N₂

II. 0,1014 g: 13,14 cm³ n/10 „ = 18,14 % N₂

4. Nitrogénmeghatározás *mikro-Dumas égetéssel*.

I. 2,055 mg: 0,338 cm³ N₂ 23⁰-on 749 m/m = 18,21 % N₂

II. 2,344 mg: 0,374 cm³ N₂ 23⁰-on 747 m/m = 18,08 % N₂

* * *

A kísérleteket a Goldberger-alapítvány anyagi támogatásával végeztük, amiért e helyen mondunk hálás köszönetet.

Stickstoffbestimmung in Azo-Verbindungen mit der Kjeldahlmethode.

Die Bestimmung ist, nach vorheriger Reduktion mit Hydrosulfit, sehr pünktlich. Wir fanden, dass käufliche Hydrosulfit-Preparate N-frei sind und deshalb zur Reduktion geeignet sind, dagegen erhielt *Simek* (Chem. Zbl. 1932, I. 1273) um 1% niedrigere Werte. Die Verbindungen lösten wir in 30–40 cm³ Wasser, eventuell unter Zugabe von Lauge (1–10 mol NaOH) oder Salzsäure (1–2 mol) nach *Schulek* u. *Rózsa* (Ztschr. f. analyt. Chem. Bd. 122, 104, 1941.) und reduzierten mit 0.2–0.5 g Hydrosulfit auf dem Wasserbade in wenigen Minuten. Die in Wasser, Natronlauge oder Salzsäure unlöslichen Verbindungen lösten wir in 15–20 cm³ Aceton, gaben 20 cm³ Wasser hinzu und reduzierten ebenfalls auf dem Wasserbade, in dem wir die reduzierte Flüssigkeit 1 Stunde lang warm hielten. Nachher wurde in sämtlichen Fällen konz. Schwefelsäure zugegeben, das Lösungsmittel vorsichtig weggekocht, dann kryst. Kaliumsulfat, als Katalysator winzige Mengen von Selen-Pulver zugegeben und weiter die gewöhnliche Kjeldahl-Methode verfolgt. Die Methode gab mit verschiedensten Azo-Verbindungen (Methylorange, Kongo, Azobenzol, p-Amino-azobenzol, Prontosil rubrum, Urocarmin und mit ätzbaren Sirius-Farbstoffen) vorzügliche Resultate.

Rongalit C ist zur Reduktion auch brauchbar, erfordert aber längeres Erwärmen. (Textilchemisches Institut der Technische Hochschule Budapest).

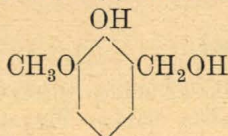
Z. Csűrös, E. Fodor—Kenczler u. I. Gresits.

Az o. vanillin és isovanillin katalízises redukciója.¹

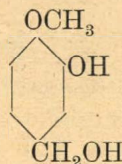
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1941. X. 30.

Az aromás aldehidek katalízises redukciója elsőízben sikerült nyomás alatt *Braun*-nak² nikkellel és *Skitának*³ palládiummal mint katalizátorral. *Vavon*⁴ a redukiót közönséges nyomás alatt is eszközölte nagyobb mennyiségű platina jelenlétében. *Rosenmund* és munkatársai⁵ azt találták, hogy sok esetben közönséges nyomás alatt is eszközölhetjük a redukiót jégecetés közegben palládium-bárium-szulfáttal, ha igen kis mennyiségű kinolint adunk a reakcióegyhez. De már ők is megfigyelték, hogy a redukióknak ez a módszere nem minden esetben alkalmazható. Az o. vanillinnek vizsgálata a redukiókor kimutatta, hogy az ily módon nem redukálható. Szintúgy eredménytelenek maradtak azok a kísérletek, amelyeket a különben más esetekben igen bevált palládium-csontszénnel⁶ végeztem. Igen jó eredményeket értem el azonban a már más kísérleteknél⁷ előnyösen alkalmazott kolloid-palládiummal, melyet a *Paal*-féle eljárás szerint állítottam elő. o. vanillin alkoholos oldata *Paal*-féle kolloid-palládium jelenlétében igen simán redukálható és így az eddig ismeretlen o. vanillylalkohol (I) állott elő:



I.



II.

¹ A budapesti Pázmány Péter Tud. Egyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

² Ber. 50, 2172 (1923).

³ Ber. 42, 1487 (1909).

⁴ Comt. rendn. 154, 359 (1912).

⁵ Ber. 58, 160 (1925); Ber. 54, 2038 (1921); Zbl. 1926, I. 2422.

⁶ Centralblatt II. 75 (1939).

⁷ Journ. für prakt. Chemie 102, 30 (1921).

Az isovanillin az o. vanillinhoz hasonlóan az említett katalizátorok jelenlétében nem redukálódott. Ellenben igen simán ment a redukció kolloid-palladium jelenlétében és így az isovanillyalkohol (II) képződött. Mindkét alkohol előállítása nem sikerült a Canizzaro-féle reakció szerint, lúg behatására a megfelelő aldehidekre, mert ezek a reakcióval teljesen elgyantásodnak.

Kísérleti rész.

o. Vanillylalkohol.

5 g. o. vanillint feloldtam 50 cm³ alkoholban és rázókörtébe töltve a levegőt hidrogénnel kiszorítottam. Ezután 0.5 g Paal-féle kolloid-palladiumot 15 cm³ vízben oldva hozzáadtam. A vegyület 5 órai rázás közben 745 cm³ hidrogént vett fel. Az első félórán igen gyors volt a hidrogén felvétel, azután meglassult. Hogy a savhatást elkerüljem, a kolloidot a következő módon csaptam ki. A reakcióelegyhez 50 cm³ vizet öntöttem és ezután 25 g ammoniumsulfat-vizes (50 cm³) oldatát. Az alkoholt vízfürdőről legnagyobb részét ledesztilláljuk, eközben a kolloid kicsapódott, s azt még melegen leszűrtem. Az átszűrt oldatot éterrel háromszor kivontam, az éteres oldatot kevés változatlan aldehyd eltávolítására kétszer 40%-os biszulfittoldattal átráztam. Az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. A visszamaradó terméket vácuumban frakcionálva desztilláltam, miközben az alkohol mint szintelen olaj desztillál át 12 mm nyomás alatt 162 C⁰-on.

Az o. vanillylalkohol olajszerű termék, amely tömény kénsavval számos aromás alkoholra jellemző vérvörös színreakciót ad.

4.155 mg anyag adott: 9.530 mg CO₂-t és 2.510 mg H₂O-t.

A C₈H₁₀O₃ képlet alapján a számított érték: C = 62.32 %, H = 6.49 %.

Kísérletileg talált érték: C = 62.50 %, H = 6.71 %.

5 g o. vanillint 30 cm³ jégecetben oldottam és 2 g palladiumbárium szulfátot 15 cm³ jégecetben feliszapolva adtam hozzá. Ezután a reakcióelegyhez 1.5 mg kinolint adtam de három órai rázás után csak 100 cm³ hidrogént vett fel.

5 g o. vanillint 50 cm³ alkoholban oldva 0.5 g igen aktív palladium-csontszén jelenlétében 4 órai rázás után csak 180 cm³ hidrogént vett fel.

Isovanillylalkohol.

Egy technikai isovanillin állott rendelkezésemre, amelyet kitünően lehet tisztítani ligroinból való átkristályosítás útján. Egyszeri átkristályosítás után élesen 116—117 C⁰-on olvadt. Az isovanillinnek még ismeretlen p. nitrophenylhydrazonját a következőképpen állítottam elő: 0.5 g isovanillint 20 cm³ 50%-os ecetsavban oldtam, az oldatot felforraltam és 0.5 g paranitrophenylhydrazin ecetsavas (20 cm³) meleg oldatával elegyítettem. A hidrazon rögtön kiválik és további tisztítás céljából kevés alkoholból átkristályosítottam. Sárgavörös tükben válik ki, ezek 203—204 C⁰-on olvadnak,

7.430 mg anyag adott: 1.025 cm³ nitrogént (19 C^o, 712 mm.)
 A C₁₄H₁₃N₄O₃ képlet alapján a számított érték: N = 14.63 %.
 Kísérletileg talált érték: N = 14.76 %.

Nem tudtam bizonyossággal megállapítani, hogy a vanillin p. nitrophenilhydrazonját az irodalomban ismertették-e, ezért a fenti módon előállítottam. Alkoholból átkristályosítva 227—228 C^o-on olvadó vörösbarna tűkben vállott ki és így a két aldehid megkülönböztetésére igen alkalmas.

3 g isovanillint feloldottam 50 cm³ alkoholban, 0.5 g kolloid palladiumot Paal szerint feloldottam 15 cm³ vízben, a reakcióelegyhez adtam és 5 óra hosszat rázógépen hidrogénnel összeráztam. Az oldat 450 cm³ hidrogént nyelt el. Ezután 50 cm³ vizet adtam a reakcióelegyhez és 25 g ammoniumsulfát 50 cm³ vizes oldatát. Az alkoholt legnagyobb részét vízfürdőről ledesztilláltam és a kiváltott palladiumot még melegen leszűrtem. Az oldatot éterrel háromszor kivontam és az éteres oldatot kismennyiségű aldehid eltávolítására kétszer 40%-os biszulfidoldattal átráztam, nátriumsulfáttal szárítottam és az étert ledesztilláltam. A visszamaradó termék hamar megdermed. További tisztítás céljából benzolból kristályosítottam át és csontszénrel szintelenítettem. Még egyszeri benzolból való átkristályosítás után a termék tiszta és 130—131 C^o-on olvad.

3,740 mg anyag adott: 8.583 mg CO₂-t, és 2.259 mg H₂O-t.

A C₈H₁₀O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 62.34 %, H = 6.49 %. Kísérletileg talált értékek: C = 62.13 %, H = 6.71 %.

Az isovanillylalkohol szintelen tűket képez, amelyek tömény kénsavban vérvörös színnel oldódnak. Szintúgy megkíséréltem, hogy a két alkoholt a megfelelő aldehidekből állítsam elő, a Canizzaro-féle reakció útján alkoholos kálival, de sikertelenül, mert az alkoholok a reakciónál elgyantásodnak. Hogy a reakció mégis végbemegy, ezt a guajacol o. carbonsavnak (olv. p. 152 C^o) és az isovanillinsavnak (olv. p. 250 C^o) a reakció termékei közül való elkülönítésével sikerült igazolni.

Über die katalytische Reduktion des o. Vanillins und des iso-Vanillins.

Die katalytische Reduktion der aromatischen Aldehyde gelang zuerst unter Druck von *Braun*¹ mittelst Nickel und von *Skita*² mittelst Palladium als Katalysator. *Vavon*³ konnte die Reduktion bei gewöhnlichen Druck unter Anwendung von grösseren Platinmengen bewerkstelligen. *Rosenmund*⁴ und Mitarbeiter fanden dann, dass man in vielen Fällen die aromatischen Aldehyde bei gewöhnlichem Druck in Eisessiglösung mittelst Palladium-Bariumsulfat reduzieren kann, wenn man ganz kleine Mengen von Chinolin dem Reaktionsgemisch hinzufügt. Jedoch fanden sie schon Fälle, wo die Reduktion so nicht durchführbar war. Die Untersuchung der katalytischen Reduktion des o. Vanillins zeigte, dass dies nach diesem Verfahren nicht reduzierbar ist. Ebenso negativ verliefen die Versuche mit der in vielen anderen Fällen⁵ gut bewährten Palladium-Thierkohle. Indessen wurden sehr gute Resultate erzielt mit dem bei früheren Versuchen⁶ bewährtem kolloidalem Palladium nach Paal. o. Vanillin wird in alkoholischer Lösung bei

¹ *Braun*, Ber. 56, 2172 (1923).

² *Skita*, Ber. 42, 1488, 1627, (1909).

³ *Vavon*, Compt. rend. 154, 359 (1912).

⁴ Ber. 58, 160 (1925); 54, 2038 (1921); Z. 1926. II. 2422.

⁵ *Pfan*, Z. 1 39. II. 75.

⁶ *J. prakt. Chem.* 102, 36 (1929).

Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Paal in den noch unbekanntem o. Vanillylalkohol übergeführt. Ebenso verhielt sich bei der Reduktion das iso-Vanillin; mit keinem der früher erwähnten Mittel konnte es reduziert werden. Sehr glatt ging die Reduktion zum iso-Vanillylalkohol in alkoholischer Lösung mittelst kolloidalem Palladium. Beide Alkohole konnten nach der Canizzarischen Reaktion nicht gewonnen werden, weil sie durch die Einwirkung der konz. Lauge verharzen (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 158, 321 (1941).

F. Mauthner.

A primverin, az orvosi kankalin (*Primula officinalis*) főglukosidjának szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1941, X. 30.

Már régebben A. Goris, M. Mascré és Ch. Vichniac² francia kutatók az orvosi kankalinból (*Primula officinalis*) két új glukozidet különítettek el, a melyeket primulaverozidnak és primverinnek neveztek el. Enzimes hidrolízis útján a primulaverozidból aglikon gyanánt monometilgentizinsavmetilésztert, a primverinből pedig m. methoxiszalicilsavmetilésztert nyertek. Mindkét glukozidból pedig cukorkomponens gyanánt egy új disaccharidet primverozt állítottak elő. E disaccharid további savas hidrolíziskor egy molekula d-glukozra és egy molekula d-xilozéra hasadt. A primveroz szabatos szerkezetét *Helferich* és *Rauch*³ 1927-ben eszközölt szintézise állapította meg mint 1-xilozido-6-glukózt. Azóta francia kutatók megállapították, hogy ezen disaccharid igen elterjedt a növényvilágban glukozidjai alakjában. Rövid ideje, hogy közzétettem⁴ a hexaacetil primulaverosid szintézisét és ezen értekezésem a főglukozidnak a primverinnek szintézisével foglalkozik. Az aglikon szintézisét β -rezorcilsavból eszközöltem, midőn lúgos közegben egy molekula dimetilsulfáttal metileztem, miáltal m. metoxiszalicilsav állott elő. E vegyületet metilalkohollal és sósavgázzal metilészterjévé alakítottam át. Második összetevő gyanánt szükséges, α -acetobrom-primverozt *Zemplén* és *Gerecs*⁵ szintűgy *Zemplén* és *Bodnár*⁶ adatai szerint állítottam elő. A szintézis céljából monometiléter β -rezorcilsav-metilésztert és acetobromprimverozt kinolinban oldottam és száraz aktív ezüstoxidot adtam hozzá, miáltal a hexaacetilprimverin képződik. Az acetilszármazék elszappanosításakor metilalkoholos ammóniákkal 0 C⁰-on primverint nyertem.

Kísérleti rész.

Monometiléther (4)- β -rezorcilsavmetilészter.

2,5 g β -rezorcilsavat feloldtam 13 g nátriumhidroxidból és 130 cm³ vízből készített oldatban, szobahőmérsékletre lehűtve 31 cm³ dimetilsulfátot adtam hozzá és időnkinti vízzel való hűtés közben

¹ A Pázmány Péter Tud. Egyetem ált. kémiai intézetében készült dolgozat.

² A. Goris und H. Canal Zbl. 1936 I. 310.

³ Ann. der Chemie 455, 168 (1927).

⁴ Journ. für prakt. Chemie 156, 150 (1940).

⁵ Ber. dtsch. Chem. Ges. 64, 1545 (1931).

⁶ Ber. dtsch. Chem. Ges. 72, 47 (1939).

25 percig közönséges hőmérsékleten jól összeráztam. Ezután a reakcióelegyet 1 óra hosszat visszafolyóhűtővel forraltam. Másnap a reakcióelegyet megsavanyítottam, a terméket leszűrtem és vízzel jól kimostam. A képződött észter elszappanosítására a reakcióterméket 20 g nátriumhidroxidból és 80 cm³ vízből készített nátronlúggal 3 óra hosszat visszafolyóhűtővel forraltam. Ezután a reakcióelegyet sósavval megsavanyítottam és a kiváltott monométil β -rezorcilsavat 2500 cm³ forró vízből kristályosítottam át. Termelés 14 g. Olv. p. 158–159 C⁰. Az észterifikáláshoz 25 g savat leöntöttem 100 cm³ tömény metilalkohollal, száraz sósavgázt vezettem belé és 8 óra hosszat visszafolyóhűtővel vízfürdőn hevítettem. Ezután a metilalkohol $\frac{2}{3}$ részét ledesztilláltam, vízzel elegyítettem és háromszor éterrel kioldottam. Az éteres oldatot kétszer híg nátriumbikarbonátoldattal átráztam, vízmentes nátriumszulfáttal szárítottam és az étert ledesztilláltam. A visszamaradó termék mihamar megdermed és további tisztítás céljából metilalkoholból átkristályosítottam. Termelés 14 g. Olv. p. 48–49 C⁰.

Hexaacetilprimverin.

2 g monometiléter β -rezorcilsavmetilésztert és 7·2 g acetobromprimverózt 10 cm³ vízmentes kinolinnal leöntöttem, 2·5 g száraz, aktív ezüstoxidot adtam hozzá, majd üvegpálcával 20 percig kevertem. Ezután a reakcióelegyet félórára exsiccatorba helyeztem. A reakcióelegyet 60 cm³ jégecettel öntöttem le, jól összekevertem és két redős szűrőn kétszer 750 cm³ vízben átszűrtem. Ezután mindegyik szűrőt 20 cm³ jégecettel kimostam. Másnap a kiváltott acetilszarmazékot leszűrtem, vízzel jól kimostam. A termék további tisztítása céljából alkoholból kristályosítottam át. Még egyszeri alkoholból való átkristályosítás után az acetilszarmazék tiszta. Termelés 1·5 g.

4·867 mg anyag adott: 9·381 mg CO₂-t és 2·469 mg H₂O-t.

A C₃₂H₄₀O₁₉ képlet alapján a számított értékek: C = 52·70 %, H = 5·4 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 52·51 %, H = 5·63 %.

A hexaacetilprimverin szintelen tűkben válik ki, amelyek 210–211 C⁰-on olvadnak. Az acetilszarmazék nehezen oldódik hideg alkoholban, könnyen melegben.

Primverin.

1 g egész finomra porított hexaacetilprimverint 0⁰-on leöntöttem 100 cm³ 0⁰-on telített metilalkoholos ammoniákkal és 3 óra hosszat hőmérsékleten hagytam állni. A reakcióelegyet minden negyedórán jól összeráztam, miközben az acetilszarmazék hamar feloldódott. Az oldatot vácuumban leszívattam, ami erős lehűléssel jár. A visszamaradó terméket acetonnal kioldottam, és az oldószert besűrítve a glükózid kikristályosodik. Mégegyszeri acetonból való átkristályosítás után a termék tiszta és 203–204 C⁰-on olvad.

4·519 mg anyag adott: 8·311 mg CO₂-t és 2·358 mg H₂O-t.

A C₂₀H₂₈O₁₈ képlet alapján a számított értékek: C = 50·42 %, H = 5·88 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 50·21 %, H = 5·79 %.

Die Synthese des Primverins, des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (*Primula officinalis*).

Vor längerer Zeit haben *A. Goris*, *M. Maseré* und *Ch. Vichniac*¹ aus dem gebräuchlichen Himmelschlüssel (*Primula officinalis*) zwei neue Glucoside, Primulaverosid und Primverin isoliert. Bei der enzymatischen Spaltung lieferte das Primulaverosid als Aglykon Monomethyläther(5)gentisinsäure-methylester und das Primverin *m*-Methoxysalicylsäuremethylester. Beide Glucoside lieferten als Zuckerkomponente dasselbe neue Disaccharid, Primverose. Die letztere zerfällt bei der weiteren Säurespaltung in ein Molekül *d*-Glucose und ein Molekül *d*-Xylose. Die genaue Konstitution der Primverose wurde von *Helperich* und *Rauch*² 1927 durch Synthese als 1-Xylosido-6-Glucose festgestellt. Seitdem fanden verschiedene Forscher, dass dieses Disaccharid im Pflanzenreich in Form von Glucosiden sehr verbreitet ist. Vor kurzem teilte³ ich die Synthese des Hexaacetylprimulaverosids mit und in dieser Abhandlung berichte ich über die Synthese des Hauptglucosids des Primverins. Zur Synthese des Aglykons wurde β -Resorcyssäure in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert und lieferte so die *m*-Methoxysalicylsäure. Dieselbe wurde mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Die als zweite Komponente nötige α -Acetobromprimverose stellte ich aus Lävoglucosan nach den Angaben von *Zemplén* und *Gerecs*² und von *Zemplén* und *Bognár*³ dar. Zur Synthese wurde das Aglykon und α -Acetobromprimverose in Chinolin gelöst und durch trockenes aktives Silberoxyd-kondensiert, wodurch das Hexaacetylprimverin erhalten wurde. Das Acetylderivat lieferte bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak bei 0° das Primverin. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 159, 36 (1941).

F. Mauthner.

¹ Zentralblatt 1913 I. 31; *A. Goris* und *H. Canal* Zentr. 1936 I. 3351.

² Annalen der Chemie 455, 168 (1927).

³ Journ. für prakt. Chemie 156, 150 (1941).

⁴ Ber. dtsch. Chem. Ges. 64, 1545 (1931).

⁵ daselbst. 72, 47 (1939).

Könyvismertetés.

Struktur kolloider Systeme. XIII. Verhandlungsbericht der Kolloidgesellschaft. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, 96. H. 2/3. 358 old. (Dresden 1941.)

A Kolloidzeitschrift két füzetének e különkiadása a „Kolloid-Gesellschaft“ 1941. évi jún. 20–21-én tartott kongresszusán elhangzott 26 előadás szövegét tartalmazza. Az előadók a kolloidok szerkezetének, morfológiájának érdekesebbnél érdekesebb, legidősebb, tudományos és gyakorlati szempontból egyaránt nagy jelentőségű kérdéseit tárgyalták. — *Beischer D.* (Strassburg) a kolloidok elektronmikroszkópos vizsgálatának újabb eredményeit ismertette s rámutatott, hogy bár az elektronmikroszkópos vizsgálatok semmi meglepetést sem hoztak a kolloidkémikusok számára, az elektronmikroszkópia mégis igen nagy jelentőségű, mert megkönnyíti a kolloidok szerkezetének megismerését s nagy lépéssel visz közelebb minket az alakot öltött anyag felépítési elveinek megértéséhez. — *Schmidt W. J.* (Giessen) az optikai kettőtörés módszerének a gélek szerkezeti fő-típusainak megállapítására vonatkozó alkalmazásáról szólott. — *Stuart H. A.* (Dresden) a folyadékok molekulás szerkezetével, a molekulák rendezettségének kérdéseivel foglalkozott. Egy másik előadásában pedig a kolloidrészcskék méretének, alakjának, valamint anizotrópiájának az optikai kettőtörés és a belső surlódás mérésén

alapuló módját és ennek elméletét ismertette. — *Simon A.* (Dresden) munkájából megtudjuk, hogy a Raman-féle hatás az üvegek és az üvegszerű műanyagok szerkezetének megállapítására is alkalmazható. — *Manegold E.* (Dresden) a különböző gél-szerkezet-típusokat áttekinthető rendszerbe foglalta. — *Fricke R.* (Stuttgart) a szubmikroszkópos méretű részecskékből álló szilárd testek belső morfológiája, fizikai és kémiai sajátosságai között fennálló összefüggésekre vonatkozó vizsgálatait és elméletét ismertette. — *Hüttig F.* (Prag) értékes vizsgálati eredményeket közölt a manapság már annyira nagy jelentőségű ú. n. „fémkerámiában“ szerepet játszó „frittek“ szerkezetére vonatkozólag. — *Hoffmann U. A., Ragoss* és *Sinkel F.* kolloideloszlású szén szerkezetét vizsgálták elektronmikroszkóppal, meghatározták a részecskék felületének nagyságát, összehasonlították más módszerekkel nyert értékekkel, megállapították továbbá a grafitosodás feltételeit. — *Kohlschütter H. W.* (Darmstadt) a nehéz fémek fémhidroxidjainak szerkezetére vonatkozó vizsgálatait ismertette. — *Stauff J.* (Frankfurt) közölt vizsgálataiból kitűnik, hogy a szappanoldatok szerkezete visszavezethető a molekulák alakjára, a molekulák és a közeg kölcsönhatására. Számos elektrokémiai és más vizsgálati eredmény bizonyítja, hogy a szappan-szokokban jól meghatározott termodinamikai egyensúly állhat be. — *Kiessig H.* (Berlin—Dahlem) ismertetett röntgenvizsgálatai a szappanmicellák belső szerkezetére derítenek fényt. A szappanmicellákhoz hasonló szerkezetűek a poli-etilén-oxid-származékok, az ú. n. ipepalok micellái is. Szorosan összefüggnek e vizsgálatokkal *Philippoff W.* (Berlin—Dahlem) vizsgálatai, melyek a szappanoldatok mechanikai sajátosságai, főleg belső surlódása és a micellák szerkezete között fennálló összefüggésekre vonatkoznak. Kitűnik e vizsgálatok eredményeiből, hogy a szappanoldatokban háromféle szerkezetű micellák lehetnek: kétféle amorf és egyféle kristályos szerkezetű micellák. — *Wöhlisch E.* (Würzburg) az izomrostok morfológiájára és mechanikájára vonatkozó kísérleti alapokon nyugvó elméleti megfontolásait ismertette, melyek szerint az izmok rugalmas sajátossága, összehúzódása termokinetikai természetű. Szintén az izmok rugalmas sajátosságaival foglalkozott *Weber H. H.* (Königsberg). Kísérleti adatokra támaszkodva megállapítja, hogy az izmok rugalmas feszülése és elernyedése a fonalas molekulák alakváltozásával kapcsolatos. — *Küntzel A.* (Darmstadt) a kollagénrostok és a kollagénállományú szövetek szerkezetéről, fizikai sajátosságairól, az enyvesedés folyamatáról, a kollagén cserzéséről tartott elméleti és gyakorlati szempontok figyelembevételével egy áttekinthető, összefoglaló előadást. — *Elöd E.* a gyapjuszálak kémiai és fizikai szerkezetére vonatkozó vizsgálatairól számolt be. — *Kratky O.* (Berlin—Dahlem) a cellulózra vonatkozó röntgenspektrográfiai vizsgálatait ismertette; ezek megerősítik azt a feltevést, hogy a cellulóz kristályos szerkezetű részeit (micelláit) közös szálalás molekulák kapcsolják össze; a micellák közti rész amorf szerkezetű. — *Hermans P. H.* (Breda) a cellulózzal eltorzulásának és duzzadásának mechanizmusát valószínű kapcsolatba hozza a gél szubmikroszkópos szerkezetének változásával, a szerkezeti elemek irányítódásával, a hálós szerkezet mechanikai sajátosságaival. — *Müller F. H.* (Leipzig) elméleti meg-

fontolások alapján bebizonyítja, hogy a hálós szerkezetű testeknél, mint pl. a polistirolnál a szálak molekulák helyzeti izomériájából kiindulva matematikai összefüggések állapíthatók meg a különböző fizikai sajátságok és bizonyos molekula paraméterek között. — *Steuer E.* (Berlin—Dahlem) etilcellulóz asszociációját és szolvatálódását vizsgálta különböző oldószerekben az ozmosis nyomás és a belső surlódás mérése alapján. Dolgozatából kitűnik, hogy a poláros természetű anyagok asszociáció fokát csökkentik. — *Erbring H.* és *Takei M.* (Leipzig) pedig az acetilcellulóz asszociációjára és szolvatálódására vonatkozó vizsgálataikról számoltak be. — Érdekes és újszerű kísérleti eredményeket ismertetett *Rummel Th.* (Berlin—Charlottenburg). Szigetelő képességű folyadékok felületének elváltozását vizsgálta elektromos kisülés hatására. Örvénylés és habképződés jön létre jelentékeny áramvezetés közepette konvekció folytán. — *Ulrich H.* (Müncheberg) a hidrogének szerkezetében alacsony hőmérsékleten történő változását vizsgálta különös tekintettel a protoplazmára. Vizsgálatai különösen növényfiziológiai szempontból jelentősek. — *Hahn F. V.* (Hamburg) értékes megállapításokat közölt a tojásfehérje öregedési folyamatáról. — Végül *Pfeiffer H. H.* (Bremen) a protoplazmán végzett polarizációs mikroszkopiai vizsgálatainak eredményeit ismertette, melyek szerint mechanikai igénybevétel — húzás — hatására a nem differenciált protoplazmában is anizotrópia lép fel, és pedig az anizodimenziós részecskék rendeződése következtében.

Az előadásokat eszmegerjesztő hozzászólások és magas színvonalú megbeszélések követték. Ezeknek részletes szövege nem kis mértékben növeli e kiadvány értékét.

Buzágh Aladár.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1941. évi október hó 28-án és november hó 25-én tartott 319. és 320. üléséről.

319. *Doby Géza* elnök az ülést megnyitva üdvözölte a megjelent szakosztályi tagokat és vendégeket, szeretettel köszöntötte *Zemplén Gézát* születésnapja alkalmával és jelentette, hogy *Böttger Vilmos* hannoveri egyetemi tanár levélben köszönte meg a szakosztálynak, 70-ik születésnapja alkalmával, kifejezett jókívánságokat. Ezután felkérte *Buchholz Jánost* „A jódgenatinagél réteges diffúziója és szedimentációja“ c. előadása megtartására. Utána *Mauthner Nándor* tartotta meg két előadását: „A primverin, az orvosi kankalin (*Primula officinalis*) főglükozidjának szintézise“ és „Az o-vanillin és izovanillin katalizises redukciója.“ *Földi Zoltán* és *Plank Jenő* hozzászólása után, elnök az ülést berekesztette.

320. *Doby Géza* elnök az ülést megnyitja és bejelenti, hogy a kémiai szakosztály megalakulásának 50. évfordulójához érkezünk. A fél évszázados fennállást december hó 16-án tartandó ülésen fogjuk ünnepelni. Erre az ülésre díszesebb meghívókat bocsátunk ki. Az ülés helye még nincs véglegesen megállapítva. A napirendre áttérve felkéri *Csürös Zoltánt* a Kenczlerné Fodor Erzsébet és Gresits Ivánnal közösen végzett „Nitrogénmeghatározás azo-vegyületekben“ c. munkának ismertetésére. Ennek elhangzása után *Csürös Zoltán* „Nitrogénmeghatározás nitro- és nitrozo-vegyületekben“ c. előadásában ismertette a Kenczlerné Fodor Erzsébettel végzett munkáját. *Furagó János*, *Konek Frigyes*, *Zemplén Géza*, *Schulek Elemér* hozzászólása és *Csürös Zoltán* válasza után *Sigmond György* tartotta meg „A hidrogéntúlfeszültség hőmérsékleti változása“ c. előadását. *Gróh Gyula* és *Eötvös Ferenc* hozzászólása után az előadó válaszolt a kérdésekre. Ezzel az ülés véget ért.

Értelemzavaró hiba:

A 141. lapon lévő 1. ábrán h^{-1} helyett h olvasandó!

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kéziratához melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggyel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

1961 MAJ-2

1971 AUG 11

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.