

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXIX. ÉVFOLYAM 1923.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

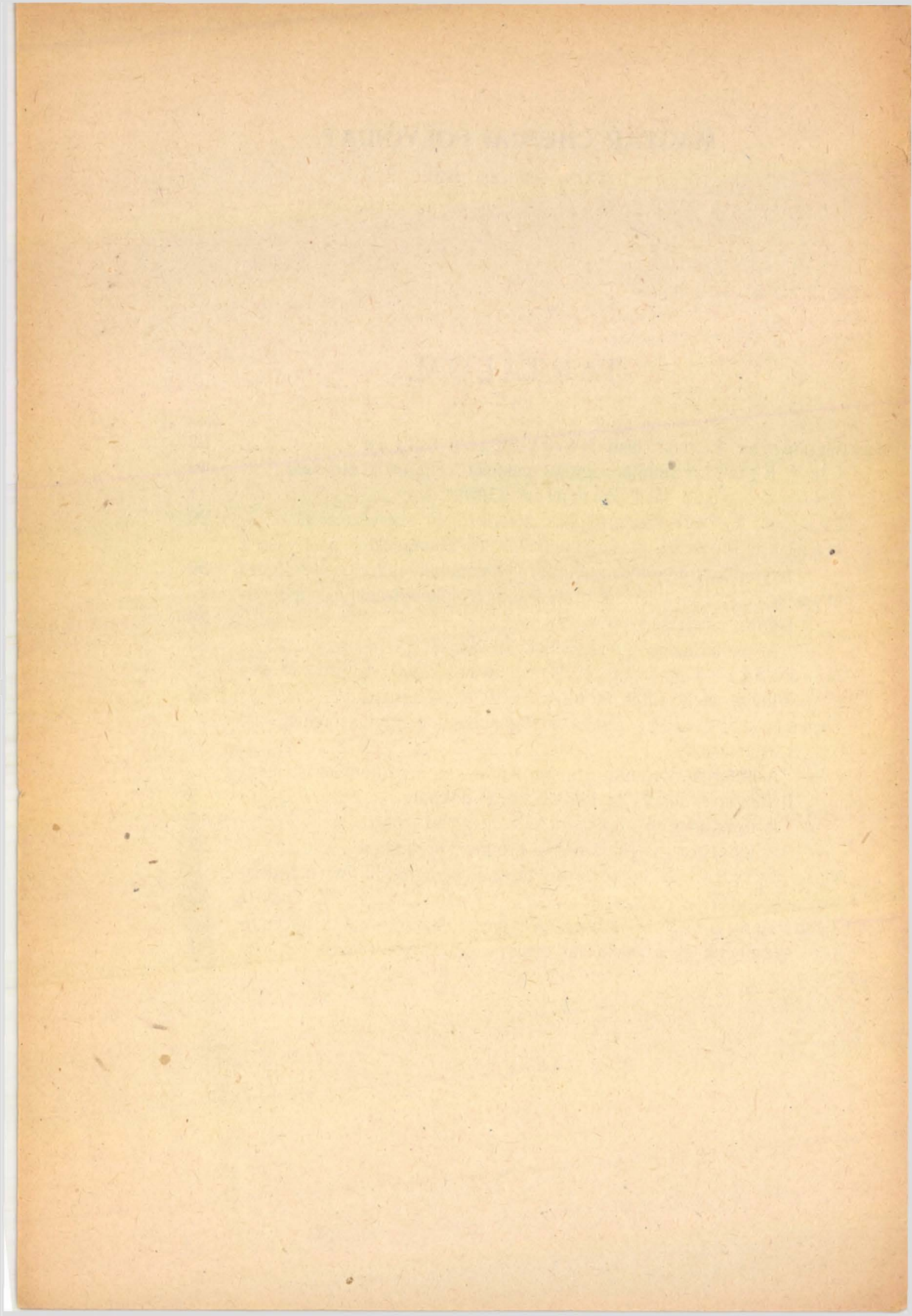
1924.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXIX. évfolyam 1923.

TARTALOM.

	Oldal
Brummer Ernő: lásd Náray-Szabó István	23
Előd Egon: A textilanyagokat nemesítő eljárások elmélete ...	49
Kunz Alfonz: lásd Zemplén Géza	1
Lakner Antal: Eszterifikálás alsóbbrendű szervezetekkel ...	20
Maucha Rezső: A fényintenzitás és hőmérséklet befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakciósebességére	36
Mauthner Nándor: A metadimethoxy-phenyl-aethyl és methyl- keton szintézise	28
— Az isoferulasav depsidjeinek szintézise	33
Náray-Szabó István és Brummer Ernő: Cuprooxid elő- állítás elektrolites úton	23
Schulek Elemér: Sulfit- és thiosulfát-ion egymásmellett való meghatározása	4
— A chlorid-, bromid- és rhodanid-ion argentometriás meg- határozása alkali- és földalkalicyanidokban	7
— A formaldehyd argentometriás meghatározása	17
— A jodid-ion meghatározása bromid-ion mellett	55
Vági István: A természetes kaucsukanyagokról és a gutta- percsáról	10, 22
Zemplén Géza és Kunz Alfonz: A szőlőcukor nátrium- vegyületei és az acylezett cukrok elszappanosítása	1



4125

201/1923.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1923. JANUÁRIUS—MÁRCZIUS

XXIX. ÉVFOLYAM. 1—3. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1923.

TARTALOM.

	Oldal
A szőlőcukor nátriumvegyületei és az acylezett cukrok elszappanosítása. Irták: <i>Zemplén Géza</i> és <i>Kunz Alfonz</i> --- --- --- --- --- ---	1
Sulfit- és thiosulfát-ion egymás mellett való meghatározása. Irta: <i>Schulek Elemér</i> --- --- --- --- --- ---	4
A chlorid-, bromid- és rhodanid-ion argentometriás meghatározása alkali- és földalkalicyanidokban. Irta: <i>Schulek Elemér</i> --- --- --- --- --- ---	7
A természetes kaucsukanyagokról és a guttapercsáról. Irta: <i>Vági István</i> ---	10

Tudósítás a szakosztály üléseiről a boríték 3. lapján.

Munkatársainkhoz!

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

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 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 kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 80 K.

XXIX. KÖTET.

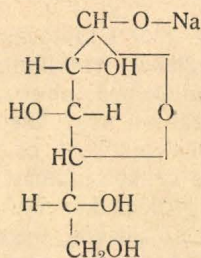
1923. JANUÁRIUS—MÁRCZIUS

1—3. FÜZET.

A szőlőcukor natriumvegyületei és az acylezett cukrok elszappanosítása.¹

Zemplén Géza és Kunz Alfons.

Az irodalomban a szőlőcukornak egyik vegyülete mint natriumglucosat ismeretes.² Mai ismereteink szerint ezen vegyületnek szerkezeti képlete a következő volna:



Ezen szerkezeti képlet értelmében a natriumglucosat segítségével igen értékes szintézisek volnának megvalósíthatók, különösen a mesterséges glukozidok és disaccharidok előállításának terén. Ezzel szemben azt látjuk, hogy az idevágó kísérletek eredménytelenül, illetőleg negatív eredménnyel végződtek.³ Minthogy egyikünk⁴ a cukrok alkaliszarmazékaival ismételtlen hasonló balsikert élt át, elhatároztuk, hogy a natriumglucosat fenti szerkezeti képletének helyességét megvizsgáljuk. Vizsgálataink közben arra az eredményre jutottunk, hogy betartva az irodalomban megadott utasításokat, abs. alkoholos közegben sohasem keletkezik a $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Na}$ tapasztalati képletnek megfelelő natriumglucosat. Abs. alkoholban oldott szőlőcukorhoz hidegen abs. alkoholos natriumaethylat-oldatot csepegtetve, fehér csapadék válik ki, amely légritkított térben 58 C^0 -on phosphorpentoxyd felett súlyállandóságig szárítva még mindig alkoholt tartalmaz. A termék elemzési adatai világosan mutatják, hogy 1 mol szőlőcukorból és 1 mol natriumaethylatból áll. Ha

¹ A m. kir. József-műegyetem szerves kémiai intézetéből. A chemia-ásványtani szakosztály 1923. évi február hó 27-én tartott 191-ik ülésén előadta: Kunz Alfons.

² Hönig és Rosenfeld, B. 10, 871 (1877); Marchlewski, B. 26, 2928 (1893); Madsen, Chem. Zeitung 24, 345 (1899); Zeitschrift f. physikalische Chemie 36, 290 (1903).

³ Így például: Kraup és Kremann, Monatsh. f. Chemie 22, 1940 (1901).

⁴ Zemplén Géza.

nem abs. alkoholos, hanem víztartalmú alkoholos közegben történik a termék előállítása, a termék nátriumtartalma a víz arányában növekvő, a termék maga nedvszívóbb, mindamellett összetételében az elemzési adatok alapján távol esik a nátriumglucosattól. Víz jelenlétében a szőlőcukor + nátrium-alkoholát addicziós vegyület valószínűleg hidrolitisan bomlik és szőlőcukor + NaOH + alkohol keletkezik, és innen ered az észlelt magasabb nátriumtartalom. Valószínűnek tartjuk, hogy elegendő víz jelenlétében csak egyféle, még pedig 1 mol szőlőcukor + 1 mol nátriumhydroxydnak megfelelő¹ vegyület keletkezik. Emellett szólnak Karrer P.-nek² kísérleteit. Karrer ugyanis cukroknak és polysaccharidoknak NaOH-dal alkotott addicziós vegyületeit számos esetben elkülönítette.

Természetesen egy szőlőcukorból és nátriumalkoholból álló addicziós vegyület mint kiindulási anyag szintetikus célokra teljesen alkalmatlan.

Cukrok acetyl származékainak nátriumalkohollal, illetőleg alkoholos nátronlúggal való elszappanosításakor mindig nagyon nedvszívó, sárgás csapadék válik ki, amely alkoholban nehezen, vízben könnyen oldódik és nátriumtartalmú. Érdekesnek tartottuk az ilyen nátriumtartalmú termék összehasonlítását a fent jelzett szőlőcukor-nátriumalkoholát addicziós termékkel.

Hideg abs. alkoholban oldott szőlőcukorhoz abs. alkoholban oldott nátriumaethylat-oldatot csepegtetve, csakhamar csapadék válik ki. Feltűnő, hogy az elkülönített és hasonlóképpen, mint a szőlőcukor-nátriumalkoholát esetében, súlyállandóságig szárított vegyületet vízben oldva, eczetaether szabadul fel. Ezenkívül a termék alkohol- és nátriumtartalmú. Mindenekelőtt meghatároztuk a nátrium- és cukortartalmat. Több nátriumot és kevesebb cukrot találtunk, mint a szőlőcukor-nátriumalkoholát esetében. Acetyl-tartalom egészíti ki százra a százalékos összetételt. Ha a terméket a talált nátriumra számított mennyiségű híg kénsavban oldjuk, a felszabaduló eczetaether lepárolható és elszappanosítás és titrálás útján quantitative meghatározható. Az eczetaether lepárlása után visszamaradó oldatot megsavanyítva kénsavval és tovább párolva, eczetsav desztillál át.

A kivált csapadék nyilvánvalóan egy közbeeső terméke az elszappanosításnak és bepillantást enged a nátriumaethylattal való elszappanosítás reakció-mechanizmusába.

Hogy a termék keletkezését illetőleg némi támpontot nyerjünk, figyelembe vettük először is Fischer E. és Bergmann M.³ észlelését, amely szerint acylezett cukrok elszappanosításához jóval kevesebb nátriumaethylatra van szükség, mint elméletileg az összes felszabaduló acylek megkötésére.

További támpontokat nyújtanak különböző kutatók megfigyelései és nézetei, akik közül kiemelendők: Claisen, Purdie, Dehn és Merling, valamint Scheibler és munkatársai.⁴

Ezek alapján a pentaacetyl-szőlőcukor elszappanosítását a következő-

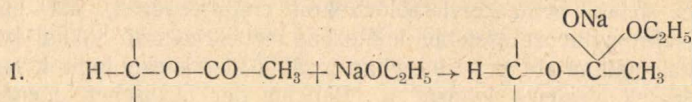
¹ Ezen valószínűnek tartott vegyület rendkívül nedvszívó s így rossz tulajdonsága miatt el nem különíthető.

² P. Karrer, *Helv. chem. acta* 4, 811 (1921). — P. Karrer, *Helv. chem. acta* 5, 130 (1922).

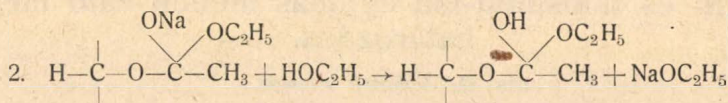
³ E. Fischer u. M. Bergmann, *B.* 52, 830 (1919).

⁴ L. Claisen, *B.* 20, 646 (1887); — Purdie, *B.* 20, 1555 (1887); — W. M. Dehn u. Ruth E. Merling *C. H.* 1, 188 (1918); — Helmut Scheibler u. Heinrich Zigner, *B.* 55, 789 (1922).

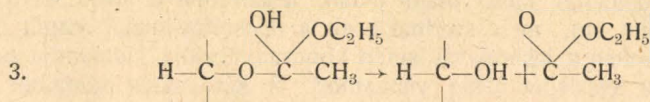
képen értelmezzük. A natriumaethylat mindenekelőtt az acetylcsoport carbonyljára addicionál és a következő atomcsoport jön létre:



Az így előállt atomcsoportra a feleslegben jelenlévő alkohol hat. Natriumalkoholat regenerálódik, miközben a natrium helyét a mozgékony hydrogen foglalja el.



Ez az atomcsoport azonban nem állandó, eczetaether hasad le, miközben a következő reakció megy végbe:



Vagyis eczetaether keletkezik s egyúttal egy hydroxyl a cukormolekulában felszabadul.

A második reakciónál natriumaethylat áll elő, amely ismét az első reakció értelmében egy másik acetylcsoportra addicionál és így tovább. Ily módon érthető, hogy az elméletileg szükséges natriumaethylat-mennyiségnek egy kis töredéke elegendő az elszappanosításhoz.

Az általunk elkülönített termék esetében ezen elszappanosítási folyamatnak egy közbeeső fázisáról van szó. Egy olyan szőlőcukortermékkel állunk szemben, amely átlag már csak egy acetyl-t tartalmaz, amely egy acetyl-t részben natriumaethylat-addiczió terheli. Ezenkívül, mint a szőlőcukor-natriumalkoholat, még egy egész molekula natriumalkoholatot tartalmaz.

Ezen közbeeső elszappanosítási termék elkülönítése által az általunk kifejtett elmélet kísérleti alapra helyezhető.

Mindaddig, amíg a szőlőcukron elegendő acetylek vannak, oldatban marad. Amint az elszappanosodás előrehaladt, illetőleg teljes, ugyanazon addicziós kapcsolat, mint a szőlőcukor-natriumalkoholat esetében is, okozza az oldhatatlan csapadék kiválását; eközben azonban néhány fentjelzett 1. addicziós csoport és néhány acetylcsoport rögzítve marad.

Így érthető, hogy a csapadék nem egységes termék, hanem a pentaacetyl-szőlőcukor különböző elszappanosodási termékeinek natriumalkoholattal alkotott addicziós vegyületeinek keveréke.

Végül tanulmányoztuk natriumalkoholatnak és acetobromglucosenak abs. alkoholos közegben való egymásra hatását. Ebben az esetben is keletkezik egy hasonló csapadék, azonban aránylag kis mennyiségben, a szőlőcukor legnagyobb része oldatban marad. Az oldat nem redukálja a Fehling-oldatot. Légritkított térben való bepárlás után a visszamaradt szirupot reacetyltük és kielégítő mennyiségben tetraacetyl- β -aethylszőlőcukrot kaptunk, jelölül annak, hogy a főreakció a β -aethylglucosid-képződés.

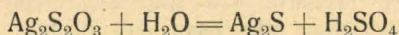
A mellékreakcióban keletkező csapadék reacetylezése nem vezetett kristályos termékhez. Minthogy a pentaacetyl-szőlőcukorból nyert csapadék reacetylezése simán pentaacetyl-szőlőcukrot eredményezett, azt hisszük, hogy az acetobromglucose esetében lejátszódó mellékreakció sokkal komplikáltabb s alkalomadtán ebben az irányban további kísérleteket fogunk végezni.

A kísérletek részletes leírását a „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“-ban közöljük.

Sulfit- és thiosulfát-ion egymás mellett való meghatározása.¹

Irta: Dr. Schulek Elemér.

Sulfit- és thiosulfát-ionok egymás mellett való meghatározására többen dolgoztak ki eljárásokat. W. Feld² a sulfit- és thiosulfát-ion együttes mennyiségét jóddal méri, majd másik kísérletben a folyadékhoz mercurichlorid-oldatot önt, mely szerinte csak a thiosulfát-ionnal reagál és só-sav hozzáadása után a kénessavat ismert koncentrációjú jóddal desztillálja, a jóddal feleslegét pedig visszaméri. A két mérés adataiból a két ion mennyisége kiszámítható. Dupré és Korn³ szerint nátriumacetáttal és ecetsavval való forraláskor csupán a sulfit-ion bomlik el. Tehát a kénessav elűzése után a thiosulfát-iont jodometriásan mérhetjük. Kalmann⁴ a pontosan semlegesített sulfit-, thiosulfát-ionos oldatot előbb $\frac{1}{10}$ n. jóddal titrálja s így a két iont együtt méri. Ezután ugyanezen oldatban a képződött jóddihidrogensavat határozza meg $\frac{1}{10}$ n. nátronlúggal. Bodnár⁵ a thiosulfát-iont acidimetriásan méri oly módon, hogy a folyadékot feleslegben levő ezüstnitrátoldattal elegyíti. Ilyenkor



egyenlet szerint két egyenértékű sav keletkezik. Az ezüst-ion feleslegét konyhasóval leválasztva, a szüredéket $\frac{5}{100}$ n. nátronlúggal titrálja. Módszere nagyobb sulfit-ionkoncentráció esetén hibás eredményekhez vezet. A Sander⁶ acidimetriás eljárása folyamán ezüstnitrát helyett mercurichlorid-oldatot használ, miáltal a szűrés feleslegessé válik, mert a képződött sav a fehér mercurisulfidchlorid mellett ammoniumchlorid hozzáadása után jól titrálható. Módszere ismeretes jodometriás eljárásokkal kombinálva, a sulfit- és thiosulfát-ion egymás mellett való meghatározására is alkalmas. Gutman⁷ a thiosulfát-ionos oldatot feleslegben levő kaliumcyaniddal szárazra párologtatja. A képződött kaliumsulfocyanidot argentometriásan méri. Szerinte a sulfit-ion nem hat zavarólag. Újabb A. Kurtenacker és A. Fritsch⁸

¹ Közlemény a kir. magyar Pázmány Péter-tud.-egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: Dr. Winkler Lajos egyet. ny. r. tanár. Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1923. márczius 20-án tartott 191. ülésén.

² Centralblatt 1898, II. 868.

³ Zeitschr. für angew. Chemie 225 (1902).

⁴ Berichte 20, 569.

⁵ Zeitschrift f. anal. Chemie 53, 37 (1914).

⁶ Zeitschrift für anal. Chemie 55, 340 (1916). — Zeitschrift für angew. Chemie 29, 11 (1916).

⁷ Zeitschrift für anal. Chemie 46, 485 (1907).

⁸ Zeitschrift für anorg. Chemie 117, 202, 262 (1921).

foglalkoztak e kérdéssel. Eljárásuk lényege az, hogy a jóddal megtitrált folyadékot kaliumcyanid-oldattal elegyítik. A kaliumcyanid a tetrathionat-iont thiosulfát-ionná redukálja. E reakció lezajlása után a thiosulfát-iont újra titrálják. C. Mayr és J. Peyfuss¹ a sulfit-, thiosulfát-ionos oldatot jóddal titrálják. Új kísérletben a két iont savanyú közegben kaliumbromat-kaliumbromidos eleggyel sulfát-ionná oxydálják s a brómfelesleget $\frac{1}{10}$ n. nátriumthiosulfát-oldattal mérik vissza. A két mérés adataiból a két ion mennyisége kiszámítható.

A thiosulfát-ion gravimetriás meghatározása szintén ismeretes.² A gravimetriás eljárásnál a thiosulfát-ionból ezüst-ion hatására keletkező ezüst-sulfidot gondosan kimossuk, megszáritjuk és mérjük. — Minthogy savanyú

I. tábla.

Mért Na_2SO_3 g	Mért S_2O_3 -ion g	Talált Ag_2S g	Talált S_2O_3 -ion g
0.20	0.0011 0.0011 0.0011	0.0021 0.0021 0.0021	0.0010 0.0010 0.0010
0.20	0.0110 0.0110 0.0110	0.0241 0.0243 0.0241	0.0109 0.0110 0.0109
0.20	0.0550 0.0550 0.0550	0.1220 0.1219 0.1218	0.0552 0.0552 0.0551
0.20	0.0969 0.0923 0.0883	0.2148 0.2045 0.1955	0.0972 0.0925 0.0885

közegben az ezüst-sulfit oldódik, a sulfit- és thiosulfát-ionok egymás mellett való meghatározása is lehetséges alkalmas berendezés mellett.

Kísérleteim szerint hígított kénsav az ezüst-sulfidot még huzamosabb forraláskor sem bontja el, míg ugyanilyen körülmények között az ezüst-sulfit ezüst-sulfátra és kénessavra bomlott. A kénessavat pedig kiforralhatjuk a folyadékból.

A thiosulfát-ion meghatározását sulfit-ion mellett következőkép végezhethetjük.

A vizsgálandó sókeveréket, mely czélszerűen 0.001—0.1 g thiosulfát-iont tartalmaz, 200 cm³-es hengerpohárban 50 cm³ vízben oldjuk. Az oldathoz 50 cm³ telített ezüst-sulfát-oldatot, majd 5 cm³ 50%-os kénsavat öntünk. A folyadékot öt perczig élénken forraljuk a kénessav elűzése és a csapadék tömörítése végett. A forrást egyenletesebbé tehetjük, ha kis ezüstlemez

¹ Zeitschrift für anorg. Chemie 127, 123 (1923).

² Classen, Ausgew. Meth. d. anal. Chemie. B. II. 267 (1903).

dobunk a folyadékba. A csapadékot egy-két óra múltán, esetleg másnap Winkler szerint¹ 132 C⁰-on szárított s megmért vattaszűrőre gyűjtjük, gondosan kimossuk, 132 C⁰-on megszáritjuk és mérjük. Az ezüstsulfidból álló csapadékot legcélszerűbben úgy mossuk ki, hogy a folyadékot dekantáljuk, 10 cm³ desztillált vizet öntünk a csapadékra, az elegyet felforraljuk, majd ismét dekantáljuk. Ezt az eljárást ötször megismételjük. A csapadékot 50 cm³ vízzel visszük a szűrőre. Ez a művelet körülbelül negyedóráig tart. A módszer használhatóságát bizonyítják az I. táblában összeállított mérési adatok.

Míg a thiosulfát-ion meghatározása aránylag könnyű feladat, a sulfiton közvetlen mérése nehézkes. Ennek oka főleg az, hogy a levegő és az oldószer oxigene a sulfit-iont aránylag gyorsan oxidálja.

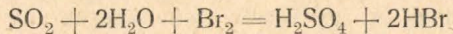
A sulfit-ion közvetlen meghatározására desztillációs elválasztást alkalmazhatunk, felhasználva, hogy a két ion ezüst-ionos oldattal eltérően reagál. Természetesen oly kísérleti berendezést kell választani, hogy úgy a levegőnek, valamint az oldószer és kémlőszer oldott oxigénjének zavaró hatását kiküszöböljük. Ezt következő eljárással érhetjük el:

Használunk egy kb. 100 cm³-es lombikból és becsiszolt feltétből álló desztilláló készüléket; a két rész rugókkal egymáshoz kapcsolható. A feltét egy hosszabb vékony elvezetőcsővel és egy kis csapos tölcserrel van ellátva. A vizsgálandó anyagnak feloldása és az oxidációtól való megóvása úgy történik, hogy a kb. 0.001—0.1 g sulfit-iont és 0.001—0.1 g thiosulfát-iont tartalmazó anyagot bemérjük a lombikba, a lökdösés elkerülése végett egy kis ezüstlemezket is ejtünk bele, ráerősítjük a feltétet, melynek csiszolatát kevés mézsűrűségű phosphorsavval megkenjük. A kis csapos tölcserbe vattapamutot teszünk és egyszer átfúrt dugóval, melyen derékszögben hajlított üvegcső megy át, elzárjuk. Ezt a csővecskét gummicső segítségével két egymásután elhelyezett kis üveghengerrel kapcsoljuk, melyek egyikében 30 cm³ víz, a másikban 50 cm³ telített ezüstsulfátoldat van. A kis üveghengerek kétfuratú dugóval vannak elzárva; a furatokon két derékszögben hajlított üvegcső megy át, úgy elhelyezve, hogy az egyik a henger aljáig ér, a másik éppoly hosszú szárú, de annyira fel van húzva, hogy a dugó alatt végződik. Most az egész rendszeren nátriumhydrocarbonattal mosott széndioxid-áramot vezetünk át félóra hosszáig a levegő kiűzése végett és ha ez megtörtént, a gázáram megszüntetése nélkül a vizet tartalmazó üveghenger kiálló üvegcsővét lenyomjuk az edény aljáig. Evvel elérjük azt, hogy a gázáram a vizet átszorítja a desztilláló lombikba és így az anyag levegőtől teljesen elzárva feloldható. Hasonlóképen járunk el a második üveghengerrel, melyből az ugyancsak kiálló üvegcső leszorításával az ezüstsulfátoldatot előbb a másik üveghengerbe, onnan a desztilláló lombikba visszük át a széndioxid-áram segítségével. A desztilláló lombikot a rendszerből kikapcsoljuk, tölcsercsővéből a vattát kivesszük, csapját elzárjuk és elvezető csővét egy módosított Bunsen-féle retortába illesztjük, melynek alsó gömbjét (150 cm³) brómos vízzel töltjük meg. A brómos víz a sulfit-iontartalomtól függően úgy készül, hogy 5—25 cm³ telített brómos vizet öntünk a szedő alsó üveggömbjébe s ehhez kellő mennyiségű desztillált vizet csurgatunk. A tölcsercsővön át 4—5 cm³ 50%-os kénsavat csurgatunk a készülékbe, a tölcser csapját elzárjuk és kis lánggal megkezd-

¹ Zeitschrift für angew. Chemie 30, 251, 259 (1917).

jük a desztillálást. Öt perczig tartó élénk forralással a kénessav összes mennyiségét a szedőbe űztük.

Desztillálás közben a szedőt állandó vízszaggárral hűtjük. A desztillálás befejezése után, folytonos forralás közben, szedjük szét a készüléket. A szedő tartalmát 200 cm³-es főzőlombikba öblítve, kevés durva horzsakőport hintünk hozzá s a bróm feleslegét forralással űzzük el. A lehűtött folyadékot — methylozanget használva jelzőül — Winkler szerint¹ 1/10 n. boraxoldattal titráljuk. Az elfogyott oldat cm³-ének számából



egyenlet alapján a sulfit-ion mennyiségét kiszámítjuk. Egyenértéksúly ezek szerint a molekula-súly negyedrésze. A desztilláló lombikban visszamaradt ezüstszulfidból álló csapadékot az előbbieken leirt módon szűrőre gyűjtjük, kimossuk, megszártjuk és mérjük. Az Ag₂S súlyából a thiosulfát-ion mennyiségét számítjuk ki.

II. tábla.

Lemért SO ₃ -ion g	Fogyott 0,1 n. boraxold. cm ³	Talált SO ₃ -ion g	Lemért S ₂ O ₃ -ion g	Talált Ag ₂ S g	Talált S ₂ O ₃ -ion g
0,0006	0,37	0,0007	0,0969	0,2148	0,0972
0,0007	0,40	0,0008	0,0923	0,2045	0,0925
0,0012	0,73	0,0015	0,0883	0,1955	0,0885
0,0122	6,05	0,0121	0,0957	0,2115	0,0957
0,0086	4,29	0,0086	0,0981	0,2171	0,0982
0,0072	3,64	0,0073	0,0946	0,2094	0,0947
0,0770	38,46	0,0770	0,0846	0,1872	0,0847
0,0744	37,14	0,0743	0,0864	0,1912	0,0865
0,0772	38,57	0,0772	0,0812	0,1794	0,0812

A II. táblában nátriumsulfitból és nátriumthiosulfátból álló sókeverékek fenti módon végzett analysiseit állítottam össze.

Ez adatok szerint a közölt eljárással a sulfit- és thiosulfát-ionok viszonylag csekély mennyiségei is kielégítő pontossággal mérhetők.

¹ Zeitschrift für angew. Chemie 29, 333 (1916).

A chlorid-, bromid- és rhodanid-ion argentometriás meghatározása alkali- és földalkalicyanidokban.¹

Irta: Dr. Schulek Elemér.

Alkali- és földalkalicyanidok chlorid-, bromid-, vagy rhodanid-ion-tartalmának közvetlen meghatározására szolgáló eljárások az irodalomban

¹ Közlemény a kir. magyar Pázmány Péter-tud.-egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: Dr. Winkler Lajos egy. ny. r. tanár. Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1923. márczius hó 20-án tartott 191-ik ülésén.

nem találhatók. Ilyen keverékek chlorid-, bromid- vagy rhodanid-iontartalmát közvetett úton a leggyakrabban oly módon mérik, hogy előbb Liebig vagy Drehschmidt-Denigés szerint eljárva csupán a cyanid-iontartalmat állapítják meg, majd a cyanid-ion és chlorid-, bromid- vagy rhodanid-ion együttes mennyiségét határozzák meg Volhard módszerével. A két mérés különbségéből a chlorid-, bromid-, illetve rhodanid-ion mennyisége számítással adódik.

Minden indirekt módszer közös hibája, hogy a kísérleti hibák tetemes nagyra növekedhetnek s így kisebb mennyiségek ily úton való mérése bizonytalanná válik. — Megjegyzendő, hogy kis mennyiségű chlorid-ionnak cyanid-ion mellett már csak a kimutatása is nehézkes.

G. Romijn,¹ majd L. Kohn² azt tapasztalták, hogy ha kaliumcyanid-oldathoz feleslegben formaldehydet elegyítettek, a kaliumcyanid quantitative eltűnik. A pillanatszerűleg lezajló reakció végső terméke L. Kohn szerint egyrészt glycolsavas kalium, másrészt pedig hexamethylentetramin.

A reakciótermék salétromsavval bőségesen savanyított oldatában ezüstionos oldat, kísérleteim szerint, csapadékot nem okoz. Ez a kísérleti tény, minthogy a chlorid-, bromid- és rhodanid-ionok a formaldehyddel nem reagálnak, lehetővé teszi, hogy a cyanid-ionnak formaldehyddel való eltávolítása után az esetleges chlorid-, bromid- vagy rhodanid-iont ezüstnitráttal kimutathassuk, illetőleg Volhard eljárása szerint mérhessük is.

I. tábla. Cl'-meghatározások.

Alkalmazott KCN g	Alkalmazott Cl' mg	A Cl' leválasztására fogyott $\frac{1}{20}$ AgNO ₃ cm ³		Számított Cl' mg	
		egyenként	k.-é.-ben	egyenként	k.-é.-ben
0·10	17·73	10·03	10·01	17·78	17·75
		10·01			
		10·00			
0·10	8·87	4·94	4·94	8·76	8·75
		4·94			
		4·93			
0·10	1·77	1·06	1·04	1·88	1·85
		1·03			
		1·04			

Az említett sókeverékek vizsgálatára a következő kísérleti berendezés alkalmas. A pontosan lemért 0·10—0·15 g-nyi sómennyiséget 5 cm³ vízben oldjuk. Az oldathoz 5 cm³ 15⁰/₀-os formaldehyddoldatot öntünk. Az elegyet vízzel 80—100 cm³-re hígítjuk, 5 cm³ 30⁰/₀-os salétromsavval, majd 5 cm³ salétromsavval készült 10⁰/₀-os ferrinitrát-oldattal és végül feleslegben ismert mennyiségű $\frac{1}{20}$ n. ezüstnitrát-oldattal elegyítjük. Az ezüstnitrát feleslegét $\frac{1}{20}$ n. kaliumrhodanid-oldattal mérjük vissza. A visszamérésre fogyott oldat

¹ Pharmaceutisch Weekblad, 30-e Jaargang, No. 16.

² Monatshefte f. Chemie, 20, 904 (1899).

cm³-ének számát levonva az alkalmazott $\frac{1}{20}$ n. ezüstnitrátoldat cm³-einek számából, megkapjuk a chlorid-, bromid- vagy rhodanid-ion leválasztására elhasznált $\frac{1}{20}$ n. ezüstnitrát-oldat mennyiségét. Ebből az adatból a

II. tábla. Br'-meghatározások.

Alkalmazott KCN g	Alkalmazott Br' mg	A Br' leválasztására fogyott $\frac{1}{20}$ AgNO ₃ cm ³		Számított Br' mg	
		egyenként	k.-é.-ben	egyenként	k.-é.-ben
0·10	39·96	10·01 10·00 10·01	10·01	40·00 39·96 40·00	39·99
0·10	19·98	5·04 5·01 5·02	5·02	20·14 20·02 20·06	20·07
0·10	4·00	1·00 0·99 1·00	1·00	4·00 3·96 4·00	3·99

chlorid-, bromid- vagy rhodanid-ion százalékos mennyisége könnyen kiszámítható. Megjegyzendő, hogy a chlorid-ionnak Volhard ismertette meghatározási módja pontosabbá válik, ha a levált ezüstchloridot szűrés-

III. tábla. CNS'-meghatározások.

Alkalmazott KCN g	Alkalmazott CNS' mg	A CNS' leválasztására fogyott $\frac{1}{20}$ AgNO ₃ cm ³		Számított CNS' mg	
		egyenként	k.-é.-ben	egyenként	k.-é.-ben
0·10	29·04	9·95 9·97 9·94	9·95	28·90 28·95 28·87	28·91
0·10	14·52	4·99 5·01 5·01	5·00	14·49 14·55 14·55	14·53
0·10	2·90	1·02 1·01 1·02	1·02	2·96 2·93 2·96	2·95

sel eltávolítjuk, vagy kevés aethylaetherrel való rázogatóással tömörebbé tesszük.¹ Ez a módosítás jelen esetben is alkalmazható, de bromid- vagy rhodanid-ion esetén felesleges.

Méréseim adatait az I, II., III. táblákban állítottam össze. Az I. táblá-

¹ Beekurts Maasanalyse. 1913.

ban a 0.1 g kaliumcyanidhoz kevert és a fenti eljárással megmért chlorid-ion-mennyiségek, míg a II. és III. táblában a bromid-, illetve a rhodanid-ion-mennyiségek szerepelnek.

Ha hydrogencyanid-oldatot óhajtunk chlorid-ionra vizsgálni, úgy előbb azt chloridmentes nátronlúggal elegyítjük s csak azután öntjük hozzá a formaldehyd-oldatot. Megjegyzendő, hogy a kaliumcyanid a formaldehyddel csak lúgos közegben reagál. A kereskedésben kapható kalium-, illetve nátriumcyanid rendszerint több-kevesebb kalium-, illetve nátriumchloridot tartalmaz. Így a legtisztábbnak jelzett kaliumcyanid is 0.3% KCl-ot tartalmazott.

Végül felemlitem még, hogy a kémleléshez használandó 15%-os formaldehydet a kereskedésbeli készítményből desztilláció útján való tisztítás után hígítjuk. Desztillálás előtt a formaldehyd-oldatot kevés kénsavval meg-savanyítjuk.

A természetes kaucsukanyagokról és a guttapercsáról.

Irta: Vági István.

Egyes forróégyői növények valódi tejcsöveiben tejnedvek találhatók, melyekben telítetlen, többé-kevésbé polymerizált állapotban levő szénhidrátok vannak. Ezek a szénhidrátok adják a kaucsukot és a guttapercsát. E növények nagyon szétágazó tejcsövei olyan sejtekből képződnek, melyek már a csiranövényben differenciálódnak. Rendszeresen a primaer és secundaer kéregben és a bélben fordulnak elő és bennük a tejnedv 10 atm. nyomás alatt is lehet.

A tejnedvben levő kaucsuk- és guttapercsa-anyag az eddigi vizsgálatok szerint a növény életében passzív szerepet játszik és a növény fiziológiai anyagcseréjében részt nem vesz.

A kaucsuktartalmú tejnedvek kaucsukgolyócskákból, fehérjékből, gyantászerű anyagokból, cukrokból és vízből állanak. A kaucsukgolyócskák a tejnedvnek 15—40%-át teszik és mikroszkóp alatt a tejnedvben kis olajos csöppek alakjában láthatók.

A kaucsuktartalmú nedvet a fából a legkülönbözőbb módon nyerik. A fák kérgét rendszerint késekkel, vagy erre a célra alkalmas fejszékkel megsebzik és a sebekből kiszivárgó nedvet edényekbe fogják fel. A legnevezetesebb kaucsukfánál, a Hevea brasiliensisnél 2 méter magasságban a kéregbe egy 3.5 cm hosszú 25° hajlású bevágást készítenek, mely azonban a cambiumig nem terjed és azután kétnaponként 7 cm-rel lejjebb egy új bevágást és minden bevágás alá a tejnedv felfogására egy kis edényt erősítenek.

Az így összegyűjtött tejnedvből azután úgy nyerik a kaucsukot, hogy ezt először koagulálják, miáltal a bennük levő kaucsukgolyócskák a tejnedv szérumától teljesen elválnak. Ez a koaguláció vagy természetes bepárlással, vagy melegítéssel, mechanikai kezeléssel, kifagyasztással és chemiai anyagok hozzáadásával történhetik. Braziliában a koagulálást melegítéssel párosult füstöléssel végzik, és pedig úgy, hogy egy nagyobb edényben különféle pálmák termését égetik el és az elszálló erős füsttel melegítik a más edényben levő tejnedvet, amíg ez meg nem sűrűsödik. A füstöléssel nyerik a legjobb nyersanyagot, de hogy a füst miért hat előnyösen, azt még kellőképen megmagyarázni nem tudjuk.

A guttapercsatermelésnél először a guttapercsában bővelkedő fákat kóstolással keresik ki, azután ledöntik és a törzs felületén köröskörül egymástól 30—50 cm távolságra 2 cm széles bevágásokat készítenek, ezekben először híg folyadék gyűlik össze, melyet eltávolítanak és csak az ezután kiszivárgó sűrű folyadékot használják fel, mivel ez szolgáltatja a guttapercsa nyers anyagát.

Újabban a kaucsukanyagot a fák tejnedvének külön termelése nélkül is állítják elő, és pedig úgy, hogy a kaucsukfákat megörlik és azután az őrlött tömegből a kaucsukanyagot vagy iszapolással, vagy szítálással távolítják el. Sokszor a fából oldószerekkel, mint benzol, benzin, toluol, oldják ki a kaucsukot és ugyancsak ezzel az eljárással termelik a guttapercsát a levelekből.

A nyers kaucsuk amerikai, afrikai vagy ázsiai eredetű és a termelő ország nevével lesz jelölve. A nyers guttapercsát Nyugat-Indiában és a Maláji szigetcsoporthoz tartozó szigeteken termelik és az előállításra felhasznált anyag szerint levél vagy zöld és kéregből nyert guttapercsát különböztetünk meg. A nyers kaucsukot, ha nem plantagokból való, vad kaucsuk név alatt ismerik és csak tisztítva, míg a plantage-kaucsuk tisztítás nélkül kerül forgalomba.

A nyers kaucsuk lehet közönséges, oldhatatlan és olajos. Az oldhatatlan kaucsuk akkor jelentkezik, ha a közönséges kaucsuk megöregszik, vagy ha az oldatból kicsapott kaucsuk hosszabb ideig áll. Az olajos modifikáció úgy nyerhető, ha az oldott kaucsukot hosszabb ideig melegen tartjuk és utána az oldatot alkohollal kezeljük, mikor olajcseppek alakjában kicsapódik. Ez a módosulat azonban hosszabb állás után megint közönséges kaucsukká alakul át.

A nyers kaucsukban vízben oldható és vízben nem oldható részek találhatók. Az előbbieket túlnyomórészt cukrokból állanak, mint pl. a bornesit $C_6H_{11}O_6-CH_3$, mely az *i* inosit monomethylaetherje, azután a dambonit, mely az *i* inosit dimethylaetherje. A madagaszkári nyers kaucsukban még a matezit nevű vegyületet is kimutatták, amelynek összetétele: $C_6H_6[OH]_5-O-CH_3$.

A vízben oldhatatlan rész a tulajdonképeni $[C_{10}H_{16}]_n$ összetételű carbonhidrogén, a tiszta kaucsuk, valamint gyantaszerű vegyületek, amely utóbbiak alkoholban, benzolban, chloroformban, petrolaetherben, szénkénegegben, acetonban oldódnak, ellentétben a tulajdonképeni tiszta kaucsukkal, mely acetonban és alkoholban nem oldódik. Mint fentebb említettem, a nyers kaucsukból tisztítással nyerjük a tiszta $[C_{10}H_{16}]_n$ összetételű kaucsukot, és pedig Harries szerint úgy, ha ezt benzollal leöntjük, a tiszta oldatot a nem oldódó résztől különválasztjuk és az oldatot ugyanolyan térfogatú alkoholba öntjük, mikor a tiszta kaucsuk leválik. További tisztítása úgy történik, hogy a nyert tiszta kaucsukot acetonnal extrahálják, azután újból benzolban feloldva, alkohollal kicsapják és ismét acetonnal extrahálják. Az ilyen módon nyert $[C_{10}H_{16}]_n$ összetételű kaucsuk szívós sárgás-fehér átlátszó anyag, mely benzolban, chloroformban, petrolaetherben, szénkénegegben és tetrachlor-methanban jól oldódik, míg alkoholban és acetonban oldhatatlan.

A nyers kaucsukban az előbb említett cukrokon és a tiszta kaucsukon kívül a fent említett oldószerekben oldódó gyanták is előfordulnak, ezek O-tartalmú vegyületek, amelyeknél a $C_{10}H_{16}$ viszony van meg és ezért a kaucsuk oxydációs termékének kell őket tekinteni. A gyanták közül egyesek optikailag aktívak. E sajátság változik a különböző nyers kaucsukfélékből nyert gyanták szerint. A gyanták közül már sok le van ugyan írva, de identifikálásuk még nem kifogástalan.

Az előbb említett anyagokon kívül a nyers kaucsukban, illetve az org. oldószerekben más oldhatatlan alkotórészek is vannak, melyek fehérjékből és humusanyagokból állanak.

Végül előfordulnak a kaucsukban szervesetlen alkotórészek, ezek azonban mellékes szerepet játszanak.

A nyers guttapercsában vízben oldható sók, csersavak, cukrok, azután alkoholban oldhatatlan tiszta guttapercsa, továbbá albanok és albananok, fluavilok és tisztátlanságok vannak.

A tiszta guttapercsa szintén $C_{10}H_{16}$ összetételű és nyerhető a nyers guttapercsából, ha azt chloroformmal oldjuk és azután alkohollal kicsapjuk. A tiszta guttapercsa fehér, amorph, színtelen és szagtalan por, amely aetherben, chloroformban, benzolban, toluolban, petrolaetherben, szénkénegeben oldódik, alkoholban azonban oldhatatlan.

Az albanok, az albananok és fluavilák a nyers guttapercsa gyantái. Az albanok forrásban levő alkoholban oldódnak, míg az albananok chloroformban jól oldódnak és az oldatból alkohollal lassan csapódnak ki. Oxigénnel szemben nagy a vegyrokonságuk és a levegőn megsárgulnak oxigénfelvétel mellett, miközben alkoholban oldhatóvá lesznek. A fluavilok alkoholban oldódnak és az alkoholos oldat lepárlásával nyerhetők colophoniumhoz hasonló anyag alakjában. Az analízis szerint $[C_{10}H_{16}O]_n$ összetételűek és ezért valószínű, hogy a guttapercsa oxydációs termékei közé tartoznak.

A természetes kaucsuk és a guttapercsa chemiai szerkezetével nagyon sokat foglalkoztak és mégsem mondható, hogy az ismeretes volna, bár úgy tűnik, hogy Harries a megoldáshoz közel jár. Miután a kaucsuk szerkezetét a bomlás termékeiből igyekeztek felépíteni, arról is röviden megemlékezem.

A kaucsuk bontását száraz desztillációval, oxigénnel, ózonnal, halogénnel és haloidsavakkal idézik elő.

A száraz desztillációnál egy olajos párlat keletkezik, mely különböző szénhidrogének keverékéből áll, de képződik belőle még: CO, CO_2 , CH_4 , C_4H_8 . Az olaj frakcionálásánál 35—70 C^0 -ig, túlnyomórészt isopren, 70—150 C^0 -ig egy sárgás mozgékony folyadék, 150—200 C^0 -ig az úgynevezett dipentén frakció, 200—300 C^0 -ig egy sötétbarna folyadék, míg végre 300 C^0 felett egy olajos folyadék, a kaucsukolaj desztillál, mely túlnyomórészt diterpenekből és polyterpenekből áll.

A 70—150 C^0 és a 200—300 C^0 között átmenő anyagok csak kevésé ismertek, míg a dipentén frakciót Harries 14—15 mm nyomás alatt frakcionálta és belőle 4 frakciót kapott. A dipentén részletnek csak egy harmada dipentén, de van benne még hét más $C_{10}H_{16}$ összetételű terpen is.

A kaucsukolaj frakcionálásánál túlnyomóan sűrű olajok keletkeznek, melyekben kaucsukszerű vegyületek nincsenek, mert salétromsav nem hat rájuk. Összetételük még nem ismeretes.

Ha azonban a kaucsukot magas vákuumban 0·1 mm nyomás alatt desztilláljuk, úgy egészen más termékek keletkeznek, és pedig túlnyomórészt egy 220—260 C^0 -nál forró olaj, nagyon kevés isoprén és dipentén, azután különböző polyterpenek.

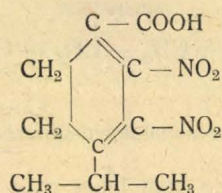
Kaucsuk a halogénre nagyon élénken hat. Chlorral $C_{10}H_{14}Cl_6$ összetételű, határozott kolloid tulajdonságú vegyületet alkot. Brómmal egy $C_{10}H_{14}Br_4$ összetételű tetrabromidot képez, melyet a kaucsuk quantitativ meghatározásánál alkalmaznak.

A haloidsavak kaucsukkal szintén képeznek vegyületeket, és pedig diaddicziós vegyületeket. Hydrogénfluorid a kaucsuk fizikai tulajdonságait egészen megváltoztatja és valószínű, hogy ez a sav a kaucsukban nagymérvű desagregációt hoz létre. Ha a kaucsuk dihydrochloridot $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ -t org. bázisokkal hevítjük, a sósavnak csak egy része szabadul fel, míg pyridinnel, piperidinnel, zárt csőben hevítve, az egész sósav leválik és kaucsukszerű, a természetes kaucsukhoz nagyon hasonló anyagot nyerünk. Ez azonban a gyakorlatban nem használható, mert vulkanizálva nem ruganyos és a szilárdsága is csekély. Ezt isokaucsuknak nevezték el és a vizsgálatok azt mutatják, hogy egész más szerkezetű, mint a kaucsuk, mert benne a kettős kötésű szénatomok más helyen vannak, mint a valódi kaucsukban. Ha az isokaucsukot sósavval dihydrochloriddá $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ alakítjuk és ebből pyridin segítségével újból leválasztjuk a sósavat, a visszamaradó $[C_{10}H_{16}]$ vegyület egészen más tulajdonságú, mint az α -isokaucsuk és azért β -isokaucsuknak nevezték el.

A guttapercsa halogénekkal és haloidsavakkal szemben hasonlóan viselkedik, mint a kaucsuk. A guttapercsa haloidsav-additíós termékei annyiból fontosak, hogy rajtuk keresztül a guttapercsából kaucsukszerű anyagok nyerhetők. Ha t. i. ezeket a dihalogénvegyületeket org. bázisokkal zárt üvegcsőben hevítjük, akkor a sósav leválása után olyan termékek maradnak vissza, melyek már kaucsuk-tulajdonságúak.

A kaucsuk salétromos- vagy salétromsavval, továbbá nitrogénoxiddal nagyon értékes vegyületeket alkot. Salétromossav hatása alatt a és c nitrosit képződik. Az a nitrosit $[C_{10}H_{16}N_2O_3]_n$ zöldes por, mely sem alkoholban, sem aetherben nem oldódik. A c nitrosit $[C_{10}H_{15}N_3O_7]_2$ sárga por, melynek bomlási hőmérséklete $130-160\text{ C}^0$ között van. Ez a vegyület melegítve a Fehling-oldatot erősen redukálja. A molekulásúly meghatározásánál kitűnt, hogy $[C_{10}H_{15}N_3O_7]_2$ molekulával bir, tehát a salétromossav a kaucsuk nagy molekuláját már erősen depolymerizálta. Az átmenetet az a nitrositból a c nitrositba a $[C_{10}H_{15}N_3O_8]_2$ összetételű b nitrosit képezi, melyet különböző módon bontottak szét, hogy belőle a kaucsuk szerkezetére következtést vonhassanak. Ez nem sikerült, mert pl. kaliumpermanganáttal való oxidációnál a b nitrositból különböző zsírsavak keletkeztek (nagyobb mennyiségben borostyánkősav és oxálsav volt) és ezekből a kaucsuk szerkezetére következtetni nem lehetett.

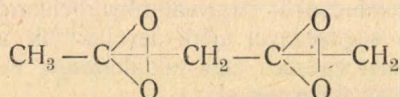
A salétromsav a kaucsukra nagyon élénken hat, miközben a kaucsuk feloldódik. A képződött vegyület $C_{10}H_{12}N_2O_6$ összetételű és D i t m a r szerint ez a vegyület egy dinitro-dihydrocuminsav.



A kaucsuk szerkezetére vonatkozólag nagyon fontosak ózonnal létesített vegyületei, az ú. n. ozonidek, melyek akkor képződnek, ha a kaucsukot chloroformban vagy eczetaetherben feloldva, az oldatba ózont vezetünk. Ha az ózon koncentrációja kicsi, a normális kaucsukdiozonid $[C_{10}H_{16}O_6]_x$ képződik, míg ha az ózon 12⁰/₀-os, akkor a kaucsuk-diozonidat nyerjük $(C_{10}H_{16}O_8)_x$. A kaucsuk-diozonid könnyen robbanó sűrű olajos folyadék, míg a diozonid szintén olajos, de nem oly sűrű, mint az előbbi. Mindkettőből víz hatására különböző bomlási termékek keletkeznek. Ezek a ter-

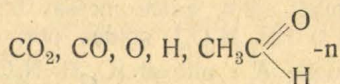
mékek a laevulinaldehyd $CH_3 - CO - CH_2 - C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ és a laevulinsav

$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$. A diozonidból több aldehd, a diozonidból pedig több sav képződik. A kaucsuk-diozonidból, ha nem egészen száraz, már bizonyos idő után egy peroxyd válik le az acetonyl-aceton peroxydjá :



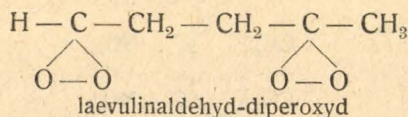
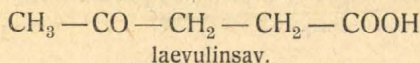
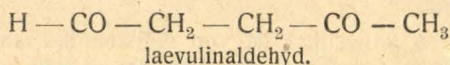
Az α -isokaucsuk ozonnal szintén diozonidot ad, ez azonban különbözik a kaucsuk-diozonidtól, ami legfőbb bizonyítéka annak, hogy az α -isokaucsuk és a természetes kaucsuk nem lehetnek azonosak. Az α -isokaucsuk diozonidja már azért is érdekes, mert feltűnően hasonlít a mesterséges úton előállított natrium isopren kaucsukból előállított diozonidhoz.

Ha az α -isokaucsuk diozonidját Harries szerint vízzel szétbontjuk, akkor

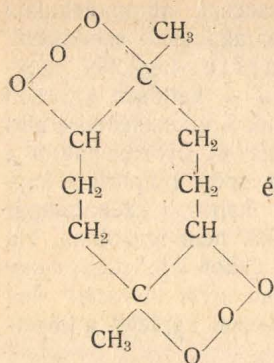


kivül laevulinaldehydet, azután többféle ketont, laevulinsavat, hangyasavat, hydrochelidonsavat nyerünk.

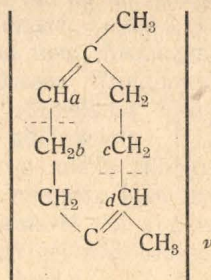
A kaucsuk és az α -isokaucsuk diozonid bomlási termékeiből Harries a kaucsuk szerkezetét építette fel és tőle van egy régebbi és egy újabb szerkezeti képlet. A régebbi képletben, miután a kaucsuk két molekula ózont vesz fel, két kettősen kapcsolt szénatompárt tételez fel, és mivel belőle a vízzel való bomlásánál laevulinaldehyd, laevulinsav, laevulinaldehyd-diperoxyd keletkezik.



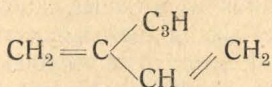
a kaucsuk-diozonid szerkezete nem lehet más, mint



és a kaucsuk szerkezete pedig :

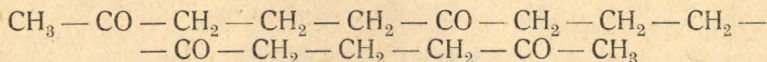


vagyis 1,5 dimethylcyklooktadien carbonhydrogén polymer alakja. Hogy azonban a cyklooktadien-molekulák milyen módon kapcsolódnak egymáshoz, azt még elképzelni nem tudjuk. Ezzel a szerkezeti képlettel valóban megmagyarázható az, hogy a száraz desztillációnál miért képződik az isopren és a dipenten, úgyszintén az is, hogy a kaucsuk miért vesz fel 4 bróm-atomot és miért vesz fel 2 sósav-molekulát. Így, ha a fenti képletben az α és β , azután a γ és δ szénatomoknál szétszakítjuk a gyűrűt, két molekula isopren

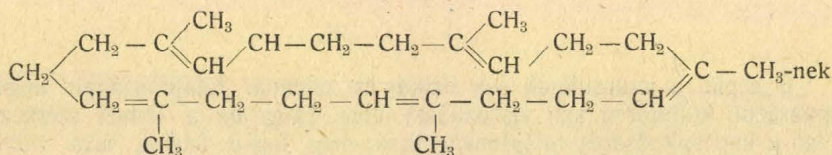


keletkezik.

Harries-nek újabb vizsgálatai, melyeket az α -isokaucsuk ózonnal való szétbontásánál végzett, azt mutatják, hogy az ozonidból nemcsak egyszerű laevulinaldehyd keletkezik, hanem magasabb ketonok is, mint pl. undekatrion $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ azután pentadekatetron



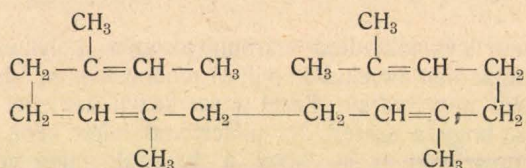
és magasabb ketoncarbonsavak is. Ezek a vegyületek már nem hozhatók az egyszerű dimethylcyklooktadien-gyűrűvel összefüggésbe, hanem a kaucsuk szerkezetének emiatt sokkal komplikáltabbnak kell lenni. Ezért Harries a kaucsuknak a molekuláját $[\text{C}_{25}\text{H}_{40}]$, a szerkezeti összetételét pedig



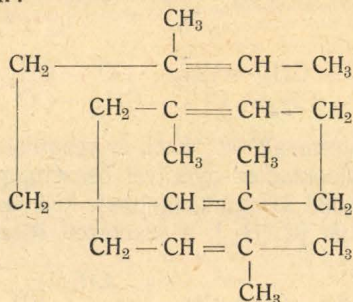
veszi.

Az újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy a természetes kaucsukok között vannak olyanok is, amelyek nem $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]$, hanem $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}]$ összetételűek és Kirchof szerint különösen a brazíliai parakaucsuk az, melyet eddig $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]$ összetételűnek vélték, holott $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ összetételű, míg az

afrikai Kongo-kaucsuk összetétele $[C_{10}H_{16}]$. A parakaucsuk alapmolekulája $C_{20}H_{34}$, az afrikai kaucsuké $C_{20}H_{32}$. Ezek alapján a parakaucsuk szerkezetét Kirchhof szerint nem lehet már az újabb Harries-képlettel megmagyarázni, mert ha a parakaucsuk molekulájában a 4 kettősen kapcsolt szénatompárt vesszük figyelembe, akkor a parakaucsuk szerkezetében a zárt gyűrűt feltételezni nem lehet. Tudniillik ha a két új hidrogénatom a $C_{20}H_{34}$ molekulába vagy az egyik kettősen kapcsolt szénatompárhoz kapcsolódik, akkor a $C_{20}H_{34}$ molekulában 3 kettősen kapcsolt szénatompár van, amit azonban a parakaucsukkal végzett kísérletek nem igazolnak. Ha pedig a két H-atom a két CH_2 -csoportba lépett be, akkor lehetetlen, hogy a gyűrű zárt legyen, hanem a kaucsuk molekulájában nyílt láncznak kell lenni. Kirchhof a Harries által megadott szerkezeti képletet a következőképpen változtatja meg:



A $C_{10}H_{17}$ összetételű kaucsuknak ez az új szerkezeti képlete egészen megfelel az ozonid bomlási termékeinek, sőt a kaucsuk hydrohalogénidekből nyert kaucsukregeneratoroknak a rendes kaucsuktól eltérő tulajdonságait is megmagyarázza. A képlet szerint több izomérvégület is lehetséges, már pedig az α - és β -isokaucsuk ilyen izomérvégületeknek keverékéből állanak. Kirchhof-nak ez az új szerkezeti képlete sem magyarázza meg a kaucsuk különleges fizikai és kolloidchemiai tulajdonságait, amiért Kirchhof a természetes kaucsuknak térbeli képletet ad, amelyben egy csavaros gyűrű van. A csavaros gyűrűben 8 szénatom egy álgűrűt képez, úgy hogy a kettős kötésű szénatompárok egymás fölé kerülnek és akkor a fenti szerkezeti képlet így alakul:



E képlet a kaucsuknak sok fizikai és kémiai tulajdonságait engedi magyarázni, különösen ami viszkozitását illeti. Hogy ez a térbeli szerkezeti képlet a kaucsuk összes tulajdonságainak meg fog-e felelni, arra választ csak a jövőben végzendő kísérletek fognak adni.

Itt még megemlítem a kaucsuk vulkanizálását, ami a kaucsuk gyakorlati felhasználásának az alapja. (Vége következik.)

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1923. év első negyedében hirdetett és megtartott előadások:

189. ülés, 1923. évi januárius hó 30-án:

Sólyom Barna Zoltán: A reakciók lefolyásának vizsgálata az elektrizátorok belsejében.

190. ülés, 1923. februárius hó 27-én.

Pacsu Jenő: Acylezett phenolcarbonsavak részletes elszappanosításakor jelentkező acyl-vándorlásról. A p-benzoyl-pyrogallolcarbonsav szintézise.

Zemplén Géza: A digitoxonsav teljes szintézise.

Zemplén Géza és Kunz Alfonz: A szőlőcukor alkálifémvegyületeiről.

191. ülés, 1923. márczius hó 20-án.

Buzágh Aladár: A chlorálhydrát és kaliumpermanganat egymásrahatásának sebessége.

Schay Géza: Az ozmózis nyomás elméletéről.

Schulek Elemér: Chlorid-, bromid- és rhodanid-ion közvetlen argentometriás mérése alkali- és földalkalicyanidokban.

Schulek Elemér: Sulfit- és thiosulfát-ion egymás mellett való meghatározása.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 29. évfolyamának 1—3. füzetét veszik olvasóink. A füzet azért van összevonva, hogy evvel is csökkentjük az előállítási költségeket. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szives beküldésére kérjük, amelynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

2. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak

a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A radioaktivitás“, Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérőmódszerek“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :
- rendes,
 - rendkívüli és
 - vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :
- Más szakosztály tagjai,
 - Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - Az aktív és passzív választási jog,
 - Előadásokat tarthatnak,
 - Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

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

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál 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.

404 9

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1923. ÁPRILIS—DECZEMBER

XXIX. ÉVFOLYAM. 4—12. FÜZET

BUDAPEST

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

1924.

TARTALOM.

	Oldal
A formaldehyd argentometriás meghatározása. Irta: <i>Schulek Elemér</i>	17
Eszterifikálás alsóbbrendű szervezetekkel. Irta: <i>Lakner Antal</i>	20
A természetes kaucsukanyagokról és a guttapercsáról. Irta: <i>Vági István</i> (Vége)	22
Cuprooxid előállítása elektrolites úton. Irták: <i>Náray-Szabó István</i> és <i>Brummer Ernő</i>	23
A metadimethoxy-phenyl-aethyl és methylketon szintézise. Irta: <i>Mauthner</i> <i>Nándor</i>	28
Az isoferulasav depsidjeinek szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	33
A fényintenzitás és hőmérséklet befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakciósebességére. Irta: <i>Maucha Rezső</i>	36
A textilanyagokat nemesítő eljárások elmélete. Irta: <i>Előd Egon</i>	49
A jodid-ion meghatározása bromid-ion mellett. Irta: <i>Schulek Elemér</i>	55

Czímlap és tartalomjegyzék a Magyar Chemiai Folyóirat 1923. évi XXIX. évfolyamához.

Tudósítás a szakosztály üléseiről a boríték 3. lapján.

Munkatársainkhoz!

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

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 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 kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár czímére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 80 K.

XXIX. KÖTET.

1923. ÁPRILIS—DECEMBER

4—12. FÜZET.

A formaldehyd argentometriás meghatározása.¹

Irta: *Dr. Schulek Elemér.*

A formaldehyd meghatározására G. Romijn² két eljárást dolgozott ki. Jodometriás eljárását pontossága miatt elterjedten használják; leírását mellőzhetem, hiszen megtalálható ez kézikönyvekben. Hátránya e módszernek, hogy más redukáló anyagok: acetón, acetaldehyd jelenlétében nem használható.

Argentometriás eljárása azon a megfigyelésen alapszik, hogy a formaldehyd káliumcyaniddal lúgos vagy bicarbonátos közegben pillanatszerűleg reagál. Az ismert mennyiségben alkalmazott káliumcyanid feleslege tehát visszamérhető. A lezajló reakció terméke Romijn szerint a glycolsavnitril kálium-vegyülete, mely azonban az adott viszonyok között az ezüstnitrátot már hidegen is redukálja. A káliumcyanid visszamérése tehát csak úgy eszközölhető, hogy a reakció-elegyet salétromsavval bőségesen megsavanyított, ismert mennyiségű ezüstnitrát-oldathoz öntjük s az ezüstnitrát-oldat feleslegét Volhard eljárása szerint 0.1 n. káliumthiocyanat-oldattal mérjük vissza. Ez az eljárás nehézkes és hosszadalmas, előnye azonban, hogy gyors dolgozás mellett a káliumcyanid az acetaldehyddel, vagy az acetonnal alig reagál.

L. Kohn³ szintén foglalkozott a káliumcyanid-formaldehid-reakcióval, de a glycolsavnitril kálium-vegyületének képződését nem észlelte. Szerinte a glycolsavnitril kálium-vegyülete csak közbeneső termék, mely ammoniára és glycolsavas káliumra bomlik. Az ammonia viszont a formaldehyddel hexamethylentetramin képződésével reagál.

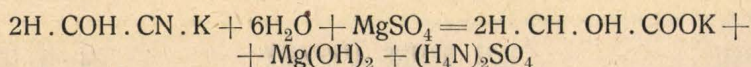
E reakcióval foglalkozva, kísérleteim eredményei mindkét szerző megfigyelésének helyességét igazolják, de más és más kísérleti körülmények között. Ha a feleslegben alkalmazott híg (0.1 n.) káliumcyanid-oldathoz csurgatjuk a szintén híg formaldehyd-oldatot, úgy quantitative a glycolsavnitril kálium-vegyülete keletkezik. E vegyület hidrolízis bomlása lassú. Tömény oldatokkal dolgozva s a formaldehyd-oldatot feleslegben alkalmazva, glycolsavas kálium és hexamethylentetramin keletkezett.

¹ Közlemény a kir. magyar Pázmány Péter Tud.-Egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: Dr. Winkler Lajos egy. ny. r. tanár. Szerző eladta a kémia-ásványtani szakosztálynak 1923. évi október hó 30-án tartott 193. ülésén.

² Zeitschr. für anal. Ch., 36, 18 (1897).

³ Monatshefte für Chemie, XX, 903 (1899).

A glycolsavnitril kálium-vegyületének hidrolízisét tanulmányozva azt találtam, hogy e bomlást a magnesiumsulfat elősíti. Ha a fenti módon előállított, a glycolsavnitril kálium-vegyületét és a káliumcyanid feleslegét tartalmazó oldathoz kevés magnesiumsulfat-oldatot öntünk, mihamar pelyhes csapadék képződik, mely magnesiumhydroxydnak bizonyult. A lezajló reakciót a következő egyenlet érzékíti.



Ha a keletkezett magnesiumhydroxidot késhegynyi ammoniumchlorid hozzáadásával feloldjuk, a kristálytisza folyadékban a káliumcyanid-oldat feleslege visszamérhető. Más kísérletek szerint ugyanis semleges vagy bicarbonatos közegben ammoniumsók és glycolsavas kálium jelenlétében a cyanid-ión Drehschmidt és Denigees eljárása szerint jól meghatározható volt, mert az ezüstnitrátot a glycolsavas kálium csak hosszabb idő múltán redukálja.

Mindezeknek a tapasztalatoknak figyelembevételével a formaldehyd quantitativ meghatározása könnyen sikerül a következő kísérleti berendezés mellett.

A formaldehyd-oldat 5—10 cm³-os részletét, amely czélszerűen 0·01—0·05 g formaldehyd-gázt tartalmaz, 150 cm³-es titráló lombikba csurgatjuk, melybe előzetesen 50 cm³ 0·1 n. káliumcyanid-oldatot s 5 cm³ 30%-os magnesiumsulfat-oldatot tettünk. Egy-két percz múltán a keletkezett csapadékot kb. 1 g ammoniumchlorid hozzáadásával feloldjuk s egy kristályka káliumjodidot dobunk a folyadékba. Az elegyhez késedelem nélkül addig csurgatunk 0·05 n. ezüstnitrát-oldatot, míg a folyadékban 1—2 perczig állandó sárgás zavarosodás keletkezik (Drehschmidt-Denigees).

A formaldehyd egyenértéksúlya maga a molekulásúly. Az eljárás használhatósága az I. tábla adataiból ítélhető meg.

I. táblázat.

Lemért formaldehyd-oldat g-ban	Fogyott 0·05 n. AgNO ₃ -oldat cm ³ -ben	Fogyott 0·1 n. KCN-oldat cm ³ -ben	Formaldehydtartalom %-ban		Formaldehydtartalom %-ban jodometriásan mérve
			egyenként	középértékben	
0·2	35·69	14·31	21·48		
0·2	35·67	14·33	21·51		
0·2	35·70	14·30	21·46	21·48	21·43
0·2	35·68	14·32	21·49		
0·2	35·69	14·31	21·48		
0·2	35·71	14·29	21·45		

Arra vonatkozólag is végeztem kísérleteket, hogy a fentebb közölt eljárás acetaldehyd, illetve acetone jelenlétében mennyire használható. Kísérleteim eredményét a II. és III. táblában foglaltam össze.

Acetaldehyd.

II. táblázat.

Formaldehid- oldat acet- aldehidet tartalmazott %/o-ban	Lemért form- aldehid- oldat g	Fogyott 0·05 n. AgNO ₃ - oldat cm ³ -ben	Fogyott 0·1 n. KCN- oldat cm ³ -ben	Formaldehidtartar- lom %/o-ban		Alkalmazott oldat form- aldehid- tartalma %/o-ban
				egyen- ként	közép- értékben	
50	0·2	34·12	15·88	23·83	23·81	21·43
		34·15	15·85	23·79		
25	0·2	34·90	15·10	22·66	22·76	
		34·77	15·23	22·86		
10	0·2	35·40	14·60	21·91	22·05	
		35·22	14·78	22·18		
5	0·2	35·62	14·38	21·58	21·58	
		35·63	14·37	21·57		
1	0·2	35·77	14·23	21·36	21·40	
		35·72	14·28	21·43		

Aceton.

III. táblázat.

Formaldehid- oldat acetont tartalmazott %/o-ban	Lemért form- aldehid- oldat g	Fogyott 0·05 n. AgNO ₃ - oldat cm ³	Fogyott 0·1 n. KCN- oldat cm ³	Formaldehidtartar- lom %/o-ban		Alkalmazott oldat form- aldehid- tartalma %/o-ban
				egyen- ként	közép- értékben	
50	0·2	35·58	14·42	21·64	21·66	21·43
		35·56	14·44	21·67		
25	0·2	35·57	14·43	21·66	21·65	
		35·59	14·41	21·63		
10	0·2	35·57	14·43	21·66	21·62	
		35·63	14·37	21·57		
5	0·2	35·63	14·37	21·57	21·53	
		35·69	14·31	21·48		
1	0·2	35·69	14·31	21·48	21·48	
		35·69	14·31	21·48		

Ez adatokból látható, hogy *gyors dolgozás* esetén 10% acetaldehyd és 50% aceton jelenlétében a közölt módszerrel a formaldehyd-tartalom még kielégítő pontossággal határozható meg.

Eszterifikálás alsóbbrendű szervezetekkel.¹

Irta: *Lakner Antal.*

Már régi kutatóknak is tudomásuk volt arról, hogy bizonyos mikro-organizmusok és alacsonyabb növényi szervezetek, kitenyésztésük alkalmával a tenyészetnek jellegzetes, sokszor kellemes szagot adnak, úgy, hogy ez a tulajdonságuk a fajra jellemző tulajdonság is lehet. Az is ismeretes régi idők óta fogva, hogy erjedés alkalmával bizonyos zamatanyagok is keletkeznek, amelyek a kiejert folyadéknak egy jellegzetes aromát kölcsönöznek. Itt különösen a bornak az úgynevezett bouquet-ja említendő, amelynek minőségét a fentebbi esetben keletkező zamat- és illatanyagok is igen befolyásolják. Ezek a zamat- és illatanyagok legfőképpen kevesebb szénatomú zsírsavak esztereiből állnak, keverve más illatos alkotórészekkel, különösen aldehidekkel. A bor seprőjéből tehát túlnyomó részben a leülledett élesztőből — lehetőleg friss, sok élt tartalmazóból — egy olyan olaj állítható elő, amely a cognacnak ad jellegzetes szagot. Hazai élesztőfajaink ebben a tekintetben még nincsenek eléggé tanulmányozva. Vizsgálataim során három magyarországi seprőmintából, melyet éles homokkal széjjel roncsoltam, desztillációval a következő állandójú olajokat kaptam:

Seprű eredete	Fajsúly	α_D	Savszám	Eszter-szám	Megjegyzés
Tokajvidéki	0·881	0° 20'	31	252	—
Szekszárdvidéki	0·882	0° 37'	29	245	—
Tiszaföldvári homoki ...	0·887	0° 10'	39	149	} sok kozmás olajjal dohos szagú
” ” ---	0·889	0° 11'	42	141	

A nyert adatokból kiviláglik, hogy a hegyi borokban az aromás anyagok jobban vannak kifejlődve, mint a homoki borokban. Ez tisztán az élesztő-fajok tisztaságának és nemességének tudható be, amelyhez a borkezelésnek bizonyos fokú fejlettsége is járul. A homoki seprők olajának aránytalanul magas savszáma és kissé kozmás szaga a seprőben lévő nemesélesztőn kívül jelenlévő nagymennyiségű savakat termelő, esetleg esztertibontó szervezetek jelenléte az oka, amelyhez esetleg a kezelés okszerű voltának a hiánya is hozzájárult.

Ismerünk sok olyan penészfeleséget, amelyek bizonyos körülmények között, különösen a tápanyag helyes megválasztása által, gyümölcstápot termelnek. O. Erdmann² zsemlén olyan penészt tenyésztett ki, amely pár nap lefolyása után határozott ananász-szagot adott. Ugyanilyen tulajdonságú a *Pseudomonas fragariae* nevű penész is, amely a tápanyag minősége szerint ananász, vagy földieperre emlékeztető szagot termel. A *Bacillus*

¹ Szerző előadása a M. Kir. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1923. évi május hó 29-én tartott 192. ülésén.

² Journal f. pr. chem. 99, 387.

pyocyaneus β határozottan hársfavirágillatot termel. v. Babes¹ paraffinolajjal való extrahállással, majd vízzel összerázva és vákuumban bepárolva állítólag meg is kapta kristályosan az illatanyagot. A *Fusisporium moschatum* a *Selenosporium aqueductum* és a *Fusarium aqueductum*² olyan penészféle-ségek, amelyek a moschusra emlékeztető szagot terjesztenek. A *Vilia Saturnus*, V. odessa, V. Schneegii, *Pichia suaveolens* Klöcker nevű élesztő, azon-kivül az *Oidium suaveolens* és a *Sachsia suaveolens* gombafélések szintén eszterifikálnak életfolyamatuk közben.³ Ezeket újabban U. Weber⁴ vizsgál-gatta behatóbban és különösen azokat a föltételeket kereste, amelynél az eszterifikálás a legintenzivebb. Ő azt vette észre, hogy a jellemző illat akkor lép fel, ha a jelenlévő szénhidrát erjedésbe megy és kedvezünk a fehérje-bomlásnak is. Alkoholok hozzáadására azonkívül bizonyos aminosavak ada-golása az eszter illatát megváltoztatják. Leucin hozzáadására amyleszter-illatot kapott. Ez azonban előrelátható is volt, a leucinnak és a többi amino-savnak az erjedés alkalmával való viselkedése után.

Kérdés már most az, lehetséges-e az ilyen tenyészetekből az illat-anyagot elkülöníteni, esetleg olyan mennyiségben, hogy analitikai vizsgálatok céljaira elegendő legyen. Vizsgálataim szerint lehetséges. Erre a célra a *Pseudomonas fragariae* tenyészetét használtam fel, amelyet zselatin, oldható keményítő és kevés neutrális nátrium-foszfátból készített táptalajon neveltem. A tenyészetnek már harmadik napján kellemes földieperszaga volt és kis lencsenagyságú fehér telepek képződtek. A tenyészetet ezután folytonos kavarással, lehetőleg hideg gőzzel ledesztilláltam. A desztillátum kellemes földieperszagú folyadék, amelynek nagyobb mennyiségét besűrítve és el-szappanosítva használtam fel az egyes alkoholrészek elkülönítésére. Ezek közül sikerült kimutatnom a vajsavat, valeriansavat és a kapronsavat. Az alkoholok közül biztosan kimutatható az amylalkohol. Ha a tenyészethez második vagy harmadik napon vajsav-bacillusokat oltottam, akkor az eszterképződés fokozódott, amelyet nemcsak a szag intenzivitása, hanem a desztillátumból nyert zsírsavak mennyisége is bizonyított. A nyert zsír-savak mennyiségét, ha amylalkohol-eszterükre átszámítjuk, azt találjuk, hogy az a kiindulási anyagnak körülbelül 0.0006 százaléka.

Megkísértem a *Fusisporium moschatum* nevű gomba illatanyagát is izolálni, amit már Kitosoto japán kutató is megkísérelt, eredménytelenül. Erre a célra a tenyészet 10.2 kg-ját jól összezártam és, folytonos kava-rással, sikerült kiegészítő okozta kozmás szag keletkezését megakadályozzam, ledesztilláltam. A desztillátum gyengén moschusszagú. Éterrel összerázva és az aetherhez fixáló anyagot adva, mint pl. benzooesavas benzyleszter be-párologtatva egy sárgászöld színű kellemes, édeskés moschusra emlékeztető szagú folyadékot kaptam, mely természetes főtömegében a fixáló anyagból áll. A fixáló anyagból az illatanyagot elkülöníteni, igen csekély mennyiség-nél fogva, lehetetlennek bizonyult. Az illatanyag megkötése nélkül, tisztán az éteres oldat bepárlása által, egyetlen egyszer sem sikerült azt izolálni.

¹ Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkunde 5, 9, 655.

² Compt. rend. 41, 483.

³ Hogy mi módon keletkeznek az eszterek a szervezetek életfolyamata közben, az még kiderítetlen. Valószínűleg katalitikus reakciók végbemenetele játszik a szin-tézisben fontos szerepet. Kastle és Loevenharth amerikai kutatók szerint enzimhatásra vajsavból és alkoholból eszter keletkezik. Szintetizáló enzimül dolgozatok-ban a lipast említik meg. (Americ. chem. Journal 24, 491. Journal of biol. chem. 2, 427.)

⁴ Biochem. Zeitschr. 129, 208. Chem. Zentralbl. 1922. III. 837.

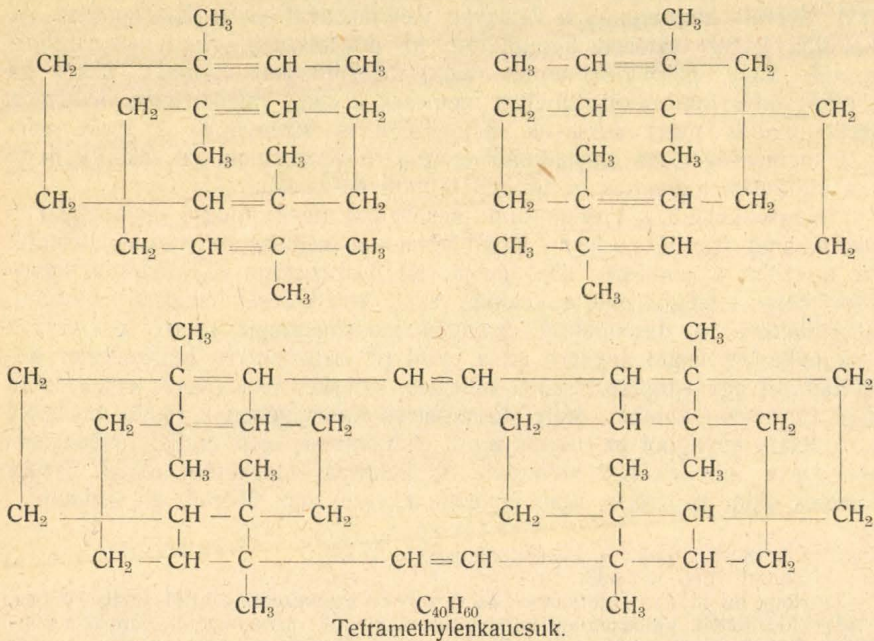
A természetes kaucsukanyagokról és guttapercsáról.

Irta: *Vági István.*

(Vége.)

A vulkanizálás abból áll, hogy a kaucsukot kénvirággal vagy antimon-sulfiddal hengerlik és azután 3—4 atm. nyomás alatt 145 C^o körül rövidebb vagy hosszabb ideig hevitik. Ilyen módon nyerik a különféle gummiféléket, melyekre jellemző, hogy hosszabb idő múlva megkeményednek és törékenyek lesznek. A megkeményedés és a törékenység okait sokáig hiába kutatták, míg végre megint Kirchhof munkái után ebben a kérdésben is tisztán látunk. Kirchhof a kaucsukból tömény kénsavval oly terméket nyert, mely a kaucsuktól erősen különbözött és amelynek chemiai összetétele C₁₀H₁₅ volt, tehát kénsav hatására a parakaucsuk 2 hidrogénatomot elveszített. Ez az anyag továbbá csak két bromatomot képes felvenni, ami annak a jele, hogy a kénsav hatása alatt a [C₂₀H₃₄] molekulából 3 kettős kapcsolódás elveszett és a [C₂₀H₃₀] molekulában már csak egy kettősen kapcsolt szénatompár van. Így érthető meg, miért veszítette el a C₁₀H₁₅ összetételű vegyület a kaucsuk tulajdonságait.

Kirchhof a kettős kapcsolódások megszűnését úgy magyarázza, hogy az ő sterikus kaucsuk-képletében az egymás fölött levő kettősen kapcsolt szénatomok egymást telítik, miáltal tetramethylen csoportok keletkeznek és tetramethylenkaucsuk képződik.



A tömény kénsav által létesült tetramethylenkaucsuk sokkal állandóbb vegyület, mint a parakaucsuk, és természetes, hogy nyomokban levő kén-

sav hatása alatt csak hosszabb idő után alakul át a parakaucsuk tetramethylenkaucsukká. Ez a jelenség a vulkanizált kaucsuknál fordul elő; ugyanis a vulkanizált kaucsukban levő kén, a fény és a levegő hatása alatt hosszabb idő után kénsavvá alakul át, ennek behatására pedig lassankint tetramethylenkaucsuk képződik. Ezért lesz hosszabb idő után kemény és törékeny a vulkanizált kaucsuk.

A guttapercsa ózonnal szintén ad egy üveges diozonidot, melynek vízzel való bontásánál szintén laevulinaldehyd, laevulinsav, laevulindiperoxyd keletkezik, azonban a guttapercsára jellemző, hogy az ozonidból több sav keletkezik, mint a kaucsuk-diozonidból. A guttapercsa-dihydrochloridból regenerált α -isoguttapercsa szintén ad ózonnal egy ozonidot, melyből megint laevulinaldehyd, laevulinsav nyerhető, miután azonban az ozonidból diacetylpropán is képződik, egész biztos, hogy a guttapercsamolekulában a HCl felvételénél és újbóli leválásánál a kettős kapcsolású szénatómoknál változás állott be.

A guttapercsa a kaucsuktól csak fizikai tulajdonságaiban különbözik és lehetséges, hogy chemiailag a guttapercsa a kaucsuktól csak sterikusan különbözik, azonban a struktur összetételéről még ma korai beszélni.

Az analizisek mutatják, hogy a guttapercsa $C_{10}H_{16}$ összetételű, tehát nem azonos a parakaucsukkal. Tömény kénsav hatására olyan változások, mint a parakaucsuknál nem észlelhetők és a kénsavval kevert guttapercsa chloroformban oldódik, ellentétben a tetramethylenkaucsukkal. A tömény kénsavval kezelt guttapercsa brómtermékei kevesebb brómot tartalmaznak, mint a kénsavval kezelt kaucsuktermékek és a vizsgálatok azt mutatják, hogy az átalakult guttapercsában ugyanarra a molekulára egy kettősen kapcsolott szénatompárral van kevesebb, mint a kaucsuknál.

Mindezekből látható, hogy a guttapercsa szerkezete tekintetében ismereteink hiányosak, ellentétben a kaucsukkal, ahol a parakaucsuknál egy nyílt 8-as spirálgűrűt kell feltételezni, míg az afrikai kaucsuknál Harries-nak újabb zárt gűrűs képletét kell elfogadnunk, amelyről előbb azt hitték, hogy valamennyi kaucsukra alkalmazható.

Befejezésül megjegyzem még, hogy szintétikus úton különböző kaucsukokat sikerült előállítani, de ezek a mesterséges termékek chemiailag nem azonosak a természetes kaucsukkal, bár szerkezetileg nagyon közel állhatnak egymáshoz. A mesterséges kaucsukok a világháborúban nagy szerepet játszottak és a szintétikus chemiának legnagyobb vívmányai közé tartoznak, sajnos, gyakorlati alkalmazásukban nem pótolhatják még mindenben a természetes kaucsukot.

Cuprooxid előállítása elektrolites úton.¹

Irták: *Náray-Szabó István és Brummer Ernő.*

Cuprooxid előállítására több módszerünk van. Kiindulhatunk Fehling-oldatból vagy használhatunk Moser² szerint cuprisóoldatok redukciójához sósavas hidroxilamint.

R. Lorenz³ egyszerű és általánosan használható eljárást közölt fémhidroxidok előállítására elektrolízis segítségével; azt a fémét, amelynek oxid-

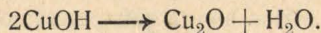
¹ Dolgozat a Királyi József-Műegyetem elektrochemiai laboratoriumiából.

² Zeitschr. f. anorg. Chemie 105, 112 (1918).

³ U. o. 12, 436 (1896).

ját vagy hydroxidját elő akarjuk állítani, anódnak kapcsoljuk neutrális alkálisóoldatban, katódnak pedig platinaelektrodot használunk. Áram hatására az anódon oldatba mennek a fém kationjai, a katódon pedig hidrogén fejlődik és a kationokkal egyenértékű hydroxil-anionok képződnek. A fém kationjai az oldatban reagálnak a hydroxil-ionokkal és fémhydroxidok keletkeznek, amelyekből az oxidokat hevítéssel lehet előállítani.

Az elektrolites eljárás nagyon alkalmas cuprooxid előállítására is. Ha ugyanis alkálchlorid vagy szulfát¹ oldatában anódul tiszta rézlemezt, katódul pedig valamely meg nem támadható elektródot alkalmazunk, a réz cupriónok alakjában oldódik és CuOH keletkezik. A CuOH azonban bomlékony vegyület, amely száraz állapotban nem marad meg,² hanem cuprooxidá alakul át:



A kapott termék tehát víztartalmú cuprooxid, melyet a víztől hevítéssel lehet megszabadítani.

Lorenz közleménye a cuprooxid előállításáról alig egy-két sorban emlékezik meg és Moser sem közli részletesebben az előállítás módját. Hogy a cuprooxid képződésének körülményeit megismerjük, hosszabb kísérletsorozatot végeztünk.

Megvizsgáltuk az áramsűrűség, a katódanyag, az elektrolitkoncentráció, a hőmérséklet és az áram minőségének (egyenáram, kommutált egyenáram, váltakozó áram) befolyását az áramkihasználásra és a cellafeszültségre.

Kísérleteinkhez 150 cm³-es hengerpoharat használtunk, amelybe nátriumklorid-oldatot öntöttünk és párhuzamosan elhelyezett elektródokat függesztettünk fel; a rézlemezánódot (12 × 7.5 cm) hasonló nagyságú két szénvagy vaslemezkatód közé. Az áramkörbe szabályozható ellenállást és ampèremérőt (esetleg rézcoulombmérőt is), a cella elektródjaira pedig voltmérőt kapcsolunk.

Minden kísérlet befejezése után az elektródokat kiemelve felforraltuk az oldatot, hogy a termék jól szűrhető cuprooxidá alakuljon át; ezt azután előre lemért szűrőpapíron leszivattuk, kimostuk és 120°-on kiszáritva megmértük.

Első kísérletsorozatunknál, az egyenáramú kísérleteknél, az áram bekapcsolása után az anódon egy ideig csak erősebb fénytörésű színtelen oldat keletkezett, amelynek lesüllyedését jól észre lehetett venni; majd megkezdődött a halvány zöldessárga cuprohydroxid kiválása és ezzel egyidejűleg erősebb hidrogénfejlődés a katódon. A cuprohydroxid-csapadék a cella fenekére süllyedt és a színe idővel mindig sötétebb narancssárga lett, amit a fokozatos vízvesztésnek lehet tulajdonítani. Az oldat maga a csapadék leülepedése után zöldesen opálizáló színű volt, az elnyelt oxigén által cuprihydroxidá oxidált, csekély mennyiségű lebegő terméktől. Azon a helyen, ahol a rézlemez a folyadék és a levegő határfelületét metszette, keskeny, élénkzöld csík keletkezett, amely valószínűleg bázisos cuprikarbonátból állott, mert sósavban pezsgéssel oldódott zöldszínű cuprichloridá.

Meghatározott idő múlva az áramot megszakítottuk és az elektródokat óvatosan kiemeltük. A rézlemezánódok ilyenkor többnyire egészen sima,

¹ Nitrátoldatban Cu(OH)₂ keletkezik.

² Moser, loc. cit.

Szám	NaCl-oldat koncentrációja %	Áram minősége	Elektródok távolsága cm	Czella-feszültség Volt	Áramerősség Amp.	Áram-sűrűség (anódikus) amp/dm ²	Kísérleti idő tartama (perc)	Áramkihasználás %	Anód súlyvesztése g	Anód számított súlyvesztése g	1 g termék előállítására szükséges watt-óra
1.	13.0	Egyenáram	4	1.5	1.0	0.55	154	100.0	5.06	5.74	0.57
2.	13.0	„	4	2.2	4.0	2.0	62	86.0	7.59	9.70	0.97
3.	10.0	„	2	2.0	4.0	2.0	60	84.5	8.06	9.48	0.89
4.	6.0	„	2	—	4.0	2.0	60	78.2	6.64	9.48	—
5.	26.8	„	2	1.62	4.0	2.0	60	95.6	9.50	9.48	0.64
6.	13.0	„	2	1.9	4.0	2.22	60	93.1	8.37	9.48	0.76
7.	26.8	„	2	1.45	4.0	2.66	156	94.8	24.23	24.70	0.57
8.	13.0	„	4	—	0.45	4.0	—	83.3	—	—	—
9.	13.0	{Kommutált egyenáram 2.0 period.}	2	2.5	4.0	2.66	60	4.3	0.78	9.48	21.75
10.	13.0	{Váltakozó áram 3.0 period.}	2	—	4.0	2.66	38	3.8	0.21	6.00	—
11.	13.0	{Váltakozó áram 4.2 period.}	2	0.8	4.5	2.98	60	1.7	0.18	10.66	—

Megjegyzések: A 6. kísérletben szénkatódot használtunk, a többi egyenáramú kísérleteknél vasatódot. — A 8. kísérlet 70° C.-on folyt le, a többiek közönséges hőfokon.

fényes felületűek voltak; egyes esetekben egészen vékony, Newton-féle interferencia-színeket mutató réteg vonta be őket.

Érdekes jelenséget tapasztaltunk a katódokon. Ezeket — különösen alsó részükön — szivacsos, bársonyos vörösbarna termék vonta be, amely nagyon könnyen leszakadt és közelebről megvizsgálva legalább is részben fémes réznek bizonyult. (Egy esetben 16-szoros nagyítással vizsgálva hosszabb ideig tartó kísérlet katódtermékét, szépen kifejlődött, csillogó rézkristályokat találtunk.)

Az egyes kísérleti feltételek befolyását az áramkihasználásra a következőkben ismertetjük.

1. *Áramsűrűség.* Anódikus folyamatról lévén szó, csak az anódikus áramsűrűség (D_A) fontos. Mint általában secundaer reakcióknál, itt is annál jobb az áramkihasználás, minél kisebb az áramsűrűség:

- | | | |
|--------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1. kísérlet: | Áramsűrűség ... | $D_A = 0.55 \text{ amp/dm}^2$ |
| | Áramkihasználás | 100.0% |
| 2. kísérlet: | Áramsűrűség ... | $D_A = 2.0 \text{ amp/dm}^2$ |
| | Áramkihasználás | 86.0% |
| | Elektródok távolsága: | 4 cm. |

Az elektródok távolságának csökkentésével az áramkihasználás kedvezőbb:

- | | | |
|--------------|-----------------------|-------------------------------|
| 5. kísérlet: | Áramsűrűség ... | $D_A = 2.0 \text{ amp/dm}^2$ |
| | Áramkihasználás | 95.6% |
| 7. kísérlet: | Áramsűrűség ... | $D_A = 2.66 \text{ amp/dm}^2$ |
| | Áramkihasználás | 94.8% |
| | Elektródok távolsága: | 2 cm. |

Ebből az tűnik ki, hogy nagyobb áramsűrűség esetén a D_A változásának kisebb hatása van az áramkihasználásra.

2. *Elektródok anyaga.* Az elektródok közül természetesen csak a katódok anyaga változhatott. Szén- vagy vaskatódok használatánál az áramkihasználás kevésbé különbözött:

- | | | | |
|--------------|-------------------------------|--------------|------------------------------|
| 6. kísérlet: | Szénkatódok | 5. kísérlet: | Vaskatódok |
| | $D_A = 2.22 \text{ amp/dm}^2$ | | $D_A = 2.0 \text{ amp/dm}^2$ |
| | Áramkihasználás 93.1% | | Áramkihasználás 95.6% |

A csekély eltérés inkább az áramsűrűségek különbözőségének tulajdonítható.

3. *Hőmérséklet.* Két különböző hőfokon dolgoztunk, és pedig szoba-hőfokon és 70°-on. Magasabb hőfokon sajátos jelenség mutatkozik: a termék nem sülyed le a fenékre, hanem a katódon válik le kristályos alakban. Ilyenkor a katódon jelentkező fémréz mennyisége is nagyobb és a kapott termék evvel keveredik, ezért ez az eljárás nem előnyös. A kihasználásra a magasabb hőfok nem nagy hatással van.

4. *Elektrolit koncentrációja.* Ez az a tényező, amelynek döntő befolyása van az egész folyamatra. Legtöbb esetben mintegy 13%-os (1.100 fajsúlyú) konyhasóoldatot használtunk; kísérleteztünk ezenkívül 10%-os (1.077 fajsúlyú), 6%-os (1.044 fajsúlyú) és telített, 26.8%-os (1.202 fajsúlyú) oldattal is.

Mindezek a kísérletek szembeszökően mutatják, hogy a kitermelés annál kedvezőbb, minél nagyobb a koncentráció. Hígabb oldatokban ugyanis polarizáció lép fel az anódon, ami a kitermelést csökkenti. Néhány jellemező kísérlet eredményei:

4. kísérlet: Oldat koncentrációja 6·0⁰/₀
 fajsúly 1·044
 $D_A = 2·0 \text{ amp/dm}^2$
 Áramkihasználás 78·2⁰/₀
6. kísérlet: Oldat koncentrációja 13·5⁰/₀
 fajsúly 1·100
 $D_A = 2·22 \text{ amp/dm}^2$
 Áramkihasználás 93·1⁰/₀
5. kísérlet: Oldat koncentrációja 26·8⁰/₀
 fajsúly 1·202
 $D_A = 2·0 \text{ amp/dm}^2$
 Áramkihasználás 95·6⁰/₀

Legjobb tehát koncentrált oldatban, nem túlságosan nagy áramsűrűséggel dolgozni.

A cellafeszültség változása. A sarokfeszültség három részből tevődik össze, az anódpotenciálból, a katódpotenciálból és a belső ellenállás- okozta ohmikus feszülteségeséből. Ezek közül gyakorlatilag állandónak vehető a katódpotenciál, továbbá állandó a belső ellenállás is; a cellafeszültség tehát lényegileg az anódpotenciáltól függ.

Abban az esetben, ha az anódon keletkező kationok állandóan eltávoznak az elektrolitból oldhatatlan cuprohydroxid keletkezése folytán, az anód közelében állandó marad a cuproion-koncentráció és ezzel az anódpotenciál is.

Legtöbb esetben ez a feltétel be is teljesül. Van azonban még egy jelenség, mely az anódpotenciált (látszólag) módosítja; ez az ú. n. mechanikai passzivitás. Ha ugyanis az anódon magán összefüggő cuprooxid-bevonat képződik, ennek ellenállása igen nagy mértékben növeli a cellafeszültséget. Ilyen esetünk volt pl. a 3. számú kísérletnél, ahol a használt oldat körülbelül 10⁰/₀-os volt. Itt a kísérlet elején a feszültség (állandó intenzitás mellett) ingadozott és 4·0 voltig emelkedett, de a cuprihydroxid kicsapódásának megindulása után 2·2 voltra esett vissza és ezen állandóan meg is maradt. A 4. számú kísérletnél 6·0⁰/₀-os elektrolitot használtunk. Itten az anódon keletkezett cuprooxidréteg okozta átmeneti ellenállás olyan nagy volt, hogy a feszültség állandó 4 ampères intenzitásnál 1·8 voltról fokozatosan 24 voltig ment fel. Végre azután erős oxigénfejlődés állt be az anódon, amely a fedőréteget letépte, mire a feszültség hirtelen leesett 24 voltra. Kis idő múlva a feszültség újra emelkedni kezdett és a fenti folyamat megismétlődött.

Telített oldat használatánál — 5. kísérlet — a cellafeszültség állandóan 1·60—1·64 volt között maradt.

A cuprooxid előállítására szükséges elektromos energia. Az áramkihasználáson kívül fontos az 1 gramm cuprooxid előállítására felhasznált

energia. Legtöbb esetben a feszültség ingadozása csekély volt és a középértéket könnyen ki lehetett számítani; olyan esetekben, ahol nagymértékű ingadozást tapasztaltunk, pl. a 4. kísérletnél, a számítást mellőztük.

A datainkból az tűnik ki, hogy a legkevésbé az 1. és 7. számú kísérleteknél fogyott, amikor 1 gramm cuprooxid előállítására mindkét esetben 0:57 wattóra volt szükséges.

Váltakozóáramú kísérletek. Minthogy a mechanikai passzivitás csökkentésére több esetben sikeresen alkalmaztak kommutált áramot és váltakozóáramot, megkíséreltünk cuprooxid előállítását ilyen áramok segítségével is. Berendezésünk csak annyiban változott, hogy itt mindkét elektród rézlemez volt, mert mindegyik felváltva anódként és katódként szerepelt.

Kommutált egyenáramot alkalmaztunk a 9. kísérletben; az áram iránya másodpercenként kétszer változott. Az áramkihasználás igen csekély volt: alig 4:3%.

Még rosszabb a kihasználás sinusformájú váltakozóáram használatánál. Kis periodusszámú váltakozóárammal végeztük a 10. kísérletet; a négy-pólusú dinamó fordulatszáma percenként 86 és 94 között változott, ami 2:85—3:13, átlag 3:0 periodusnak felel meg másodpercenként. Itt olyan gyenge volt az áramkihasználás, hogy csak az elektródok súlyvesztéséből határoztuk meg és ilyen módon 3:8%-nak találtuk.

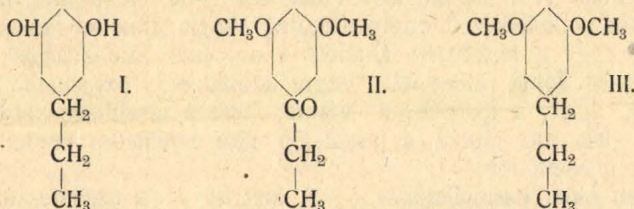
Kipróbáltuk végül a 42 periodusú városi váltakozóáramot is (11. kísérlet); ennél a súlyvesztéséből számított kihasználás 1:7%. Az oldatban zöldes, kolloidszerű termék lebegett, valószínűleg cuprihydroxid, amelyet azonban csekély mennyisége miatt nem tudtunk közelebbről megvizsgálni. A fentiek alapján a kihasználás a periodusszám emelkedésével csökken és váltakozóáram cuprooxid előállítására nem alkalmas.

Kísérleteink eredményei az mutatják, hogy legjobb kihasználással tömény NaCl-oldatban, egyenárammal, közepes áramsűrűséggel (2:0 amp/dm²) és közönséges hőfokon lehet cuprooxidot elektrolitikusan előállítani.

A metadimethoxy-phenyl-aethyl és methylketon szintézise.¹

Irta: Mauthner Nándor.

Több évvel ezelőtt O. Hesse,² az *Evernia divaricata*-ból egy divarinnek nevezett új phenolt különített el és a következő szerkezeti képletét (I.) állította fel:



¹ A budapesti kir. magy. Pázmány Péter tud.-egyetem I. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. Előadatot a kémia-ásványtani szakosztálynak 1923. évi október hó 30-án tartott 193-ik ülésén.

² Journ. f. pr. Chemie [2] 83, 42 (1911).

Rövid ideje, hogy közzétettem¹ a metadimethoxyphenylaethylketon (II.) szintézisét metadimethoxybenzoylchloridból és zinkaethyljodidból, szintúgy e keton redukcióját dimethyldivarinné (III.). Mivel e szintézist csak rossz eredméllyel sikerült létesíteni, más utakon próbáltam e vegyületeket előállítani, mert ez a szintézis folytatása céljából okvetlen szükséges volt. Eczélből a methadimethoxybenzoesavmethylestert Claisen módszere szerint kondenzáltam eczetsavaaethylesterrel fémes natrium jelenlétében metadimethoxybenzoylacetetesterre. E ketosavat natriumalkohollal és jodmethyllel a metadimethoxybenzoylmethylecetetesterre alakítottam át. Ha ez utóbbi vegyületet híg kénsavval főzzük, úgy jó eredméllyel képződik a methadimethoxyphenylaethylketon. A metadimethoxybenzoylacetetester ketonra való bomlása útján az eddig ismeretlen metadimethoxyphenylmethylketon állott elő. Hasonlóképpen oly irányban is végeztem kísérleteket, hogy az egynéhány éve általam előállított metadimethoxybenzaldehydből² közvetlenül a dimethyldivarint állítsam elő. Eczélből metadimethoxybenzaldehydet a Perkin-féle reakció szerint kondenzáltam propionsavas-natriummal, propionsavanhydrid jelenlétében, metadimethoxy- α -methyl-fahéjsavvá. E vegyületből a szénsav elemeinek kiválasztása által a metadimethoxypropenylbenzolt előállítani nem sikerült. Egy másik kísérletsorozatnál a metadimethoxybenzaldehydből és aethylmagnéziumjodidból a Grignard-féle szintézis szerint a metadimethoxyphenylaethylcarbinolt nyertem. Sikerült ugyan fölös magnéziumorganikus vegyület alkalmazása által a carbinolból vizet leválasztani, de a képződő metadimethoxypropenylbenzol igen gyorsan polymerizálódott egy polymer terméké.

Kísérleti rész.

Metadimethoxybenzoylacetetester.

E vegyület előállításához szükséges metadimethoxybenzoesavat a régebben³ megadott eljárás szerint állítottam elő és methylalkohollal meg sósavgázzal nyolc órai főzéssel esterifikáltam. Desztillációval tisztított ester 279—280 C⁰-on forrt 772 mm nyomás alatt.

54.6 g estert 25 g eczetsavaaethylesterrel és 6.7 g fonallá sajtolt fémes natriummal 16 óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel a vízfürdőn hevítettem. A reakció bevezetésére a hevítés kezdetekor 2 cm³ tömény alkoholt adtam a reakcióelegyhez. Ezután a terméket vízzel elegyítettem és éterrel összeráztam. A lúgos oldatot hűtés közben híg sósavval megsavanyítottam, miközben a kondenzációs termék kivált. Az éteres oldatot a benne még oldott metadimethoxybenzoylacetetester kivonása céljából egész híg natronlúggal többször összeráztam, a kivonatokat megsavanyítottam, az előbbi fő-tömeeggel egyesítettem és éterrel összeráztam. Az éteres oldatot a reakciónál elszappanosodás folytán keletkező metadimethoxybenzoesav eltávolítása céljából kétszer tömény kaliumbicarbonatoldattal összeráztam. Az éteres oldatot előbb calciumchloriddal szárítottam, az oldószert lepároltam s az így előálló metadimethoxybenzoylacetetestert vákuum exsikkátorban szárítottam. Termelés 25 g. A termék gyengén sárgás színű olaj, mely könnyen oldódik a használatos organikus oldószerekben.

¹ Journ. f. pr. Chemie [2], 103, 391 (1922).

² Journ. f. pr. Chemie [2], 100, 176 (1920).

³ Journ. f. pr. Chemie [2], 87, 403 (1913).

0·1535 g anyagból keletkezett:

0·3475 g CO₂ és 0·0891 g H₂O.

A C₁₃H₁₆O₅ képlet alapján a számított összetétel:

C = 61·90⁰/₀, H = 6·34⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 61·73⁰/₀, H = 6·44⁰/₀.

A ketosavat további jellemzése céljából egy pyrazolonszármazékká alakítottam át. 1 g ketosavat 20 cm³ 50⁰/₀-os eczetsavban oldottam, 1 g phenylhydrazin eczetsavas oldatával elegyítettem. Rövid hevítés után a kondenzációs termék kivált s ezt további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam. Olvadáspont 152—153 C⁰.

0·1534 g anyagból keletkezett:

0·3860 g CO₂ és 0·0759 g H₂O.

0·1386 g anyagból keletkezett:

12·7 cm³ nitrogén (18 C⁰, 752 mm).

A C₁₇H₁₆O₃N₂ képlet alapján számított értékek:

C = 68·91⁰/₀, H = 5·40⁰/₀, N = 9·45⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 68·57⁰/₀, H = 5·49⁰/₀, N = 9·59⁰/₀.

Metadimethoxy-phenyl-aethylketon.

A fentebbi vegyület alkylezéséhez 13·7 g metadimethoxybenzoylacet-estert 30 cm³ tömény alkoholban oldottam és hűtés közben óvatosan 1·3 g fémes natriumból meg 30 cm³ alkoholból készített alkoholátoldattal, majd 40 g jodmethyl alkoholos oldatával elegyítettem és a reakcióelegyet vízfürdőn 10 óra hosszat visszafolyó hűtőcsővel a lúgos kémhatás eltűnéséig hevítettem. Az alkoholos oldatot ezután vízzel elegyítettem és éterrel kivontam. Az éter lepárlása után visszamaradó olajszerű metadimethoxybenzoylmethylacetestert a ketonra való bontás céljából 13 óra hosszat 25⁰/₀-os kénsavval visszafolyó hűtőcsővel hevítettem. A reakcióelegyet ezután éterrel kivontam, az éteres oldatot kétszer híg natronlúggal ráztam, majd natriumthiosulfátoldattal és végül chlorcalciummal szárítottam. Az oldószer lepárlása után visszamaradó olajat frakcionálva desztilláltam. Forrpontját 15 mm nyomás alatt 170—172 C⁰-on észleltem, tehát valamivel magasabban,¹ mint azelőtt. Termelés 6·5 g. Petroleumaetherből átkristályosítva 34—35 C⁰-on olvad.

0·1586 g anyagból keletkezett:

0·3958 g CO₂ és 0·1054 g H₂O.

A C₁₄H₁₄O₃ képlet alapján számított értékek:

C = 68·04⁰/₀, H = 7·21⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 67·71⁰/₀, H = 7·31⁰/₀.

¹ loc. cit.

A keton eczetsavas oldatban nitrophenylhydrazinnel egy hydrazont képez, mely nagyon nehezen kristályosodik s így a keton azonosítására nem alkalmas. Az identifikálás czélszerűen a semicarbazon útján eszközölhető. 1 g ketont 30 cm³ alkoholban oldunk 1 g semicarbazidchlorhydratból, 1·2 g natriumacetatból és kevés vízből készített oldatot elegyítünk hozzá és vízfürdőn három óra hosszat hevítjük visszafolyó hűtővel. Ezután a reakcióelegyet sok vízzel elegyítjük, a kiváló semicarbazont leszűrjük és híg alkoholból átkristályosítjuk. Színtelen tűk, amelyek 130—131 C⁰-on olvadnak.

0·1640 g anyagból keletkezett:

23·9 cm³ nitrogén (10⁰, 755 mm).

A C₁₂H₁₇O₃N₃ képlet alapján számított érték:

N = 16·73⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

N = 16·6⁰/₀.

Metadimethoxyphenylmethylketon.

38 g metadimethoxybenzoyleczetestert 400 cm³ 25⁰/₀-os kénsavval 9 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevíttem. Ezután a reakcióelegyet éterrel kioldottam, az oldatot kétszer híg natronlúggal összeráztam és chlorcalciummal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó ketont frakcionálva desztilláltam, miközben a termék a szedőben csakhamar megdermed. Petroleuméterből átkristályosítva színtelen tűket képez, amelyek 42—43 C⁰-on olvadnak. Forrpontja 151—152 C⁰-on van 10 mm nyomás alatt. Termelés 11·7 g.

0·1613 g anyagból keletkezett:

0·3937 g CO₂ és 0·0980 g H₂O.

A C₁₀H₁₂O₃ képlet alapján a számított értékek:

C = 66·66⁰/₀, H = 6·66⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 66·52⁰/₀, H = 6·74⁰/₀.

A keton könnyen oldódik a használatos organikus oldószerekben.

A vegyület jellemzésére nagyon alkalmas a p. nitrophenylhydrazon. 1 g ketont feloldunk 20 cm³ 50⁰/₀-os eczetsavban, 1 g paranitrophenylhydrazin eczetsavas (20 cm³, 50⁰/₀-os) oldatát elegyítjük hozzá és rövid ideig hevítjük. 50⁰/₀-os eczetsavból átkristályosítva vörössárga tűket képez, amelyek 157—158 C⁰-on olvadnak.

0·1468 g anyagból keletkezett:

17·3 cm³ nitrogén (16⁰, 746 mm).

A C₁₀H₁₃N₃O₄ képlet alapján a számított érték:

N = 13·50⁰/₀.

Kísérletileg megállapított összetétel:

N = 13·41⁰/₀.

A semicarbazon előállítására 1 g ketont 30 cm³ alkoholban oldunk, 1 g semicarbazidchlorhydrat és 1·2 g natriumacetat vizes oldatával három óra hosszat vízfürdőn hevítjük. Vizzel való elegyítés után a kiváló terméket híg alkoholból kristályosítjuk át. Színtelen tükben kristályosodik, amelyek 186—187 C⁰-on olvadnak.

0·1642 g anyagból keletkezett:

25·2 cm³ nitrogén (20 C⁰, 760 mm).

A C₁₁H₁₅O₃N₃ képlet alapján a számított érték:

$$N = 17·7\%$$

Kísérletileg megállapított összetétel:

$$N = 17·46\%$$

Metadimethoxyphenylaethylcarbinol.

75 g jodaethylből, 12 g magnéziumból és 200 cm³ éterből előállított Grignard-féle oldathoz 26·5 g metadimethoxybenzaldehyd éteres (100 cm³) oldatát lassacskán hozzásepeptetem, miközben jeges vízzel hűtöttem a reakcióelegyet. Ezután az oldatot három óra hosszat visszafolyó hűtővel a vízfürdőn hevítettem, majd jegesvízzel és híg kénsavval szétbontottam. A reakcióelegyet ezután éterrel kioldottam, az oldatot előbb híg natronlúggal, majd natriumthioszulfátoldattal ráztam és végül vízmentes natriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó olajat frakcionálva desztilláltam. Forráspontja 12 mm nyomás alatt 170—171 C⁰-on van. Termelés 23·6 g.

0·1660 g anyagból keletkezett:

0·3978 g CO₂ és 0·1192 g H₂O.

A C₁₁H₁₆O₃ képlet alapján számított értékek:

$$C = 65·34\%, \quad H = 7·92\%$$

Kísérletileg megállapított összetétel:

$$C = 65·36\%, \quad H = 7·97\%$$

További jellemzése céljából a phenylurethan-származékot állítottam elő. 1 g secundaer alkoholt 30 cm³ ligroinban oldottam, 0·6 g phenylisocyanatot adtam hozzá és egy óra hosszat visszafolyó hűtővel a vízfürdőn hevítettem. Több napi állás után az urethan színtelen lapocskákban válik ki, amelyeket leszűrtem és meleg ligroinban átkristályosítottam. Olvadáspont 86—87 C⁰.

0·1619 g anyagból keletkezett:

6·45 cm³ nitrogén (16⁰, 762 mm).

A C₁₈H₂₁O₄N képlet alapján számított érték:

$$N = 4·44\%$$

Kísérletileg megállapított összetétel:

$$N = 4·63\%$$

Ha a fentebbi Grignard-féle szintézisnél az aldehydnek a magnézium organikus vegyületre való behatása után a főlös étert ledesztilláljuk,

úgy a víz elemei a termékből kiválnak és metadimethoxypropenylbenzol képződik. A reakcióelegynek vízzel való szétbontása után a terméket éterral kivonjuk, az oldószert ledesztilláljuk és a visszamaradó olajat frakcionálva, desztilláljuk. Már a desztilláció közben a kezdetben folyékony metadimethoxypropenylbenzol egy polymer szilárd terméké alakul át.

Metadimethoxy- α -methyl-fahéjsav.

A fentebbi vegyület előállításához 8 g metadimethoxybenzaldehydet, 12 g propionsavanhydridet és 4·5 g jól kiszáritott megolvasztott natriumpropionatot 7 óra hosszat bombacsőben 150—160 C⁰-ra hevitettem. Ezután a reakcióelegyet a fölös anhydrid eltávolítására vízgőzzel desztilláltam. A lombikban visszamaradt terméket híg szódaoldatban feloldottam, a kevés gyantaszerű anyagról az oldatot leszűrtem és a szüredéket megsavanyítottam. A kivált savat a további tisztítás céljából benzol és ligroin keverékéből kristályosítottam és csontszénnel szintelenítettem. A vegyület szintelen tükben kristályosodik, amelyek 153—154 C⁰-on olvadnak. Termelés 6·3 g.

0·1494 g anyagból keletkezett:

0·3547 g CO₂ és 0·0856 g H₂O.

A C₁₂H₁₄O₄ képlet alapján számított értékek:

C = 64·86, H = 6·30%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64·73, H = 6·36%.

A szénsav kiválasztása céljából a savat előbb desztillációnak vettem alá, ami majdnem bomlás nélkül sikerült. Sikertelenek voltak azon kísérletek, amelyeknél a sav calciumsóját szárazon desztilláltam, mert a reakciónál csak nagyon kevés anyag desztillált át és a termék legnagyobb része teljesen elszenesedett.

E vizsgálatot folytatom.

Az isoferulasav depsidjeinek szintézise.¹

Irta: *Mauthner Nándor.*

Rövid ideje, hogy az isoferulasav előállítására az első gyakorlatilag alkalmas szintézist² közzétettem és ez eljárás első alkalmazásaképpen megkísérlettem az isoferulasavnak eddig még ismeretlen depsidjeinek szintézisét. E szintézishez szükséges isoferulasavchloridét E. Fischer és K. Hoesch³ eljárása szerint állítottam elő akképen, hogy az isoferulasavat előbb lúgos közegben. chlorszénsavamethyllel carbomethoxyisoferulasavvá alakítottam át. Ez utóbbi vegyületet phosphorpentachlorid segélyével a carbomethoxyisoferuloylchloriddá alakítottam át, melyet kristályos állapotban sikerült is

¹ A budapesti kir. magyar Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. Előadatott a chemia-ásványtani szakosztálynak 1923. évi október hó 30-án tartott 193. ülésén.

² Journ. f. pr. Chemie, [2], 104, 132 (1922).

³ Ann. d. Chemie, 391, 347 (1912).

elkülöníteni. A chloridból kondenzáció útján egy lúgos paraoxybenzoesav-oldattal a carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesavat állítottam elő, mely vegyületet ammoniával óvatosan elszappanosítva, az isoferuloyl-p-oxybenzoesav képződött. Hasonló módon a carbomethoxyisoferuloylchloridból és metaoxybenzoesavból a carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesavat nyertem, mely vegyületből a carbomethoxy-gyököt lehasítva, az isoferuloyl-m-oxybenzoesav képződött.

Kísérleti rész.

Carbomethoxy-isoferulasav.

15 g isoferulasavat feloldottam 156 cm³ normál natronlúgban, hűtőkeverék segítségével erősen lehűtöttem és erős rázás közben apró részletekben 8·5 g chlorszénsavsmethylt adagoltam hozzá. A chlorszénsavsmethyl szagának eltűnése után a folyadékot sósavval megsavanyítottam, miközben a carbomethoxyvegyület kiválik. A terméket leszűrtem, vízzel jól kimostam és hígított acetonból átkristályosítottam. Termelés 85⁰/. 223—224 C⁰-on bomlás közben megolvad.

0·1317 g anyagból keletkezett:

0·2762 g CO₂ és 0·0570 g H₂O.

A C₁₂H₁₂O₆ képlet alapján számított értékek:

C = 57·14⁰/, H = 4·76⁰/.

Kísérletileg megállapított összetétel:

C = 57·19⁰/, H = 4·80⁰/.

Carbomethoxy-isoferuloylchlorid.

A chlorid előállítására 9·2 g erősen kiszáritott carbomethoxyisoferulasavat 12 cm³ frissen desztillált phosphoroxychloriddal elegyítettem, 9·2 g porított phosphorpentachloridet adtam hozzá és húsz percig a vízfürdőn hevítettem. Ezután a phosphoroxychloridet vákuumban 35 C⁰-ot nem meghaladó hőmérsékleten ledesztilláltam. A lombikban visszamaradó terméket 500 cm³ meleg ligroinban oldottam és az oldatot melegen szűrtem. Az oldat lehülésekor a chlorid kikristályosodik. A színtelen tük 84 C⁰-on olvadnak.

0·2101 g anyagból keletkezett:

0·1101 g AgCl.

A C₁₂H₁₁O₅Cl képlet alapján számított érték:

Cl = 13·11⁰/.

Kísérletileg talált érték:

Cl = 12·94⁰/.

Carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoesav.

A kondenzációt a következőképen eszközöltem: 1·6 g paraoxybenzoesavat 24 cm³ normál nátronlúgban oldottam, jeges vízzel jól lehűtöttem és ezután erős rázás közt 3·2 g carbomethoxy-isoferuloylchlorid acetonos 75 cm³) oldatával elegyítettem. A folyadék nemsokára semleges kémhatású

lesz és híg sósavval való megsavanyításakor a carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoosav kiválik. A savat leszűrtem, vízzel jól kimostam és acetontól átkristályosítottam.

0·1605 g anyagból keletkezett:

0·3598 g CO₂ és 0·0620 g H₂O.

A C₁₉H₁₆O₈ képlet alapján a számított értékek:

C = 61·27%, H = 4·33%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 61·13%, H = 4·29%.

A vegyület szintelen tűkben kristályosodik, amelyek 206—207 C^o-on olvadnak. A termék könnyen oldódik meleg acetontban és alkoholban.

Isoferuloyl-p-oxybenzoosav.

A carbomethoxygyök lehasítására az előbb leirt vegyület 2·5 g-ját 5 cm³ pyridinben oldottam, 20 cm³ n. ammoniát adtam hozzá és négy óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagytam. Ezután a reakcióelegyet vízzel elegyítve, a depsidet kiválasztottam és utóbbit meleg acetontból átkristályosítottam.

0·1608 g anyagból keletkezett:

0·3823 g CO₂ és 0·0680 g H₂O.

A C₁₇C₁₄O₆ képlet alapján a számított értékek:

C = 64·95%, H = 4·49%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 64·80%, H = 4·69%.

A depsid szintelen kristályokat képez, melyek hevítéskor előzetesen összezugorodnak és 217—218 C^o-on olvadnak. A termék könnyen oldódik meleg acetontban és alkoholban, ellenben oldhatatlan vízben. A vegyület alkoholos oldata vaschlóriddal nem ad színeződést.

Carbomethoxy-isoferuloyl-m-oxybenzoosav.

1·6 metaoxybenzoosavat feloldottam 24 cm³ n. nátronlúgban és hűtés közben 3·2 g carbomethoxyisoferuloylchloridet 75 cm³ vízmentes acetontban oldva lassacskán hozzáadagoltam. Ezután híg sósavval az oldatot megsavanyítottam, miközben a depsid kiválik. Szűrés és vízzel való kimosás után a terméket további tisztítás céljából hígított acetontból kristályosítottam át. Termelés 80%. Szintelen kristályokat képez, amelyek 203—204 C^o-on olvadnak.

0·1620 g anyagból keletkezett:

0·3650 g CO₂ és 0·0656 g H₂O.

A C₁₉H₁₆O₈ képlet alapján a számított értékek:

C = 61·27%, H = 4·33%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 61·44%, H = 4·49%.

Isoferuloyl-m-oxybenzoésav.

2·5 g carbomethoxyiferuloyl-m-oxybenzoésavat 5 cm³ pyridinben oldotam, 20 cm³ n. ammoniával elegyítettem és négy óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagytam. Sósavval megsavanyítva az oldatot, a depsid kiválik, melyet szűrés után acetontól átristályosítottam. Színtelen kristályokban válik ki, melyek 191—192 C⁰-on olvadnak.

0·1583 g anyagból keletkezett:

0·3778 g CO₂ és 0·0659 g H₂O.

A C₁₇H₁₄O₆ képlet alapján a számított értékek:

C = 64·96%, H = 4·45%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 65·06%, H = 4·62%.

A fényintenzitás és hőmérséklet befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakciósebességére.

Irta: *Maucha Rezső*.¹

A legújabb hidrobiológiai vizsgálatok azt igazolják, hogy a természetes vizekben élő szervezetek összessége, az ú. n. hydrobios, a phytoplankton fotoszintetikus folyamata révén termelt szervesanyagokon élősködik, vagyis a természetes vizek háztartásában a szerves és szervesetlen világ közötti kapcsolatot a phytoplankton asszimilációjában kell keresnünk. Lohmann² vizsgálataiból tudjuk, hogy a phytoplankton lények csaknem 99 százalékgig a nannoplanktonban találhatók fel, szóval nem követünk el durva hibát, ha a phytoplanktont a nannoplanktonnal azonosítjuk. Feltűnő jelenség, hogy a mikroszkopikus testméretű nannoplankton (törpeplankton, mely nevét az egyének kis méreteitől kapta) lények vannak hivatva eltartani a vízben élő, sokszor óriási testméretű hydrobiontákat, mint pl. a bálnákat is, sőt közvetve a sarkvidékek óriási fókacsordái és madárfaunája is a nannoplanktontól termelt szervesanyag-készletekből táplálkozik. Hogy ez így van, könnyen beláthatjuk már abból a körülményből is, hogy a hydrobios fogyasztóinak mennyisége a víz térfogategységére viszonyítva nannoplanktonéval szemben elenyésző. Így pl. a Velencei-tó vizének 1 köbméterében élő fogyasztók össztérfogata, becslésünk szerint, a legkedvezőbb esetben 120—130 cm³, addig az ugyanazon vízmennyiségben élő nannoplanktoné 50,000 cm³-re tehető.

Schütt³ a többnyire egysejtű egyedekből álló nannoplankton e kis testméretű kialakulásmódját előnyösnek tartja a vízben igen kis koncentrációban jelenlévő nitrogénvegyületek megszerzéséért kifejtett konkurrenczia szempontjából.

¹ Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztálynak 1923. évi november hó 27-én tartott 194. ülésén.

² Lohmann: Unters. z. Feststellung d. vollständ. Gehaltes d. Meeres an Plankton. Wiss. Meeresuntersuchungen. N. F. Abt. 10 (1908).

³ Steuer: Planktonkunde. 193 (1910).

Mi a magunk részéről igazat adunk Schütt-nek abban, hogy a nannoplankton-egyedek e kialakulásmódja táplálkozáséletteni okokra vezethető vissza, azonban e jelenségnek jóval általánosabb érvényű jelentőséget vagyunk hajlandók tulajdonítani, amennyiben nemcsak a nitrogénvegyületek, hanem elsősorban a széndioxidnak mint a legfontosabb növényi őstápláléknak felvétele szempontjából is czélszerűnek, illetőleg szükségszerűnek véljük a kisméretű, egysejtű testalkatot.

A természet célja ugyanis a kis testmérettel a testtérfogathoz viszonyított nagy testfelület elérése lehetett, miáltal a vízben rendelkezésre álló tápanyagok lehető tökéletes kihasználását érte el. Így pl. Unger Emil nannoplankton-vizsgálatai alapján tudjuk, hogy a *Velencei-tó* vize köbczentiméterenkint 160,000 nannoplanktonot tartalmaz, melyek összfelülete 1 köbméter vízre vonatkoztatva számításaink szerint 50 m²-t tesz ki. Eszerint tehát míg a víztükör alatt közvetlenül elterülő 1 m vastagságú vízréteg minden köbmétere 50 m² nannoplankton-felülettel érintkezik, addig az csak 1 m² felületen közlekedhetik a légkörrel. Nehezen képzelhető el, hogy a nannoplanktontól ilyen nagy felületen felvett CO₂-mennyiség ugyanazon idő alatt 1 m² felületen pótlódjék a légkör igen kicsiny parciális nyomású (0.03% atm.) széndioxid-készletéből, annál is inkább, mert a széndioxidgáznak a lassú diffúzió, vagy konvekcionális áramlások útján kell a vízben előzőleg elterjednie.

Ezért fel kellett tételeznünk az eddigelé vallott felfogással ellentétben, hogy a nannoplankton széndioxidforrása nem a légkörből származó oldott szabad CO₂-gáz, hanem az máshol keresendő. Már Raspail vizsgálatai óta ismeretes és a többek között Draper, Cohn, Hanstein, Hassack, Corenwinder, Wibel és Zacharias,¹ továbbá Nathanson,² de különösen Angelstein³ is igazolta, hogy a magasabb rendű submers vízi növényzet a vízben oldott hidrokarbonátok félig kötött CO₂-tartalmát is tudja értékesíteni asszimiláció-folyamatánál. Ugyanezt Klebs⁴ egyes phytoplankton lényekre is kimutatta, úgy hogy fel kellett tételeznünk, hogy ez a jelenség általános érvényű, annál is inkább, mert a Velencei-tavon immár 3 éven át folytatott vizsgálataink folyamán, *soha a vízben szabad CO₂-t kimutatni nem lehetett, mert a víz tekintélyes mennyiségű normális karbonátot tartalmaz.* Ezzel szemben mégis mindenkor a nannoplankton élénk asszimilációját figyeltük meg. Ezek szerint tehát a *nannoplankton CO₂-forrását a víz kémiai összetételében kell keresnünk.*

De még tovább is mehetünk. A nannoplankton asszimilációja alkalmaival csaknem molekuláris eloszlás és a vízrétegben uralkodó nyomás mellett oxigéngáz termelődik, amely természetesen nagyrészt oldatba megy. Mármost a nannoplankton asszimilációja folytán a nappali órákban pl. a Velencei-tó esetében 50 m² felületen kerül a vízbe annak minden részében egyenletesen és finoman eloszolva az oxigéngáz, holott a légkörből az csak 1 m² sík felületen kerülhetne a vízbe, csupán 0.21% atm. parciális

¹ Czapek: Biochemie d. Pflanzen. 1. k., 518 (1913).

² Nathanson: Ber. ü. d. Verhandl. d. Kgl. sächs. Ges. der Wiss. Math.-phys. Kl. 59, 211 (1907). Stoffwechsel d. Pflanzen. 163 (1910).

³ Angelstein: Unters. ü. d. Assimilation submerser Wasserpflanzen. Beitr. z. Biologie d. Pflanzen. 10, 87 (1910).

⁴ Stoklasa, J. Sebor, W. Zdobniczky: Biochemische Zeitschr. 41, 368 (1912). Az eredeti értekezés: G. Klebs: Über d. Organisation d. Gallerte bei einigen Algen u. Flagellaten. Unters. a. d. Bot. Institut zu Tübingen. 340.

nyomás és a legkedvezőlenebb eloszlás mellett. Ezek a számok meggyőzhetnek tehát bennünket arról, hogy a nannoplankton és ezzel karöltve az egész hydrobios anyagcseréje meglehetősen független a légkör gázaitól. Ezt egyébként az a rég ismert megfigyelés is igazolja, hogy a nannoplanktonban gazdag tavak vize nyáron gyakran 4—5-szörösen is túl van telítve a nappali órákban oxigéngázzal, máskor pedig a hydrobios légzése folytán előidézett oxigénhiány következtében az éjjeli órákban halpusztulások szoktak fellépni, jeléül annak, hogy a vízben végbemenő biológiai folyamatok sokkal intenzívebbek, semhogy a légkör készletei a fogyasztás szükségleteit pótolni tudnák. Ezek szerint tehát a hydrobios CO_2 és O_2 forrásai tulajdonképpen a víz kémiai összetételében, hidrokarbonát-tartalmában keresendők és a physico-chemia törvényeinek alkalmazása révén arra a megállapításra jutunk, hogy a vízben végbemenő biológiai folyamatok függetlenek a légkör gázkészleteitől. Nem akarjuk azonban ezzel azt mondani, hogy a légkörnek egyáltalában nem volna szerepe a víz életvilágának megélhetése körül, annak legfontosabb jelentőségét azonban csak abban a körülményben látjuk, hogy a vízben oldott O_2 és CO_2 -nek tenzióját bizonyos fokon tartja és ezzel a vízben való életet lehetővé teszi.

A nannoplankton-egyedek kis természetével járó nagy relatív testfelületét a physico-chemia törvényei alapján tehát mint a vízi életmódhoz való alkalmazkodás egyik tényezőjét ismertük meg; a továbbiakban azonban annak még sokkal fontosabb szerepét is tulajdoníthatunk. A vizet és a benne lebegő nannoplanktonot ugyanis két folyékony fázisból álló makroheterogén kémiai rendszernek tekinthetjük, ahol az egyik fázis a víz (vagyis híg széndioxidoldat), a másik pedig a nannoplanktonlények sejtmedvé. E két folyadék elegyedését félig áteresztő hártvány akadályozzák meg. A fotoszintetikus asszimiláció-folyamat tulajdonképpen a chromatoforák sejtmedvében, mint homogén rendszerben megy végbe, hová a CO_2 -gáz diffúzió útján kerül be. Mármost a testtérfogathoz viszonyított igen nagy testfelületre való figyelemmel feltételezhetjük, hogy ugyanazon idő alatt jóval több CO_2 molekula képes diffúzió útján a sejtmedvébe behatolni, mint amennyit a fotoszintetikus folyamat feldolgozni képes. A physico-chemia nyelvén fejezve ki magunkat, ez akként is fogalmazható, hogy a nagy relatív testfelület lehetővé teszi, hogy a vízből és nannoplanktonból álló rendszert olyan makroheterogén rendszernek tekintsük, melyben a CO_2 diffúzió-sebessége nagyobb, mint a sejtmedvében, mint homogén rendszerben végbemenő asszimiláció-folyamat reakciósebessége.

A Nernst-féle elmélet szerint a makroheterogén rendszerek reakciósebessége arányos a két fázis közös érintkezési felületének nagyságával. Ezért a makroheterogén rendszer adataiban kifejezett reakciósebességnek növekednie kell az egységnyi térfogatú vízben foglalt nannoplankton felületével. De ez a növekedés korlátolt. Hogy ezt jobban megértsük, alábbiakat kell meggondolás tárgyává tennünk:

A növények fotoszintézise endothermás folyamat, mert a CO_2 megbontásához energia szükséges. Ezt az energiaszükségletet a chlorophyll a nap sugárzó energiájából meríti. Föl kell tételoznünk, hogy állandó fényintenzitásnál és hőmérsékletnél a chlorophylltól elnyelt fényenergia arányos az idővel, ami lehetővé teszi, hogy a fotoszintézis reakciósebességét úgy fogjuk fel, mintha az állandó CO_2 -koncentráció hatására jönne létre. Ezt az állandó koncentrációt n' -nel jelölve, a homogén rendszerben végbe-

menő folyamat reakciósebességét $v' = Kn'$ -el fejezhetjük ki, ahol K a sebességi állandó. Az egységnyi térfogatú vízben élő ω felületű nannoplankton sejtnedvében egy perc alatt megbontott CO_2 -molek számát tehát ωKn adja meg, ha feltesszük, hogy $n = an'$, ahol a arányosítási tényező. Ennek egyenlőnek kell lennie a makroheterogén rendszer adataiban kifejezett reakciósebességgel, vagyis írhatjuk, hogy:

$$v = -\frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt} = kc_{\text{CO}_2} = \omega Kn$$

ahol c_{CO_2} a CO_2 -nek vízben való koncentrációját, t az időt, k a makroheterogén, K pedig a homogén rendszer sebességi állandóját jelenti.

Nernst szerint azonban $k = \omega D$, ahol D a CO_2 diffúzió-állandóját jelenti. Könnyen beláthatjuk, hogy k értéke csak addig növekedhetik a nannoplankton felületével, amíg eléri a CO_2 diffúzió-állandójának értékét. Ha a diffúziósebesség kisebb volna, mint a homogén rendszerben lefolyó fotoszintézis reakciósebessége, akkor a Nernst-féle elmélet szerint a CO_2 diffúzió sebessége korlátozná a reakciósebességet, s így k maximális értékénél a CO_2 diffúzió-állandójával D -vel lenne egyenlő, vagyis k maximális értékénél a nannoplankton felületének, tekintet nélkül a víz CO_2 -koncentrációjára, egységnyinek kellene lennie. Ez azonban ellenkezik tapasztalatainkkal, mert a nannoplankton mennyiségét és így felületét is annál nagyobbak találtuk, minél nagyobb volt a víz hasznosítható (szabad + főlígkötött) CO_2 -tartalma. Tehát már ez a körülmény is azt mutatja, hogy a diffúziósebességnek nagyobbak kell lennie a homogén rendszerben lefolyó fotoszintézis reakciósebességénél. Ez utóbbi esetben azonban a sejtnedvben CO_2 halmozódik fel, s az egyensúlyhelyzet beállta után a vízből csak annyi CO_2 tud a sejtnedvbe bediffundálni, amennyi ugyanazon idő alatt asszimilálódik is. Minthogy az ω felületű nannoplankton sejtnedvében 1 perc alatt ωKn CO_2 -molekula asszimilálódik, k maximális értékénél tehát a makroheterogén rendszer adataiban kifejezett reakciósebességet a

$$v = Dc_{\text{CO}_2} = \omega Kn$$

egyenlet fogja kifejezni. Miből

$$\omega = \frac{D}{K} \frac{c_{\text{CO}_2}}{n} = p c_{\text{CO}_2}$$

ahol $\frac{D}{Kn} = p$ állandó. Vagyis abban az esetben, ha a diffúziósebesség nagyobb, mint a sejtnedvben lefolyó fotoszintézis reakciósebessége, a nannoplankton *felülete arányos a víz hasznosítható széndioxid-koncentrációjával*. Ez a tapasztalatnak is megfelel.

A physico-chemia törvényeinek alkalmazása tehát azt eredményezte, hogy a vízben csak a CO_2 -koncentrációval arányos felületű nannoplankton-mennyiség élhet meg. Ha a nannoplankton ezt a felületet elérte, azt mondjuk, hogy a víz nannoplanktonnal telítve van. Minthogy a diffúziósebesség növelését a felület megnövekedésével érte el a természet, könnyen beláthatjuk a kis testalkatnak fiziológiai jelentőségét, mert ilyen módon lehetővé van téve, hogy a természetes vizek hidrokarbonát-tartalmát a nannoplankton lények a koncentráció arányában, tehát a leggazdaságosabb mértékben használhassák ki.

Azonban nemcsak a fotoszintézis, hanem a nannoplankton légzési folyamatát is a makroheterogén-chemiai rendszerek kinetikája szerint tárgyalhatjuk. Ebben az esetben a megfordított irányú reakció megy végbe és még inkább feltételezhető, hogy az oxigén diffúziósebessége túlszárnyalja a légzési folyamatét, mert egyrészt a molekulák kisebb volta miatt az oxigén gyorsabban diffundál, mint a CO_2 és másrészt, mert a légzési folyamat reakciósebessége kisebb, mint a fotoszintézisé. Ellenkező esetben ugyanis a szervesanyag-termelés negatív értékű volna, ami lehetetlenség.

A légzési folyamat, mint tudjuk, bimolekulás és exothermás. A sejt-
nedvben oldott és oxidálódó szerves vegyületek koncentrációját a be-
diffundált oxigéngázéhoz viszonyítva óriásinak tekinthetjük, miért is felté-
lezhető, hogy az a légzési folyamat alatt állandó marad. Ennélfogva a folya-
matot látszólag monomolekulás reakcióra vezethetjük vissza, amely szerint
tehát a sejt-
nedvben, mint homogén rendszerben lefolyó reakciósebességet:

$$v' = \frac{K_e}{c_{[C]}} \alpha'$$

egyenlet adja. Ha α az egységnyi felületű nannoplankton sejt-
nedvében oldott O_2 -molekulák számát jelenti, akkor az ω felületű nannoplankton-mennyi-
ségben percenként $\frac{\omega}{c_{[C]}} K_e \alpha$ mennyiségű szerves vegyület használódik el
a légzésnél. Ez természetesen egyenlő a makroheterogén rendszer adataiban
kifejezett reakciósebesség értékével, vagyis írhatjuk, hogy:

$$v = \frac{\omega}{c_{[C]}} K_e \alpha = k_e C_O$$

ahol K_e és k_e a homogén, illetve a heterogén rendszer sebességi állandói,
 $C_{[C]}$ a szerves anyagok koncentrációja a sejt-
nedvben és C_O az oxigén-
gáznak a vízben való koncentrációja.

Az oxigéngáznak a sejt-
nedvben való koncentrációját azonban ará-
nyosnak kell tekintenünk a vízben oldottéval, mert az a diffúzió és légzési
folyamat között fennálló mozgó egyensúlyállapot eredménye. Írhatjuk tehát,
hogy $\alpha = \mu C_O$, ahol μ arányosítási tényezőt jelent. Ennélfogva:

$$k_e = \frac{\omega}{c_{[C]}} K_e \mu$$

és ha a víz telítve van nannoplanktonnal, akkor, mint tudjuk, $\omega = p C_{\text{CO}_2}$,
minek fenti egyenletbe való behelyettesítése után kapjuk, hogy:

$$k_e = \frac{p \mu}{c_{[C]}} K_e C_{\text{CO}_2}$$

Minthogy p , μ , $C_{[C]}$ és K_e állandók, következik, hogy

$$k_e = \varepsilon C_{\text{CO}_2}$$

vagyis a légzési folyamat sebességi állandója arányos a víz hasznosítható
széndioxid-koncentrációjával.

Hogy fenti elméleti úton kapott eredményeket kísérletileg ellenőrizzük,
végeztük alábbi vizsgálatainkat a Velencei-tóból és más hazai tóból eredő
nannoplanktonnal. Az ú. n. assimilatio] quotiens közel egységnyi $\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1\right)$

volta alapján, a fotoszintézissel termelt szerves anyagok mennyiségét és így az asszimilációhoz elhasznált CO_2 -mólok számát a víz oxigén-koncentrációjának növekedéséből állapítottuk meg, mert csakis a Winkler-féle oxigén-módszer rendkívüli pontossága biztosította e meglehetősen kényes vizsgálatok sikerét.

Az oxigénzaporulat mérésére az először Winkler Lajostól alkalmazott, de az irodalomba Spittá-tól¹ bevezetett oxigén-emésztési eljárással (Sauerstoff-Zehrung) teljesen analog módszert használtunk. Winkler² tette továbbá azt a megfigyelést is, hogy abban az esetben, ha a víz autotroph módon táplálkozó organizmusokat tartalmaz, abban napfény hatására az oxigéntartalom megnövekedése észlelhető. Ezen alapultak termelési kísérleteink.

A nannoplankontartalmú vízzel szinig töltött 250 cm³-es Winkler-féle palaczkokat ismert hőmérsékleten állandó fényintenzitás behatásának téve ki, meghatároztam a víz oldott oxigéngáztartalmának szaporulatát ismert időtartam alatt. A hőmérséklet állandóságát állandó hőmérsékletű vízzel táplált átlátszó falú üveggádák alkalmazásával biztosítottam, míg a fényintenzitását egy alább ismertetendő módszerrel állapítottam meg.

Ilyen módon azonban a valódi oxigéntermelésnek csak egy részét tudtam meghatározni, mert a nannoplankton egyidejűleg lélegzett is, tehát oxigént fogyasztott. Hogy a légzésre elhasznált oxigén mennyiségét is figyelembe vehessük, meg kellett határozni a hőmérsékletnek a lélegzés folyamatára való befolyását. Erre a célra az eredeti Winkler-Spitta-féle oxigénemésztési eljárást alkalmaztam, olyan módon azonban, hogy a kísérleteket fénymentesen elzárható thermostatokban hajtottam végre.

A fény intenzitásának meghatározására külön módszert dolgoztam ki, melynél a Krüss-féle koloriméter talált alkalmazást. A természetes fény-sugárzás hatásának kitett vízminták környezetében összehasonlítottuk a koloriméter fehér ernyőjének megvilágítási fokát egy állandó fényerejű kis izzólámpácska fényintenzitásával, melyet a készülék egyik abszorpciós hengere alatt helyeztünk el. Hogy ezt az összehasonlítást elvégezhessek, a koloriméter mindkét abszorpciós hengerét $\frac{1}{20}$ normál káliumhipermangán-oldattal töltöttük meg, és amidőn a hipermangán-oldat rétegvastagságának az egyik hengerben való változtatása által az okulár látmezejének egyenletes megvilágítását elértük, könnyen kiszámíthattuk a két hipermangánoszlop magasságának különbségéből a megmérendő erősségű sugárzás intenzitását. E célra a fényabszorpczió törvényén alapuló alábbi képletet használtuk:

$$J = e^{-k(1-h)}$$

ahol e a természetes logaritmus alapja, k a permanganátoldat fényabszorpczió-koefficiense, és h a fehér ernyőről kiinduló fénynyalábot átbocsátó hipermangánoszlop magasságát jelenti. Az izzólámpa fényintenzitását egységnyinek véve, ilyen módon tehát a sugárzás fényintenzitásának relativ értékét kaptuk meg.

Egyidejűleg különböző fényintenzitások hatásának óhajtván kitenni ugyanazon minőségű plankton-mintákat, Wiesner³ más irányú növény-

¹ Spitta: Archiv f. Hygiene. 38, 233 (1900).

² Winkler: Trink- u. Brauchwasser cz. fejezet a Lunge-Berl-féle Chem.-techn. Untersuchungsmethoden cz. munkában. I. k. 572 (1921).

³ Wiesner: Entstehung d. Chlorophylls. 64 (1877).

fiziológiai vizsgálataihoz hasonlóan úgy jártunk el, hogy a palaczkokat különböző számú áttetsző (rajz-másolópapíros) papírosréteggel burkoltuk. Meghatározva az eredeti természetes fény intenzitását, az egyes palaczkok felületét érő fény erősségét a következő képlettel számítottuk ki:

$$J_N = e^{-c \left(\frac{1-h}{1-h'} + N \right) - a}$$

Ebben a képletben J_N jelenti az N papírosréteg átjárása után fennmaradó fény erősségét, e a természetes logaritmus alapját, c 1 papírosréteg fény-abszorpció-koefficiensét, h a hipermangánoldat magasságát a koloriméter ernyője fölött, h' és a pedig a hipermangánoldat, illetőleg az áttetsző papíros optikai tulajdonságaira vonatkozó állandók.

1. táblázat.

A vízminta eredete	A CO ₂ koncentráció. Az 1 liter vízben oldott mólok száma CCO ₂	Hőmérséklet C°	Az emésztési folyamat sebességi állandója k _e	$\frac{k_e}{C_{CO_2}} = \epsilon$
Velencei tó... ..	0·01999	0·03	0·00007372	0·00000369
		8·68	1267	0634
		14·62	1733	0867
		26·05	3621	1811
		34·47	6318	3555
Velencei tó... ..	0·01987	0·38	0·0000751	0·00000371
		9·09	1214	0611
		14·80	1725	0868
		25·08	3138	1791
		43·20	7160	3603
Velencei tó... ..	0·02074	1·20	0·0000946	0·00000456
		17·00	2578	1243
		19·60	3575	1721
Velencei tó... ..	0·02603	0·26	0·0000504	0·00000193
		20·20	04654	1787
		33·06	12095	4646
Hortobágyi tógazdaság I. tó	0·01312	0·55	0·0000373	0·00000284
		20·00	02486	01895
		30·10	05700	04345
		39·38	14240	10853
Balaton	0·00436	20·00	0·0000532	0·00001221
		21·01	1017	0233
Tatai tó	0·004274	23·00	0·0000668	0·00001565
Hortobágy II. tó	0·002920	0·64	0·0000100	0·00000341
Lágymányosi tó	0·00227	19·30	0·0000174	0·00000767

Három kísérletsorozatot végeztem. Az első kísérletsorozat az oxigén-emésztés és hőmérséklet között fennálló összefüggés kiderítését célozta. E kísérletsorozat adatait az 1. sz. táblázat tartalmazza, melyből megállapítható, hogy az emésztési folyamat sebességi állandója (k_e) csakugyan arányos a víz CO_2 -koncentrációjával, mert ε értékét állandó hőmérsékleten állandónak találtuk. Ez tehát fenti elméleti okoskodásaink helyes voltát igazolja.

2. táblázat.

A vízminta eredete	1 liter vízben oldott CO_2 mólok száma CCO_2	Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	Fényintenzitás I	A termelési folyamat sebességi állandója k_r	A fényintenzitás sinusa $\sin I$
Velencei tó... ..	0·021814	10·40	0·715 550 450 368 302	0·00000776 1369 1309 1038 0843	0·6596 1·1609 1100 0·8802 7146
Velencei tó... ..	0·019870	7·00	0·669 512 419 343	0·00000436 674 715 487	0·7268 1·0039 0239 0·8107
Velencei tó... ..	0·01990	8·73	0·721 371 304 249 137 092	0·00000452 762 535 475 294 161	0·6728 1·1326 0·7813 7067 4379 2389
Velencei tó... ..	0·021814	7·17	0·538 441 361 296 242 198	0·00000785 754 661 514 435 327	1·1255 0811 0·9475 7364 6239 4681
Velencei tó... ..	0·021814	9·03	0·592 503 455 411 112	0·00000886 930 626 667 306	1·0722 1252 0·8304 8075 3700
Velencei tó... ..	0·021814	13·18	1·109 109 0·853 772 699	0·00000045 126 557 1164 1218	0·0321 0900 3995 8347 8758
Velencei tó... ..	0·02074	26·30	1·1627 1627 0·6526 6526	0·00000367 375 22·0 2111	0·1555 1555 9310 8933

Továbbá a táblázat adatai alapján kiszámítottuk az oxigénemésztési folyamat sebességi állandójának az abszolút hőmérséklettel való összefüggését kifejező van't Hoff-féle egyenletet, amely a következőképpen hangzik:

$$l\varepsilon = -\frac{7261 \cdot 25}{T} + 13 \cdot 714$$

Ez az egyenlet igazolja, hogy a nanoplankton oxigénemésztése a kémiai kinetika törvényei szerint megy végbe.

A második kísérletsorozatot avégből hajtottuk végre, hogy a nanoplankton fotoszintézisének a fényintenzitással való összefüggését megismerjük. Ezek az adatok a 2. sz. táblázatban láthatók és megállapíthatjuk belőlük, hogy a *fotoszintézisnek optimális fényintenzitása van*, vagyis hogy van egy bizonyos fényintenzitás, melynél nagyobb, vagy kisebb fényintenzitásnál a szervesanyag-termelés minden esetben kisebb. Vizsgálataink alapján megállapítható, hogy az optimális fényintenzitás jóval a közvetlen napfény intenzitása alatt fekszik, amennyiben annak $1/4$ -e és $1/2$ -e közé eshet. Erre vonatkozó kísérleteink még folyamatban vannak s az optimális fényintenzitás abszolút értékét azok befejezése után szándékozunk közölni. Feltűnő továbbá az a tény, hogy egy bizonyos fényintenzitáson túlmenve, a sebességi állandó értéke nullával lesz egyenlő, ami tehát azt jelenti, *hogy egy bizonyos fényintenzitáson túl a nanoplankton termelése éppen úgy megszűnik, mint a teljes sötétségben*. Ezeket a fényintenzitásokat meddő fényintenzitásoknak nevezhetjük.

Számításaink azt mutatják, hogy a *termelési folyamat sebességi állandója igen közel a sinus-függvény törvénye szerint változik a fényintenzitással*. Vagyis:

$$k_{\tau} = a \sin J$$

ahol a a hőmérséklettől függő állandó és J a fény intenzitása.

A nanoplanktonnak ez az első pillanatra meglepő viselkedése könnyen magyarázható a kauzalitás törvénye alapján. Ok és okozat arányosak lévén, a nanoplankton termelése csak úgy lehet gazdaságos, ha annak, mint okozatnak változásai mindenkor arányosan mennek végbe a fényintenzitásével, mint okéval. A föld gömbalakjánál és periodikus mozgásainál fogva a nap sugárzó energiája a föld felszínén úgy térben, mint időben mindig a napmagasság sinusa szerint változik, mint arról egyszerű számítással meggyőződhetünk. Ez a tény teljesen kielégíti a kauzalításra vonatkozó föltevésünket.

Hogy e természeti berendezkedés jelentőségét jobban megérthessük, a következő megfontolásokat kell végeznünk. A nanoplankton optimális fényintenzitása nem a földön uralkodó maximális fényintenzitásokhoz alakult, mert akkor csakis az egyenlítő táján, ahol t. i. a legnagyobb a fényintenzitás, termelhetne az optimális fényviszonyok között. Sőt éppen az a természet célja, hogy a sarkvidékeken uralkodó kisebb földi fényintenzitások körül legyen a fényoptimum, mert így lehetővé válik, hogy mindenütt a földön optimális viszonyok között tudjon kifejlődni a phytoplankton. A meddő fényintenzitás ellen ugyanis azáltal védekezhetik a nanoplankton, hogy azokban a mélyebben fekvő vízrétegekben avagy zavaros vízi tavakban fejlődik ki, ahol a fényviszonyok optimálisak. Ezt a feltevést a tapasztalat nagy mértékben igazolja, mert régen ismert tény, hogy a tengeri

nannoplankton a sarkvidékek táján közvetlenül a víztükör alatt tartózkodik és az egyenlítő felé haladva mindig mélyebb rétegekbe húzódik vissza. Így pl. az egyenlítő környezetében a tengeri nannoplankton 80—100 méter mélységben található a legnagyobb tömegekben. A tógazdák továbbá régóta tudják már, hogy a zavaros vízű tavak termelőképessége sokkal nagyobb, mint a tiszta vízűeké, kétségtelenül az abban uralkodó optimális fényviszonyok következtében.

Abban a rég ismert tényben sincs ellentmondás, hogy a tenger és — bár nem olyan élesen — a szárazföldi tavak planktontartalma és általában termelőképessége is, az egyenlítőtől a sarkvidékek felé haladva, feltűnően megnövekedik. Ezt Brandt¹ a Liebig-féle minimum-törvény alapján óhajtotta magyarázni, de az erre vonatkozó kísérletek negatív eredményre vezettek. A mi véleményünk szerint ugyanis a magasabb geográfiai szélességeken észlelt gazdagabb vízi flora és fauna magyarázata abban rejlik, hogy ott a nannoplankton közvetlenül a víztükör alatt tartózkodik. A víz ugyanis a fehér fény ama komponenseit abszorbeálja legnagyobb mértékben, amelyek a fotoszintézis szempontjából is a legelőnyösebbek. Kétségtelen tehát, hogy az egyenlítő táján nagyobb vízmélységben élő phytoplanktonnak fényoptimumkor is a fotoszintézis szempontjából sokkal kedvezőtlenebb összetételű fényminőség áll rendelkezésre, mint sarkvidéki testvérének.

Hogy végül a tavak termelőképességén ez a regionális eloszlás nem olyan élesen jelentkezik, mint a tengerben, annak oka a víz kémiai összetételében rejlik. Mert míg az oceánok vizének kémiai összetételében az egész föld felszínén csak lényegtelen ingadozások észlelhetők, addig az édesvízű tavak sótartalmának legjellemzőbb alkotórésze, t. i. a hidrokarbonátion, igen nagy ingadozásoknak van alávetve. Már pedig vizsgálataink azt mutatják, hogy a tavak termelőképességét éppen a hidrokarbonáttartalom szabja meg. Természetes tehát, hogy az édesvizek kémiai összetételének befolyása a fény intenzitását részben vagy egészen elfödi.

De a fény intenzitása a föld felszínén évszakonként is változik. Ez a változás lassú és folytonos és így a tengeri phytoplanktonnak módjában áll, hogy téltől nyárig fokozatosan mindig mélyebb vízrétegekbe tegye át székhelyét, t. i. azokba a vízrétegekbe, amelyekben az optimálistól lényegesen el nem térő fényintenzitások uralkodnak. Ennek lehetősége nincsen meg azonban a tavakban, mert sekélységük folytán a szükséges mélységek nem mindig állnak rendelkezésre. Ezért könnyen megeshet, hogy nyáron a nappal legnagyobb részén át meddő fényintenzitás uralkodik az egész tóban, minek következtében csak hajnalban és alkonyatkor lehet rövid ideig tartó termelésről szó. Ilyen körülmények között a nap csaknem mind a 24 óráján keresztül csupán oxigénemésztés megy végbe a tóban, úgy hogy igen könnyen beállhat a vészes oxigénhiány, ami a halak tömeges elpusztulásában jelentkezik. Régi tapasztalat, hogy ezek az oxigénhiányra visszavezethető halpusztulások a nyári napforduló táján lépnek fel. Ezzel tehát kísérleteim eredményei alapján a nyári halpusztulások okait is sikerült megvilágítani.

Kísérleti eredményeinkből tehát az az általános következtetés vonható le, hogy a nannoplankton és azzal kapcsolatban a hydrobios regionális (vízszintes és függőleges) eloszlása elsősorban a fényintenzitás függvénye. Hogy a hőmérsékletnek ebben a tekintetben nincs szerepe, az már abból

¹ Brandt: Über d. Stoffwechsel im Meere. Wiss. Meeresunters. Kiel. N. F. 4. és 6. k. (1899 és 1902).

is következik, mint azt még alább kifejtjük, hogy a hydrobios éppen ott a leggazdagabb egyedekben, ahol a víz hőmérséklete az optimálistól leginkább eltér, t. i. a sarkvidékek táján.

Itt még meg kell említenem, hogy a magasabb fejlettségű szárazföldi és vízi növények fotoszintézisének tanulmányozása során Reinke és Timiriazeff, Pantanelli,¹ továbbá Blackman és Miss Matthaei² sok tekintetben hasonló eredményekhez jutottak.

A harmadik kísérletsorozat feladata volt a fotoszintézis reakciósebességének a hőmérséklettel való változását megállapítani, és az annál

3. táblázat.

A vízminta eredete	1 liter vízben oldott CO ₂ mólok száma CCO ₂	Hőmérséklet C°	A termelés sebességi állandója fényoptimumnál k ₀
Velencei tó... ..	0·020740	4·67	0·00000780
	26030	7·90	0972
	21270	12·84	1609
	20740	20·35	2212
	26030	21·11	2479
	20740	25·70	2628
	26030	31·57	2747
	26030	32·69	2767
	20740	35·98	2106
	26030	38·53	1855
Balaton	0·00436	23·61	0·00001114
Tatai tó	0·004274	22·44 23·61	0·00001525 2893
Hortobágyi halastó II. ...	0·002920	22·40	Az igen csekély oxigéntermelés miatt nem volt mérhető az oxigénkoncentráció növekedése
Lágymányosi halastó ...	0·00227	30·00 29·00	0·00003372 4247

kapott eredményeket a 3. sz. táblázat tartalmazza. E táblázatban a sebességi állandóknak különböző hőmérsékletre vonatkozó értékeit optimális fényintenzitásra számítottuk át (k_0). Látható az adatokból, hogy a sebességi állandó értéke a hőmérséklettel mintegy 20 C° hőmérsékletig rohamosan növekedik, majd növekedése mindinkább visszamarad, míg 31 C° környezetében elérve maximális értékét, hirtelen csökkenni kezd, hogy 45° környezetében nullává legyen.

Hogy a termelés és emésztés reakciósebessége között fennálló össze-

¹ Czapek: Biochemie d. Pflanzen. I. k. 533 (1913.)

² Blackman és Miss G. Matthaei: Proceed. Roy. Soc. 76, B, 402 (1905).

függést is megismerjük, az optimális fényintenzitásra vonatkoztatott sebességi állandókat sorjában elosztottuk az emésztés sebességi állandójának megfelelő hőmérsékletre érvényes értékeivel. Így a $q = \frac{k_o}{\epsilon}$ hányadosot képeztük, melynek értékeit a 4. számú táblázatban tüntettük fel. Megállapítható a táblázatból, hogy e hányados és a hőmérséklet között törvényszerű összefüggés áll fenn, amelyet a

$$q = 2.413 - 0.0434 t - 0.000276 t^2$$

empirikus egyenlettel fejezhetünk ki.

Kiszámítható ebből az egyenletből, hogy 27.71 C⁰ hőmérsékleten $q = 1$, vagyis hogy akkor a termelés és emésztés sebességi állandója egymással megegyezik.

A fenti empirikus egyenletből kiszámítható a termelés sebességi állandójának hőmérsékleti görbéje, amely azt mutatja, hogy mintegy 20 C⁰ hőmérsékletig a termelés sebességi állandója közel követi a van't Hoff-féle egyenlet törvényszerűségét, mert 10⁰ hőmérsékleti emelkedésnél annak értéke körülbelül megkétszereződik. Az optimális hőmérséklet a maximum-számítás szerint 31.4 C⁰-nak adódik. E hőmérséklettől kezdve a termelés sebességi állandója rohamosan csökkenni kezd és az 43.4 C⁰-nál enyészik el teljesen.

Mindeme kísérleti eredmények közel megegyeznek Blackman és Miss Matthaei¹ leveles növényzettel végzett hasonló célú kísérleteinek eredményeivel.

Itt még csak annak igazolására óhajtunk visszatérni, hogy a hőmérséklet a plankton, illetőleg a hydrobios regionális eloszlása körül lényeges szerepet nem játszik. Ez abból következik, hogy egyrészt a sarkvidékeken, ahol a víz hőmérséklete az egész éven át 0 C⁰ körül van, a hydrobios a leggazdagabb, másrészt pedig abból is, hogy a 31.4 C⁰ optimális hőmérsékletet a természetes vizek csak szórványosan és igen rövid ideig érik el. A tropusi tengerek hőmérsékletének maximuma 26—27 C⁰ körül fekszik.

A hydrobios vagy legalább is a hydrobios egyes kategóriáinak, mint például a hálópiláknak periodikus eloszlása azonban kétségkívül a hőmérséklet függvénye. Minthogy a természetes vizek hőmérséklete nagy általánosságban az optimális hőmérséklet alatt marad, világos, hogy a termelés sebességi állandója a hőmérséklet változásaival párhuzamosan növekedik, illetőleg csökken. Ennek megfelelően a nannoplanktonegyedek szaporodása is a hőmérséklet ingadozásainak irányát követi. A nannoplankton szaporodásának azonban a víz hasznosítható széndioxid-koncentrációja szab határt, miért is, ha nem volnának konzumensek, melyek a nannoplanktonlények számát csökkenteni törekuszenek, a fotoszintetikus termelés egy meghatározott nannoplanktonfelület elérése után megszűnne. A nannoplankton

4. táblázat.

Hőmérséklet C ⁰	$q = \frac{k_o}{\epsilon}$
4.67	2.236
7.90	1.815
12.84	821
20.35	368
21.11	447
25.70	043
31.57	0.649
32.69	489
35.98	372
38.53	283

¹ Blackman és M. Matthaei: i. h.

fotoszintézisét tehát a magasabb rendű plankton-konsumensek táplálkozása tartja folyamatban azáltal, hogy a nannoplanktonegyedeknek a termelési folyamattal arányos szaporulatát elfogyasztják. Ezáltal természetesen a főlösegesen fölvetett tápanyagokat saját szaporodásuknál értékesítik. A konzumensek szaporodása sem határtalan azonban, mert ha azok összefogyasztása a nannoplankton termelőképességének mértékét lényegesen túllépné, — ami túlszaporodás folytán állhatna be, — akkor nemcsak a termelt szerves anyagot, hanem a termelő egyéneket is elfogyasztanák, miáltal a biztos éhhalál veszélyének volnának rövidesen kitéve. Ennélfogva a konzumensek szaporodási viszonyait a nannoplankton fotoszintézisének közvetítésével elsősorban a hőmérséklet szabályozza. Nem a véletlen műve tehát, hogy a halak növekedése tavasztól ősziig ugyancsak a sinus-függvény törvénye szerint változik, amint azt Johnstone¹ egyik művében megjegyzi. A természetes vizek hőmérséklete ugyanis a napsugárzás évi periodikus változásának megfelelően szintén a sinus-függvény törvénye szerint változik az évi periódus alatt.

Ezek szerint tehát megállapítható, hogy a *hydrobios* konzumensek időben való eloszlását a hőmérsékleti viszonyok szabályozzák.

Végezetül vizsgálataink még egy gyakorlati alkalmazását óhajtom fel- említeni. A modern limnológia egyik legfontosabb feladata a tavak termelő- képességének megállapítása. Ebből a szempontból t. i. a különböző tavakat típusok szerint szokták osztályozni. A tótipusokat részint a hálólankton térfogata, a nannoplanktonegyedek száma, avagy a fenékfauna gazdagsága alapján biológiai úton állapítják meg. Az e biológiai módszerekkel kapott adatok azonban egymással össze nem hasonlíthatók, többé-kevésbbé nem elég exaktak, főleg pedig a rendelkezésre álló természetes tápanyagok tápértékéről nem nyújtanak felvilágosítást. Ezért czélszerűnek véltem a tavak termelőképességét a fenti kísérleteinknél használt módszer alapján meghatá- rozni. Evégből azonban a termelőképesség egységét kellett megállapítani. Ezért az 1923. évi *innsbrucki limnológiai kongresszuson* javaslatba hoztam, hogy a tavak termelőképességének egységeül ama nannoplankton mennyiség- termelése választassék, mely 27·71 C⁰ hőmérsékleten és optimális fényinten- zitás mellett percenként 1 molekula térfogatnyi oxigéngázt termel a mm^{1/100} részének köbeiben kifejezve.

Ezt az egységet az e vizsgálataimnál használt kiváló oxigénmeghatározó módszer megteremtőjéről, Dr. Winkler Lajos egyetemi tanár úrról mély tiszteletem szerény jeléül *Winkler*-nek javasoltam elnevezni.

Eszerint tehát valamely tó termelőképessége 1 Winkler, ha annak minden litere 27·71 C⁰ hőmérsékleten, percenként 10⁻⁹ 22420 cm³ oxigén- gázt termel optimális fényintenzitásnál.

A Velencei-tó vizének termelőképessége két évi időtartam alatt 504—863 Winkler között ingadozott. A hazai tavak közül a *Balaton*-ét 125, a *tatai Nagytó*-ét 127, a *hortobágyi tógazdaság két halastaváét* 85·4, illetőleg 384 és végül a *lágymányosi halastóét* 66·4 Winkler-nek mértük.

A hőmérséklet, továbbá a víz hidrokarbonát-tartalmának évi ingado- zásaira, valamint a nap hosszának változásaira való tekintettel a Velencei-tó 1 liter vizének évi O₂-termelését 2290 cm³-re becsüljük. Ennek az oxigén-

¹ Johnstone: *Life in the Sea*. 44. Cambridge. (1911.)

mennyiségnek 2·76 g keményítő felel meg, amelynek keletkezéséhez 9805 g kaloriával egyenértékű sugárzó energiát kellett a chlorophyllnak a napfénytől elvonnia. A tó területe 2300 hektár, átlagos mélysége 1 m körül van, ezért a tóban évenként termelt keményítő mennyisége 63,500 tonnára tehető, amely 226,000,000,000 kg kaloriával egyenértékű sugárzó energia felhasználásával készült. A tó munkája tehát egy 40,620 effektív lóerejű erőgép teljesítőképességével azonos.

A textilanyagokat nemesítő eljárások elmélete.¹

Dr. Előd Egon.

A textilanyagok nemesítésének eljárásai tisztán phaenomenologikus szempontból messzemenőleg ismereteseek. Tudományos és empirikus munkák eredményeként ma a legkülönbözőbb követelményeknek megfelelően lehet az iparban festeni, páczolni, nehezíteni stb.

Azonban ezen eljárások lényegének elméleti ismerete még a mai napig nem kielégítő. Eltekintve attól, hogy a textilnemesítő eljárások legnagyobb része igen bonyolult, úgy látszik, hogy az elmélet kialakulásának az volt útjában, hogy a legtöbb kutató általános, az összes ilyenmű eljárásra érvényes, egyöntetű elméletet igyekezett felállítani. Ez a törekvés azonban már eleve meddő!

A szóban forgó eljárások és jelenségek elméleti megfejtése és tisztázása nemcsak érdekes, hanem nemzetgazdasági szempontból elengedhetetlenül fontos, mint egy példából azonnal látni fogjuk.

Tudjuk, hogy igen sok esetben a festés, páczolás vagy nehezítés következtében a textilanyagok értékes tulajdonságai messzemenő károsodást szenvednek. Így pl. a selyem törékeny lesz, a gyapjúanyag elaszticitása kisebbedik, szakadási lehetősége nagyobbodik stb.

Ezen hibákat tisztán empirikus próbálgatás útján kiküszöbölni szinte lehetetlenül költséges és valószínűleg eredménytelen munka volna.

Különösen sok gondot okoz az iparban a selyem törésének gyakori jelensége. Hozzávetőleges becslés szerint egyedül a német selyemipar ide tartozó kára évente a háború előtt elérte a 100 millió arany márkát!

Ha ezen kérdések mélyére akarunk hatolni, akkor mindenekelőtt az egyes eljárások lényegét kell tanulmányoznunk és megismernünk.

A következő sorokban a selyem nehezítésének elméletét akarom kifejtenni és ezen elmélet gyakorlati következményeire utalni.

Az ilyen irányú kutatásoknak mindenekelőtt tekintetbe kell venniök a selyemanyag fizikai és chemiai tulajdonságait, valamint a nehezítéshez használt vegyszerekét, mert csak így lehet az egymásra való hatásuk lefolyását megismerni.

A selyem anyaga chemiai szempontból a fehérjefélékhez, az úgynevezett polypeptidekhez tartozik. A tulajdonképeni selyemanyagot (fibroin) a nyers selyemszálban a selyemenyv (sericin) veszi körül, mely a nyers selyem súlyának kb. 25⁰/₀-a. A selyemenyv eltávolítása könnyen történik pl. szappanoldatban való főzés által. A selyemenyv eltávolítása után a selyemszál „selyemfényű“ és nemes fogású lesz, azonban súlya veszteséget szenved

¹ Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztálynak 1923. évi december hó 28-án tartott 195. ülésén.

(kb. 25%). A selyemipar már évszázadok óta arra törekedett, hogy ezen említett súlyvesztéséget idegen, megfelelő anyagok hozzáadása által pótolja. Ezen célból a selyemszálat megfelelő anyagokkal, cseszavval, cukoroldattal stb. itatták, „nehezítették“. Ujabb időben tisztán önvegyületekkel történik a „nehezítés“. Röviden vázolva a következő módon:

A selymet körülbelül 25%-os ónchlorid (SnCl_4)-oldattal itatják kb. 1—1.5 óra hosszat közönséges hőmérsékleten, azután kicentrifugálják és sok vízben, mosógépeken mossák. Ezáltal az SnCl_4 hydrolytes bomlást szenved és a selyemszálaban ónsav, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ keletkezik. A mosott selymet azután körülbelül 60—70 C°-on 12—15%-os nátriumphosphat-oldattal (Na_2HPO_4) kezelik kb. $\frac{3}{4}$ —1 óra hosszat, ismét kicentrifugálják, lágy vízzel mossák és híg sósavval közömbösítik. A phosphatkezelés által a selyemszálaban ónphosphat, illetve adszorpciós vegyületek keletkeznek, melyek nehezen oldódnak. Hatásuk alatt fixálódik az ónsav a selyemben.

Az eddig leirt kezelést azután a kívánatos nehezítés szerint 3-szor, 4-szer ugyanilyen sorrendben ismétlik és végül a selymet aluminiumszulfáttal, majd vízüvegoldattal itatják, azután szappanoldattal és híg sósavval tisztítják.

A selyem tehát kb. 30 egyes mechanikus kezelésen megy át, míg a „nehezített“, nemes állapotba kerül.

Miért marad az ónchlorid a selyemben és miért nem oldódik ki a selyemből a vízben, mint pl. a nátriumchlorid, a mosási eljárás alatt?

Az e kérdésre vonatkozó sok megdöntött elméletet mellőzve, csak a röviddel ezelőtt még elfogadott két elméletet kívánom röviden vázolni.

Heermann¹ szerint az önvegyületek vizes oldatban disszociálnak, tehát elektromos töltést nyernek. A gélyszerű kolloid selyemanyag maga szintén elektromos töltésű, mint polypeptid azonban amphoter jellegű, tehát pozitív, illetve negatív töltést vehet fel a közeg savanyú, illetve bázisos jellege szerint. A pozitív és negatív töltések kiegyenlítődése által történik az önvegyületek rögzítése a selyemben.

Azonban Heermann elmélete, mint kimutattuk,² nem helyes. Az ónchlorid disszociációjáról még keveset tudunk. Az ónsav amphoter, úgy mint a selyem és az az érdekes, hogy úgy savas, mint bázisos közegben mindig a selyemével egyenlő értelmű töltése van: savas oldatban mindkettő pozitív, bázisosban negatív. Egyenlő töltésű elektromos erők egymást taszítván, ilymódon nem juthat tehát ónsav a selyembe. Heermann elméletének másik hibája az, hogy nem tesz különbséget az elektrolytes és hydrolytes disszociáció között.

Ezen kapcsolatban felmerült a kérdés, hogy vajjon a selyemszál egyáltalán fel tud-e venni kolloid ónsavat. A kísérletek azt mutatták, hogy a legnagyobb diszperzitás³ mellett sem jut be kolloid ónsav a selyemszál pórusaiba. A nehezítő eljárás alatt tehát az ónchloridnak, illetve a bázisos ónchloridoknak kristalloid alakban kell a selyembe jutni.

A legújabb elméletet Fichter és Müller⁴ állították fel. Abból az alapjában véve helyes megfontolásból kiindulva, hogy a vizes oldatban beálló hydrolyzis komplikálja a jelenséget, Fichter és Müller benzo-

¹ Lehne's Färberzeitung, 1903.

² Előd és Käb, lásd Käb, Diplomarbeit, Karlsruhe, 1921.

³ A kolloid ónsavoldatot Zsigmondy és Franz módszere alapján készítettük, lásd Dissertation Franz, 1914, Göttingen.

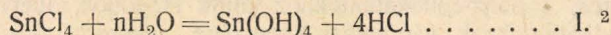
⁴ Chem. Zeitung, 1914, 693. és Lehne's Färberzeitung, 1915, 254. és 276.

ónchloridoldattal itatták a selyemanyagot és azt találták, hogy a selyem a különböző töménységű oldatokból állandóan egyenlő mennyiségű ónchloridot vesz fel. Ezen ónchlorid azután benzollal többé nem mosható ki a selyemből.

Ebből Fichter és Müller azt következtették, hogy a selyem anyaga és az ónchlorid egy molekuláris vegyületet alkotnak.

Sikerült azonban ez esetben is kimutatnom,¹ hogy a Fichter és Müller által használt kísérleti módszer következtében a levegő víztartalma által a benzolban oldhatatlan $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ keletkezett a selymen. Abszolút száraz levegőben, zárt apparatúrában való dolgozásnál azonban a selyem nem vesz fel ónchloridot. Ezen kísérleti eredmények alapján a stabil molekuláris vegyület elmélete is meg volt döntve.

Ezen kísérletekből továbbá látható volt, hogy az ónsav felvétele a selyem által csak vizes oldatban történhetik. A vizes oldatban a beálló hydrolyzisz következtében a I. egyenlet értelmében

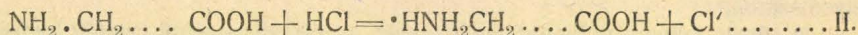


szabad sósav keletkezik. Ezen sósav kétségtelenül hatással lesz a selyem polypeptid anyagára. A hatás kétféle lehet: 1. fizikai, 2. chemiai. A fizikai elmélet szerint egyszerű adszorpcziós jelenséggel állunk szemben. Ámbár az adszorpcziós jelenségek lényegét ma még nem látjuk teljesen tisztán, sok jellemző tulajdonságukat ismerjük, melyek segítségével a tipikus chemiai jelenségektől megkülönböztethetjük őket.

Ha a sósavnak a selyem anyagára való hatását különböző kísérleti feltételek mellett tanulmányozzuk, arra jutunk, hogy pl. a jelenség hőmérsékleti együtthatója, kinetikus folyása, valamint a savas oldat töménységével való változása nem felel meg azon hatásoknak, melyeket ezen tényezők adszorpcziós folyamatoknál gyakorolnak. Az adszorpcziós jelenségeket jellemző reverzibilitás ugyan kimutatható, azonban, mint a későbbiekből kitűnik, csak látszólag.

Ilyen nemű jelenségek kutatásánál kétségtelen követelmény, hogy a kísérleti módszerek alkalmazása az anyagok valóságos állapotát derítse fel. Az eddigi munkák legnagyobb része azonban a savak hatását a polypeptidre oly módon igyekezett kimutatni, hogy a savakat acidimetrikusan mérte és az acidimetrikus érték kisebbedéséből következtetett az adszorpczióra. Ezen módszer azonban helytelen és nem tudja a valóságban beálló jelenséget felderíteni, mivel az acidimetria nemcsak a szabad H-ionokat, hanem a potenciális savat is méri.

A selyemanyag polypeptidjeinek hydrolyzise által keletkezett peptidok, illetve aminosavak és pl. a sósav egymásra való hatása vázlatosan a következőképen történik:



vagyis aminosavkationok keletkeznek. Ezeket azonban a acidimetria éppen úgy méri, mint a szabad H^+ -ionokat. Ugyanis tekintetbe kell vennünk, hogy a gyenge bázisok (az aminosavak) sói hydrolyzálódnak. A titrálás alatt a lúgok hatása a sók hydrolytikus egyensúlyi helyzetét állandóan változtatja, míg valamennyi kötött, de potenciális H^+ -iont titrálunk. A lúgok hatása tudni-

¹ Előd, Zeitschr. f. angew. Ch., 1922, 310.

² Csak a bruttófolyamatot jelzi, a valóságban sokkal bonyolultabb a folyamat, lásd P. Pfeiffer, Ber. 38, 2466, 1905.

illik a H^+ -ionokat köti, újabb H^+ -ionok keletkeznek a hydrolyzis által, ezeket ismét köti a lúg hatása, ismét újabbak keletkeznek és így tovább.

Az itt vázolt jelenségek természetesen alkalmasak arra, hogy a fentemlített szinleges reverzibilitást feltüntessék, hiszen végeredményben a selyemanyag polypeptidjei által kötött sósav ismét szabaddá válik. Azonban hangsúlyoznom kell, hogy csak a polypeptidek, tehát az adszorbens mélyreható kémiai változásának terhére. A tulajdonképeni tiszta adszorpczióra azonban éppen az a jellemző, hogy az abszorbens kémiai változást nem szenvedhet.

A mondottakból kitűnik, hogy más módszert, olyant kell alkalmaznunk, mely lehetővé teszi, hogy az oldatok valódi, ténylegesen beállott állapotát megismerjük.

Erre kiválóan alkalmasak a fiziko-chemia módszerei, pl. az oldatok elektromos vezetőképességének meghatározása. Ezen módszer alkalmazásánál már kitűnik a különbség a szabad és a kötött H^+ -ionok között: ugyanis, mint ismeretes, a polypeptidkationokhoz kötött H^+ -ionok, illetve maguknak a polypeptidkationoknak vándorlási sebessége sokszorta kisebb, mint a szabad H^+ -ionoké.

Ha ezen méréseket rendszeresen összevetjük az acidimetriás mérésekkel és végül megvizsgáljuk az oldatokat, hogy tartalmaznak-e bomlási termékeket a fehérjeanyagokból, akkor, mint kimutattam, teljes bizonyossággal lehet bebizonyítani, hogy az erős savak, mint pl. a sósav, chemiailag a polypeptidek bontása útján hatnak a selyemre. A keletkezett alacsonyabb rendű peptidek, illetve aminosavak az oldatba mennek.

A selyemanyag tehát kémiai változást szenved és így természetszerűleg mechanikai tulajdonságaiban károsodik.

Mi ezen ismeretek következménye a selyem ónnal való nehezítésének elméletére és gyakorlati kivitelére?

A selyemnehezítés elmélete ezen itt és másutt¹ közölt kísérleti tények következtében az ónsav szerepét illetőleg a következőképen alakul:

A vizes oldatból ónchlorid és a vele hydrolytes egyensúlyban levő vegyületek (ónsav, bázikus ónchloridok és sósav) krisztalloid alakban a selyemanyagba diffundálnak. Itt a fentemlített II. egyenlet értelmében a sósav a polypeptidre vegyileg hat és ennek következtében felhasználódik. Ezáltal a hydrolytes egyensúlyt az I. egyenlet értelmében megzavarja, újabb sósavnak kell az $SnCl_4$ -ből szabaddá válnia, és ezáltal egyidejűleg ónsav keletkezik a selyemanyagban, a selyemszál belsejében.

Az itt vázolt folyamat természetesen szintén csak egy bizonyos egyensúlyi helyzet beálltáig folytatódik. Ezen folyamatban leli magyarázatát az ónsav egy részének leválása a selyemben. Az ónsav legnagyobb része azután a mosási folyamat alatt beálló hydrolyzis következtében válik ki a selyemszálban.

A sósav maga a polypeptidekhez való kötött állapotából szintén hydrolytes bomlás által, a polypeptidkationok bomlása által válik szabaddá és diffúzió útján távolodik el a selyemből. Helyét újabb kötött sósav foglalja el, mely azután éppen így válik ismét szabaddá és így tovább.

Ily módon a selyem anyaga közvetíti és elősegíti az ónchlorid hydrolyzist és ezáltal az ónsav leválását.

Természetesen a vázolt jelenség nem marad hatás nélkül a selyemanyag fizikai, illetve mechanikai tulajdonságaira. A polypeptidanyag kémiai

¹ E 1 6 d, Habilitationsschrift. Karlsruhe, 1923.

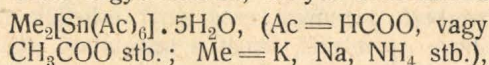
szereplése, bomlása magával hozza a selyemszál elaszticitásának és szakadási fokának jelentős változását, mint Előd és Lechner kimutatták.¹

A jelenlegi selyemnehezítés tehát okvetlen és elkerülhetetlenül károsan befolyásolja a selyem értékes tulajdonságait a sósav hatása következtében. A nehezített selyem „törik“.

A kutatásnak tehát arra kellett irányulnia, hogy ezen káros hatású sósavat vagy általában az „erős“ savakat a technikai eljárásból kiküszöbölje.

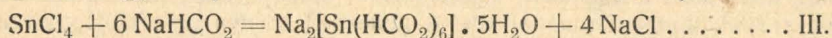
Mint hogy az organikus savak, mint kimutatható volt,¹ nem befolyásolják a selyemszál értékes mechanikai tulajdonságait, a következő kísérletek célja volt a selyem nehezítésénél ónchlorid helyett az ónnak az organikus savakkal alkotott sóit felhasználni.

Azonban, mint a szakirodalomból látható, eddig csak igen kevés ilyenemű vegyület volt ismeretes,² a 4-értékű ónvegyületekből csak komplex oxalátok és tartarátok. Munkatársammal, Kolbach dr.-ral,³ sikerült azonban az ónnak az organikus savakkal alkotott, eddig még ismeretlen komplex sóit előállítanunk és pedig komplex formiátokat, acetátokat és chloridoxalátokat. Ezen vegyületeknek, melyek schematikus képe:



előállítására és elkülönítésére, mint előre látható volt, nehézségekbe ütközik. Tudjuk, hogy a sók hydrolytes bomlása annál nagyobb, minél gyengébb az őket alkotó sav és bázis. $K_{\text{hydrolyt.}} = \frac{c_0^2}{K_{\text{sav}} \cdot K_{\text{bázis}}}$ $c_0^2 =$ a víz „iónszorzata“;

K_{sav} , illetve $K_{\text{bázis}}$ a sav, illetve bázis disszociációs állandója. Tehát ha a gyenge bázikus ónsav gyenge savakkal alkot sókat, nagyobb fokú hydrolyzis fog beállani, mint pl. az ónchloridnál. A legtöbb ily jellegű só elkülönítésére irányuló kísérlet tényleg csak a hydrolytes bomlási termékekhez, ónsavhoz és az illető organikus savakhoz vezet. Ha azonban megfelelő módon pl. savas közegben megakadályozzuk a hydrolyzist, sikerül az izolálás. Egyszerű sók, pl. ónformiát $\text{Sn}(\text{HCOO})_4$ azonban, mint kimutattuk, ily módon sem keletkeznek. Keitős cserebomlás útján pl. hangyasavas közegben ónchloridból és nátriumformiátból sikerült azonban közvetlenül a III. egyenlet értelmében egy komplex nátrium-ónformiátot előállítani, mely izolálható volt.



Hogy valóban egy pontosan definiálható chemiai individuummal van dolgunk, az minden esetben az analóg sóknál kimutatható volt (kb. 8 különböző analog komplexsót állítottunk elő). Ezen sók nagyon szépen kristályosodnak. A polarizációs mikroszkóp alatt vizsgálva, úgy alakjuk, mint optikai karakterük teljesen egységes és új, tehát semmi esetre sem keveréke pl. nátriumformiátnak és ónformiátnak. A kvantitatív analysis a következő értékeket adja, pl. a fenti komplexsónál:

	Számított	Talált érték
	s z á z a l é k b a n	
Na	8.76	8.44, 8.77
Sn	22.66	22.35, 22.28
HCOO	51.42	50.80, 50.63
H ₂ O	17.14	18.34, 18.37

¹ Diplomarbeit Lechner, Karlsruhe, 1922.

² Lásd pl. Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie. 3. köt., 2. rész, 597. l.

³ Dissertation Kolbach, Karlsruhe, 1921.

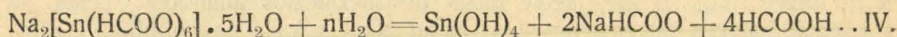
Ugyanígy volt definiálható a többi komplexsó, ezen sók abszolút tiszta előállítására, mint könnyen belátható, igen nagy nehézségekbe ütközik (anyalúg!).

Az ismeretes és a fentemlített módon talált organikus ónsók közül a nehezen oldható és a nagyon stabil sók, mint pl. az oxalátok, chlorid-oxalátok és tartarátok nem alkalmazhatók a selyem nehezítésére. Csak azok jönnek tekintetbe, melyek könnyen oldódnak, mivel a nehezítő oldatoknak körülbelül 13% ónt kell tartalmazniuk. A másik feltétel ezen sók használhatóságánál, hogy könnyen hydrolyzálódjanak, tehát könnyen adják át a selyemnek a szabad ónsavat.

A végeredményben ezen követelményeknek csak a komplex formiátok és acetátok felelnek meg. Azonban, mint az első kísérletek mutatták, ezek is csak kerülő úton. Tudniillik vizes oldatban, éppen nagyfokú hydrolyzissük következtében, kolloid oldatot adnak és így, mint fent kimutattuk, nem jutnak be a selyem pórusaiba.

Ezen nehézséget is sikerült azonban megoldani, amennyiben magában a selyemszálban állítottuk elő, pl. a komplex nátrium-ón-formiátot.¹

Ezáltal a következő technikai eredményt érhetjük el: a nátrium-ón-formiátot igen könnyen hydrolyzál, tehát a selyemben előállítva, ott a szál belsejében a víz hatása alatt a mosási eljárásban szabaddá válik a kolloid ónsav, mely azután nem tud többé kolloid jellege következtében a selyemből kidiffundálni. Másrészt a hydrolyziss által a IV. egyenlet értelmében szabad hangyasav, tehát egy organikus sav keletkezik, mely, mint említettük, nem káros a selyemre.



A mondottakból kitűnik, hogy ilymódon a selyemnehezítés elméletének ismerete útján sikerült a selyem nehezítését újabb, a követelményeknek megfelelő alakra hozni és mint az üzemi kísérletek mutatták, a selyem törését megakadályozni.

A selyem törésének megakadályozása már ezelőtt is igen sok munkának képezte tárgyát, azonban valamennyi eddigi ide irányuló törekvést a következő jellemzi: az eljárások a már kész, nehezített selymet kezelik utólag különböző anyagokkal, alkaloidokkal, aldehidekkel, thiocarbammiddel, thiocyanáttal, ammonformiáttal stb. A nehezített selyem ezen utólagos védőkezelése azonban túlságosan későn történik: a már nehezített selyem a fent bizonyított sósavhatás következtében már romlott. Az ily jellegű utólagos védőkezelések csak azt tudják elérni, hogy a selyem további romlását megszüntetik. Ezen további károsodás annak következménye, hogy a kész, nehezített selyem rendszeren még savtartalmú („avivier-sav“).

Összefoglalás: A közölt munkát röviden összefoglalva, a következőt mondhatjuk:

1. A valódi selyem ónfoszfáttal való nehezítésének elmélete a Heermann és a Fichter és Müller által adott alakban helytelennek bizonyult.

2. Az itt kifejtett elmélet szerint a selyem fehérjenemű anyaga chemiailag aktív részt vesz a nehezítésben, amennyiben az onchlorid hydrolyzissét a szabaddá váló sósav megkötése által elősegíti.

¹ D. R. P. Nr. 389,813.

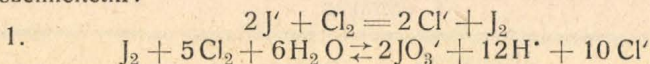
3. A selyem ezen szerepe a selyemanyag károsodását, törését hozza magával.

4. A nehezített selyem törése megszüntethető, ha az ónchlorid helyett pl. az eddig ismeretlen nátrium-ón-formiáttal történik a selyem nehezítése. A jelenségek lényegének elméleti ismerete ily módon gyakorlati eredményre vezetett.

A jodid-ion meghatározása bromid-ion mellett.¹

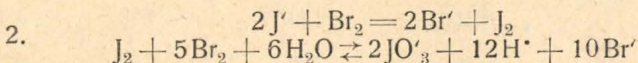
Irta: *Dr. Schulek Elemér.*

Kis mennyiségű jodid-ion Winkler² szerint való meghatározásának alap gondolata, hogy a jodid-iont gyengén savanyú közegben chlorral (friss chloros vízzel) jodat-ionná oxidáljuk. A lezajló reakciót a következő egyenletek szemléltetik:



A chlor főlöszlegét forralással elűzzük; a lehűtött és néhány cm³ (20⁰/₀-os) foszforsavval elegyített oldatba kevés kálmjodidot szórva, 10 percz elteltével a kiválott jódot nátriumthioszulfátoldattal mérjük.

Bugarszky és Horváth³ hasonló gondolatmenet alapján bróm-mal (telített brómos vízzel) oxidálja a jodid-iont jodat-ionná:



Brómot használva oxidálószerül, a reakció lefolyása lassúbb.

Savanyú közegben a jódsav brómhidrogénsavval, sőt alkalmas körülmények között sósavval is reagál. Így az 1. és 2. reakciók megfordíthatók. Általában a felső nyíl irányában lezajló reakciónak kedvez, ha a jodat-, a hidrogén-, a bromid- és chlorid-ion koncentrációja lehetőleg kicsiny marad, továbbá a chlort, illetve a bromot aránylag nagy fölölözlegben alkalmazzuk. A hőmérséklet emelése egyaránt fokozza mindkét irányú reakció sebességét. Mégis forraláskor, aránylag nagy hidrogén-, bromid-, illetve chlorid-ion-koncentráció esetében, mikor a forráspont is tetemesen emelkedik, minthogy az alsó nyíllal jelzett reakció termékei, a jod és brom, illetve a chlor eltávoznak, a reakció ez irányban tolódik el. A chloros vizes reakciónál, megadott hidrogén-ion-koncentráció mellett, még igen nagy chlorid-ion-mennyiség esetében sem válik e hiba észrevehetővé.

A Winkler-féle eljárás eredeti formájában éppen az előbb elmondottak alapján csak kis mennyiségű jodid-ion meghatározására alkalmas (100 cm³-ben legföljebb 0.01 g J'). Ilyen meghatározásoknál a hidrogén-ion koncentrációja az 0.01 normalitást nem haladja meg. A vizsgálandó oldatot ugyanis 1 cm³ normal sósavval savanyítjuk meg. Ilyen kísérleti körü-

¹ Közlemény a kir. magy. Pázmány Péter tud.-egyetem I. sz. chemiai intézetéből. Igazgató: dr. Winkler Lajos egy. ny. r. tanár. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1923. évi november 27-én tartott 194. ülésén.

² Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 85 (1900) és Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I. 496 (1915).

³ Zeitschr. f. anorg. Chem. 43, 184 (1909).

mények között a chlorid-ionnak még nagyon nagy mennyisége (10 g NaCl 100 cm³ vízben) sem zavarja a meghatározás pontosságát. Bromid-ion jelenlétében annyi chloros vizet kell használnunk, hogy a brom egész mennyisége kiválják és forralással elűzhető legyen. Bromid-ion nagyobb mennyisége így is zavarólag hat, mint azt Kolthoff¹ is észlelte. Ezt valószínűleg a chlor hatására forraláskor keletkező bromat-ion okozza.

Kis mennyiségű jodid-ion meghatározásánál chlor helyett bromot is használhatunk oxidálószerül, de nagyobb bromid-ion-koncentráció (100 cm³-ben 1 g KBr) már jelentékeny hibát okoz, ami az előbbieken alapján érthető.

Káliumbijodat ismert mennyiségét 100 cm³ vízben oldottam. Az 1 cm³ normal sósavval megsavanyított oldatba 1 g káliumbromidot szórtam. A nyolcz perczig élénk forrásban tartott, majd gondosan lehűtött folyadékban a káliumbijodatot 0·01 n. natriumszulfátoldattal mértem. Az I. tábla adatai szerint a jod-veszteség jelentékeny.

I. táblázat.

Alkalmazott KH(JO ₃) ₂	Alkalmazott KH(JO ₃) ₂ tartalmaz J ₂ -t mg	Fogyott 0·01 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -oldat cm ³	Talált J ₂ mg	J ₂ veszteség mg
1 cm ³ 0·01 n. oldat = 0·325 mg ...	0·21	0·82	0·17	0·04
1 cm ³ 0·01 n. oldat = 0·325 mg ...	0·21	0·87	0·18	0·03
1 cm ³ 0·01 n. oldat = 0·325 mg ...	0·21	0·82	0·17	0·04
1 cm ³ 0·01 n. oldat = 3·25 mg ...	2·12	8·17	1·73	0·39
10 cm ³ 0·01 n. oldat = 3·25 mg ...	2·12	6·65	1·41	0·71
10 cm ³ 0·01 n. oldat = 3·25 mg ...	2·12	8·45	1·79	0·33

Régebbi kísérletek szerint² gyengén savanyú, vagy semleges közegben a jod a phenollal nem reagál, míg a bromot tökéletesen megköti. Másrészt nagyon savanyú közegben, szobahőmérsékleten, a jodsav és bromhidrogénsav észrevehetőleg nem hatnak egymásra.

E tapasztalati tények alapján alkálíbromidjodid-keverék alkálójodid-tartalmát meghatározhatjuk, ha az alkálójodidot chlorral, esetleg brommal alkálójodattá oxidáljuk s a brom fölöslegét phenollal eltávolítjuk. E meghatározásoknál kétféleképen járunk el, aszerint, amint sok alkálíbromid mellett csak nagyon kevés alkálójodid szerepel, vagy az alkálójodid mennyisége is jelentékeny, esetleg az alkálíbromidhoz viszonyítva túlnyomó. Utóbbi esetben a meghatározást ugyanoly módon végezzük, mint az alkálójodidok tartalmi meghatározását.

Az első esetben a jodidra vizsgálandó só 1 g-ját, amely czélszerűen 0·1—1·0 mg jodot tartalmaz, 200 cm³-es üvegdugós palaczkban 20 cm³

¹ Zeitschr. f. analyt. Chem. 60, 403 (1921).

² Magyar Chemiai Folyóirat, 1922. 48. oldal és Zeitschr. f. analyt. Chem. 62, 337 (1923).

vízben oldjuk. A semleges oldathoz 20 cm³ telített bromos vizet öntünk. A kísérletek szerint a megadott viszonyok között a jodid-ion oxidációja már 10 perc alatt befejeződik. Negyedóra elteltével a folyadékhoz 80 cm³ vizet, majd 10 cm³ ötszázalékos phenol-oldatot öntünk s gyorsan összerázzuk a reakció-elegyet. Kis gyakorlattal elérjük, hogy a folyadékban csapadék nem válik le, bár az a meghatározás pontosságát nem befolyásolja. Az oldathoz 0.5 g káliumjodidot szórunk és 5 cm³ 20%-os foszforsavat öntünk. Tíz perc múltán a kiváltott jodot 0.01 n. natriumthioszulfátoldattal mérjük. Egyenértéksúly a mol. súly hatodrésze. Az eljárás használhatóságát teljesen tiszta jodid-mentes káliumbromiddal próbáltam ki, mikor is jodkiválás (indikátorul oldható keményítőt használtam) negyedóra múltán sem volt

II. táblázat.

Alkalma- zott KBr g	Alkalma- zott J ₂ (KJ alak- jában) mg	Fogyott 0.01 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -oldat		Talált J ₂		Eltérés	
		egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben
		köbczentiméter		milligramm		milligramm	
1	0.1	0.50		0.11		+ 0.01	
		0.51	0.50	0.11	0.11	+ 0.01	+ 0.01
		0.50		0.11		+ 0.01	
1	0.25	1.23		0.26		+ 0.01	
		1.24	1.23	0.26	0.26	+ 0.01	+ 0.01
		1.23		0.26		+ 0.01	
1	0.50	2.39		0.51		+ 0.01	
		2.41	2.40	0.51	0.51	+ 0.01	+ 0.01
		2.40		0.51		+ 0.01	
1	1.00	4.73		1.00		± 0.00	
		4.76	4.74	1.01	1.00	+ 0.01	± 0.00
		4.74		1.00		± 0.00	

észlelhető. Majd az első táblában összeállított kísérletek mintájára teljesen tiszta káliumbromiddal és 1, illetve 10 cm³ 0.01 n. káliumbijodat-oldattal is végeztem meghatározásokat, amikor a 0.01 n. nátriumthioszulfát-oldatból rendre 1.10, 1.05, 1.08 cm³, illetve 10.05, 10.02, 10.01 cm³ fogyott a theoretikus, 1.00, illetve 10.00 cm³-ek helyett.

A II. táblában összeállított meghatározásokat ismert mennyiségű káliumjodiddal kevert káliumbromiddal végeztem. Az adatok szerint 0.1 mg J₂ 1 g káliumbromidban (0.001 százalék) még pontosan volt meghatározható.

Win k l e r¹ eljárását, csekély módosítással, kereskedésbeli alkáljodidok tartalmi meghatározására is alkalmazhatóvá tette. Ha semleges alkáljodid-oldatot savanyítás nélkül elegyítjük chloros vízzel, míg a kiváltott jodtól barnás oldat elszíntelenedett, a chlor fölöslege kiforralható anélkül, hogy a képződött jodid-ion elbomlana. Chlorid- és bromid-ion nagyobb mennyisége

¹ Pharm. Zentralhalle, 69, 386 (1922).

azonban már zavarja a meghatározást. Ezt phenol alkalmazásával ismét ki-küszöbölhetjük, úgy hogy az alább következő eljárást alkáljodidok vizsgálatára és olyan alkálbromid-jodid keverékek alkáljodid-tartalmának meghatározására értékesíthetjük, melyek alkáljodidot már jelentékeny vagy túlnyomó mennyiségben tartalmaznak.

A III. tábla adatai szerint 0.20 g káliumbromid mellett 1.0—50.0 mg jod kielégítő pontossággal volt meghatározható a következőképen: A 200 cm³-es üvegdugós palaczkban foglalt, 1.0—50.0 mg jodot és 0.20 g káliumbromidot tartalmazó 50 cm³-nyi semleges folyadékhoz annyi friss chloros

III. táblázat.

Alkalma- zott KBr g	Alkalma- zott J ₂ (KJ alak- jában) mg	Fogyott 0.1 n. Na ₂ S ₂ O ₃ -oldat		Talált J ₂		Eltérés	
		egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben
		köbczentiméter		milligramm		milligramm	
0.20	1.0	0.49		1.04		+ 0.04	
	1.0	0.51	0.50	1.08	1.06	+ 0.08	+ 0.06
	1.0	0.50		1.06		+ 0.06	
0.20	2.5	1.20		2.54		+ 0.04	
	2.5	1.22	1.20	2.58	2.55	+ 0.08	+ 0.05
	2.5	1.19		2.52		+ 0.02	
0.20	5.0	2.40		5.08		+ 0.08	
	5.0	2.42	2.41	5.12	5.09	+ 0.12	+ 0.09
	5.0	2.40		5.08		+ 0.08	
0.20	10.0	4.74		10.03		+ 0.03	
	10.0	4.76	4.75	10.07	10.05	+ 0.07	+ 0.05
	10.0	4.75		10.05		+ 0.05	
0.20	25.0	11.81		24.98		- 0.02	
	25.0	11.81	11.81	24.98	24.98	- 0.02	- 0.02
	25.0	11.81		24.98		- 0.02	
0.20	50.0	23.67		50.07		+ 0.07	
	50.0	23.66	23.67	50.03	50.06	+ 0.03	+ 0.06
	50.0	23.67		50.07		+ 0.07	

vizet öntünk, míg a kiváltott bromtól narancsvörös folyadék színe citromsárgára változott. Az összerázott oldatba kb. 0.50 g káliumbromidot szórunk és ismételt összerázás után 10 cm³ ötszázalékos phenol-oldatot öntünk. Az elszíntelenedett oldatba késedelem nélkül 1 g káliumjodidot hintünk és 5 cm³ 20%-os foszforsavat csurgatunk. A kiváltott jodot 0.1 n. nátriumthiosulfát-oldattal mérjük.

Néhány kereskedésbeli káliumjodid és nátriumjodid tartalmi meghatározását is elvégeztem. A sókból célszerűen 0.5 g-ot 500 cm³ vízben oldunk, s az oldat 50 cm³-es részletét annyi chloros vízzel elegyítjük, míg a kiváltott jodtól barnásszínű folyadék elszíntelenedett, majd még ugyanannyi chloros vizet öntünk hozzá, mint amennyi a folyadék elszíntelenítésére szükséges

IV. táblázat.

Alkalma- zott J_2 (KJ alak- jában) mg	Fogyott 0·1 n. $Na_2S_2O_3$ -oldat		Talált J_2		Eltérés	
	egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben	egyen- ként	közép- értékben
	köbczentiméter		milligramm		milligramm	
1·00	0·49	0·49	1·04	1·04	+ 0·04	+ 0·04
	0·49		1·04		+ 0·04	
	0·49		1·04		+ 0·04	
2·50	1·19	1·19	2·52	2·52	+ 0·02	+ 0·02
	1·19		2·52		+ 0·02	
	1·19		2·52		+ 0·02	
5·00	2·37	2·36	5·01	5·00	+ 0·01	± 0·00
	2·36		4·99		- 0·01	
	2·36		4·99		- 0·01	
10·00	4·74	4·74	10·03	10·02	+ 0·03	+ 0·02
	4·73		10·01		+ 0·01	
	4·74		10·03		+ 0·03	
25·00	11·80	11·80	24·96	24·96	- 0·04	- 0·04
	11·80		24·96		- 0·04	
	11·80		24·96		- 0·04	
50·00	23·62	23·63	49·96	49·97	- 0·04	- 0·03
	23·63		49·98		- 0·02	
	23·63		49·98		- 0·02	

V. táblázat.

Minta jelzése	Meghat. Winkler szerint. Fogyott 0·1 n. $Na_2S_2O_3$ -oldat		KJ- tartalom százalék- ban	Meghat. phenolos el- járással. Fogyott 0·1 n. $Na_2S_2O_3$ -oldat		KJ- tartalom százalék- ban
	egyenként	közép- értékben		egyenként	közép- értékben	
	köbczentiméter			köbczentiméter		
KJ I.	18·04	18·05	99·87	18·04	18·03	99·76
	18·05			18·01		
	18·05			18·03		
KJ II.	17·40	17·40	96·27	17·39	17·39	96·26
	17·40			17·40		
	17·39			17·39		
KJ III.	16·43	16·43	90·94	16·43	16·43	90·9
	16·44			16·42		
	16·43			16·43		
NaJ I.	19·90	19·90	99·47	19·89	19·89	99·42
	19·90			19·90		
	19·91			19·89		

volt. A kísérletek szerint ugyanis az oxidáláshoz hidegen a chloros víznek aránylag nagy fölöslege szükséges. A chloros vízzel elegyített oldathoz késedelem nélkül 0.50 g káliumbromidot szórunk, 10 cm³ ötszázalékos phenol-oldatot öntünk. A többiekben az előbb leírt módon járunk el. Összehasonlítás kedvéért ugyanezen sémintákat Winkler szerint is megvizsgáltam. A módszer használhatóságát oly módon őriztem ellen, hogy tiszta káliumjodid-oldatok jodid-iontartalmát is megmértem, melyek rendre 0.001, 0.0025, 0.005, 0.010, 0.025, 0.05 g jodid-iont tartalmaztak. A kísérletek adatait a IV. és V. táblában foglaltam össze.

Végül megemlítem még, hogy ásványos vizek jodid-iontartalmát is meghatározhatjuk a phenolos eljárással. A meghatározáshoz 50—100 cm³-ásványos vizet pontosan semlegesítünk, 1 cm³ normal sósavval megsavanyítjuk, 2—3 cm³ chloros vizet öntünk hozzá. Késhegynyi káliumbromid hozzáadása után a kiváltott bromot 1—2 cm³ ötszázalékos phenololdattal eltávolítjuk. Tíz percz multán a többiekben hasonlóképen járunk el, mint fentebb leírtuk. A csízi ásványos víz 50 cm³-ét használva a meghatározásokhoz, a következő értékek adódtak.

A Winkler-féle meghatározással:

Lemért víz	Fogyott 0.01 n. Na ₂ S ₂ O ₃ oldat	1000 cm ³ víz jod-tartalma
50 cm ³	7.12 cm ³	30.13 mg
	7.18 „	30.38 „
	7.10 „	30.04 „
	} 7.13 cm ³	} 30.18 mg

A phenolos meghatározással:

Lemért víz	Fogyott 0.01 n. Na ₂ S ₂ O ₃ oldat	1000 cm ³ víz jod-tartalma
50 cm ³	7.22 cm ³	30.55 mg
	7.16 „	30.29 „
	7.21 „	30.50 „
	} 7.20 cm ³	} 30.45 mg

A közölt phenolos eljárások előnye, hogy a bromid-ion igen nagy mennyisége sem okoz számbajövő hibát, s a meghatározások kivitele aránylag kis időt igényel.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1923. év április—december hónapjaiban hirdetett és megtartott előadások:

- 192.** ülés, 1923. évi május hó 29-én.
Lakner Antal: Eszterifikálás alsóbbrendű szervezetekkel.
- 193.** ülés, 1923. évi október hó 30-án.
Mauthner Nándor: A metadimethoxy-phenyl-aethyl és methylketon szintézise.
Mauthner Nándor: Az isoferulasav depsidjeinek szintézise.
Schulek Elemér: A formaldehyd argentometriás meghatározása.
- 194.** ülés, 1923. évi november hó 27-én.
Maucha Rezső: A hőmérséklet és fényintenzitás befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakciósebességére.
Schulek Elemér: A jodid-ion meghatározása bromid-ion mellett.
- 195.** ülés, 1923. évi december hó 21-én.
Előd Egon: Adatok a textil-nemesítő eljárások elméletéhez és gyakorlati alkalmazása.
Jendrassik Atadár: Egy színreakció *B.* vitaminra.

A szakosztály tisztikara.

A szakosztálynak 1920. évi július hó 2-án megválasztott tisztikarának mandátuma lejárt és ezért a 192. ülés napirendjére tüzetett ki új tisztikar választása. A választás a csekély számban megjelent tagokra való tekintettel elhalasztott.

Az 1923. évi október 30-án tartott 193. ülésen a jelölő bizottság (Bernauer Zsigmond, Gróh Gyula, Konek N. Frigyes, Vásony Jenő és Weszelszky Gyula) jelentése után következő tagtársak választottak meg egyhangúlag:

Elnök: Dr. Ilosvay Lajos
Alelnök: Dr. Gróh Gyula
Jegyző-szerkesztő: Dr. Plank Jenő.

A szerkesztő-bizottság tagjai: Dr. Buchböck Gusztáv, Dr. Bugarszky István, Karlovszky Geyza, Dr. Szarvasy Imre, Dr. Weszelszky Gyula és 'Sigmund Elek.

Az új tisztikar megválasztása 3 évre szól.

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
- rendes,
 - rendkívüli és
 - vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
- Más szakosztály tagjai,
 - Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - Az aktív és passzív választási jog,
 - Előadásokat tarthatnak,
 - Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

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

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, 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.